



Fundação

CECIERJ

Consórcio **cederj**

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

Química VI - UFRJ

Volume 1

Marcos Dias Pereira



GOVERNO DO
Rio de Janeiro

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**UNIVERSIDADE
ABERTA DO BRASIL**

Ministério da
Educação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PÁTRIA EDUCADORA

Apoio:



Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua da Ajuda, 5 – Centro – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-000

Tel.: (21) 2333-1112 Fax: (21) 2333-1116

Presidente

Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-presidente

Masako Oya Masuda

Coordenação do Curso de Química

UENF - Luis César Passoni

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

Material Didático

ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Marcos Dias Pereira

COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Flávia Busnardo

DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Alba Pereira

Aline Beatriz

Jorge Amaral

Juliana Silva

Letícia Calhau

Luiza São Thiago

Mariana Pereira de Souza

Marisa Duarte

Paulo Alves

AValiação DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaís de Siervi

Departamento de Produção

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Fábio Rapello Alencar

ASSISTENTE DE PRODUÇÃO

Bianca Giacomelli

REVISÃO LINGUÍSTICA E TIPOGRÁFICA

Carolina Godoi

Cristina Freixinho

Janayna Santana

Renata Lauria

Thelenayce Ribeiro

PROGRAMAÇÃO VISUAL

Bianca Lima

Carlos Cordeiro

Ronaldo d'Aguiar

ILUSTRAÇÃO

Alessandra Nogueira

Jefferson Caçador

CAPA

Renan Alves

PRODUÇÃO GRÁFICA

Patrícia Esteves

Ulisses Schnaider

Copyright © 2015, 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.

P436

Pereira, Marcos Dias.

Química VI - UFRJ: volume 1 / Marcos Dias Pereira. – Rio de Janeiro: Fundação Cecierj, 2015.

188 p.; il. 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-998-6

1. Química Orgânica. I. Título.

CDD: 547

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

Texto revisado segundo o novo Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa.

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador

Luiz Fernando de Souza Pezão

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia

Gustavo Tutuca

Universidades Consorciadas

CEFET/RJ - CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA

Diretor-geral: Carlos Henrique Figueiredo Alves

IFF - INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA FLUMINENSE

Reitor: Luiz Augusto Caldas Pereira

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Reitor: Roberto Leher

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

Reitora: Ana Maria Dantas Soares

UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Reitor: Ricardo Vieira Alves de Castro

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Reitor: Sidney Luiz de Matos Mello

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Reitor: Roberto Leher

UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

Reitora: Ana Maria Dantas Soares

UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Reitor: Luiz Pedro San Gil Jutuca

SUMÁRIO

Aula 1 – A importância da alimentação _____	7
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 2 – Conhecendo os micronutrientes: sais minerais e vitaminas _____	33
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 3 – Aldeídos, cetonas e ésteres _____	67
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 4 – Química dos aminoácidos e proteínas _____	91
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 5 – Os carboidratos e sua importância metabólica _____	113
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 6 – De lipídeos de reserva a combustíveis metabólicos _____	141
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Aula 7 – Métodos de detecção de carboidratos, aminoácidos e proteínas _____	159
<i>Marcos Dias Pereira</i>	
Referências _____	185

A importância da alimentação

Marcos Dias Pereira

AULA

1

Meta da aula

Descrever o processo de nutrição, digestão e absorção dos alimentos.

objetivos

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

1. reconhecer os nutrientes presentes na alimentação;
2. definir os diferentes tipos de carboidratos;
3. reconhecer os triglicerídeos;
4. reconhecer os aminoácidos como componentes das proteínas;
5. descrever como os alimentos são digeridos e absorvidos.

Pré-requisitos

Ao estudar esta aula, tenha em mãos tesoura, papel ou cartolina e cola.

COMER OU NÃO COMER, EIS A QUESTÃO!

O hábito de fazer das refeições motivo de encontros ou pura fonte de prazer entre grupos sociais é conhecido desde a Idade Média. No antigo Império Romano, os imperadores reuniam-se, em seus palácios, com senadores e membros da sociedade para demorados banquetes. Era muito apreciada, entre outros pratos, carne cozida com molho agri-doce.

Comer em excesso não era privilégio somente dos ricos. Nos mosteiros, monges e seus empregados comiam muito pão, queijo, grão de bico; bebiam cerveja e até 1 litro e meio de vinho por refeição. Muitas vezes, as refeições chegavam a seis mil calorias, o dobro do que necessita um adulto com atividade diária reduzida.

Foi longa a caminhada até os dias atuais. A ciência evoluiu e o conhecimento na área de nutrição se tornou de elevada importância para a sobrevivência. Hoje, sabemos que a dieta deve ser equilibrada, fornecendo os nutrientes necessários para o funcionamento do organismo.

O princípio da digestão é muito simples. Antes de serem utilizados pelo nosso corpo, os nutrientes devem ser quebrados gradativamente, pelo sistema digestório, em estruturas menores. Só assim poderão ser aproveitados pelo organismo.

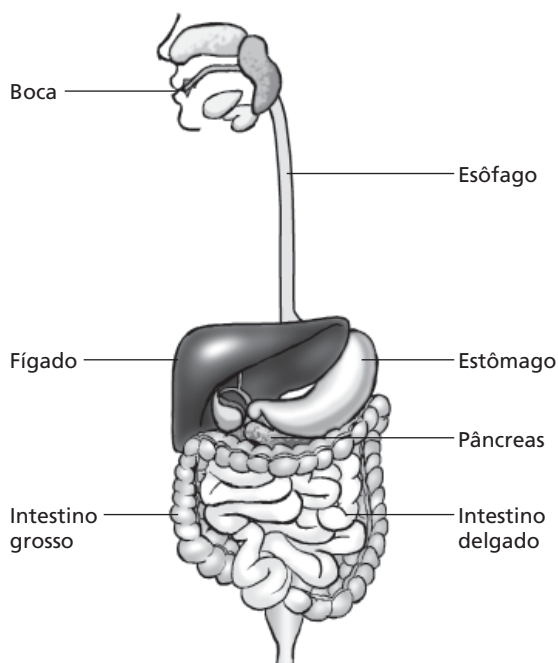


Figura 1.1: Sistema digestório em detalhe.

Fonte: [http://srec.azores.gov.pt/dre/sd/115132020201/ESA/downloads/O SISTEMA DIGESTIVO_arquivos/nutricao.jpg](http://srec.azores.gov.pt/dre/sd/115132020201/ESA/downloads/O%20SISTEMA%20DIGESTIVO_arquivos/nutricao.jpg)

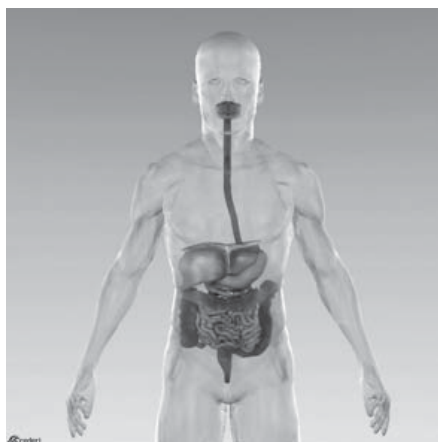


Figura 1.2: Sistema digestório.

Fonte: <http://ppsus.cederj.edu.br/site/visualizar?codigo=1200>

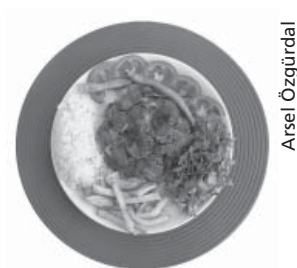
Quando comemos um alimento qualquer, a digestão já começa na boca por meio da mastigação. Depois da trituração na boca, o alimento desce pelo sistema digestório até atingir o intestino. É no sistema digestório que os alimentos são quebrados, em tamanhos bem pequenos, para serem absorvidos pelas células que constituem o intestino.

É preciso saber que é muito importante comer para sobreviver.

QUAL A COMPOSIÇÃO DOS ALIMENTOS QUE COMEMOS?

Homens e mulheres são seres onívoros, podendo comer todos os tipos de alimentos, sejam de origem vegetal ou animal. Na Pré-História, plantas, frutos e raízes eram usados como alimentos pelos seres humanos. Porém, com a descoberta do fogo e de instrumentos, os animais passaram a ser usados também como alimentos.

Quem ensinou o ser humano a se alimentar? Qual a importância disso para homens e mulheres?



Arsel Özgürdal

Figura 1.3: Exemplo de refeição.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/899492>

Na verdade, ninguém ensinou os seres humanos a comer. Comer é uma necessidade de sobrevivência, pois é dos alimentos que tiramos os nutrientes necessários para produzir a energia e o calor para o funcionamento do corpo. É só pensar em um automóvel. Como ele funciona? Funciona por meio da energia e do calor produzido pelo motor após ser alimentado com gasolina, álcool, diesel, gás natural ou até mesmo a eletricidade. Até os carros tem diferentes alimentos!

O nutriente do nosso alimento é qualquer elemento ou composto químico que pode ser usado para produzir energia no organismo vivo. Energia essa que é utilizada para realizar as funções do organismo, como andar e mastigar. Em outras palavras, os nutrientes são os compostos orgânicos e os minerais. Os nutrientes podem ser divididos em macronutrientes e micronutrientes.

Os macronutrientes são encontrados em maior quantidade nos alimentos, tendo como exemplos os carboidratos, lipídios e proteínas. Essas três classes de macronutrientes são responsáveis pela geração de energia para o nosso corpo. Os micronutrientes, por sua vez, não são menos importantes do que os macronutrientes. Esses micronutrientes são necessários para o funcionamento do corpo humano, mas em quantidades muito pequenas. As vitaminas e os sais minerais são exemplos de micronutrientes.

As vitaminas são substâncias orgânicas essenciais para reações metabólicas específicas no interior e exterior das células do nosso corpo. São necessárias para o crescimento normal e para a manutenção da saúde. Sua função varia de vitamina para vitamina. Várias delas podem agir como coenzimas envolvidas na promoção de reações químicas essenciais. Esse micronutriente não é usado para gerar energia, sendo bem diferente dos glicídios, lipídios e proteínas. As vitaminas podem ser classificadas como lipossolúveis (não se misturam com água) e hidrossolúveis (se misturam com a água).

Os sais minerais são substâncias inorgânicas que desempenham funções vitais em nosso organismo como manutenção do equilíbrio de líquidos, controle a contração muscular, transporte de oxigênio e regulação do metabolismo energético. Apesar das vitaminas não serem usados para gerar energia, muitas reações químicas catalisadas pelas enzimas dependem desses elementos. Cada tipo de alimento é rico em determinados nutrientes, como é mostrado no **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1: Alguns alimentos e seus principais nutrientes.

Alimento	Nutrientes (micro e macro)
Carne vermelha	Proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais
Carne de frango	Proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais
Peixe	Proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais
Queijo	Proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais
Leite	Proteínas, lipídios, vitaminas e sais minerais
Batata	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Beterraba	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Cenoura	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Massas (ex. macarrão e lasanha)	Carboidratos, proteínas e sais minerais
Pão	Carboidratos, proteínas, vitaminas e sais minerais
Feijão	Proteínas, vitaminas e sais minerais
Arroz	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Maçã	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Uva	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Banana	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Laranja	Carboidratos, vitaminas e sais minerais
Melão	Carboidratos, vitaminas e sais minerais

Obs: Os nutrientes (micro e macro) contidos em cada alimento estão em ordem decrescente em quantidade.

Agora que já conhecemos os nutrientes e de onde eles são retirados, vamos exercitar o que aprendemos com uma atividade. Depois, poderemos começar a investigar onde começa e como ocorre o processo de digestão e absorção dos alimentos que ingerimos.

ATIVIDADE 1



Atende ao objetivo 1

Massa é aquele alimento que é feito de farinha (de trigo) e água. Ao comer um prato de massa, como por exemplo uma lasanha de carne, que tipo de nutrientes você irá digerir? Qual a composição, em ordem decrescente de nutrientes, que vamos encontrar nesse alimento? Você pode consultar o **Tabela 1.1**.



Gilson Machado

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/566628>.

RESPOSTA COMENTADA

A lasanha é um tipo de alimento composto por diferentes nutrientes, como por exemplo, carboidratos, proteínas e sais minerais. O nutriente em maior quantidade é o carboidrato. A alta quantidade de carboidrato está na farinha. Além da farinha e da água, alguns outros nutrientes podem ser encontrados: presunto, queijo e molhos de carne são rotineiramente adicionados. Assim os nutrientes que completam este farto prato, em ordem decrescente de quantidade, são os carboidratos, lipídios, proteínas e sais minerais.

A DIGESTÃO E ABSORÇÃO DOS CARBOIDRATOS: A QUEBRA DOS POLISSACARÍDEOS EM MONOSSACARÍDEOS

Conhecendo o carboidrato

Os carboidratos (hidratos de carbono, glicídios, sacarídios ou açúcares) são substâncias de função mista poliálcool-aldeído ou poliálcool-cetona. Esses nutrientes podem apresentar diferentes funções no nosso organismo. Os carboidratos derivados da alimentação servem de esqueletos de carbono, que ao serem quebrados, geram energia.

Os monossacarídeos são as unidades mais simples de carboidratos (unidades monoméricas). Estes não podem mais ser quebrados pelo sistema digestório. Essas unidades simples podem apresentar um número variado de carbonos, podendo variar também na natureza de seu grupo funcional: aldeído ou cetona (**Figura 1.4**). Sendo assim, podemos encontrar monossacarídeos com três (trioses), quatro (tetroses), cinco (pentoses), seis (hexoses) e sete (heptoses) carbonos.

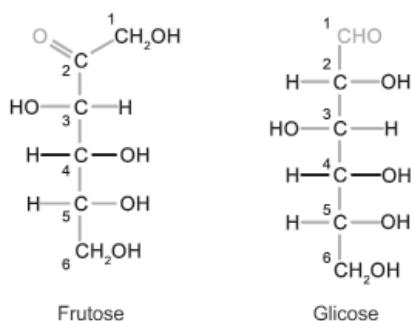
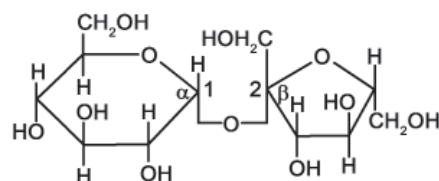


Figura 1.4: Estrutura aberta dos monossacarídeos.

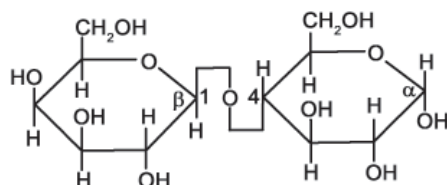
Os carboidratos podem ser classificados de acordo com seu tamanho e estrutura. De acordo com o número de monossacarídeos que possui, os carboidratos são chamados de monossacarídeos (um), oligossacarídeos (mais de dois) e polissacarídeos (mais de vinte). Por exemplo, os dissacarídeos são oligossacarídeos formados por duas unidades de monossacarídeos. Portanto, vamos sempre encontrar monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos nos alimentos.

Podemos ver na **Figura 1.4** que a frutose é diferente da glicose. Na frutose, há um grupamento cetona no carbono 2. Já na molécula de glicose, não encontramos este grupo funcional. Por outro lado, no carbono 1 da glicose encontramos um grupo aldeído que não é encontrado na frutose.

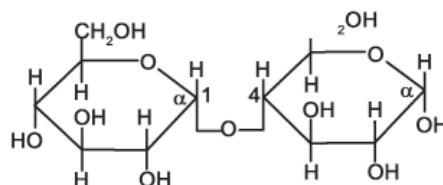
Os dissacarídeos, por sua vez, são formados pela união de dois monossacarídeos (**Figura 1.5**). Essa união é feita por um tipo de ligação chamada de glicosídica. Existem muitos dissacarídeos na natureza. Os mais representativos dessa classe estão mostrados na **Figura 1.5**:



sacarose
(glicose + frutose)



lactose
(glicose + galactose)



maltose
(glicose + glicose)

Figura 1.5: Principais dissacarídeos presentes na alimentação. Esses dissacarídeos são formados pela ligação de dois monossacarídeos.

Os oligossacarídeos são produtos da união de três a dez unidades de monossacarídeos, mas existem carboidratos ainda maiores. Os polissacarídeos são moléculas formadas pela união de mais de dez unidades simples de monossacarídeos (**Figura 1.6**). Elas podem atingir grandes tamanhos pois são formadas por milhares de monossacarídeos. Nos seres humanos, o glicogênio (**Figura 1.6**) é um polissacarídeo de reserva energética de carboidratos. Já nos vegetais, amido é tido como reserva energética. Vale lembrar que glicogênio e o amido são formados somente por unidades glicose.

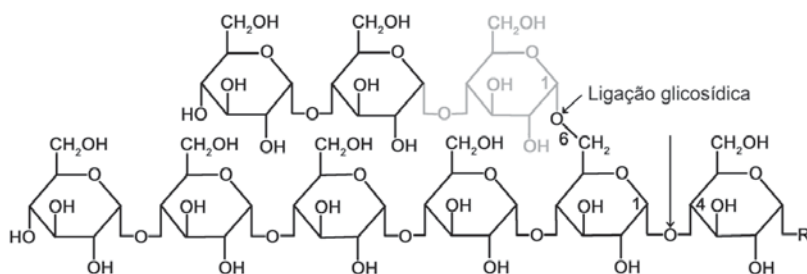


Figura 1.6: Estrutura do glicogênio, composto por unidades iguais de glicose. O amido, reserva energética dos vegetais, apresenta uma estrutura semelhante ao glicogênio.

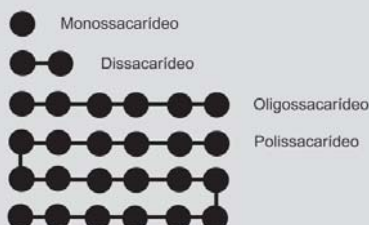
ATIVIDADE 2



Atende ao objetivo 2

Represente graficamente e defina os carboidratos estudados que são: (i) monossacarídeos; (ii) dissacarídeos; (iii) oligossacarídeos; (iv) polissacarídeos.

RESPOSTA COMENTADA



Monossacarídeo — São as unidades monoméricas mais simples que existem de carboidratos.

Dissacarídeo — São carboidratos formados pela união de dois monossacarídeos.

Oligossacarídeo — Produtos da união de três a dez monossacarídeos.

Polissacarídeo — São moléculas formadas pela união de dezenas, centenas ou milhares de monossacarídeos.

A digestão e absorção dos carboidratos

Como estudamos antes, a digestão é um processo que tem como objetivo reduzir o tamanho dos nutrientes para que as células sejam capazes de absorvê-las. Portanto, são os polissacarídeos que são digeridos até atingir o tamanho dos monossacarídeos. A digestão depende da quebra por hidrólise dos polissacarídeos, produzindo os oligossacarídeos. Os oligossacarídeos ainda são mais quebrados por hidrólise. Nessa quebra, são geradas moléculas ainda menores que são os dissacarídeos e monossacarídeos.

Vejamos como o nosso sistema digestório consegue quebrar o amido, um polissacarídeo principalmente encontrado nos vegetais. As primeiras perguntas que devemos nos fazer é: onde é iniciada a hidrólise do amido e quem é responsável por isso?

A hidrólise do amido começa na boca e é realizada pela enzima amilase salivar. A mastigação (**Figura 1.7**), por sua vez, também ajuda nesta quebra devido à trituração do alimento. A hidrólise é aleatória ao longo da molécula de polissacarídeo, causando a liberação de **DEXTRINAS**. Essas dextrinas serão novamente quebradas gerando uma mistura de monossacarídeos.

DEXTRINA

É uma classe de carboidratos de pequeno tamanho. As dextrinas são misturas de polímeros de glicose. Na produção industrial, é obtida através da hidrólise ácida de amido. As dextrinas são solúveis em água, sendo brancas e levemente amareladas. A dextrina é usada atualmente para a produção de gomas, para preparo de molhos de salada, balas e chicletes.



Kriss Szkulatowski

Figura 1.7: O ato de mastigar. O alimento deve ser bem mastigado, pois a boa digestão depende de uma boa mastigação.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1163679>; <http://www.sxc.hu/photo/1163678>; <http://www.sxc.hu/photo/1163680>

O processo de cozimento também é um fator que influencia na quebra do amido. Em outras palavras, a hidratação e a temperatura em que o alimento é cozinhado podem facilitar ou dificultar a mastigação, aumentando ou diminuindo a hidrólise do amido.

Os dissacarídeos são carboidratos com duas unidades de monossacarídeos. Para digerir os dissacarídeos, o sistema digestório necessita das enzimas dissacaridases que quebram os dissacarídeos em monossacarídeos. A maltase, sacarase e lactase são exemplos de dissacaridases. A maltase quebra a maltose em duas moléculas de glicose. A sacarase ou invertase, por sua vez, quebra a sacarose em uma molécula de frutose e outra de glicose. Já a lactase quebra a lactose em uma molécula de glicose e outra galactose. Essas enzimas se localizam no intestino, sendo nesse mesmo local a absorção dos monossacarídeos resultantes.

Agora que estudamos como os polissacarídeos são quebrados em pedaços menores, como os monossacarídeos são absorvidos pelo nosso corpo? Essa absorção varia de acordo com a estrutura química dos monossacarídeos.

A absorção dos monossacarídeos glicose e galactose ocorre por meio de um processo de transporte pela membrana das células dependente de uma proteína (Figura 1.8). Outros monossacarídeos são absorvidos por difusão facilitada por proteínas transportadoras. A frutose é um excelente exemplo de um carboidrato que é transportado a favor de seu gradiente de concentração. Assim, quando a concentração desse açúcar for maior no meio externo do que no meio interno das células, maior será a entrada desse carboidrato na célula.

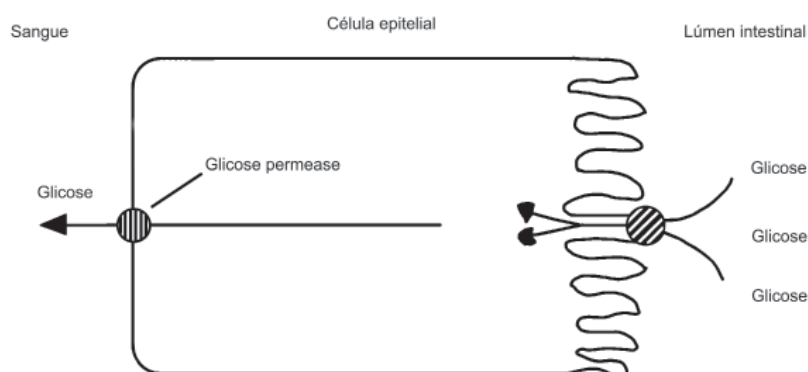
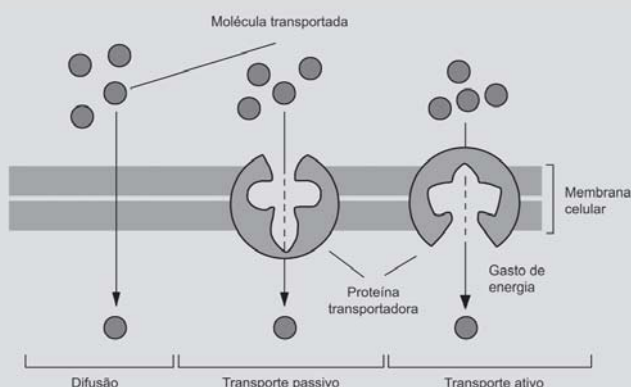


Figura 1.8: Transporte da glicose obtida da digestão. A glicose entra nas células por meio de uma proteína transportadora de membrana celular.

A difusão é um exemplo de fenômeno de transporte de um soluto. Esse soluto é transportado de regiões de mais elevada concentração para regiões de baixa concentração, sem a necessidade de uma proteína auxiliando o transporte. A solução menos concentrada é denominada hipotônica, e a mais concentrada, hipertônica. Esse processo de difusão do soluto é extremamente importante na absorção de nutrientes pelas células, através da membrana celular. A difusão acontece até as duas soluções ficarem “isotônicas”, isto é, com a mesma concentração. Existem outros tipos de transporte; (i) o transporte passivo, sem gasto de energia, com auxílio de uma proteína; e (ii) o ativo com gasto de energia pela proteína que realiza o transporte.



OS LÍPIDIOS SÃO DIGERIDOS E ABSORVIDOS DIFERENTEMENTE DOS GLICÍDIOS

Quais são os principais lipídios da alimentação?

O prefixo “**TRI**” dos triglicerídeos indica a presença de três moléculas de ácidos graxos ligados ao glicerol.

Os principais lipídios da alimentação são os **TRIG**licerídeos. Essas moléculas são ésteres do álcool triidroxiglicerol (glicerol) e três ácidos graxos (Figura 1.9).

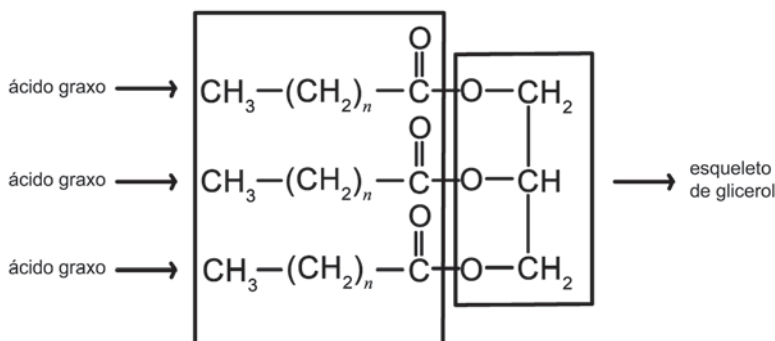


Figura 1.9: Estrutura dos triglicerídeos.

Os ácidos graxos, as unidades mais simples dos triglicerídeos, podem variar no tamanho da cadeia de carbono e também no seu número de insaturações (**Figura 1.10**). As insaturações são ligações duplas entre átomos de carbono ($C=C$). A presença desse tipo de ligação provoca uma curvatura da cadeia de carbono. Nos ácidos graxos, as insaturações estão na configuração *cis* e por isso geram a curvatura na molécula. Essa curvatura na cadeia de ácido graxo reduz as interações intermoleculares entre os triglicerídeos que estão ao lado.

Hoje, se conhece um ácido graxo de 24 carbonos com quatro insaturações (poliinsaturados). Essas insaturações contribuem muito com a consistência da gordura. Substâncias ricas em triglicerídeos com ácidos graxos (poli)insaturados apresentam uma consistência mais líquida. Enquanto que os ácidos graxos saturados contribuem para uma consistência mais sólida.

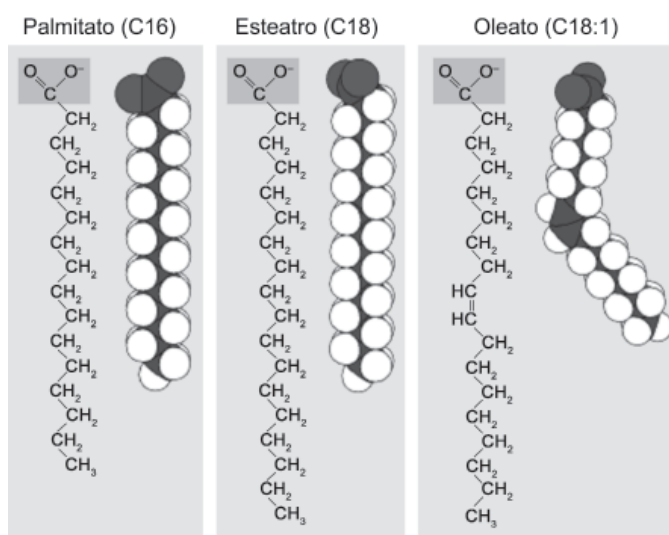


Figura 1.10: Estrutura dos ácidos graxos. Os ácidos graxos podem variar na quantidade de carbonos da cadeia e no número de duplas ligações (insaturações). Observe que, no oleato, a dupla ligação entre os carbonos causa uma curvatura na molécula.

Os triglicerídeos são moléculas hidrofóbicas, também chamadas de apolares (não se misturam com a água). Após a quebra dos triglicerídeos, é necessário que eles sejam colocados em **EMULSÃO**, formando gotículas muito pequenas para que possam ser absorvidos pelas células do nosso organismo. Muitos lipídios, como colesterol e diversas vitaminas, são absorvidos apenas quando dissolvidos em pequenas partículas lipídicas (micelas).

EMULSÃO

É a mistura heterogênea entre dois líquidos. Na emulsão um deles encontra-se na forma de pequenas gotículas no meio do outro líquido, formando uma mistura estável. Emulsificação é o ato de promover a emulsão de dois líquidos. Ex.: água e óleo.

ATIVIDADE 3



Atende ao objetivo 3

Manteigas e óleos são alimentos compostos por triglicerídeos, mas que são bastante diferentes visualmente quanto a consistência.



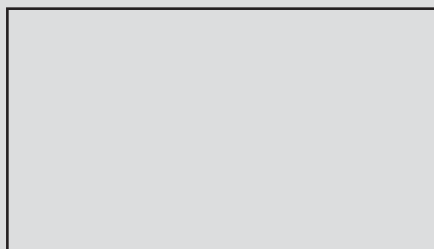
Matthew Trow



Duygu Agar

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/237540>; <http://www.sxc.hu/photo/1211549>.

(a) Represente esquematicamente um triglicerídeo contendo somente ácidos graxos saturados e um outro contendo pelo menos um ácido graxo insaturado.



(b) A manteiga é sólida à temperatura ambiente. Já o óleo é líquido na mesma temperatura. A que se deve essa diferença? Qual das estruturas desenhadas em (a) é encontrada mais abundantemente na manteiga e no óleo?

RESPOSTA COMENTADA

(a)



Ácidos graxos saturados



A insaturação causa esta curvatura na molécula

(b) A consistência dos óleos é líquida, enquanto que a da manteiga é sólida. As manteigas são formadas, em sua maior parte, por triglicerídeos contendo ácidos graxos saturados, como demonstrado no item (a). Isso faz com que ela seja sólida. No caso dos óleos, os triglicerídeos são formados por ácidos graxos (poli)insaturados, como na estrutura desenhada no item (a). Isso faz com que os óleos sejam líquidos.

A digestão e absorção dos triglicerídeos

Como os carboidratos, a digestão dos lipídios também começa na boca. As enzimas que promovem a quebra dos triglicerídeos recebem o nome de lipases. Elas estão localizadas na boca (região da língua) e também podem ser encontradas em outras partes do corpo.

No estômago, existe uma lipase (gástrica) que atua na liberação do ácido graxo ligado ao carbono 3 do glicerol. Esta quebra, por hidrólise, gera 1,2-diacilglicerol e ácido graxo livre. Isso facilita a emulsificação (Figura 1.11).

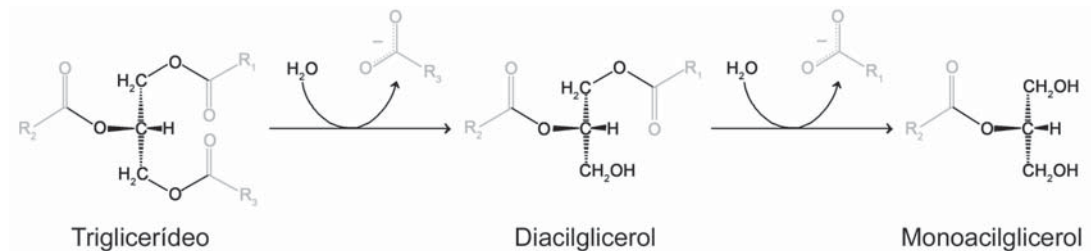


Figura 1.11: Hidrólise do triacilglicerol.

Depois de ser inicialmente digerido pelas lipases da boca e do estômago, os triglicerídeos serão ainda mais quebrados quando chegarem no intestino.

Lipases, secretadas no intestino, podem catalisar a hidrólise das ligações ésteres nas posições 1 e 2 do triglicerídeo. Esta quebra resulta na liberação de glicerol e mais moléculas de ácidos graxos livres. É assim que os lipídios do alimento que comemos são digeridos pelo sistema digestório.

Uma vez quebrados, os lipídios são transformados em partículas menores, que são os ácidos graxos e o glicerol. Estes, agora sim, serão absorvidos pelas células do intestino. Mas como isso é feito?

O processo de absorção dos produtos da digestão dos lipídios é auxiliado pela bile. Esse processo favorece a formação de micelas que serão mais facilmente absorvidas pelas células intestinais. A bile é um líquido produzido pelo fígado e armazenado na vesícula biliar, que atua na digestão e na absorção de gorduras durante a passagem pelo intestino. É a bile que faz a emulsão das gorduras. A bile é caracterizada por ser alcalina e amarga. É formada por água, bicarbonato de sódio, sais, colesterol entre outros compostos. Sua coloração geralmente é amarela, apresentando uma tonalidade esverdeada.

Como estudamos, devido ao número de carbonos, sabemos que existem ácidos graxos de cadeia longa e outros de cadeia curta. Ácidos graxos de cadeia curta apresentam até 12 carbonos. Acima disso, o ácido graxo já é considerado de cadeia longa. Ambos os tipos de ácidos graxos são absorvidos por difusão através da membrana da célula. No entanto, eles são jogados no sangue de forma diferente.

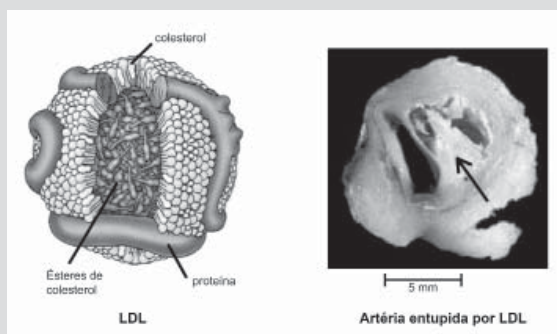
Curiosamente, os ácidos graxos de cadeia longa e os gliceróis absorvidos são usados para remontar um novo triglicerídeo. Isso ocorre já dentro da célula intestinal. Depois disso, juntamente com outros produtos da digestão de lipídios, eles são liberados na corrente sanguínea, na forma de quilomícrons. Os quilomícrons são partículas esféricas compostas de triglicerídeos, de colesterol e de ésteres de colesterol. Os quilomícrons são um tipo de lipoproteínas responsáveis pelo transporte no sangue dos elementos gerados pela digestão das gorduras.

O ying e yang das gorduras

Além dos quilomícrons, existem outras lipoproteínas que também transportam triglicerídeos, colesterol e ésteres de colesterol. São eles: (i) lipoproteína de baixa densidade (LDL); (ii) lipoproteína de muito baixa densidade (VLDL); e (iii) lipoproteína de alta densidade (HDL). Doenças cardíacas são muito relacionadas com a alta quantidade de LDL no sangue. Essa lipoproteína (LDL) apresenta a maior concentração de colesterol e de ésteres de colesterol quando comparada com as outras lipoproteínas. É o LDL que está envolvido com o entupimento das artérias. De uma forma bem sucinta, o LDL gruda nas paredes das artérias, provocando a formação de placas que são chamadas de placas de ateroma. Essas placas impedem a passagem normal do sangue pelas artérias, podendo levar a doenças cardiovasculares. Daí vem o nome de bom e mau colesterol, o ying e yang das gorduras, respectivamente. Por convenção, o bom colesterol é o HDL, e o mau o LDL. A seguir está mostrado um esquema do LDL e de uma artéria entupida pelo mau colesterol.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1101555>



Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/bookshelf/br.fcgi?book=cooper&part=A2017&rendertype=figure&id=A2023>; <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/bookshelf/br.fcgi?book=stryer&part=A3628&rendertype=figure&id=A3650>

Os ácidos graxos de cadeia curta, com até 12 carbonos, são jogados no sangue na forma livre e, ao chegarem ao sangue, se ligam a uma proteína chamada albumina. Esse processo é muito diferente do mostrado para os ácidos graxos de cadeia longa.

DEPOIS DE QUEBRADAS, AS PROTEÍNAS SÃO APROVEITADAS PARA CONSTRUÇÃO DE NOVAS PROTEÍNAS OU PRODUÇÃO DE ENERGIA

Estrutura das proteínas

Mais de trezentos aminoácidos já foram encontrados na natureza. No entanto, apenas vinte são importantes para a construção das proteínas. É isso mesmo, todas as proteínas são formadas por aminoácidos. Os aminoácidos são formados por quatro grupos. Um grupo carboxila (COOH), um grupo amina (NH_4^+), um átomo de hidrogênio (H_2) e um grupo variável chamado de grupo R ou cadeia lateral (Figura 1.12).

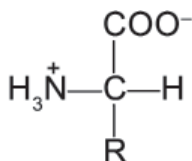


Figura 1.12: Estrutura dos aminoácidos. O grupo R é variável, podendo apresentar diferentes formas e características físico-químicas.

Os aminoácidos são componentes orgânicos muito importantes. Podemos dizer que os aminoácidos são os blocos estruturais das proteínas. Por convenção, uma proteína é formada quando mais de vinte aminoácidos estão ligados entre si. A ligação entre os aminoácidos é bastante resistente. Essa ligação suporta grandes variações de temperatura, pressão e pH. Ela é chamada de ligação peptídica (**Figura 1.13**). Portanto, uma vez ligados, não será fácil quebrar tal união. É como diz o ditado: “a união faz a força”.

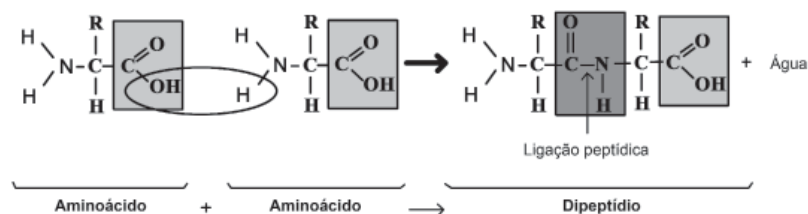


Figura 1.13: Formação da ligação peptídica entre os aminoácidos. Essa ligação é realizada por meio de uma reação de desidratação. Veja a saída de uma molécula de água ao final da reação de ligação entre os aminoácidos.

Ainda, nesta disciplina, vamos estudar mais a fundo as características físico-químicas dos aminoácidos. Porém, é importante sabermos que é, a partir dos aminoácidos, ou melhor, da sequência de aminoácidos, que todas as proteínas se organizam.

Como sabemos, o nível de organização de uma molécula determina sua estrutura/configuração. Portanto, as proteínas podem se organizar até encontrar sua estrutura funcional ou nativa. Essa estrutura é aquela em que a proteína poderá trabalhar na célula. Até atingir a estrutura funcional, as proteínas podem apresentar estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias (**Figura 1.14**). Muitas proteínas já são funcionais quando atingem a estrutura terciária. Outras necessitam atingir a estrutura quaternária para se tornarem ativas na célula.

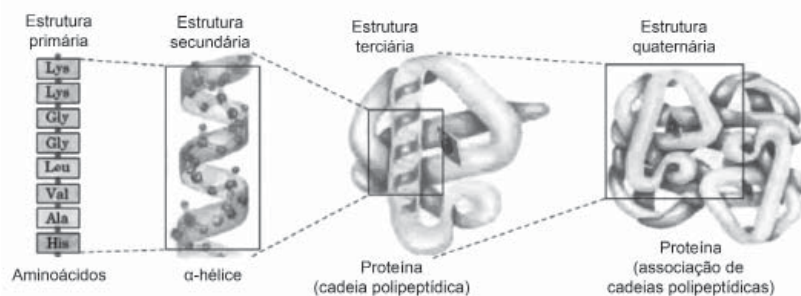


Figura 1.14: Níveis de organização das proteínas. A estrutura das proteínas é determinada pela sequência de aminoácidos.

Fonte: <http://i100.photobucket.com/albums/m32/maxaug/protenas3.gif?t=1249668475>

A estrutura primária é formada pela sequência linear de aminoácidos.

A estrutura secundária é a forma na qual os aminoácidos se organizam no espaço que se encontram. É como um fio de telefone enrolado.

A estrutura terciária é a forma na qual a proteína se enrola, como um novelo de lã. Nessa estrutura, os aminoácidos interagem entre si dentro da proteína. Também ocorre a interação com o ambiente da célula.

A estrutura quaternária é a forma na qual a proteína apresenta mais de uma cadeia polipeptídica. Em outras palavras, é como se muitas proteínas (em estrutura terciária) se ligassem para formar uma unidade maior.

ATIVIDADE 4



Atende ao objetivo 4

As proteínas são quebradas durante o processo de digestão. Assim, os aminoácidos livres absorvidos pelas células e pelo nosso organismo, serão usados para produzir energia e também para construção de proteínas das nossas células. Como as células são capazes, a partir de aminoácidos livres, formar uma proteína que lhe será necessária?

RESPOSTA COMENTADA

As proteínas são formadas por aminoácidos. Os aminoácidos possuem quatro grupos: carboxila, amina, hidrogênio e a cadeia lateral (R). Os grupos carboxila e amina estão envolvidos na formação da ligação peptídica. Apesar de ser uma ligação simples, ela tem um caráter bastante forte (em um momento oportuno, veremos a razão desse caráter forte). Essa ligação une os aminoácidos entre si. A partir daí, os aminoácidos começarão a interagir entre eles próprios e com o ambiente da célula. Assim, as proteínas vão se enrolando para atingir suas estruturas secundárias e terciárias.

Agora que estudamos um pouco sobre a estrutura de uma proteína e seus blocos de construção, vamos investigar como estes nutrientes são digeridos e absorvidos.

Digestão das proteínas e absorção dos aminoácidos

Diferente dos carboidratos e lipídios, a digestão das proteínas é iniciada no estômago. Portanto, o ato de mastigar e triturar os alimentos na boca não vai quebrar as proteínas dos alimentos em pedaços menores.

Somente com a ajuda de enzimas no estômago é que a digestão vai começar. Várias são as enzimas que catalisam a quebra das proteínas durante o processo digestivo. Estas enzimas são denominadas proteolíticas (proteases). No entanto, se as proteínas estiverem enroladas em sua estrutura terciária ou quaternária, as ligações peptídicas vão estar escondidas, e com isso, serão dificilmente quebradas.

Então, qual a função do pH ácido do estômago? É justamente para desenrolar as proteínas, deixando visíveis as ligações peptídicas para as enzimas quebrá-las.

Depois disso, vai ficar mais fácil para o sistema digestório quebrar as proteínas em pedaços menores. Mas, mesmo assim, ainda vai existir a necessidade de ter dois tipos de enzimas proteolíticas para quebrar por completo as proteínas que comemos.

Uma delas é a endopeptidase (*endo* = dentro; *peptidase* = quebra de peptídeo), que hidrolisa as ligações peptídicas entre os aminoácidos no meio da proteína. Estas são as primeiras a digerir as proteínas. Portanto, estas enzimas são as responsáveis por quebrar as proteínas reduzindo, assim, o seu tamanho.

O segundo tipo de enzima proteolítica é chamado de exopeptidase (*exo* = lado de fora; *peptidase* = quebra de peptídeo). Estas pegam os pedaços menores de proteínas, produzidos pelas endopeptidases, e quebram ainda mais, só que desta vez pelas pontas. As carboxipeptidases e aminopeptidases são exemplos de enzimas que quebram as proteínas pelas extremidades.

As enzimas proteolíticas têm nomes diferentes de acordo com o órgão que as liberam para dentro do sistema digestório. Veja o **Tabela 1.2**.

Tabela 1.2: Nomes de enzimas proteolíticas e o órgão responsável pela sua liberação para dentro do sistema digestório.

Nome da enzima	Órgão do sistema digestório
Pepsinogênio (zimogênio)	estômago
Tripsinogênio (zimogênio)	pâncreas
Quimiotripsinogênio (zimogênio)	pâncreas
Carboxipeptidase	pâncreas
Elastase	intestino

Uma característica curiosa do processo de digestão de proteínas é o fato de as enzimas proteolíticas serem sintetizadas e liberadas para o sistema digestório na forma de zimogênios, ou seja, inativas. O estímulo prévio da mastigação faz com que sinais sejam liberados promovendo a ativação dessas enzimas, que pode se dar pelo ácido clorídrico (HCl) contido no suco gástrico.

Após a proteína ter sido quebrada pelas endo e exopeptidases, restam apenas aminoácidos livres, isto é, sem constituir uma proteína. Esses aminoácidos, em sua forma livre, podem ser rapidamente absorvidos pelas células intestinais. Diferente da absorção de glicose e ácidos graxos, a entrada dos aminoácidos livres nas células intestinais necessita gastar energia.

Você conhece algum caso de alergia aos alimentos? É muito comum encontrarmos pessoas com alergia ao camarão. A alergia é uma resposta exagerada do sistema imunológico a uma substância estranha ao organismo.

Um fato curioso é que alguns peptídeos e oligopeptídeos podem ser absorvidos por completo, ganhando diretamente a circulação sanguínea. Isso se dá independente da absorção celular. Essa absorção é rara e ocorre por entre as células (absorção paracelular). Em algumas vezes, podem ser capazes de gerar uma resposta imune do organismo estimulando a formação de anticorpos. Este fato constitui a base das reações alérgicas aos alimentos.



Valber Cortez

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/593145>

Vimos como ocorre a digestão e absorção das proteínas, carboidratos e lipídios. São parecidas, não são? Moléculas grandes que vão sendo quebradas por enzimas até que alcancem tamanhos bastante reduzidos: aminoácidos de proteínas, monossacarídeos de carboidratos e ácidos graxos de lipídios. Você se lembra por que deve ocorrer essa quebra? Isso mesmo. Porque somente moléculas pequenas podem passar para o interior das células, onde serão usadas.

Pois é, até este momento, tudo é muito parecido. Mas o destino dos produtos da digestão dos diferentes nutrientes pelo corpo, não é o mesmo.

Os monossacarídeos (dos carboidratos) e os ácidos graxos (dos triglicerídeos) podem ser armazenados no nosso corpo para serem usados depois na geração de energia para o funcionamento da célula. No entanto, os aminoácidos (das proteínas) não podem ser armazenados. Quando absorvidos pelas células do corpo, eles são rapidamente usados para a produção de novas proteínas ou para a produção de energia.

A LIBERAÇÃO DOS MICRONUTRIENTES: VITAMINAS E SAIS MINERAIS

Até agora, só falamos da digestão e absorção dos macronutrientes encontrados nos alimentos que comemos. Já ouviram o ditado de que “são nos menores frascos que se encontram os melhores perfumes”? É por aí que quero começar agora a investigar como os micronutrientes são processados e absorvidos pelo sistema digestório.

Para recordar o início da nossa aula, micronutrientes são aqueles encontrados em menores quantidades nos alimentos. Mas lembre-se, apesar de serem necessários em menores quantidades pelo nosso corpo, eles não são menos importantes do que os macronutrientes!

Para falar a verdade, as vitaminas e sais minerais não são quebrados durante a digestão dos alimentos. Eles já existem em sua forma, muitas vezes prontos para serem absorvidos e usados pelo corpo. No entanto, muitos estão presos aos macronutrientes e por isso precisam ser liberados. Portanto, a quebra dos macronutrientes vai gradativamente liberando as vitaminas e sais minerais para que as células do intestino aproveitem estes nutrientes, tão necessários para nossa sobrevivência.

Portanto, vamos dividir agora as vitaminas dos sais minerais. Ao recordar o início da nossa aula, vimos que as vitaminas podem ser lipossolúveis ou hidrossolúveis. As vitaminas lipossolúveis são absorvidas juntamente com os ácidos graxos. É através das micelas, formadas para absorção dos ácidos graxos, que esta classe de vitamina é absorvida.

As vitaminas hidrossolúveis são absorvidas por transporte ativo ou difusão facilitada, como ocorre com os carboidratos e aminoácidos.

Os sais minerais também são liberados à medida que os alimentos vão sendo digeridos. Sua absorção é parecida com a das vitaminas hidrossolúveis. É por transporte ativo ou difusão facilitada que esses nutrientes são absorvidos pelas células do intestino e delas para o resto do corpo.

Dessa forma, todos os monossacarídeos, ácidos graxos, aminoácidos, vitaminas e sais minerais poderão ser absorvidos pelo organismo. Primeiramente pelas células do intestino, e daí para o sangue. Alcançando a circulação sanguínea, todas as células do corpo poderão

adquirir os monossacarídeos e ácidos graxos para produção de energia pelo metabolismo celular. Os aminoácidos poderão servir como blocos estruturais para síntese de proteínas no interior das células. As vitaminas serão usadas para regular a produção de energia. Já os sais minerais irão equilibrar os níveis de água do nosso corpo.

Mas agora fica a pergunta: como ocorre a geração de energia nas células após a absorção destas unidades simples (monossacarídeos, ácidos graxos e aminoácidos)? No decorrer da nossa disciplina discutiremos como esses compostos serão usados pelas células para produção de energia.

ATIVIDADE 5



Atende ao objetivo 5

Enumere os componentes do processo de digestão e absorção dos alimentos necessários para que o nosso corpo absorva os nutrientes. Explique a função de cada um.

RESPOSTA COMENTADA

Boca – responsável pela mastigação do alimento e liberação das amilases e lipases.

Amilases – enzimas que quebram (hidrolisam) os carboidratos.

Lipases – enzimas que quebram (hidrolisam) os triglicerídeos.

Estômago – recebe o alimento vindo da boca e o mistura com HCl e enzimas proteolíticas.

Ácido clorídrico (HCl) – Auxilia na desnaturação de proteínas vindas da boca com o alimento no estômago; ativa a enzima proteolítica pepsina; facilita a quebra dos carboidratos e lipídios.

Enzimas proteolíticas – quebram (hidrolisam) as proteínas.

Intestino – responsável pela quebra final dos nutrientes em pedaços reduzidos para a absorção.

Transporte pela membrana – é a forma que as células do intestino usam para capturar os pequenos nutrientes gerados pela digestão.

Qualquer carboidrato, ácidos graxos, aminoácido, vitamina e sais minerais podem ser absorvidos desta forma.

CONCLUSÃO

Em suma, podemos concluir que a alimentação deve fornecer combustíveis metabólicos (carboidratos e gorduras) para o crescimento e atividade do organismo; aminoácidos para a síntese de novas proteínas teciduais; sais minerais para algumas funções metabólicas e controle de líquidos; e vitaminas, compostos orgânicos necessários para funcionamento de enzimas. Nesse contexto, a digestão é um processo fundamental para que os alimentos possam ser quebrados em unidades menores. Dessa forma, eles podem ser eficientemente absorvidos pelas células do sistema gastrointestinal e originar a energia necessária ao funcionamento do organismo.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 2, 3 e 4

Hoje em dia muitas dietas são formuladas eliminando algum macronutriente. Sabemos que toda dieta deve ter carboidratos, lipídios e proteínas em quantidades equilibradas para o perfeito funcionamento do nosso corpo. Todos esses nutrientes serão quebrados em pedaços menores para poderem ser absorvidos pelo nosso organismo. Usando tesoura, papel ou cartolina e uma cola elabore, em sala de aula, uma atividade que mostre representativamente um polissacarídeo, um triglicerídeo e uma proteína e como esses nutrientes são quebrados. Use papel, tesoura e cola para isso.

RESPOSTA COMENTADA

RESPOSTA COMENTADA

Para esta atividade, podemos recortar pedaços de papel ou cartolina na forma de uma glicose. Uni-los, colando uma glicose à outra com uma pequena tira de papel simulando a ligação glicosídica. Fazer o mesmo para os triglicerídeos, unindo com cola o glicerol as três tiras de papel que seriam os ácidos graxos. No caso da proteína, podemos usar o papel inteiro amassado. Isso simularia a proteína em sua estrutura terciária. Usar a tesoura para cortar a ligação entre as glicoses, entre o glicerol e ácidos graxos e o papel amassado. Dessa forma teremos pedaços menores que poderão ser absorvidos pelas nossas células.

RESUMO

Tanto macronutrientes quanto micronutrientes, adquiridos na alimentação, são essenciais para o bom funcionamento do organismo. Todos os macronutrientes precisam ser quebrados em estruturas bem pequenas para poderem ser absorvidos. Os carboidratos (polissacarídeos) são absorvidos na forma de monossacarídeos. Os triglicerídeos são absorvidos na forma de monoglicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol. As proteínas, por sua vez, são absorvidas na forma de aminoácidos livres ou, em alguns casos, como pequenos peptídeos (di e tripeptídeos). Já os micronutrientes são absorvidos depois de serem liberados dos macronutrientes durante a digestão. O processo de digestão ocorre devido à participação das enzimas que quebram os nutrientes provenientes dos alimentos em pedaços menores. As amilases, lipases e proteases são muito importantes para o processo digestório. As amilases quebram os polissacarídeos. As lipases quebram os triglicerídeos. Já as proteases, quebram as proteínas. Após a digestão e absorção dos nutrientes, as células vão usá-los para diferentes funções. A produção de energia e a construção de novas proteínas são exemplos do uso dos nutrientes pelas nossas células.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos estudar a importância dos micronutrientes. Além disso, vamos também classificar e caracterizar as vitaminas e os sais minerais. Um passeio pelas estruturas químicas desses nutrientes nos fará entender a importância deles e a necessidade de uma alimentação equilibrada. Esses nutrientes são de grande importância para o funcionamento do nosso corpo. Por isso, precisam ser colocados em destaque.

Conhecendo os micronutrientes: saís minerais e vitaminas

Marcos Dias Pereira

AULA

2

Meta da aula

Apresentar os micronutrientes adquiridos na dieta, elucidando a importância de cada um para o corpo humano.

objetivos

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

1. definir os micronutrientes;
2. descrever a importância dos micronutrientes para o funcionamento das células;
3. aplicar o seu olhar crítico sobre o fato de a alimentação ser um fator fundamental para a saúde e o bem-estar.

Pré-requisito

Ao estudar esta aula, é importante que você tenha em mãos uma calculadora.

RECAPITULANDO A AULA SOBRE A IMPORTÂNCIA DOS ALIMENTOS

Na aula anterior, estudamos que a alimentação é muito importante para o funcionamento do organismo. Quando ingerimos um alimento, ele é digerido para reduzir o tamanho dos nutrientes que possui, sendo estes, então, absorvidos pelas células. O processo de digestão é capaz de quebrar moléculas grandes (carboidratos, lipídios e proteínas) em pequenas moléculas (monossacarídeos, ácidos graxos e aminoácidos). Essas moléculas menores são absorvidas pela mucosa intestinal e depois lançadas na corrente sanguínea. É na corrente sanguínea que as células dos tecidos vão poder retirar os macro e micronutrientes para a produção de energia por meio do metabolismo celular.

Foi possível, também na Aula 1, termos noções básicas dos principais nutrientes: carboidratos, lipídios e proteínas. Nesta aula, vamos falar dos nutrientes que são encontrados em menor quantidade no alimento. Mesmo em quantidades pequenas, os micronutrientes são muito importantes para o funcionamento do nosso organismo. Sem os micronutrientes, o organismo não funciona, morre. Esses nutrientes são divididos em sais minerais e vitaminas.

COMO NOSSAS CÉLULAS TÊM ACESSO AOS MICRONUTRIENTES?

Os micronutrientes são absorvidos durante a passagem dos alimentos pelo sistema digestório. Nessa etapa, os micronutrientes que se encontram ligados aos macronutrientes são liberados à medida que ocorre a digestão. A hidrólise dos macronutrientes libera os sais minerais e as vitaminas.

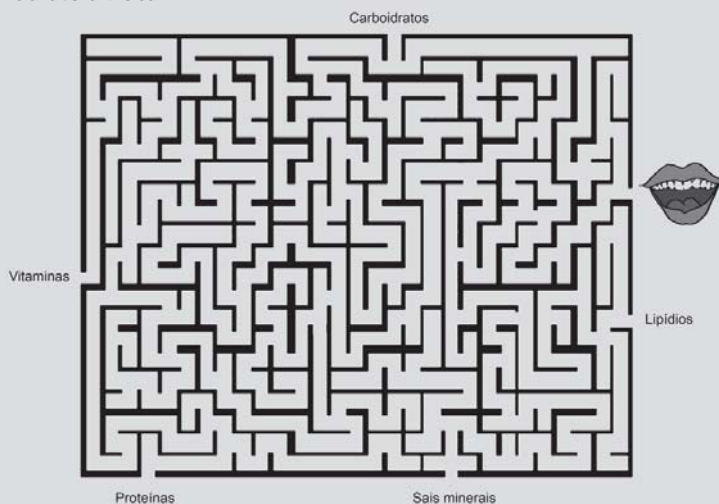
A absorção dos micronutrientes pode ser muito semelhante à dos carboidratos e ácidos graxos. Você lembra que os monossacarídeos são absorvidos pelas células através de um transporte realizado por proteínas localizadas na membrana celular? Muito bem... Os sais minerais e vitaminas hidrossolúveis são absorvidos dessa mesma forma. Porém, sabemos que existem vitaminas que não se misturam com a água. São as vitaminas lipossolúveis. Estas, por sua vez, são absorvidas pelas células por um processo de difusão juntamente com os ácidos graxos, na forma de micelas.

ATIVIDADE 1

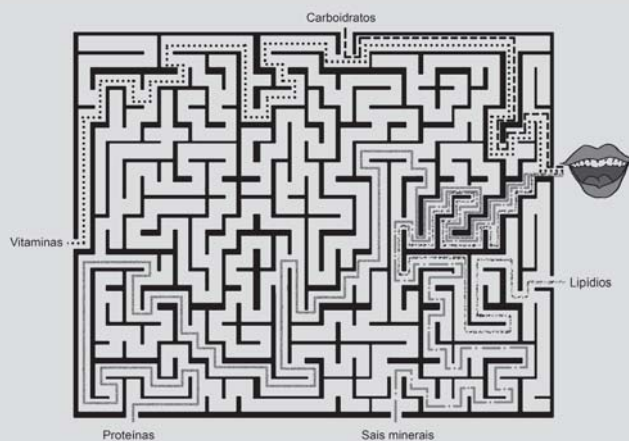


Atende ao objetivo 1

A seguir, temos um labirinto com os macro e micronutrientes. Ache um caminho até a boca em que você seja capaz de utilizar todos os nutrientes. Aproveite para definir e marcar quais são os micronutrientes que você levou até a boca.



RESPOSTA COMENTADA



Micronutrientes são substâncias que em quantidades muito pequenas são muito importantes para o funcionamento do nosso organismo. Além disso, os micronutrientes são encontrados em menores quantidades nos alimentos. As vitaminas e os sais minerais são os micronutrientes de que precisamos.

OS SAIS MINERAIS: REGULADORES DE FUNÇÕES DO NOSSO CORPO

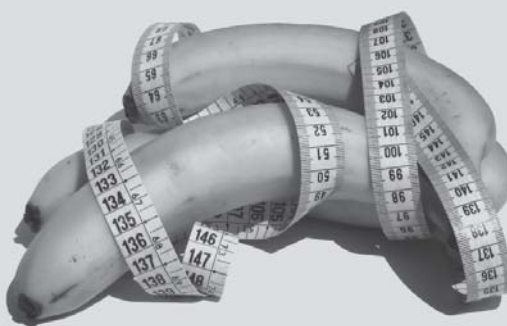
Os sais minerais são elementos metálicos (inorgânicos). Eles são absorvidos pelas células dos organismos em menor quantidade, quando comparados com os macronutrientes. Estes, além de serem necessários em grande quantidade, também são abundantes nos alimentos. As necessidades diárias variam muito de mineral para mineral. Portanto, cada mineral precisa ser consumido e absorvido em determinada quantidade pelo ser humano. Alguns precisam ser absorvidos na faixa de grama por dia. Outros na faixa de miligramas (10^{-3} g) ou ainda na faixa de microgramas (10^{-6} g) por dia.

ATIVIDADE 2



Atende ao objetivo 2

Para entendermos melhor a necessidade de micronutrientes, vamos pegar como exemplo os sais minerais sódio, cálcio e potássio. Uma fruta muito consumida no Brasil é a banana. Uma banana-prata (100 g) possui uma quantidade de 1 mg de sódio, 6 mg de cálcio e 396 mg de potássio. Sabendo que as necessidades diárias de sódio, cálcio e potássio são de 2.500 mg, 1.500 mg, e 4.700 mg, respectivamente, calcule a quantidade de bananas que deveríamos comer para suprir a nossa necessidade diária de cada um desses minerais.



Sanja Gjenero

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1186297>.

RESPOSTA COMENTADA

De acordo com a necessidade diária destes sais minerais, precisaríamos comer 2.500 bananas para sódio, 250 para o cálcio e finalmente 12 para o potássio. Mas como chegar a esses números? É bastante simples. Se soubermos que a necessidade diária de um nutriente é X e que este nutriente está presente na quantidade Y em um alimento, basta dividir o valor da necessidade diária pelo valor da quantidade presente no alimento (isto é, dividir X por Y). Portanto, se a necessidade diária de sódio é de 2.500 mg e este é encontrado na quantidade de 1 mg em uma banana, basta dividir 2.500 por 1 e aí teremos a quantidade de bananas suficiente para suprir a necessidade do sódio por dia. É claro que não vamos comer 2.500 bananas para suprir nossa necessidade de sódio. Daí a importância de uma alimentação equilibrada, composta por vários alimentos diferentes. É importante saber que os alimentos possuem quantidades diferentes de cada nutriente. Por isso, o equilíbrio da nossa alimentação vai fornecer todos os nutrientes na quantidade necessária para o nosso organismo.

Os sais minerais são absorvidos apenas na forma de íons

Muitos minerais são encontrados nos alimentos em seu estado iônico livre. Outros são encontrados na forma de moléculas. Essas moléculas formadas por diferentes sais, como, por exemplo, o cloreto de sódio (NaCl) e o fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), podem se dissociar em solução. Dessa forma, eles passam a existir na forma dos íons Na^+ , Cl^- , Ca^{++} e HPO_4^- quando o alimento que os contém entra em contato com o suco gástrico, no sistema digestório. A absorção dos sais minerais ocorre somente quando eles estão no seu estado de íon.

Minerais como o cálcio (Ca^{++}), o sódio (Na^+) e o potássio (K^+) se encontram na forma de cátions (íons com carga positiva). Outros minerais estão na forma de ânions (íons com carga negativa), como é o caso do cloro (Cl^-) e do fosfato (HPO_4^-).

Qual o significado da biodisponibilidade dos sais minerais? A biodisponibilidade está relacionada com o estado livre e ionizado do mineral após a digestão. Isso significa que os sais minerais estão dispo-

níveis para serem absorvidos pelas células apenas quando estiverem no estado livre e ionizado. Contrariamente, os sais minerais não são absorvidos se estiverem ligados a moléculas orgânicas (macronutrientes). Quanto maior a quantidade de sais minerais livres e ionizados, maior será a biodisponibilidade deles.

Por que o corpo precisa dos sais minerais?

Muitas são as funções dos sais minerais no nosso organismo, dentre as quais podemos destacar:

- (i) função estrutural;
- (ii) atuação como grupamentos prostéticos em enzimas;
- (iii) reguladores da função hormonal.

Vamos parar por um momento e olhar para o nosso corpo. Por que ficamos de pé? Quem sustenta o nosso corpo? A resposta é simples. São os ossos. Este é um excelente exemplo de onde podemos encontrar sais minerais com funções estruturais. A parte inorgânica dos ossos é principalmente constituída por íons de cálcio e fosfato, mas podemos também encontrar íons de potássio, magnésio, sódio e bicarbonato.

Passeando ainda pelo nosso corpo, estudamos na Aula 1 que o processo de digestão é ajudado por enzimas. Algumas enzimas do nosso corpo têm sais minerais. O ferro, o zinco, o selênio e o cobre são importantes exemplos. Nas enzimas, esses minerais podem estar envolvidos na **CATÁLISE** ou até mesmo ajudando as enzimas a se ligar com o substrato.

Agora, passando das enzimas para os hormônios; vamos lembrar que alguns hormônios contêm sais minerais. Os hormônios da tireoide têm, em sua composição, sais de iodo. Uma redução de iodo na alimentação pode, portanto, prejudicar a síntese de hormônios da tireoide.

É, mas não bastando, a vida não é só de coisas boas. Existem alguns minerais que não são essenciais e podem ser muito tóxicos. Chumbo, prata, níquel, cádmio e mercúrio são sais minerais que não são necessários para o nosso corpo.

A cada dia que passa, o crescimento de tecnologias faz cada vez mais crescer o uso desses minerais. Um bom exemplo é o telefone celular. Você já teve a curiosidade de ver qual a fonte de energia dele? Então retire a bateria do celular e mate a sua curiosidade agora. Muitas baterias de celular são formadas por lítio, cádmio ou níquel.

CATÁLISE

É a mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância (catalisador) que praticamente não se transforma ao final da reação. Os catalisadores agem provocando um novo caminho reacional, no qual tem uma menor energia de ativação. As enzimas são chamadas de (bio)catalisadores.

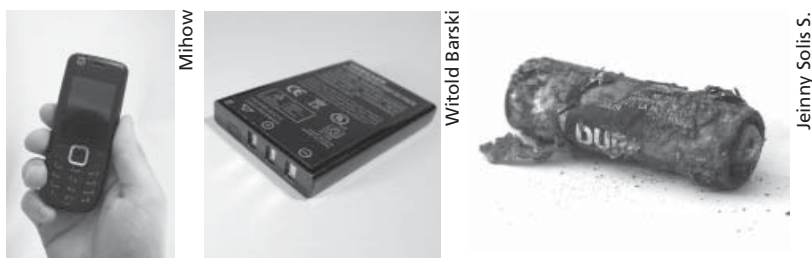


Figura 2.1: Alguns tipos de bateria podem conter minerais tóxicos.

Fontes: <http://www.sxc.hu/photo/1225931>; <http://www.sxc.hu/photo/150866>; <http://www.sxc.hu/photo/701590>.

Legal, não é mesmo? Mas faço agora uma pergunta: onde você joga essas baterias? Isso mesmo: no lixo comum. Totalmente errado! Dessa forma, as baterias vão para os aterros sanitários e os íons dessas baterias podem acabar caindo no lençol subterrâneo de água. A contaminação da água que consumimos é muito frequente, e, se não fosse o tratamento dado a ela, poderíamos beber uma água bastante contaminada com diversos sais minerais tóxicos.

Outro exemplo que podemos dar são os nossos alimentos. Verduras, frutas e legumes são muitas vezes tratados com grandes quantidades de agrotóxicos. Muitos deles têm em sua composição sais minerais tóxicos.

Macrominerais

Macrominerais são aqueles micronutrientes requeridos em quantidades maiores pelo nosso corpo, a partir da alimentação. Temos que deixar claro que, quando falamos em quantidades maiores, estamos comparando com outros sais minerais. As quantidades que precisamos destes elementos podem atingir valores acima de 1.000 mg/dia. Para termos uma visão do que são 1.000 mg, é só pesarmos uma tampa de caneta Bic. Ela pesa cerca de 950 mg.

O cálcio

O cálcio é o macromineral mais importante. Representa cerca de 40% de todos os sais minerais encontrados no nosso corpo. É importante para inúmeras funções fisiológicas, estando envolvido com a formação de ossos, a contração muscular e o processo de digestão dos alimentos e impulsos nervosos.



Simona Balint



Patrícia Benitez

Figura 2.2: O cálcio é indispensável para o desenvolvimento do ser humano.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1155909>; <http://www.sxc.hu/photo/122197>

As fontes naturais de cálcio são o leite, o iogurte e o queijo. Um adulto normal deve ingerir diariamente pelo menos 1.000 mg de cálcio por dia. Em casos especiais, como na gestação, a quantidade de cálcio aumenta para 1.200 mg por dia. No caso das crianças, existe uma demanda diferenciada da necessidade de cálcio. Pré-adolescentes necessitam de 800 mg de cálcio e adolescentes necessitam de 1.300 mg. Essa necessidade diferenciada é bastante razoável se tratando de uma fase em que os adolescentes apresentam um maior desenvolvimento do que os pré-adolescentes.

Tabela 2.1: Necessidade diária de cálcio em diferentes faixas etárias

Faixa etária	Quantidade (mg/dia)
Crianças (0-8 anos)	800
Adolescentes (8-18 anos)	1.300
Adultos (19-50 anos)	1.000
Adultos (> 50 anos)	1.200
Gestação e lactação	1.200

Hoje em dia, é frequente a administração dos suplementos de cálcio que são utilizados para aumentar sua ingestão e absorção. As formas mais comuns de suplementação são o carbonato (CaCO_3) e o citrato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$) (Figura 2.3). O cálcio na forma de carbonato é pouco solúvel em pH neutro, enquanto que o citrato de cálcio é bem mais solúvel. No entanto, o carbonato de cálcio é mais usado como suplemento alimentar do que o citrato. Isso se deve à melhor absorção do cálcio em pH ácido, o que é favorecido pelo ácido clorídrico secretado no estômago.

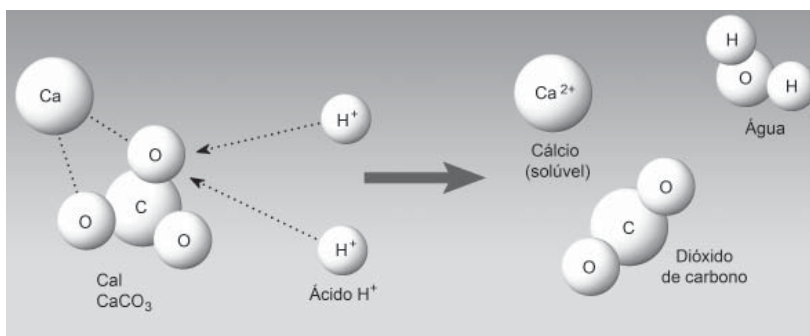


Figura 2.3: O suplemento de carbonato de cálcio. Em pH ácido como o do estômago, este sal fica mais solúvel e disponível para ser absorvido.

A absorção desse mineral ocorre em todo o intestino delgado, onde apenas 30% do mineral ingerido é absorvido pelas células intestinais. A absorção de cálcio pelas células ocorre por transporte ativo e/ou passivo, dependendo da concentração do mineral no intestino. Em geral, o transporte ativo, que gasta energia (ATP), é utilizado pelas células quando a concentração desse mineral é baixa do lado de fora da célula. Quando a concentração é alta e maior que a de dentro da célula, o cálcio entra naturalmente sem gasto de energia.

Como foi dito anteriormente, a biodisponibilidade dos minerais pode ser bastante afetada por alguns fatores. O cálcio pode ter sua absorção reduzida pela presença de ácido oxálico e ácido fítico na alimentação. Por outro lado, sua biodisponibilidade pode ser aumentada pela vitamina D (Figura 2.4).

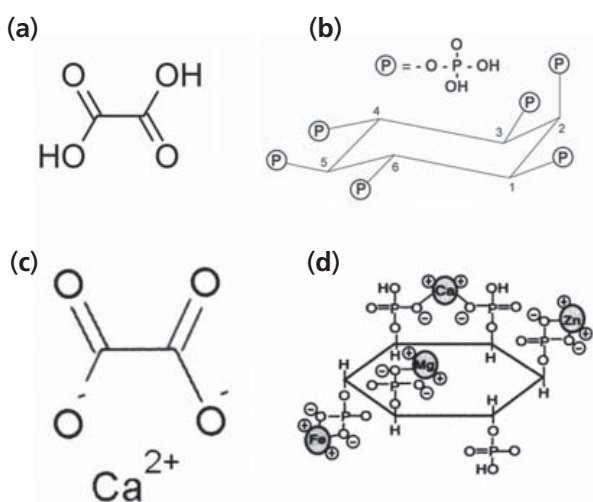


Figura 2.4: Estrutura do ácido oxálico (a), fítico (b), oxalato (c) e fitato (d). O oxalato e o fitato reduzem a biodisponibilidade dos sais minerais.

Fósforo

O fósforo é outro elemento essencial ao funcionamento do organismo e é encontrado em grandes quantidades no corpo (Tabela 2.2). Cerca de 80% do total de fósforo no corpo humano está presente nos ossos e nos dentes, nos quais ele fica complexado com o cálcio na forma de cristais de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). O restante do fósforo (20%) está presente em outras partes do corpo, na forma de H_2PO_4^- ou ligados a proteínas.



Figura 2.5: O fósforo está presente principalmente na composição dos ossos e dentes.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1109104>.

Tabela 2.2: Necessidade diária de fósforo em diferentes faixas etárias

Faixa etária	Quantidade (mg/dia)
Crianças (0-8 anos)	500
Adolescentes (8-18 anos)	1.250
Adultos (19-50 anos)	700
Adultos (> 50 anos)	700
Gestação e lactação	700

Em geral, este mineral pode ser obtido em fontes nas quais se encontra riqueza de proteínas, como carne de boi, aves, peixes e ovos (Figura 2.6). Existem outras excelentes fontes, como leite, leguminosas, cereais e grãos, particularmente o trigo. No entanto, na casca dos grãos o fósforo é encontrado na forma de ácido fítico. Como visto anteriormente, o ácido fítico pode interagir com outros minerais, reduzindo assim sua biodisponibilidade.



Figura 2.6: Exemplos de fontes de fósforo nos alimentos.

Fontes: <http://www.sxc.hu/photo/333787>; <http://www.sxc.hu/photo/821625>; <http://www.sxc.hu/photo/868370>; <http://www.sxc.hu/photo/127751>

A biodisponibilidade de fósforo depende da forma em que ele se encontra e também do pH do órgão que está digerindo o alimento. Na dieta, esse mineral pode estar como fosfato inorgânico (Pi) ou fosfato orgânico (complexado aos nutrientes). Entretanto, as células do corpo só conseguem absorver o fósforo e outros sais no estado iônico. Então, o fósforo ingerido na forma molecular precisa ser dissociado para que o fosfato inorgânico seja liberado. E assim as células podem absorver o fósforo.

Este mineral participa de diversas funções nas células. A molécula de ATP (trifosfato de adenosina) contém ligações de fosfato ricas em energia que, quando quebradas, liberam energia para a célula. A presença do fósforo no interior das células é muito grande. Podemos verificar a presença desse mineral na membrana celular e também na molécula de DNA (Figuras 2.7 e 2.8).

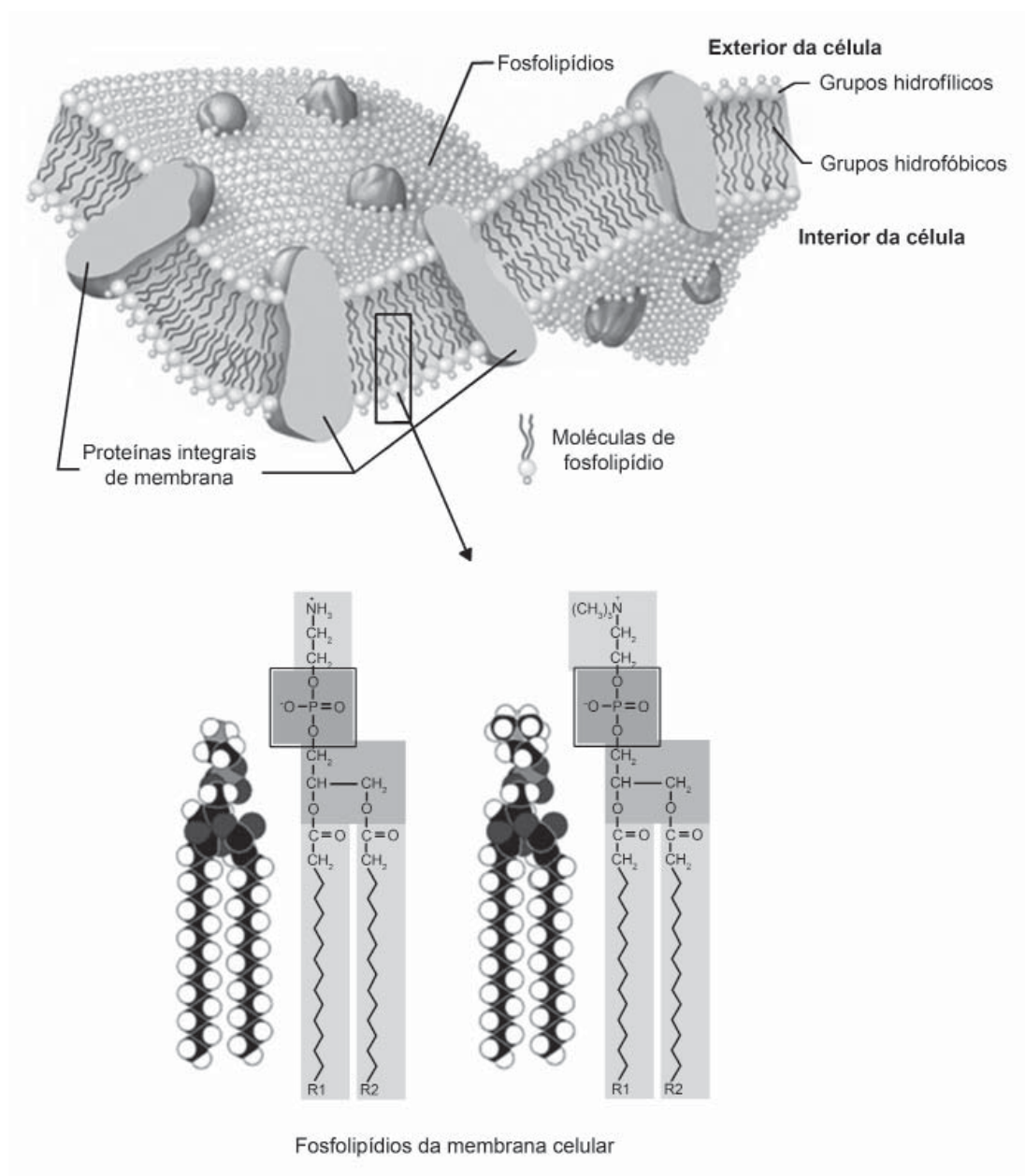
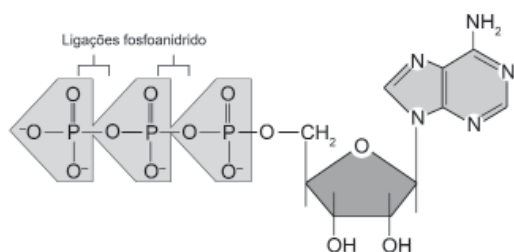


Figura 2.7: A membrana celular é formada por uma dupla camada de fosfolípidios. Os fosfolípidios possuem, em sua composição, um fósforo na forma de *orto*fosfato.



ATP – 5' trifosfato de adenosina

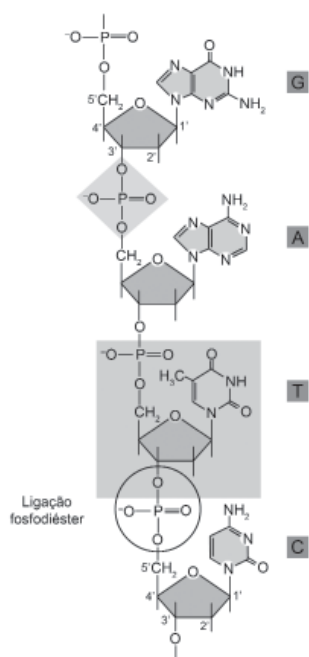


Figura 2.8: A molécula de ATP e um pequeno trecho de fita da molécula de DNA. Observe a importância do fósforo para a molécula de DNA. É ela que está envolvida na ligação (ligação fosfodiéster) entre os nucleotídeos do DNA.

Magnésio

Como estamos falando dos cátions, não podemos deixar de investigar a importância do magnésio. Esse elemento é abundante em diversos alimentos de natureza vegetal, como trigo, sementes e folhas verdes.

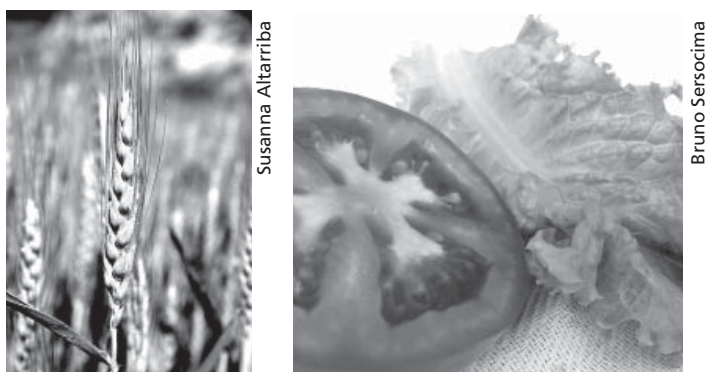


Figura 2.9: O magnésio é abundante no trigo e nas folhas verdes.

Fontes: <http://www.sxc.hu/photo/720203>; <http://www.sxc.hu/photo/910057>.

E sabe por que o magnésio é abundante nas folhas verdes? Porque ele forma a clorofila, que é a molécula responsável por capturar a luz do Sol nos vegetais (**Figura 2.10**). Em alimentos de natureza animal e em algumas frutas como, por exemplo, laranjas, maçãs e bananas, o magnésio é escasso.

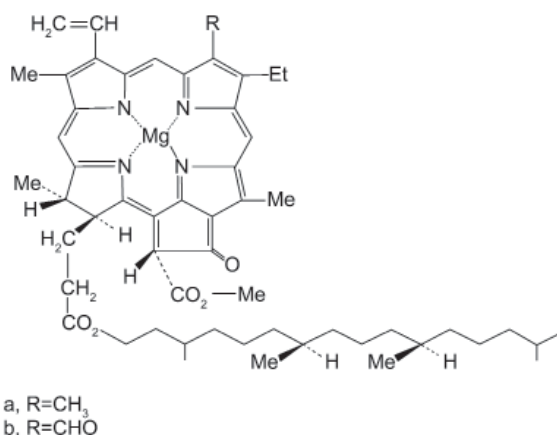


Figura 2.10: Estrutura da clorofila mostrando o magnésio ao centro do anel.

A absorção do magnésio é semelhante a todos os cátions e pode ocorrer por dois mecanismos: transporte por proteínas ou por difusão. Como dito anteriormente, quando esse mineral está em altas concentrações, ele é transportado por difusão, enquanto que, em baixas concentrações, a célula precisa realizar um transporte ativo. Após a entrada de magnésio na célula, a principal função desse mineral é atuar como cofator de inúmeras proteínas. Mais de trezentas proteínas já foram identificadas com o magnésio na composição.

Tabela 2.3: Necessidade diária de magnésio em diferentes faixas etárias

Faixa etária	Quantidade (mg/dia)
Crianças (0-8 anos)	130
Adolescentes (8-18 anos)	410
Adultos (19-50 anos)	420*
Adultos (> 50 anos)	420*
Gestação e lactação	350

* Mulheres nestas faixas etárias necessitam quantidades na ordem de 100 mg a menos que os homens.

Sódio, potássio e cloro

O sódio constitui cerca de 2%, o potássio 5% e o cloro 3% do conteúdo total de minerais do corpo. Esses eletrólitos estão envolvidos em importantes processos do corpo humano:

- (i) balanço e distribuição de água;
- (ii) equilíbrio osmótico;
- (iii) equilíbrio ácido-base.

O sal adicionado aos alimentos é boa fonte de cloro e sódio. Já o potássio é encontrado em alimentos como leite, batatas, carne bovina, café, tomates, laranja e aves.



Figura 2.11: Fontes alimentares de cloro, potássio e sódio para o nosso organismo. Fontes: <http://www.sxc.hu/photo/396369>; <http://www.sxc.hu/photo/986644>; <http://www.sxc.hu/photo/333719>.

As necessidades diárias destes sais minerais são de 500-2.500 mg de sódio, 4.700 mg de potássio e 3.000 mg de cloro.

Enxofre

O enxofre completa a lista dos macrominerais mais importantes para nossa dieta. O enxofre é encontrado no organismo fazendo parte de dois aminoácidos – a cisteína e a metionina. A importância desse mineral

é marcante quando pensamos nas proteínas. O dobramento de toda proteína é determinado pelas interações entre os aminoácidos dentro de uma mesma proteína. O enxofre participa intensamente deste dobramento, uma vez que o enxofre do aminoácido cisteína (**Figura 2.7**) está na forma -SH. O grupo -SH pode realizar interações covalentes e não covalentes.

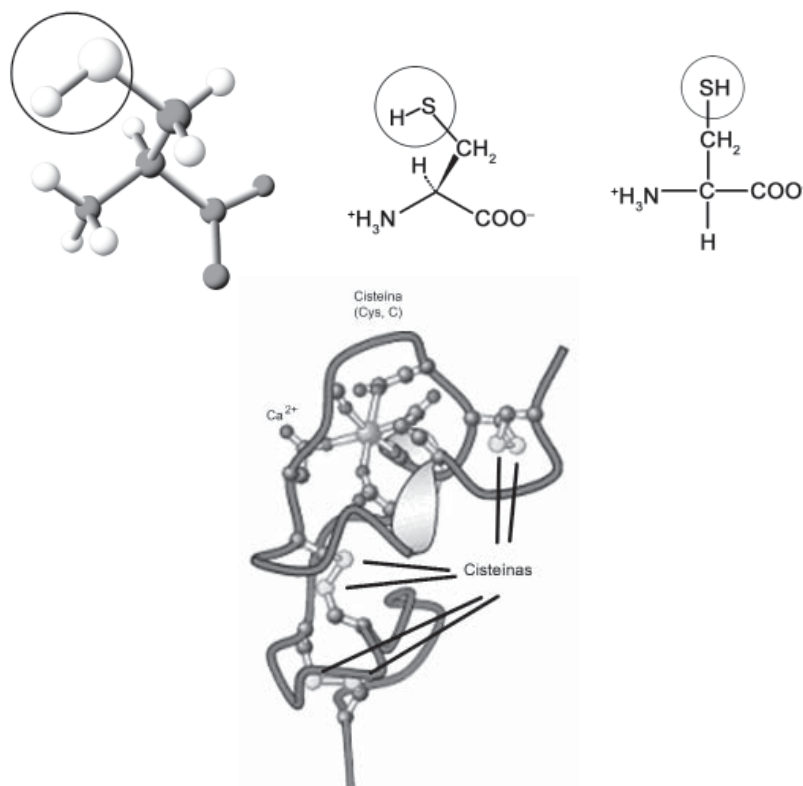


Figura 2.12: O aminoácido cisteína e sua participação no dobramento da proteína. Nota: Os círculos estão destacando o átomo de enxofre na composição da cisteína.

O enxofre é de grande importância para outros processos que ocorrem dentro do corpo humano. Entre eles, o combate aos radicais livres, que será tema de uma aula futura.

A glutathiona é um tripeptídeo capaz de se ligar a radicais livres e é formado pelos aminoácidos: ácido aspártico, cisteína e glicina. A glutathiona se liga ao radical livre através do grupo sulfidril (-SH) da cisteína que possui. Essa ligação reduz o radical livre e oxida a glutathiona. Os radicais livres, em geral, possuem um forte potencial de oxidação. Assim, a glutathiona se oxida, promovendo a eliminação do radical livre (**Figura 2.13**).

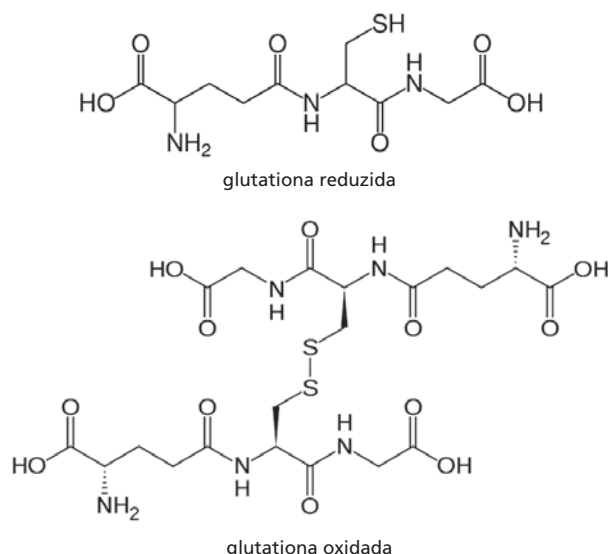
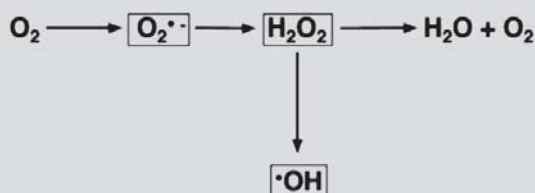


Figura 2.13: Estrutura da glutathiona reduzida, e oxidada, após reagir com radicais livres.

Os radicais livres são definidos como moléculas ou compostos que possuem um elétron desemparelhado em seu orbital mais externo. Essas moléculas são produzidas continuamente pelas células durante a respiração celular. Durante a respiração celular, o oxigênio é o aceptor final de quatro elétrons. O recebimento parcial desses elétrons pode levar à produção de moléculas de oxigênio com elétrons livres e desemparelhados, o que aumenta em muito a reatividade dessa espécie de oxigênio. Os radicais livres podem reagir imediatamente com qualquer biomolécula – carboidratos, lipídios, proteínas e ácidos nucleicos –, levando à perda da funcionalidade delas. Quando uma célula perde a funcionalidade de uma dessas biomoléculas, ela pode morrer. Muitas doenças neurodegenerativas e inclusive o processo inevitável do envelhecimento são frequentemente relacionados com o excesso de radicais livres. Curiosamente, as próprias células podem produzir moléculas que agem como fortes oxidantes. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por exemplo, é produzido pela respiração celular e pode levar à perda de função das biomoléculas.



No entanto, as células desenvolveram complexos sistemas de defesa contra os radicais livres. Defesas enzimáticas e não enzimáticas foram desenvolvidas para combater essas espécies reativas de oxigênio. A alimentação também fornece antioxidantes naturais (ex.: vitaminas) para as células e o organismo. Essas moléculas são principalmente de origem vegetal. A vitamina E é um antioxidante natural que pode reagir diretamente com os radicais livres antes que estes ataquem as biomoléculas.

Microminerais

Apesar de presentes em quantidades mínimas, os microminerais são essenciais para o desenvolvimento e funcionamento do organismo. As fontes principais desses elementos são os alimentos de origem animal, ou seja, que apresentam uma grande disponibilidade desses minerais.

Os microminerais apresentam várias funções para o nosso corpo, só que as mais importantes estão relacionadas com as atividades das enzimas. Nas enzimas, os microminerais participam:

- (i) diretamente na catálise;
- (ii) indiretamente na catálise enzimática através da ligação com o substrato;
- (iii) da combinação com o produto final das reações químicas;
- (iv) mantendo a estrutura da enzima.

Ferro, cobre e zinco são os micronutrientes mais importantes para o organismo. Não é de hoje que se conhecem as funções desses minerais. O ferro é encontrado no organismo ligado a diversas proteínas como, por exemplo, a hemoglobina. O ferro do grupamento heme (**Figura 2.9**) da hemoglobina é o responsável pela ligação com o oxigênio.

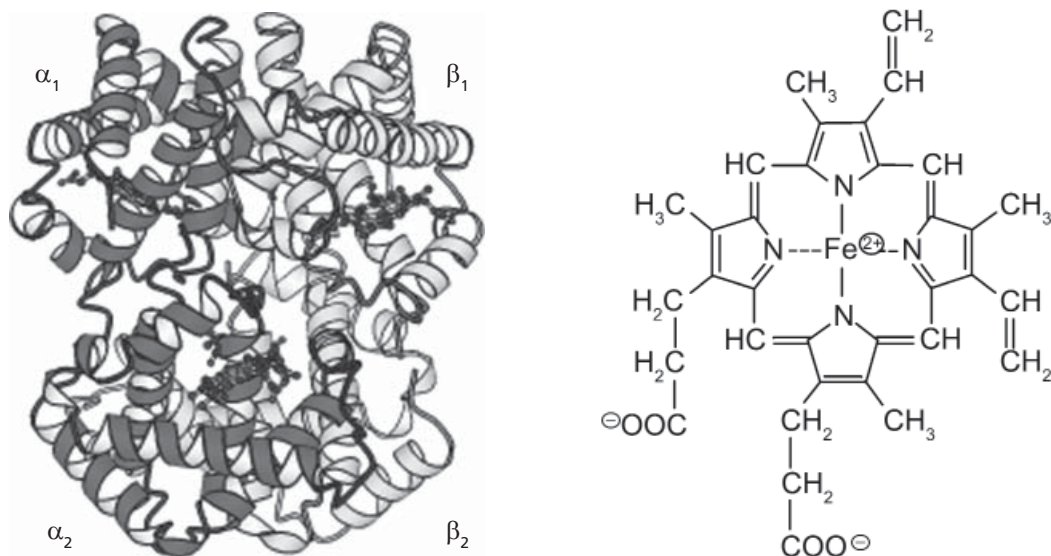


Figura 2.14: Estrutura da hemoglobina e do grupo heme.

As maiores fontes de ferro são aquelas de origem animal, como a carne. No entanto, podemos encontrar o ferro em fontes vegetais, como no feijão e nas hortaliças. Durante o processo de digestão da carne animal, a proteína hemoglobina é quebrada em pedaços menores. Essa quebra libera o grupo heme, que pode ser diretamente absorvido pelas células do intestino do nosso corpo. Quando o ferro ligado ao grupo heme é absorvido, esta ligação se rompe no interior da célula, liberando o ferro sob forma de íon. A alimentação também pode oferecer, prontamente, ferro livre e ionizado (Fe^{3+} e Fe^{2+}). Estes, como os outros minerais estudados, também podem ser absorvidos pelo nosso corpo. Após a absorção do ferro livre, ele é ligado à proteína citoplasmática ferritina, que posteriormente o encaminha para o sangue.

A biodisponibilidade do ferro pode ser influenciada por diversos fatores, como a ingestão de vitamina C, açúcares e aminoácidos. Estes intensificam a absorção do ferro por promover a redução do estado iônico do Fe^{3+} para Fe^{2+} . O Fe^{2+} é mais bem absorvido porque existe uma proteína de transporte que é específica apenas pelo Fe^{2+} .

O pH também é um fator que ajuda no transporte do Fe^{2+} . Ele permite que, em pH fisiológico (7,0), o íon Fe^{2+} esteja mais solúvel em um meio aquoso. A absorção de ferro pode ser prejudicada por alimentos que possuem fitatos e oxalatos.

O zinco e o cobre são absorvidos de uma forma muito semelhante à do cálcio. No entanto, no interior das células, esses metais rapidamente se ligam a proteínas chamadas de metalotioneínas. Elas têm a finalidade de prender esses metais até que a célula defina sua aplicação.

Assim como os metais já descritos, a biodisponibilidade do zinco e cobre também sofre influência da alimentação. Curiosamente, existe uma competição entre cobre e zinco pela mesma proteína transportadora para entrar na célula. Provavelmente, por possuírem o mesmo raio atômico e serem cátions divalentes, os transportadores não distinguem muito bem um do outro.

O ferro, o zinco e o cobre apresentam funções muito importantes para o metabolismo das células. Muitas reações químicas das células só são feitas por causa de sais minerais. Em muitos casos, esses minerais estão localizados nos centros ativos das enzimas, participando ativamente no mecanismo de ação da enzima (catálise metálica). Assim sendo, estes minerais são importantes **CATALISADORES**.

CATALISADORES

São substâncias que afetam a velocidade de uma reação, mas saem do processo como entraram, ou seja, sem alteração. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais barata), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade. O catalisador pode ainda diminuir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.

Outros microminerais são importantes. O selênio e o iodo, por exemplo, atuam intensamente em diversos processos celulares, ativando enzimas para a síntese dos hormônios triiodotironina (T_3) e tireoxina (T_4).

Tabela 2.4: Necessidade diária dos microminerais em diferentes faixas etárias

Faixa etária	Quantidade (mg/dia)				
	Ferro	Zinco	Iodo	Cobre	Manganês
Bebês (0-1 ano)	6	5	45	0,5	0,6
Crianças (1-10 anos)	10	10	10	1,5	3,0
Homens (11-50 anos)	12	15	150	3,0	5,0
Mulheres (11-50 anos)	15	12	150	3,0	5,0
Gestação e lactação	30	15	175	3,0	5,0

É importante ressaltar que todos os sais minerais estudados nesta aula são adquiridos da alimentação. Assim, a dieta balanceada é muito importante para a aquisição de todos esses elementos. A vida saudável e o funcionamento do nosso organismo dependem desses pequenos nutrientes.

ATIVIDADE 3



Atende ao objetivo 2

No interior do nosso estado, é muito comum comer um prato chamado galinha ao molho pardo. Qual macromineral seria encontrado em grandes quantidades nesse alimento? Por quê? Para quem não se lembra, o molho pardo é o sangue cozido da galinha.

RESPOSTA COMENTADA

O sangue é rico em hemoglobina. A hemoglobina é uma proteína que é encontrada ligada ao ferro. Logo, o macromineral encontrado em grandes quantidades neste prato seria o ferro.

AS AMINAS DA VIDA: VITAMINAS

O conceito de vitamina é relativamente novo quando comparamos aos dos outros nutrientes. Por séculos, soube-se que certas doenças estavam relacionadas à dieta. Por exemplo, o escorbuto poderia ser prevenido com o consumo de vegetais e frutas; o beribéri estava associado ao consumo de arroz polido; a cegueira noturna poderia ser curada e prevenida com o consumo de fígado; a pelagra estava relacionada com o milho estragado e o raquitismo foi associado à baixa exposição ao sol e à absorção de lipídios.



Figura 2.15: As vitaminas também estão presentes nas frutas.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1090651>

Escorbuto, a doença dos marinheiros



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1206447>.

O escorbuto é conhecido desde cerca de 1500 a.C., no antigo Egito. Na Idade Média, o escorbuto desempenhou um papel importante em alguns conflitos: o exército de Luís IX da França foi severamente afetado pelo escorbuto nos finais da sétima Cruzada, evitando a conquista do Egito.

A doença é mais bem descrita, falada e popularizada nas viagens marítimas do século XVI. Cerca de quatro quintos da tripulação de Fernão de Magalhães foram mortalmente vitimados pelo escorbuto. Vasco da Gama também perdeu grande parte da sua tripulação – cerca de dois terços – na viagem de descoberta da via marítima para a Índia.

Em 1747, o cirurgião escocês James Lind conduziu uma experiência, considerada como o primeiro ensaio clínico registrado na história da Medicina. A bordo do navio HMS *Salisbury*, Lind dividiu um grupo de

marinheiros afetados pelo escorbuto em diferentes grupos. Eles receberam diferentes formas de tratamento. O grupo com acesso a laranjas e limões se recuperou da doença, enquanto que os que não receberam não se recuperaram. Lind publicou os seus resultados em 1753, mas a introdução de sumo de limão ou lima na dieta dos marinheiros britânicos só surgiu cerca de quatro décadas mais tarde, por decisão do Almirantado britânico em 1795.

O escorbuto existe ainda na atualidade, mas só entre populações sem acesso a uma alimentação balanceada. Entre a população com baixos níveis de consumo de frutas e legumes frescos, também se encontra essa doença. O tratamento é simples. Ele baseia-se na ingestão de frutas, legumes e vegetais frescos e administração de vitamina C.

As investigações desenvolvidas por Christian Eijkman de que uma substância extraída pela água do arroz polido poderia impedir beribéri revolucionaram a medicina. Isso trouxe novos conceitos de prevenção e tratamento de doenças utilizando os alimentos como remédios naturais. Além disso, esse pesquisador demonstrou que nem todas as doenças eram causadas por germes e bactérias. No entanto, foi Funk, em 1912, que descobriu que o fator antiberibéri de Eijkman se tratava de uma amina da vida ou vitamina. Hoje se conhece que, apesar de o nome fazer referência a aminas, nem todas as vitaminas possuem o grupo funcional amina.

O termo “vitamina” surge para designar um grupo de micronutrientes essenciais, que geralmente satisfazem as seguintes características:

- (i) é um componente orgânico bem diferente de carboidratos, lipídios e proteínas;
- (ii) encontrado nos alimentos de origem vegetal, em quantidades muito pequenas;
- (iii) não é produzido pelos seres humanos e animais;
- (iv) essencial para manutenção dos processos fisiológicos;
- (v) sua ausência causa doenças graves.

As vitaminas possuem poucas semelhanças químicas e funcionais entre si. Muitas delas atuam como cofatores enzimáticos: vitaminas A, K, C, tiamina, biotina, niacina, riboflavina, B₆, ácido pantotênico, folato e B₁₂. Esses cofatores auxiliam as enzimas em suas reações químicas. Algumas delas funcionam como antioxidantes no combate aos radicais livres: vitaminas E e C. Hoje já se sabe que vitaminas também podem atuar como hormônios. As vitaminas A e D controlam os processos de visão e crescimento ósseo, respectivamente.

As vitaminas podem ser classificadas em lipossolúveis, ou seja, solúveis em solventes apolares (vitaminas A, D, E e K), e hidrossolúveis, que são solúveis em solventes polares (niacina, tiamina, riboflavina, vitamina B₁₂, folato, ácido pantotênico).

As vitaminas lipossolúveis

Em geral, as vitaminas lipossolúveis são aquelas que não se misturam com a água. Essa característica faz com que essas moléculas possam ficar mais tempo retidas no organismo, que é constituído, na maior parte, de água. Vitaminas A, D, E e K são bons exemplos desses nutrientes.

As vitaminas lipossolúveis são montadas pela ligação de várias moléculas de cinco carbonos (unidade isoprenoide ou isopreno).

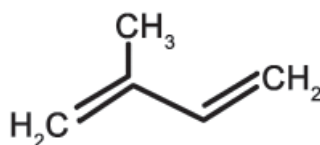


Figura 2.16: Estrutura do isopreno.

Muito semelhante ao que ocorre com os macronutrientes – carboidratos, lipídios e proteínas –, as vitaminas são absorvidas pela célula de acordo com sua solubilidade em água. Como os lipídios, as vitaminas lipossolúveis são absorvidas juntamente com as micelas formadas durante a digestão dos triglicerídios.

Vitamina A

A vitamina A foi a primeira vitamina lipossolúvel descoberta. Em 1913, duas equipes anunciaram a sua descoberta quase que ao mesmo tempo. Essa vitamina é de grande importância para a visão, o crescimento dos tecidos, a imunidade e a reprodução. Esta pode ser suficientemente suprida durante a ingestão de carotenoides (pró-vitamina A), retinol e retinal. A deficiência destes pode levar a quadros clínicos graves, como a cegueira noturna, que se caracteriza pela dificuldade de adaptação da visão em lugares escuros.

A vitamina A é, na verdade, um grupo de substâncias formadas em cima da estrutura do retinol (Figura 2.17). Essas moléculas também

são denominadas retinoides. Os retinoides com atividade de hormônio no nosso corpo são:

- (i) ácido retinoico – um ácido;
- (ii) retinal – um aldeído;
- (iii) retinol – um álcool.

Muitas outras moléculas encontradas na natureza, principalmente em vegetais, podem ser modificadas e transformadas em vitamina A depois de absorvidas no corpo. Essas moléculas precursoras da vitamina A são denominadas pró-vitamina A. Os pigmentos vegetais, como os carotenoides, são os principais representantes deste grupo de pró-vitamina A.

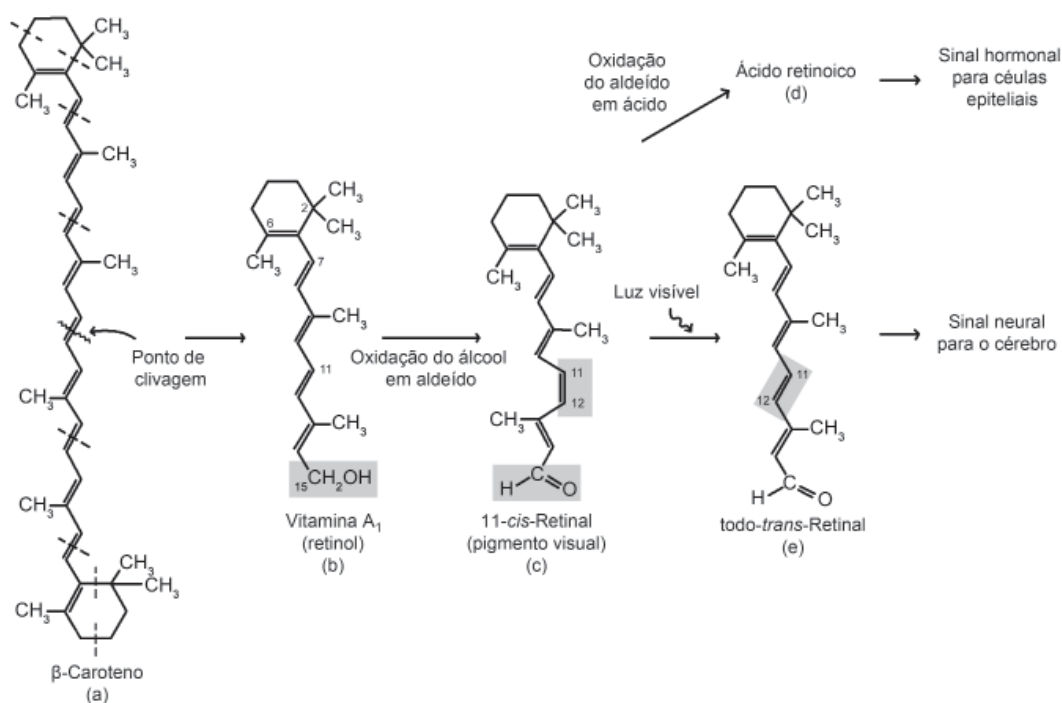


Figura 2.17: A vitamina A e seus derivados com atividade biológica.

Vitamina D

A vitamina D não é uma vitamina propriamente dita. Isto porque ela pode ser sintetizada na pele a partir de precursores do metabolismo do colesterol. Para que isso ocorra, exposição à luz solar é fator fundamental. Em linhas gerais, a vitamina D é responsável pela absorção e manutenção dos níveis de cálcio. Hoje se sabe que os quadros clínicos de raquitismo nas crianças são devidos à baixa absorção e produção de vitamina D.

O 7-diidrocolesterol, um intermediário da síntese de colesterol acumulado na pele, passa por uma reação não enzimática quando exposto à luz solar (UV), formando a pró-vitamina D (Figura 2.18). Após algumas horas, este composto sofre uma segunda reação, que dá origem ao coilecalciferol. Este último, sintetizado na pele ou adquirido na alimentação, sofre outras duas reações para formar o metabólito ativo 1,25 diidroxitamina D, também chamada de calcitriol.

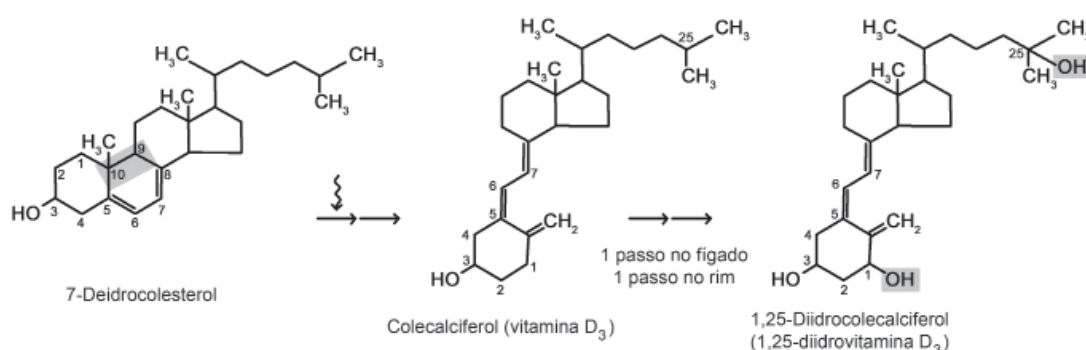


Figura 2.18: Ativação da vitamina D.

A vitamina D, como descrito anteriormente, é responsável pela homeostasia de cálcio. Isso é realizado de duas formas:

- (i) aumento da absorção de cálcio pelo intestino;
- (ii) redução da eliminação de cálcio pelos rins.

Vitamina E

A vitamina E foi descoberta em 1920, quando foi quimicamente chamada de tocoferol – do grego *tokos* (parto) e *pherein* (suportar). Recebeu esse nome porque se mostrou de grande importância na prevenção da morte fetal em cobaias (animais experimentais). A vitamina E é o termo genérico para definir duas naturezas de compostos: tocoferóis (Figura 2.19) e tocotrienóis. Da mesma forma que as vitaminas descritas antes, a vitamina E também possui precursores.

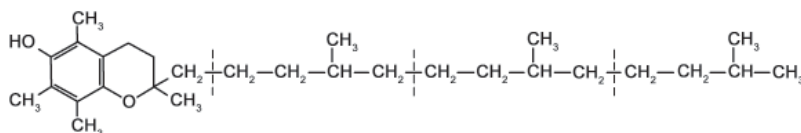


Figura 2.19: Estrutura da molécula da vitamina E (α -tocoferol). Comprida, não é mesmo? Da natureza tocoferol.

Esta vitamina possui funções de grande importância nas células e no organismo. A vitamina E é responsável pela proteção das membranas celulares do ataque de radicais livres.

Atualmente, a vitamina E é a grande atração das indústrias farmacêuticas (cosmética e medicinal). Seu papel antioxidante e protetor das membranas celulares foi comprovado por pesquisas científicas, que utilizaram desde organismos simples a animais cobaias. O processo de oxidação dos lipídios da membrana celular pelos radicais livres é extremamente perigoso para as células. A vitamina E se coloca na frente da linha de batalha, reagindo diretamente com os radicais livres ou ainda reagindo com os lipídios oxidados, reduzindo seu potencial tóxico.

Vitaminas hidrossolúveis

As vitaminas hidrossolúveis caracterizam-se por possuir alta solubilidade em água. A absorção de um nutriente é estabelecida de acordo com as suas próprias propriedades químicas. Então, podemos dizer que todas elas são absorvidas da mesma forma. São proteínas transportadoras, localizadas na membrana celular que permite a entrada destes nutrientes.

As vitaminas hidrossolúveis são as vitaminas do complexo B (B_1 , B_2 , B_6 e B_{12}) e a vitamina C. Elas atuam, basicamente, como cofatores enzimáticos. Isso quer dizer que elas participam diretamente das reações químicas catalisadas pelas enzimas. É nas reações do metabolismo energético que encontramos a maior participação dessas vitaminas.

A vitamina B_1 (tiamina) (Figura 2.20), por exemplo, participa diretamente das reações catalisadas pelas enzimas piruvato e α -cetoglutarato desidrogenase. Como veremos futuramente, a enzima piruvato desidrogenase participa do metabolismo de carboidratos. Já a α -cetoglutarato desidrogenase é uma enzima muito importante do ciclo do ácido cítrico. Ambas as enzimas estão envolvidas no metabolismo celular para a produção de energia.

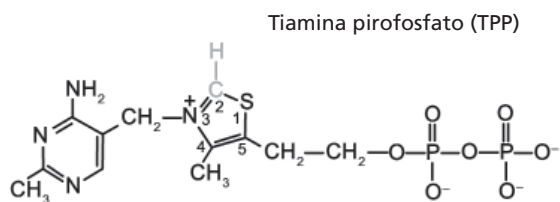


Figura 2.20: A estrutura química da tiamina na sua forma ativa de tiamina pirofosfato.

A riboflavina (vitamina B₂) (Figura 2.21) fornece as moléculas reativas do sistema flavina mononucleotídeo (FMN) e flavina adenina dinucleotídeo (FAD). Ambos os sistemas participam das reações químicas que produzem energia a partir dos carboidratos, ácidos graxos e aminoácidos. A niacina, como a riboflavina, fornece seu esqueleto para síntese de nicotinamida. Este anel é utilizado para a síntese de nicotinamida dinucleotídeo (NAD⁺) e nicotinamida dinucleotídeo fosfato (NADP⁺). Esses compostos também estão envolvidos com reações químicas para produção de energia.

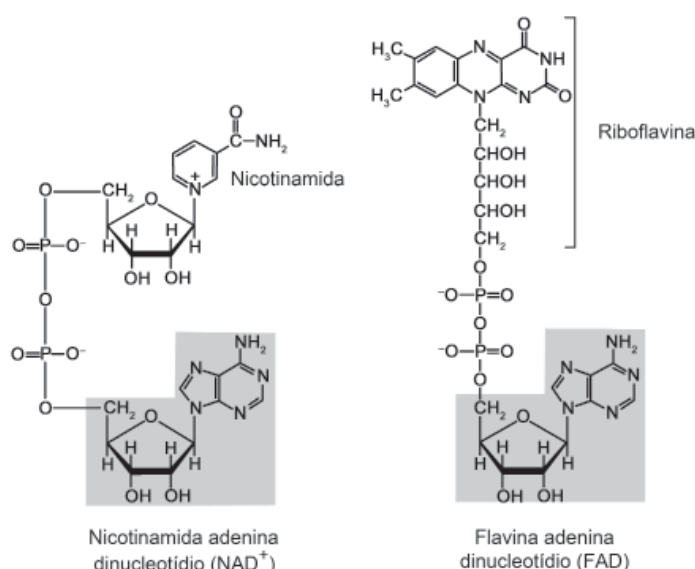


Figura 2.21: Estrutura da nicotinamida dinucleotídeo (NAD⁺) e flavina adenina dinucleotídeo (FAD). Na parte superior das estruturas, podemos ver a nicotinamida e a riboflavina.

A vitamina B₆ é importante no metabolismo de quebra do glicogênio e dos aminoácidos. As formas biologicamente ativas dessa vitamina são a piridoxina, o piridoxal e a piridoxamina, juntamente com seus respectivos 5 fosfatos (Figura 2.22). Esta vitamina atua na transaminação e descarboxilação de aminoácidos durante a produção de energia a partir de aminoácidos. A vitamina B₆ atua também na quebra do glicogênio, causada pela transferência de um fosfato inorgânico para a posição 1 de uma glicose. Assim, a quebra do glicogênio libera uma molécula de glicose fosfatada.

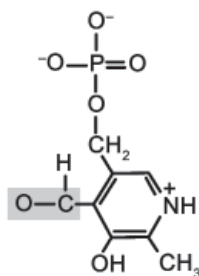


Figura 2.22: Piridoxal fosfato.

A biotina, como o ácido fólico, participa de reações de transferência de carbono de uma molécula para outra no interior das células (Figura 2.23). A biotina é um cofator das enzimas carboxilases. As carboxilases transferem um carbono, na forma de dióxido de carbono, para um substrato. Essa reação é muito importante para a síntese de carboidratos.

Outras vitaminas também atuam na transferência de carbono. O ácido pantotênico atua na transferência de estruturas de carbono para reações de síntese, como ocorre na síntese de ácidos graxos e colesterol. Em um momento oportuno, nós iremos estudar esses processos metabólicos.

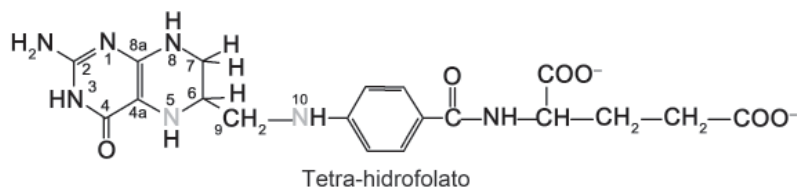
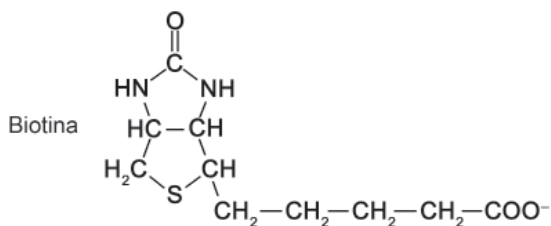


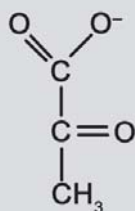
Figura 2.23: A biotina e a forma ativa do ácido fólico, o tetra-hidrofolato.

ATIVIDADE 4

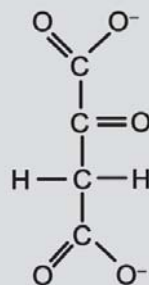


Atende ao objetivo 2

A piruvato carboxilase é uma enzima que está envolvida na primeira reação da via metabólica de síntese de glicose, denominada gliconeogênese. Nessa via ocorre a síntese de glicose a partir de fontes não glicídicas. O piruvato é um exemplo dessas fontes não glicídicas. A primeira reação, de conversão do oxaloacetato em piruvato, é muito importante para o metabolismo de síntese de glicose. Em jejum prolongado, as células do fígado se encarregam de produzir glicose e lançá-la no sangue. Isso serve para manter os níveis normais da concentração de glicose no sangue. Uma vez lançadas no sangue, a glicose poderá ser aproveitada por diversos tecidos que necessitem em maior quantidade desse carboidrato. A primeira reação, descrita anteriormente, depende de uma vitamina como cofator. Qual é ela? O que ela faz?



Piruvato



Oxaloacetato

RESPOSTA COMENTADA

A vitamina que atua como cofator da enzima piruvato carboxilase na primeira reação da gliconeogênese é a biotina. Esta vitamina, como estudamos, é adquirida na dieta e é responsável pela transferência de carbono, na forma de dióxido de carbono (CO_2), para substratos. Nessa questão, o substrato é a molécula de piruvato que, ao receber um carbono, se transforma em oxaloacetato.



Zsuzsanna Kilian

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1170293>.

Você sabia que o ovo cru é rico em uma proteína chamada avidina? Muito bem, essa proteína é muito interessante, pois ela tem afinidade para se ligar à biotina. Curiosamente, a ingestão de ovo cru atrapalha a absorção da biotina disponível na alimentação. Isso pode acarretar um grave problema, tendo em vista que enzimas usam a biotina como cofator, ou seja, a ausência de biotina dificulta a produção de glicose.

Por último, devemos destacar o papel da vitamina C, também denominada ácido ascórbico (Figura 2.24). Essa vitamina é importante porque atua como cofator de algumas enzimas (hidroxilases) e por ser um agente antioxidante. Como antioxidante, a vitamina C limpa as células de radicais livres. Também já foi visto que a vitamina C participa da recuperação da vitamina E, quando esta reage com radicais livres.

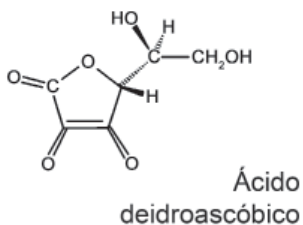
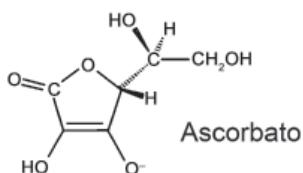
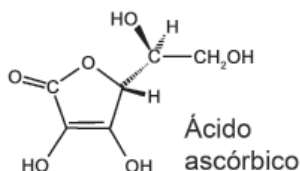
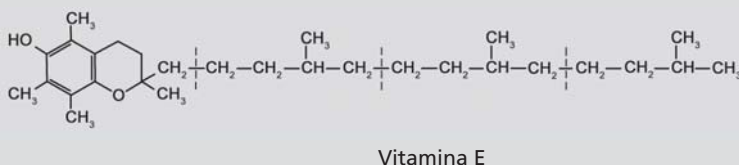
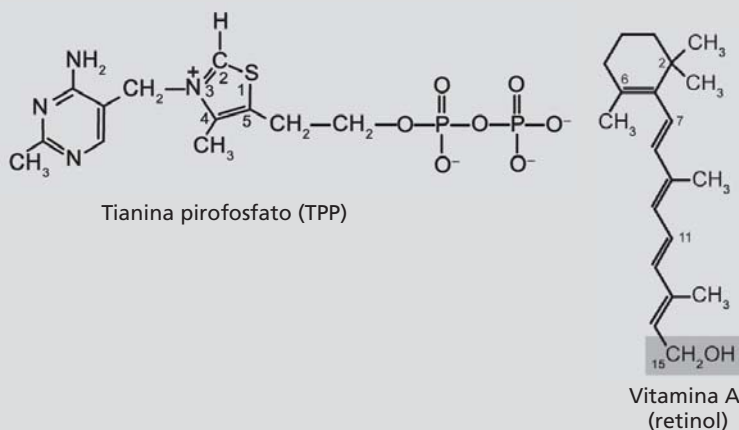


Figura 2.24: O ácido ascórbico e seus derivados encontrados no organismo.



Atende ao objetivo 3

O costume de fazer dietas para emagrecer é comum em nossa sociedade. Ouvimos muito falar de dietas que retiram totalmente carboidratos, lipídios e proteínas. A retirada dos lipídios (triglicerídeos) da nossa alimentação seria prejudicial para a absorção das vitaminas? Quais das vitaminas a seguir seriam prejudicadas?



RESPOSTA COMENTADA

Sim, toda dieta deve ter uma quantidade adequada de nutrientes. A retirada de lipídios da dieta vai prejudicar a absorção das vitaminas lipossolúveis. Elas são absorvidas junto com os ácidos graxos provenientes da quebra dos triglicerídeos. As vitaminas A e E terão sua absorção prejudicada com a retirada de triglicerídeos da alimentação.

CONCLUSÃO

Assim terminamos a nossa aula. Nela foi possível ver que os micronutrientes são adquiridos da nossa dieta e que eles participam de muitas funções no nosso corpo. A importância da dieta equilibrada é brutal, visto que alguns nutrientes são mais ricos em certos grupos de alimentos. Além disso, o hábito de comer saladas e frutas é muito sadio, pois são esses alimentos que nos fornecem os micronutrientes. Portanto, é importante fazer dos alimentos nosso remédio e do nosso remédio os alimentos.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 2 e 3

Em nossa sociedade, é muito comum o hábito de comer saladas de verduras e, após as refeições, comer sobremesas, por exemplo, uma salada de frutas. No quadro a seguir temos um caça-palavras com alguns ingredientes para se preparar uma salada de verduras e de frutas. É bom dizer que saladas de verduras ou de frutas são um bom alimento para se obter micronutrientes. Com o quadro a seguir, monte suas saladas.





RESUMO

Os sais minerais, elementos inorgânicos, são essenciais às funções orgânicas e devem ser fornecidos pela dieta. Os minerais podem atuar como catalisadores de reações enzimáticas, na manutenção da estrutura de proteínas e na manutenção de água do organismo.

As vitaminas são nutrientes orgânicos que desempenham funções metabólicas essenciais, mesmo sendo adquiridas em quantidades muito pequenas. A absorção das vitaminas depende de suas propriedades químicas: as lipossolúveis dependem da formação das micelas durante o processo digestório dos lipídios; já as hidrossolúveis dependem de proteínas transportadoras específicas localizadas na membrana celular.

A vitamina A (retinol), presente em fontes animais e em vegetais, como carotenoides, forma hormônios necessários para o desenvolvimento e a manutenção da visão.

A vitamina D é um hormônio envolvido no metabolismo de cálcio. A vitamina E, por ser de natureza lipídica, atua na proteção das membranas celulares contra o ataque dos radicais livres. As vitaminas hidrossolúveis do complexo B atuam como cofatores de enzimas do metabolismo celular. A tiamina é utilizada como cofator para descarboxilação oxidativa de α -cetoácidos como piruvato e α -cetogluturato. Já a riboflavina e a niacina são cofatores importantes para reações de óxido-redução durante o metabolismo energético. O ácido pantotênico é um cofator empregado no metabolismo energético celular como transportador de unidades/esqueletos de carbono. A vitamina C é um potente antioxidante natural, protegendo vários cofatores metálicos no estado reduzido e até mesmo a vitamina E.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos invadir a funcionalidade dos grupos de muitas substâncias que são encontradas nos alimentos. Vamos aproveitar também para saber o efeito que essas substâncias causam nos alimentos. O sabor doce e o amargo, os odores dos alimentos existem por causa de diversas substâncias químicas. Na próxima aula, vamos investigar essas substâncias.

Aldeídos, cetonas e ésteres

Marcos Dias Pereira

AULA

3

Metas da aula

Apresentar as propriedades eletrônicas e a nomenclatura de aldeídos, cetonas e ésteres, e correlacionar as estruturas desses compostos através de suas propriedades físicas e químicas.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. correlacionar aspectos estruturais e propriedades eletrônicas de aldeídos, cetonas e ésteres;
2. aplicar as regras da IUPAC para nomenclatura de aldeídos e cetonas;
3. aplicar as regras da IUPAC para nomenclatura de ésteres.

Pré-requisitos

Para o entendimento desta aula, você deve ter em mente o conceito de dipolo (Química I – Aula 6), hibridização (Química I – Aula 16), efeito indutivo (Química II – Aula 2) e nomenclatura dos alcanos (Química II – Aula 2).

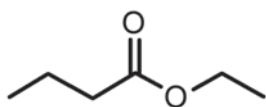
DO ODOR AO PALADAR: O QUE DÁ O CHEIRO ÀS FRUTAS

Fruta é um termo comumente empregado para designar frutos comestíveis de diversas plantas, embora haja frutas que não são frutos verdadeiros, como o figo, o abacaxi e o morango. Também há frutos que são denominados legumes, como a abóbora, o tomate e o quiabo. Frutos são estruturas derivadas dos ovários depois da fecundação (pericarpo) e têm como função proteger as sementes (endocarpo) até a maturação. Os frutos possuem diversas adaptações evolutivas para facilitar sua disseminação, como cores brilhantes e odores atraentes para os animais, alas para permitir o voo ou espinhos para a fixação em aves e mamíferos.

Diversas frutas, quando maduras, possuem odores muito marcantes, como por exemplo, manga, banana, abacaxi e morango. O odor dessas frutas se deve à presença de ésteres voláteis (Figura 3.1). O grupo dos ésteres é um dos grupos a serem estudados nesta aula.



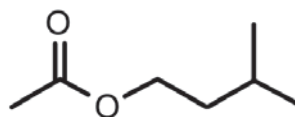
Afonso Lima



Butanoato de etila



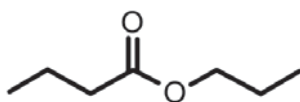
Sanja Gjenero



Acetato de isoamila



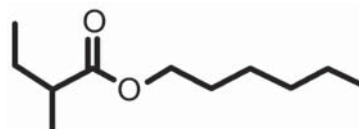
Muriel



Butanoato de propila



Valber Cortez



2-Metilbutanoato de hexila

Figura 3.1: Moléculas responsáveis pelos odores em algumas frutas.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/661599>; <http://www.sxc.hu/photo/1186300>; <http://www.sxc.hu/photo/434670>; <http://www.sxc.hu/photo/692981>

Diversas culturas possuem lendas e mitos associados às frutas. Veja, por exemplo, a lenda indiana que fala do surgimento da manga.

Sita, uma das reencarnações da deusa hindu Lahkmi, casou com o príncipe Rama, uma reencarnação do deus Vishnu, e foi morar com ele na cidade de Ayodhya. Ela levou presentes para os parentes de seu marido, que agradaram a todos, menos à sua sogra. Ela reclamava que nada era realmente exótico, ou raro. Sita, entristecida, pediu então ajuda à sua família para encontrar algo tão extraordinário que lhe agradasse. Sua mãe, desesperada, sentou-se embaixo de uma mangueira e chorou copiosamente. Uma pequena ave negra, o koel, que tem o canto mais belo de toda a Índia, perguntou à rainha o porquê daquele pranto. Ao saber o motivo de seu desespero, a pequena ave voou até o topo da mangueira e começou a cantar dia e noite, sem parar. Em poucos dias, a mangueira respondeu ao seu canto, brotando flores de uma fragrância maravilhosa. Essas flores se transformaram em mangas douradas e maduras, mas a esta altura o pequeno pássaro, que não parava de cantar, desmaiou de cansaço. A família de Sita colheu as mangas e as enviou para a sogra da princesa, que ficou encantada com aquela fruta perfeita, jamais vista antes! Enquanto isso, o pequeno koel se recuperou de seu descanso e acordou, mas ao ver que não havia uma única manga na árvore, recomeçou a cantar com a mesma paixão, reiniciando um ciclo que perdura até hoje: toda vez que o koel canta, a mangueira floresce, mas devido à exaustão causada por seu canto delirante, ele nunca consegue provar a manga madura. (Disponível em: http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ18/modulo1/aula0/05_frutas/01_intro.htm)

O acetato de isoamila é o principal componente do odor da banana. Ele também é empregado como diluente e removedor de esmalte de unhas e para a pintura de quadros. Apesar de seu odor agradável, esta substância é um dos compostos liberados pelas abelhas durante seus ataques. Ao observar a presença do invasor, a abelha libera um **FEROMÔNIO** que contém o acetato de isoamila na sua composição. As outras abelhas sentem o cheiro dessa substância e, então, se unem para atacar o invasor com ferroadas. Além disso, o óleo de banana pode causar irritação de pele, olhos, nariz e garganta, dor de cabeça e náuseas.

Devido a seus odores agradáveis, muitos ésteres são empregados na confecção de perfumes. Perfumes são, na verdade, uma mistura complexa de ésteres, aldeídos e hidrocarbonetos. A palavra “perfume” tem origem no latim *per* (através) e *fumare* (fumaça).

Além dos ésteres de cadeia aberta, diversas lactonas (ésteres cíclicos) também estão presentes em frutas e flores, sendo fundamentais para seus aromas específicos (Figura 3.2).

FEROMÔNIO

É uma substância química que, captada por animais, insetos e microrganismos de uma mesma espécie, permite o reconhecimento mútuo e sexual dos indivíduos. Os feromônios secretados são capazes de induzir reações específicas de tipo fisiológico e/ou comportamental em outros membros que estejam num determinado raio do espaço físico ocupado pelo secretor. Existem vários tipos de feromônio, como os feromônios sexuais, de agregação, de alarme, entre outros.



Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bug_aggregation.jpg

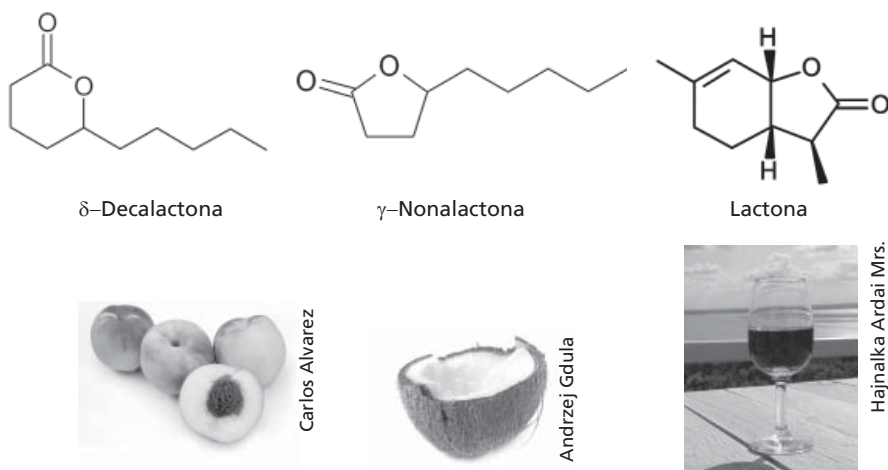


Figura 3.2: Estruturas de ésteres cíclicos e exemplos de onde podem ser encontrados.
 Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/984616>; <http://www.sxc.hu/photo/1112637>; <http://www.sxc.hu/photo/1225271>.

O PERFUME DA NATUREZA NO CORPO DOS ALDEÍDOS

Além dos ésteres, os aldeídos e as cetonas voláteis também possuem propriedades que liberam cheiro. São eles que dão os aromas de frutas, flores e outros materiais de origem natural.

Os aldeídos são os representantes mais cheirosos usados na confecção de perfumes. O citral é um dos componentes mais usados em perfumes. Seu odor cítrico é na verdade uma mistura de dois aldeídos isoméricos: o geranial e o neral (**Figura 3.3**). Esses aldeídos diferem entre si pela estereoquímica da ligação dupla conjugada com o grupamento aldeído. Enquanto no neral ela possui a estereoquímica Z, no geranial, essa mesma ligação dupla possui estereoquímica E (**Figura 3.3**).

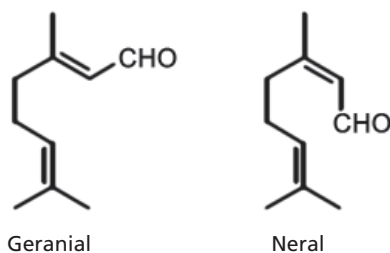


Figura 3.3: Estrutura química do geranial e neral usados para dar o odor cítrico aos perfumes.

Essa pequena diferença estrutural confere às duas moléculas propriedades olfativas diferentes. Enquanto o geranial possui um forte odor cítrico, que lembra o limão, o neral tem um odor menos acentuado, porém mais adocicado. Além de seu uso na indústria de perfumaria, essa mistura de aldeídos também é empregada na indústria alimentícia para reforçar o sabor limão das balas e outros comestíveis.

A importância dos aldeídos na confecção de perfumes é tão grande que uma das famílias olfativas é denominada *aldeídica*. Os aldeídos participam de todos os níveis das notas dos perfumes. Estas notas estão relacionadas com o tempo de evaporação das substâncias que compõem os perfumes. Notas de cabeça, coração e fundo são dadas de acordo com a volatilidade de cada substância formadora do perfume.

Um perfume é resultado de uma média de 75 a 200 essências. Por essa razão, ele é composto por notas de cabeça, notas de coração e notas de fundo, o que é mais ou menos como o cheiro dividido em etapas. Isso porque cada nota tem o seu tempo de evaporação e, portanto, de duração na pele. São elas:

Nota de cabeça é a primeira impressão que se tem do perfume. Como as moléculas são menores, em menos de três minutos, elas evaporam.

Nota de coração é o verdadeiro cheiro do perfume e se mantém na pele de cinco a oito horas.

Nota de fundo é a nota que dá corpo ao perfume. Feita a partir de moléculas mais pesadas, elas são as últimas a irem embora, durando até 24 horas.

O famoso Chanel N°5 (Figura 3.4), criado em 1925 por Ernest Beaux, foi o primeiro perfume famoso a empregar aldeídos sintéticos em sua composição. Até aquele momento, os perfumes eram produzidos usando materiais totalmente naturais. Entre os aldeídos empregados em perfumaria, estão o aldeído undecilênico (10-undecenal) e o aldeído láurico (dodecanal).



Figura 3.4: O Chanel N°5 foi o primeiro perfume a empregar aldeídos sintéticos em sua composição.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:CHANEL_No5_parfum.jpg.

O CHEIRO DA NATUREZA SENDO PRODUZIDO SINTETICAMENTE: AS CETONAS

Cetonas também são muito utilizadas na indústria de perfumes. Uma delas, a muscona [(*R*)-3-metilciclopentadecanona], é o principal componente do odor de almíscar. Na natureza, esta substância é encontrada nas glândulas do veado almiscareiro (*Moschus sp.*). Estes animais estão ameaçados de extinção devido à necessidade de serem sacrificados para a remoção da glândula. Por causa disto, começou-se a sintetizar substâncias com propriedades olfativas semelhantes à muscona. O 2-*t*-butil-4-metil-1,3,5-trinitrobenzeno é um exemplo disto (Figura 3.5).

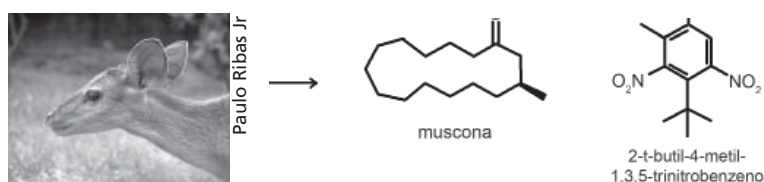


Figura 3.5: Imagem do veado almiscareiro, da substância natural (muscona) extraída do animal e da substância sintética (2-*t*-butil-4-metil-1,3,5-trinitrobenzeno).
Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/544514>.

Outras cetonas naturais empregadas em perfumaria são a civetona, obtida da civeta africana, a jasmona, extraída do jasmim, e a α -irona, retirada da flor-de-íris (Figura 3.6).

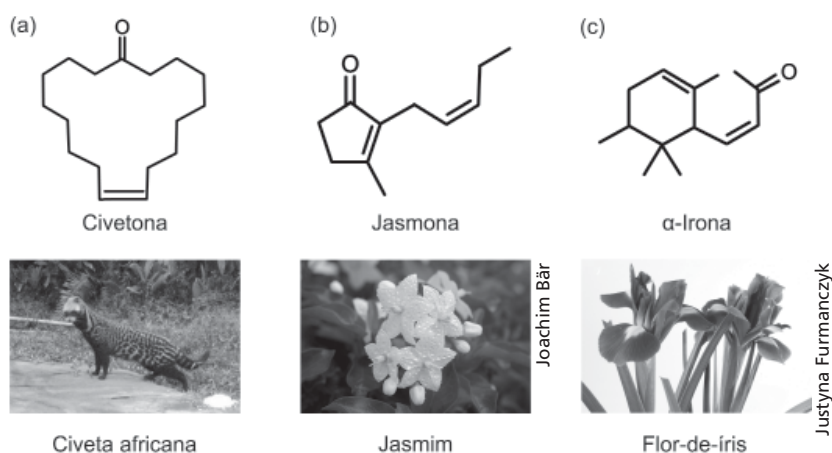


Figura 3.6: Estrutura da civetona, jasmona e α -irona com suas respectivas fontes de origem natural.

Fontes: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4e/Civet.JPG>; <http://www.sxc.hu/photo/862542>; <http://www.sxc.hu/photo/1238915>

Já vimos algumas curiosidades interessantes sobre os aldeídos e cetonas. Veremos agora outras propriedades.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ALDEÍDOS E CETONAS

Aldeídos e cetonas possuem, em comum, a presença de um grupo *carbonila*. Nesse grupo funcional, existe um átomo de carbono de hibridização sp^2 ligado a um átomo de oxigênio (também com hibridização sp^2) por uma ligação dupla. Esse carbono também está ligado a outros dois substituintes. Como o átomo de carbono sp^2 é trigonal, esses substituintes se encontram no mesmo plano que o átomo de oxigênio e seus dois pares de elétrons livres (Figura 3.7).



Figura 3.7: Esquema representativo da ligação entre o carbono sp^2 e oxigênio, R1 e R2.

Observe com mais detalhes o grupo carbonila (Figura 3.7). Como existe uma ligação dupla entre os átomos de carbono e de oxigênio, existem dois tipos de ligação nesse grupo: uma σ e outra π . A ligação σ corresponde à combinação de dois orbitais atômicos hibridizados sp^2 (um do carbono e outro do oxigênio). Já a ligação π corresponde à combinação de dois orbitais atômicos não hibridizados p .

O valor médio de comprimento da ligação C=O é de 1,22 Å (122 pm). O valor médio da energia dessa ligação é de 732 kJ/mol (175 kcal/mol), embora esse valor varie de acordo com os ligantes R1 e R2 do átomo de carbono. Para o formaldeído, a energia dessa ligação é de 166 kcal/mol; para os demais aldeídos, o valor médio é de 176 kcal/mol; e, para as cetonas, de 179 kcal/mol.

Outra propriedade importante das carbonilas é o momento de dipolo gerado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e oxigênio. O valor desse momento de dipolo também varia em função do tipo de composto: para o formaldeído, ele é de 2,33 D, enquanto para o acetaldeído é de 2,72 D, e para a acetona é de 2,82 D. Essa variação

de dipolo pode ser explicada pelo efeito indutivo dos ligantes do átomo de carbono. No caso do formaldeído, temos dois átomos de hidrogênio ligados ao carbono, que, por definição, não possuem efeito indutivo. No acetaldeído, um dos ligantes é um grupamento alquila, que possui efeito indutivo I^+ , ou seja, doador de elétrons. Isso aumenta a densidade eletrônica do átomo de carbono e, conseqüentemente, do átomo de oxigênio. Isso ocorre porque o compartilhamento dos pares eletrônicos da ligação $C=O$ é menor, estando esses elétrons mais disponibilizados para o átomo mais eletronegativo, o oxigênio. Isso é ainda mais acentuado na acetona, porque são dois grupos alquila exercendo efeito I^+ (Figura 3.8).

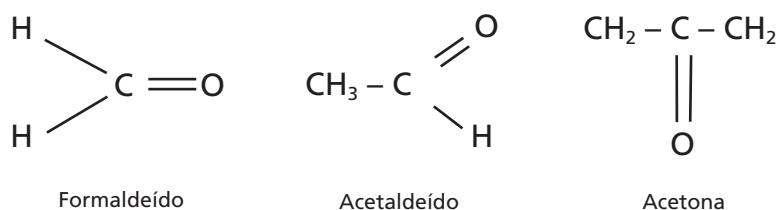


Figura 3.8: Estruturas químicas do formaldeído, acetaldeído e da acetona. Note que os grupos R1 e R2 em cada estrutura são diferentes.

No grupamento carbonila, esse dipolo (polo + e polo -) pode ser visualizado pelo desenho de suas formas de ressonância (Figura 3.9).

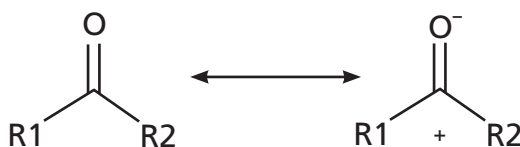


Figura 3.9: Estrutura de dipolo de uma cetona. O elétron compartilhado entre o oxigênio e o carbono fica mais próximo do oxigênio porque ele é mais eletronegativo. Por conta disso, o oxigênio fica com carga negativa e o carbono fica com carga positiva.

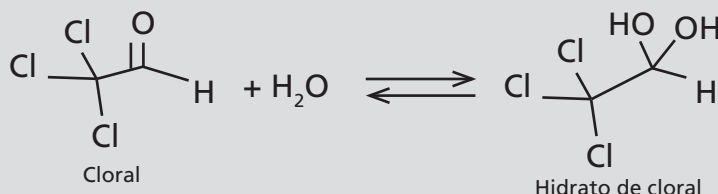
É possível explicar a diferença do momento de dipolo das carbonilas do formaldeído, acetaldeído e da acetona também através das formas de ressonância. Na acetona, ocorre uma maior estabilização da forma de ressonância em que há separação de cargas. Neste caso, existem dois grupos com efeito I^+ ligados ao átomo de carbono deficiente em elétrons.

Já o formaldeído, os dois átomos de hidrogênio ligados ao carbono não fornecem qualquer estabilização a essa forma de ressonância (Figura 3.8).



Atende ao objetivo 1

O cloral (2,2,2-tricloroacetaldeído) já foi muito utilizado como um agente calmante e indutor do sono. Ele é comercializado na forma de um hidrato, formado pela reação com a água:



Esse é um dos raros casos em que o hidrato é mais estável do que o aldeído. Proponha uma explicação para este fenômeno, baseando-se nos efeitos eletrônicos indutivos discutidos anteriormente. Lembre-se que o cloro é um elemento de alta eletronegatividade, maior que os átomos de carbono e oxigênio.

RESPOSTA COMENTADA

Como vimos no texto, o átomo de oxigênio da carbonila gera um dipolo permanente na molécula, onde o carbono fica com uma carga parcial positiva. Os átomos de cloro, como possuem alta eletronegatividade, irão acentuar essa carga parcial positiva. Isso torna a molécula pouco estável e, conseqüentemente, muito reativa. Assim, a água realiza um ataque nucleofílico sobre o carbono da carbonila, gerando o hidrato. Nesse produto, como não existe mais o grupo carbonila, o dipolo se torna menos acentuado, aumentando, assim, a estabilidade do composto.

NOMENCLATURA DE ALDEÍDOS E CETONAS

A nomenclatura oficial de aldeídos e cetonas, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é dada a partir do nome do hidrocarboneto correspondente. Para recordar, lembramos como é a nomenclatura dos aldeídos e cetonas. Vamos ver a **Figura 3.10**. Ao hidrocarboneto, acrescentando-se o sufixo al para os aldeídos e o sufixo ona para as cetonas.

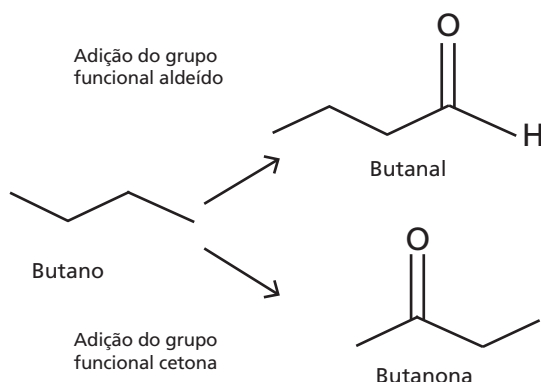


Figura 3.10: Nomenclatura dos aldeídos e cetonas. A partir do butano (4C) vemos que a nomenclatura dos aldeídos é feita através da adição do sufixo *al* ao nome do hidrocarboneto. No caso das cetonas, a adição é do sufixo *ona*.

Em cetonas com cinco ou mais carbonos, a carbonila pode estar posicionada em diferentes carbonos dentro da molécula. Nestes casos, o nome cetona deve indicar a posição na qual esse grupamento se localiza na cadeia hidrocarbônica (**Figura 3.11**). Na acetona pentanona, a carbonila pode estar posicionada no carbono 2 ou no 3. Então, a posição da carbonila tem que ser indicada para mostrar que são moléculas diferentes.

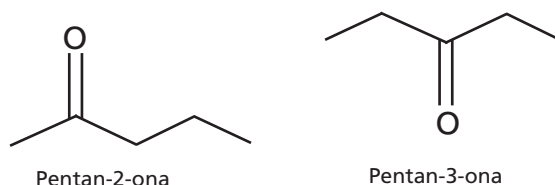


Figura 3.11: A nomenclatura das cetonas com cinco ou mais carbonos. Note que a pentanona pode apresentar a carbonila em posições diferentes – 2 ou 3. Nesses casos é necessária a indicação da posição da carbonila.

Caso a molécula tenha um grupamento funcional de prioridade maior que a cetona para fins de nomenclatura, que são os ácidos carboxílicos e os aldeídos, a função cetona será representada pelo termo *oxo* (**Figura 3.12**).

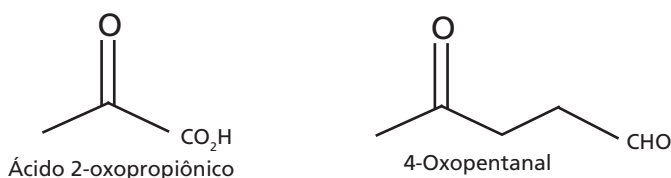


Figura 3.12: Aplicação do termo *oxo* na nomenclatura de uma cetona, quando a molécula tiver também o grupo funcional ácido carboxílico e/ou aldeído.

Se o grupamento aldeído estiver ligado a um anel hidrocarbônico, a nomenclatura é feita pela adição do termo *carboxaldeído* ao nome do hidrocarboneto (Figura 3.13).

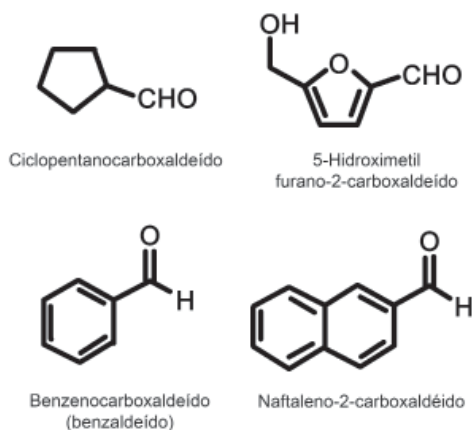


Figura 3.13: Nomenclatura dos aldeídos com anéis hidrocarbônicos.

Os aldeídos mais simples são designados a partir dos ácidos carboxílicos correspondentes. Assim, o composto derivado do ácido butírico é chamado de aldeído butírico ou butiraldeído (Figura 3.14). Veja outros casos na Figura 3.14.

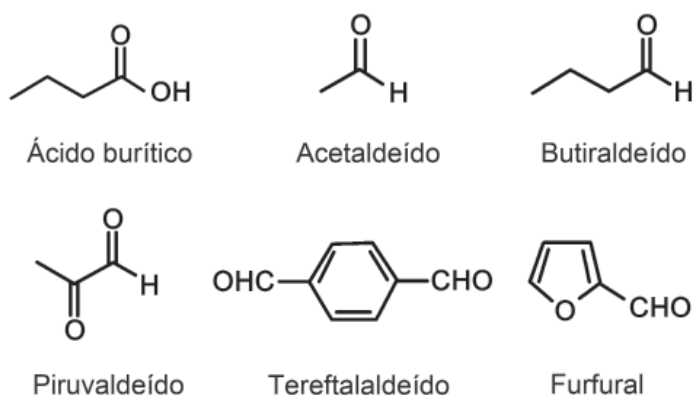
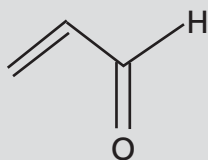


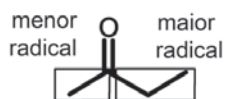
Figura 3.14: Nomenclatura simples dos aldeídos.



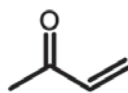
Acroleína

A acroleína é um derivado tóxico da decomposição do glicerol e de óleos comestíveis por processos químicos ou bacteriológicos. É produzida na queima de tabaco, de óleos de cozinha e de carros. É empregada para combater algas, bactérias, moluscos e para controlar o crescimento de plantas. Seu uso no controle de pragas leva à contaminação de águas e solos, causando danos ambientais severos. Além de tudo isso, essa substância pode ser utilizada também em guerras químicas. Sua inalação promove irritação do trato respiratório, náuseas, vômito, úlceras gástricas e pode até levar à morte.

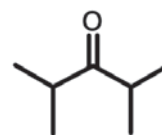
A nomenclatura vulgar das cetonas é feita pela adição dos nomes dos radicais hidrocarboneto (por ordem de tamanho da cadeia), ligados à carbonila, ao termo cetona “(*radical menor*)-(*radical maior*)-cetona” (Figura 3.15).



Metil etil cetona



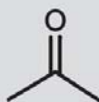
Metil etil acetona



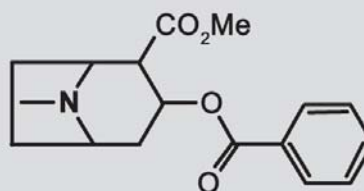
Diisopropil cetona

Figura 3.15: A nomenclatura simples das cetonas.

A acetona é um solvente muito conhecido porque era muito empregado na remoção de esmaltes de unha. Até que sua comercialização foi proibida pela Polícia Federal para impedir o uso desse solvente na produção de cocaína.

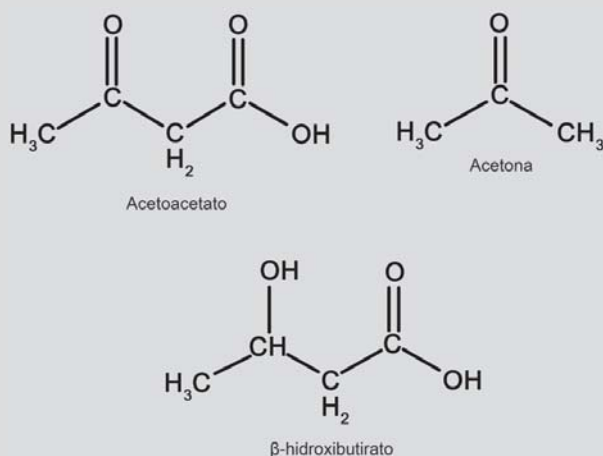


Acetona



Cocaína

A acetona é importante também em termos médicos, porque se trata de um dos corpos cetônicos. Os corpos cetônicos são três substâncias solúveis em água que são produtos derivados da quebra dos ácidos graxos no fígado e no rim. São usados como fonte de energia no coração e no cérebro. No cérebro, é fonte vital de energia durante o jejum. São três os corpos cetônicos: acetoacetato, betahidroxibutirato e acetona.



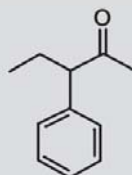
A produção desses corpos cetônicos (cetose) no organismo indica a presença de distúrbios como diabetes, subnutrição ou dieta desequilibrada. Além disso, o portador de cetose exala um cheiro desagradável pela pele. Muitas pessoas, quando estão sem se alimentar por muito tempo, apresentam um hálito desagradável. Isto é devido aos corpos cetônicos, como a acetona.

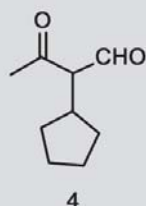
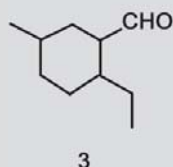
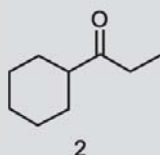
ATIVIDADE 2



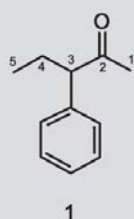
Atende ao objetivo 2

Observe as estruturas a seguir e proponha, para cada uma delas, a nomenclatura oficial, de acordo com as regras propostas pela IUPAC. Mas atenção: a nomenclatura de alcanos (Química II – Aula 2) é um pré-requisito para responder a esta atividade.



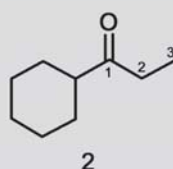


RESPOSTA COMENTADA



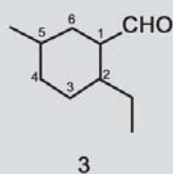
3-Fenilpentan-2-ona

Na posição 2 do pentano está o grupo cetona. Portanto, essa molécula é chamada de pentan-2-ona. No entanto, na posição 3, temos uma fenila. Logo, a nomenclatura oficial é 3-fenilpentan-2-ona.



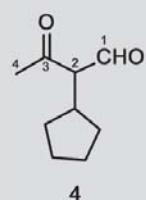
1-ciclo-hexilpropan-1-ona

Na posição 1 desse propano, temos um ciclo hexano e o grupo cetona. Logo, essa molécula recebe o nome de 1-ciclo-hexilpropan-1-ona.



2-Etil-5-metilciclo-hexanocarboxialdeído

Neste caso, a cadeia principal é o ciclo hexano. Ligado ao ciclo hexano, temos o carboxialdeído na posição 1, um grupo etila na posição 2 e uma metila na posição 5. Logo, a nomenclatura desta molécula recebe o nome de 2-Etil-5-metilciclo-hexanocarboxialdeído.



2-ciclopentil-3-oxobutanal

Na posição 2 desse butanal, há um ciclo pentil, e na posição 3, um grupo cetona que deve ser indicado com o termo oxo. Portanto, a nomenclatura dessa molécula é 2-ciclopentil-3-oxobutanal.

ESTRUTURA DOS ÉSTERES

Os ésteres, assim como os aldeídos e as cetonas, caracterizam-se pela presença de um grupamento carbonila ($C=O$). Entretanto, um dos ligantes da carbonila é outro átomo de oxigênio. Esse oxigênio é denominado oxigênio éter. Ele pode compartilhar seus pares de elétrons livres com a carbonila. Você pode observar nas formas de ressonância na Figura 3.16.

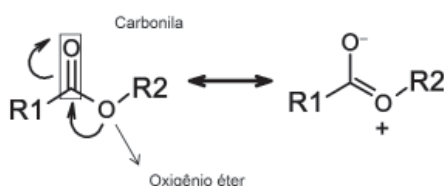


Figura 3.16: Formas de ressonância dos ésteres.

Desta forma, é possível prever que o átomo de oxigênio de maior caráter básico nos grupamentos éster é o oxigênio carbonílico. O oxigênio da carbonila está em uma forma de ressonância em que ele assume uma carga negativa. Em outras palavras, ele apresenta uma maior densidade eletrônica que o oxigênio éter. Como estudado anteriormente, as bases são átomos ou grupos capazes de doar pares de elétrons. Portanto, segundo Lewis, o átomo com maior densidade eletrônica será o mais básico (Figura 3.17).

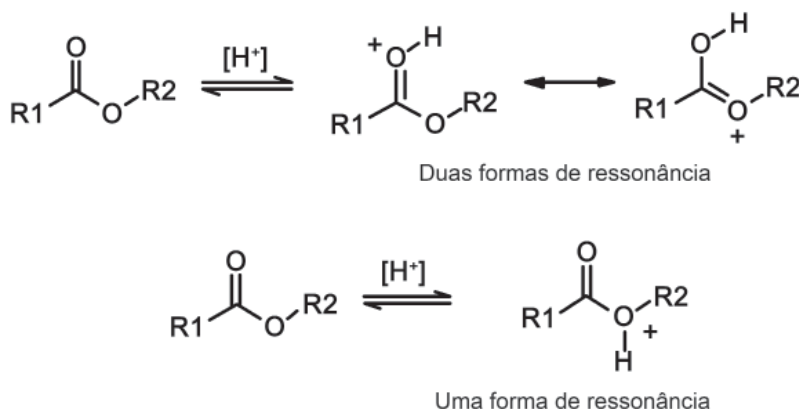


Figura 3.17: Estruturas de ressonância e o caráter básico de um éster.

Essa mesma característica pode ser observada também em outras funções em que a carbonila esteja ligada a átomos contendo pares de elétrons livres, como nas amidas.

NOMENCLATURA DE ÉSTERES

Os ésteres possuem nomenclatura derivada dos ácidos carboxílicos correspondentes. Substitui-se o sufixo *ico* pelo sufixo *ato*, acrescenta-se a palavra *de* e o nome do radical hidrocarbônico ligado ao oxigênio da carboxila (Figura 3.18).

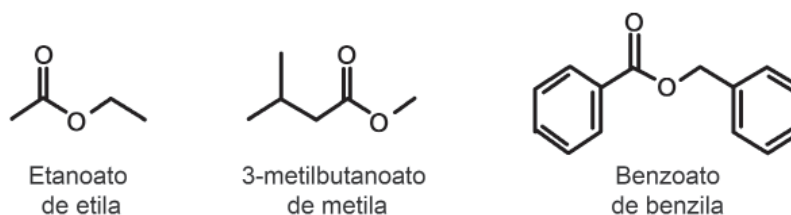


Figura 3.18: Nomenclatura dos ésteres.

Os nomes vulgares dos ésteres são formados da mesma forma, como mostrado na Figura 3.18, empregando, porém, a nomenclatura vulgar do ácido carboxílico de origem (Figura 3.19).

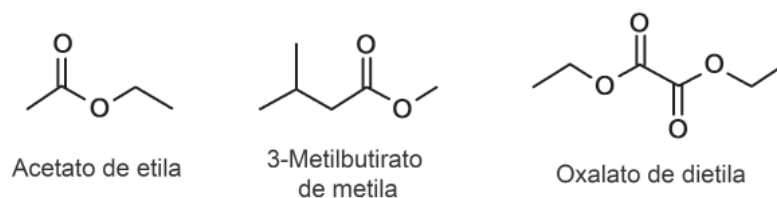


Figura 3.19: Outra forma de dar a nomenclatura dos ésteres.

As lactonas, que são ésteres cíclicos, também têm sua nomenclatura derivada do ácido carboxílico correspondente, substituindo o sufixo *óico* por *olactona*. Também se adiciona uma letra grega para referenciar o tamanho do anel (β para anéis de 4 membros, γ para anéis de 5 membros, δ para anéis de 6 membros) (Figura 3.20).

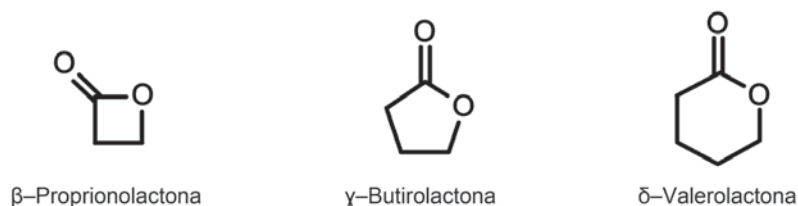


Figura 3.20: Nomenclatura de ésteres cíclicos (lactonas). Note a adição da letra grega no início dos nomes dos ésteres.

Lactonas de ácidos alifáticos podem ser nomeadas pela adição do sufixo *olídeo* ao nome do hidrocarboneto correspondente, indicando a posição da hidroxila que origina o anel lactônico (Figura 3.21).

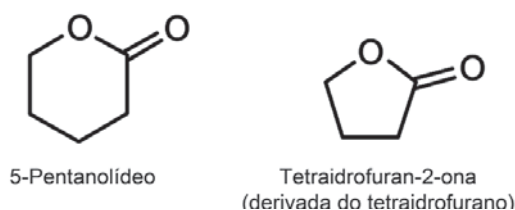
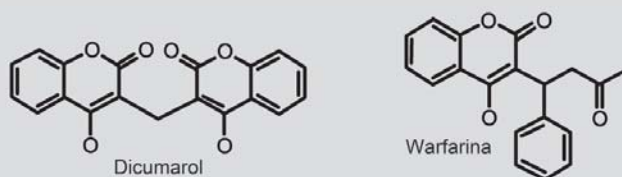


Figura 3.21: Nomenclatura das lactonas de ácidos alifáticos.

Existem muitas lactonas de origem natural que possuem nomes próprios, como a cumarina. Estudos demonstraram que essa substância é o princípio ativo do guaco, planta que é utilizada popularmente para o tratamento de asma e outros distúrbios respiratórios.

Derivados hidroxilados da cumarina, como o dicumarol e a warfarina, são potentes agentes anticoagulantes. O dicumarol é produzido, por exemplo, por uma reação de oxidação da cumarina por fungos. Assim, quando as plantas que contêm cumarina, que são utilizadas como forragem para o gado, sofrem contaminação fúngica, forma-se dicumarol. Isso provoca hemorragias nesses animais. Essa contaminação por fungos pode ocorrer, por exemplo, com o meliloto ou trevo de cheiro amarelo, planta europeia aclimatada no cerrado brasileiro. Essa planta é utilizada popularmente para o tratamento de distúrbios circulatórios, e a glicirídia, usada em cercas vivas. O dicumarol também é utilizado no combate a morcegos hematófagos transmissores do vírus da raiva. Após a captura dos morcegos, pincelam-se seus corpos com uma solução de dicumarol. Ao retornar às cavernas onde habitam, os outros morcegos os lambem, ingerindo o dicumarol e morrendo de hemorragia interna. Derivados de cumarina também são empregados como veneno para ratos.

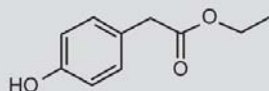


ATIVIDADE 3

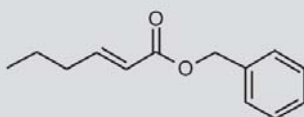


Atende ao objetivo 3

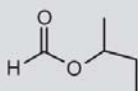
Observe as estruturas a seguir e proponha, para cada uma delas, a nomenclatura oficial, de acordo com as regras propostas pela IUPAC. Mas atenção: a nomenclatura de alcanos (Química II – Aula 2) é um pré-requisito para responder esta atividade.



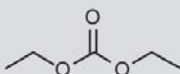
1



2

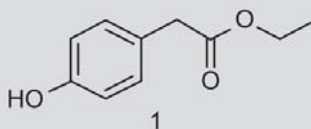


3



4

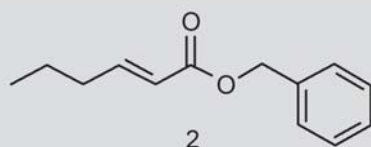
RESPOSTA COMENTADA



1

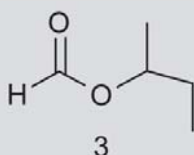
4-Hidroxifeniletanoato de etila

A cadeia principal é um etano. Esse etano está ligado a um grupo fenil contendo uma hidroxila ligada no carbono 4. Assim, temos um 4-hidroxifeniletanoato. Como do outro lado temos um grupo etila, a nomenclatura desta molécula é 4-hidroxifeniletanoato de etila.



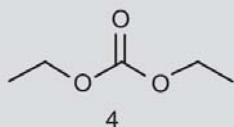
Hex-2-enoato de benzila

Neste caso, a cadeia principal é um hexano. Esse hexano tem uma dupla ligação na posição 2. Desta forma, temos um hex-2-enoato. Do outro lado, encontramos uma benzila. Logo, a nomenclatura desta molécula é hex-2-enoato de benzila.



Metanoato de 2-butila

A cadeia principal é uma metila. A secundária é um butano que está ligado ao oxigênio pelo carbono 2. Com esses grupos, teremos o metanoato de 2-butila.



Carbonato de dietila

Neste caso, a cadeia principal tem somente um carbono. Ele está ligado a dois grupos etila pelos oxigênios. Logo, o nome desta molécula é carbonato de dietila.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALDEÍDOS, CETONAS E ÉSTERES

Observe a Figura 3.22 e a Tabela 3.1. Elas relacionam o ponto de ebulição de aldeídos, cetonas e ésteres com seus pesos moleculares:

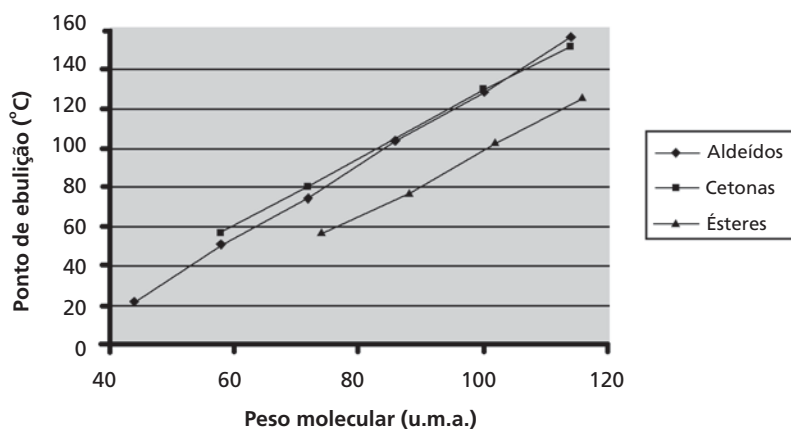


Figura 3.22: Relação entre o ponto de ebulição e o peso molecular de compostos classificados como aldeídos, cetonas e ésteres.

Tabela 3.1: Diferentes aldeídos, cetonas e ésteres e seus respectivos pontos de ebulição. Em cinza, aldeído e cetona de mesmo peso molecular com pontos de ebulição bem próximos.

Aldeídos			Cetonas		
Nome	Peso molecular (u.m.a.)	Ponto de ebulição (°C)	Nome	Peso molecular (u.m.a.)	Ponto de ebulição (°C)
Etanal	44	21	Propanona	58	56
Propanal	58	50	Butanona	72	80
Butanal	72	74	2-Pentanona	86	102
Pentanal	86	103	2-Hexanona	100	129
Hexanal	100	128	2-Heptanona	114	151
Heptanaldeído	114	156			
Ésteres					
Nome	Peso molecular (u.m.a.)		Ponto de ebulição (°C)		
Acetato de metila	74		57		
Acetato de etila	88		77		
Acetato de propila	102		101		
Acetato de butila	116		125		

As interações intermoleculares entre os compostos mostrados na **Figura 3.22** e **Tabela 3.1** são de dois tipos: dipolo-dipolo, envolvendo as carbonilas, e interações de van der Waals, envolvendo as cadeias hidrocarbônicas. Com isso em mente, vamos agora analisar as informações da **Figura** e da **Tabela**.

Como esperado, na **Figura 3.22** é observado aumento do valor de ponto de ebulição com o aumento do peso molecular nos 3 grupos: aldeídos, cetonas e ésteres. Isso pode ser explicado pelo aumento da cadeia hidrocarbônica, que quanto maior, maior será sua contribuição para interações de van der Waals para o grau de associação dessas moléculas.

Como observado na **Figura 3.22** e na **Tabela 3.1**, não ocorre diferença importante de ponto de ebulição entre aldeídos e cetonas de mesmo peso molecular, indicando que as interações intermoleculares entre eles são equivalentes. Por exemplo, se você observar o propanal e a propanona, que possuem o mesmo peso molecular, eles terão temperaturas de ebulição equivalentes.

Os valores do ponto de ebulição dos ésteres são menores que os aldeídos e cetonas de mesmo peso molecular (**Figura 3.22** e **Tabela 3.1**). Isso demonstra, então, que a presença de um átomo adicional de oxigênio promove menor interação entre as moléculas dessa classe. Isso pode ser

justificado pela maior repulsão entre as nuvens eletrônicas das carboxilas dos ésteres. Essas carboxilas possuem dois átomos de alta densidade eletrônica (oxigênio), em comparação com as carbonilas de aldeídos e cetonas (um único oxigênio).

Aldeídos e cetonas existem em equilíbrio com suas **FORMAS TAUTOMÉRICAS**, os enóis (Figura 3.23).

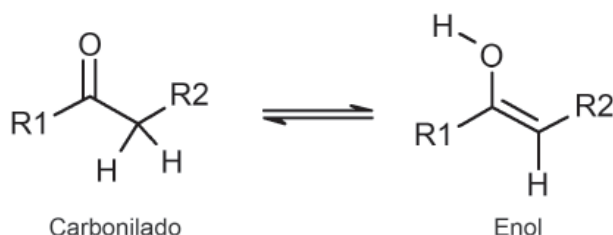


Figura 3.23: Os enóis gerados pelos grupos aldeído e cetona.

FORMAS TAUTOMÉRICAS
São o caso particular de isomeria funcional em que os dois isômeros ficam em equilíbrio químico dinâmico.

Geralmente, esse equilíbrio encontra-se quase totalmente deslocado na direção dos compostos carbonilados, embora a formação do enol possa ser favorecida se ocorrer aumento da estabilidade do composto, como aumento da conjugação de sistemas π ou formação de ligações hidrogênio intramoleculares (Figura 3.24).

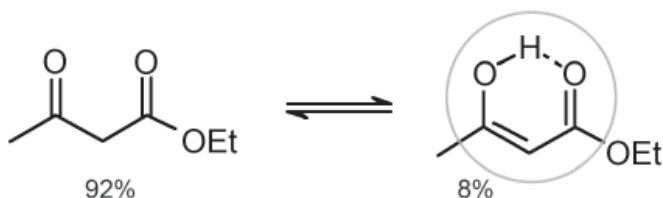


Figura 3.24: Favorecimento da formação enol a partir das carbonilas.

Os enóis possuem caráter ácido, devido à estabilização por ressonância da sua base conjugada (enolato) (Figura 3.25).

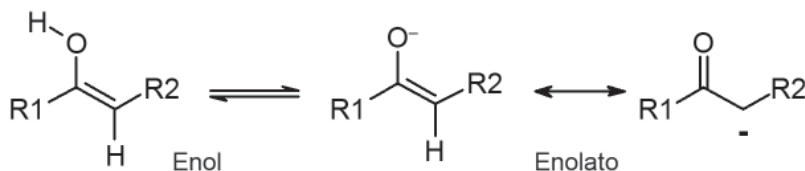


Figura 3.25: Formação do enolato.

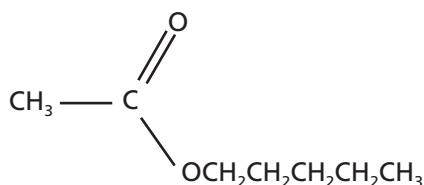
CONCLUSÃO

Muitas substâncias encontradas na natureza nos oferecem gosto e/ou cheiro. Por trás dessas substâncias existe toda uma química que precisa ser conhecida. Aldeídos, cetonas e ésteres são grupos de substâncias químicas da natureza que hoje foram domesticadas e estão no nosso cotidiano. Por conta disso, é importante o conhecimento de algumas características químicas.

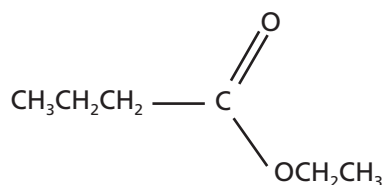
ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 2 e 3

a) Os aromas da banana e do abacaxi estão relacionados com as estruturas dos dois ésteres dados abaixo. Escolha a alternativa que apresenta os nomes das duas substâncias orgânicas.



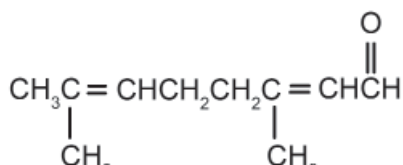
Aroma de banana



Aroma de abacaxi

- (i) Acetilpentanoato e Etilbutanoato.
- (ii) Etanoato de pentila e Butanoato de etila.
- (iii) Pentanoato de etila e Etanoato de butila.
- (iv) Pentanoato de acetila e Etanoato de butanoíla.
- (v) Acetato de pentanoíla e Butanoato de acetila.

b) A estrutura abaixo representa a essência de limão, largamente utilizada na indústria de alimentos. Com relação a essa estrutura, dê a nomenclatura oficial IUPAC.



RESPOSTA COMENTADA

a) Item (ii). Na primeira molécula, a do aroma de banana, a cadeia principal é um etano. Do outro lado do grupo éster, temos um pentano. Daí o nome deste éster ser etanoato de pentila. Já no caso do aroma de abacaxi, a cadeia principal é um butano. Do outro lado do grupo funcional temos um etano. Daí o nome deste éster ser butanoato de etila.

b) 3,7-dimetiloctanon-2,6-diona. Na essência do limão, o grupo funcional é uma cetona. Essa cetona possui oito carbonos em sua cadeia principal com duas duplas ligações nas posições 2 e 6 (octanon-2,6-diona). No entanto, ligada a sua cadeia, encontramos dois grupos metil (dimetil) nas posições 3 e 7 (3,7-dimetil). Com essas informações, podemos montar o nome do aroma do limão: 3,7-dimetiloctanon-2,6-diona.

RESUMO

Muitas substâncias encontradas tanto no mundo animal quanto no vegetal, responsáveis por odores agradáveis desagradáveis, são dos grupos aldeído, cetona e éster. Moléculas que contêm esses grupamentos funcionais apresentam, em comum, uma carbonila ($C=O$). O arranjo espacial de elétrons que ocorre nesse grupo confere importantes propriedades eletrônicas, que são responsáveis pela polarização e reatividade da molécula. A disponibilidade de dois pares de elétrons livres no orbital híbrido sp^2 do átomo de oxigênio da carbonila e sua maior eletro-negatividade em relação ao átomo de carbono gera uma apreciável polarização na ligação dupla do carbono-oxigênio. A nomenclatura da IUPAC é a mais usada para denominar os aldeídos, cetonas e ésteres. Aldeído é um composto químico orgânico que se caracteriza pela presença, em sua estrutura, do grupamento $H-C=O$ (formila ou formilo), ligado a um radical alifático ou aromático. Segundo a nomenclatura IUPAC, o nome de um aldeído é obtido substituindo-se a terminação "o" do hidrocarboneto correspondente por "al". Nos compostos que apresentam ramificações, considera-se como principal a cadeia que contém o grupo funcional, iniciando-se nela a numeração. A nomenclatura das cetonas é fundamentada na dos hidrocarbonetos, apenas trocando o sufixo "o" por "ona". Quando houver ambiguidade na posição do grupo carbonila, sua indicação deve ser feita antes do sufixo, da mesma maneira que em outras funções orgânicas. A nomenclatura de

um éster é dada da seguinte forma: nome do ânion derivado do ácido substituindo o sufixo ICO por ATO de nome do radical. Os pontos de fusão e ebulição de uma molécula são dependentes de seu peso molecular e das interações que realiza. Por exemplo, aldeídos e cetonas de mesmo peso molecular apresentam pontos de ebulição semelhantes. No entanto, os ésteres apresentam pontos de ebulição menores do que os aldeídos e cetonas de mesmo peso molecular.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula vamos estudar algumas características dos aminoácidos e como esse grupo de nutrientes é obtido pelas nossas células. A forma pela qual os aminoácidos são usados para produzir energia também será abordada.

Química dos aminoácidos e proteínas

Marcos Dias Pereira

AULA

4

Meta da aula

Caracterizar quimicamente os aminoácidos, estabelecendo sua importância para a estrutura das proteínas e do seu uso na produção de energia.

objetivos

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

1. reconhecer a estrutura dos aminoácidos;
2. distinguir os aminoácidos de acordo com seu grupo R;
3. identificar a importância dos aminoácidos para a formação das proteínas;
4. descrever como os aminoácidos são usados na produção de energia pelas células.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você reveja o item "Qual a composição dos alimentos que comemos?" na Aula 1.

OS AMINOÁCIDOS ESTÃO ENTRE AS PRIMEIRAS MOLÉCULAS QUE SURTIRAM NA TERRA

Nesta aula, vamos iniciar nosso estudo falando um pouco sobre como surgiram as primeiras biomoléculas na Terra. Com capacidade de se organizar e catalisar reações químicas, estas biomoléculas foram capazes de modificar o ambiente da Terra.

As primeiras biomoléculas formadas na Terra foram da classe dos açúcares, aminoácidos e bases nitrogenadas púricas e pirimídicas. Atualmente, se sabe que estas biomoléculas são encontradas nos polissacarídeos, proteínas e nucleotídeos, os quais formam o DNA e o RNA. Além disso, estas biomoléculas estão envolvidas com a produção de energia, realização de reações químicas e armazenamento da informação genética.

Para o cientista russo Alexander Oparin, diversas condições ambientais adversas associadas com a presença de metano, amônia, hidrogênio e vapor de água foram fundamentais para a formação das biomoléculas. As condições ambientais eram bastante adversas. Erupções vulcânicas, descargas elétricas, chuvas torrenciais, altas temperaturas, ausência de oxigênio e ozônio era o que existia na Terra. Apesar de sua hipótese ter sido aceita em 1924, Oparin não conseguiu comprová-la.

Em 1952, o cientista americano Stanley Miller realizou um experimento brilhante que comprovou a hipótese de Oparin. No experimento (Figura 4.1), Miller aprisionou dentro de um sistema fechado os gases que Oparin propunha. Neste mesmo sistema, ele gerou descargas elétricas. No final do processo, ele identificou que grandes quantidades de açúcares, aminoácidos e bases púricas e pirimídicas foram produzidas.

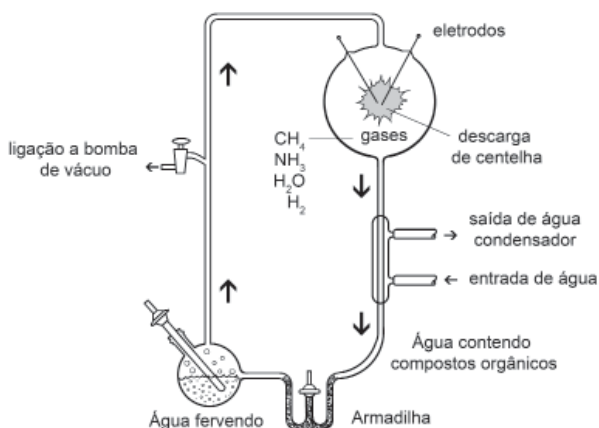
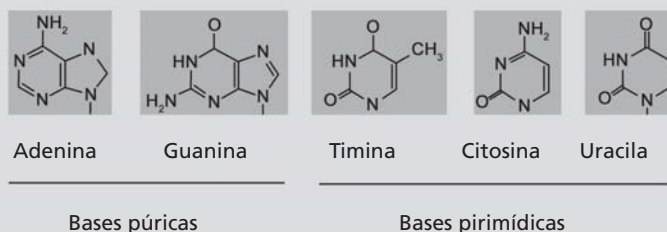


Figura 4.1: Experimento realizado por Stanley Miller que comprovou a hipótese de Alexander Oparin.

As bases púricas e pirimídicas são moléculas cíclicas contendo em seus anéis átomos de nitrogênio. Daí o nome base nitrogenada. Estas moléculas são encontradas na composição dos nucleotídeos, tanto do DNA como do RNA. São muito importantes, pois são elas as responsáveis pelo pareamento das bases do DNA ($A=T$ e $C\equiv G$) entre os nucleotídeos de fitas do DNA. As bases podem ser púricas ou pirimídicas. As bases púricas são representadas pela adenina e guanina, enquanto que as bases pirimídicas são representadas pela timina e citosina.



A ESTRUTURA DOS AMINOÁCIDOS

Na natureza existem centenas de α -aminoácidos. No entanto, apenas 20 deles são considerados essenciais. Os aminoácidos essenciais não podem ser sintetizados pelo nosso organismo, devendo ser absorvidos na dieta alimentar. Além disso, eles são constituintes essenciais na produção de proteínas. É válido lembrar que cada espécie tem seus próprios aminoácidos essenciais.

Os aminoácidos têm em sua estrutura quatro diferentes grupos químicos ligados a um carbono central ou carbono α (Figura 4.2). Estes grupos são:

- (i) um grupo amino primário;
- (ii) um grupo carboxila;
- (iii) um hidrogênio;
- (iv) um grupo R, que varia de aminoácido para aminoácido. Este grupo R é também chamado de cadeia lateral.

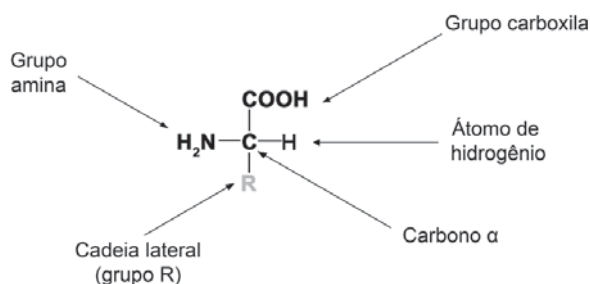


Figura 4.2: Fórmula estrutural dos α -aminoácidos. Existem 20 aminoácidos essenciais, sendo que cada um possui uma cadeia lateral (grupo R) diferente que os caracteriza, já que os outros três grupos estão presentes em todos os aminoácidos essenciais.

Em pH fisiológico (pH 7,0), todos os 20 aminoácidos essenciais são encontrados em sua forma ionizada, chamada de Zwitterion (**Figura 4.3**). Sendo assim, ambos os grupos carboxila e amino se encontram completamente ionizados. Outro importante detalhe é o fato de que, dependendo do pH, os aminoácidos podem atuar como ácidos ou bases. Estas substâncias, que apresentam esta característica, são conhecidas como anfotéricas ou anfólitos.

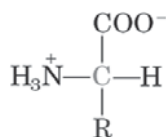


Figura 4.3: A forma de Zwitterion dos aminoácidos.

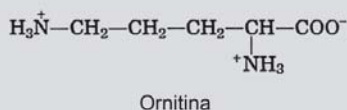
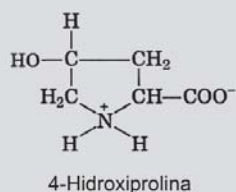
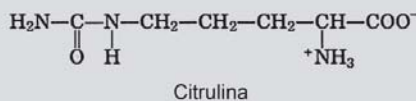
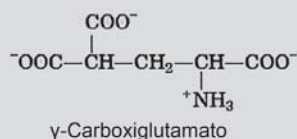
Como podemos ver na **Figura 4.3**, os aminoácidos apresentam dois polos, um com carga positiva e outro com carga negativa. Devido a este caráter dipolar (Zwitterion), os aminoácidos possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes à de compostos iônicos. Um exemplo disso é a alta solubilidade em solventes polares quando comparados com solventes apolares.

ATIVIDADE 1

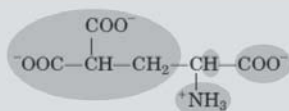


Atende ao objetivo 1

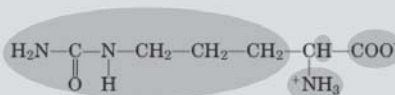
Hoje em dia, sabemos da importância dos 20 aminoácidos essenciais. No entanto, já foram identificados mais de 300 aminoácidos na natureza. Apesar da maior parte dos aminoácidos não serem essenciais, alguns deles podem ser encontrados participando de algumas funções celulares. Com base no que foi estudado sobre a estrutura geral dos aminoácidos, identifique a seguir, com um círculo, os quatro grupos (carboxila, amino, R e o átomo de hidrogênio) que participam da formação dos aminoácidos não essenciais.



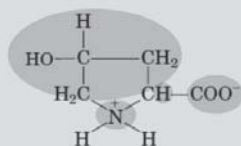
RESPOSTA COMENTADA



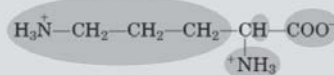
γ-Carboxiglutamato



Citrulina



4-Hidroxiprolina



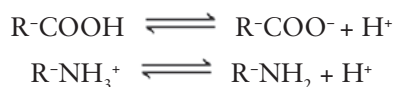
Ornitina

O CARÁTER ÁCIDO-BÁSICO DOS AMINOÁCIDOS

A maior parte dos aminoácidos apresenta dois grupos que podem agir como um ácido ou uma base. O grupo do aminoácido que pode agir como um ácido é o grupo carboxila. Já o grupo da molécula de aminoácido que pode agir como uma base é o grupo amino. Além disso, como vamos estudar nesta aula, existem ainda, aminoácidos com o grupo R ionizável, que podem agir como ácido ou base. Isso vai depender da estrutura do grupo R.

Vamos nos aprofundar nesta propriedade dos aminoácidos? Mas antes vamos relembrar alguns conceitos de ácidos e bases.

Os ácidos são doadores de prótons. Já as bases, são receptoras de prótons. Os ácidos fortes se dissociam completamente em ânions e cátions em soluções fortemente ácidas (pH baixo). Já os ácidos fracos se dissociam moderadamente em soluções ácidas. Vários são os compostos bioquímicos que possuem grupos funcionais que podem atuar como ácidos e bases. As espécies protonadas (HA ou R-NH_3^+) são denominadas de ácidos e as formas não protonadas (A^- ou R-NH_2) são chamadas de base conjugada.



Agora sim, vamos poder entender como um aminoácido pode agir como um ácido ou como uma base. É verdade, um mesmo aminoácido pode agir em um momento como um ácido e em outro como uma base. O que vai permitir isso? O valor de pH em que o aminoácido se encontra.

No gráfico da **Figura 4.4**, pode-se ver uma curva ácido-base de um aminoácido. O aminoácido que está servindo de exemplo é a glicina. Este aminoácido é o mais simples de todos que existem, pois seu grupo R tem apenas um átomo, o hidrogênio.

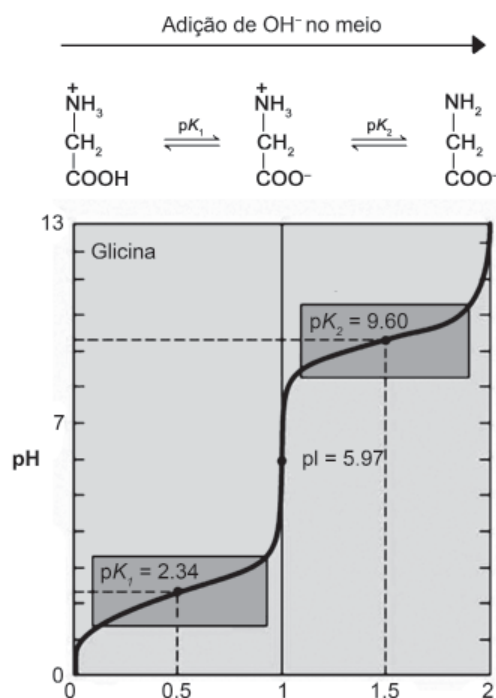


Figura 4.4: Curva ácido-base da glicina. As faixas de poder tampão da glicina estão marcadas pelo retângulo.

A **Figura 4.4** mostra que, em valores de pH zero, ambos os grupos ionizáveis da glicina estão totalmente protonados. Quais são eles? O grupo carboxila e o grupo amina. Portanto, o aminoácido vai assumir uma forma de cátion. No decorrer da adição de OH^- no meio em que este aminoácido se encontra, vamos observar várias mudanças. Uma delas é o valor de pH do meio. No aminoácido também vamos ver mudanças. Observe que a glicina perde primeiramente um próton na carboxila. Neste ponto a glicina está com carga residual igual a zero. Isso ocorre porque a carga positiva do grupo amina anula a carga negativa da carboxila. Esta é a forma dipolar da glicina, também chamada de Zwitterion.

Depois, com a adição de mais OH^- a glicina vai perder outro próton, dessa vez no grupo amina, assumindo uma carga negativa ao final da curva.

Este gráfico nos mostra perfeitamente o caráter ácido-base de um aminoácido. Ele pode agir doando prótons ou recebendo prótons dependendo do meio em que ele vai se encontrar.

Ainda deste gráfico, podemos tirar outras informações. Aminoácidos como a glicina, sem grupo R ionizável, apresentam dois pontos característicos de pK e um ponto de pI, ponto isoelétrico.

O ponto de pK é conhecido por ser um ponto na qual encontraremos a mesma concentração da substância protonada (HA) e ionizada (A^-). Em outras palavras, $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. O pK é muito importante, pois neste valor de pH o aminoácido não muda sua característica química, sendo capaz de resistir à adição de ácidos e de bases. O resultado é a manutenção do pH estável dentro de uma faixa de pH. Isso ocorre porque qualquer adição de H^+ ou OH^- irá reagir com os grupos A^- ou HA do aminoácido.

Eis um exemplo de como o caráter ácido-base do aminoácido pode ajudar químicos e bioquímicos a manter o pH estável de uma solução. Essa característica de manter o pH estável é chamada de poder tampão de uma substância. As regiões de poder tampão da glicina estão marcadas por retângulos cinzas na **Figura 4.4**. Note como o pH fica estável nestas regiões tampão. Assim, químicos e bioquímicos podem utilizar substâncias tampão, a exemplo do aminoácido glicina, para manter o pH do meio no nível ideal à realização de uma determinada reação química, em laboratório.

O ponto de pI é o ponto em que os grupos amina e carboxila se encontram ionizados, NH_3^+ e COO^- , respectivamente, e assim se anulam. Neste ponto, como descrito anteriormente, a carga residual do aminoácido é igual a zero. Esta é a forma dipolar ou de Zwitterion dos aminoácidos encontrados em pH fisiológico (pH 7,0).

Os pontos de pK e pI são muito importantes para a caracterização dos aminoácidos. Cada aminoácido tem seu próprio ponto de pK e pI. Isso seria o mesmo que dizer que cada pessoa tem suas impressões digitais. O pK e o pI são características individuais que os aminoácidos possuem.

A curva da **Figura 4.4** representa aminoácidos que não possuem grupo R ionizável, mas apenas os grupos carboxila e amina ionizáveis. Os aminoácidos com grupo R ionizável terão uma curva diferente (**Figura 4.5**).

Apesar da diferença, todos vão apresentar valores de pK e pI. No entanto, a diferença é que o grupo R sofrerá ionização. No ponto

em que o grupo R sofre ionização teremos o ponto que é chamado de pK_r , onde a letra r simboliza o grupo R. A faixa em que o grupo R sofrerá ionização sempre será entre os valores de pK_1 , ponto onde a carboxila se ioniza, e pK_2 , local onde o grupo amina sofre ionização. Podemos verificar isso na **Figura 4.5**.

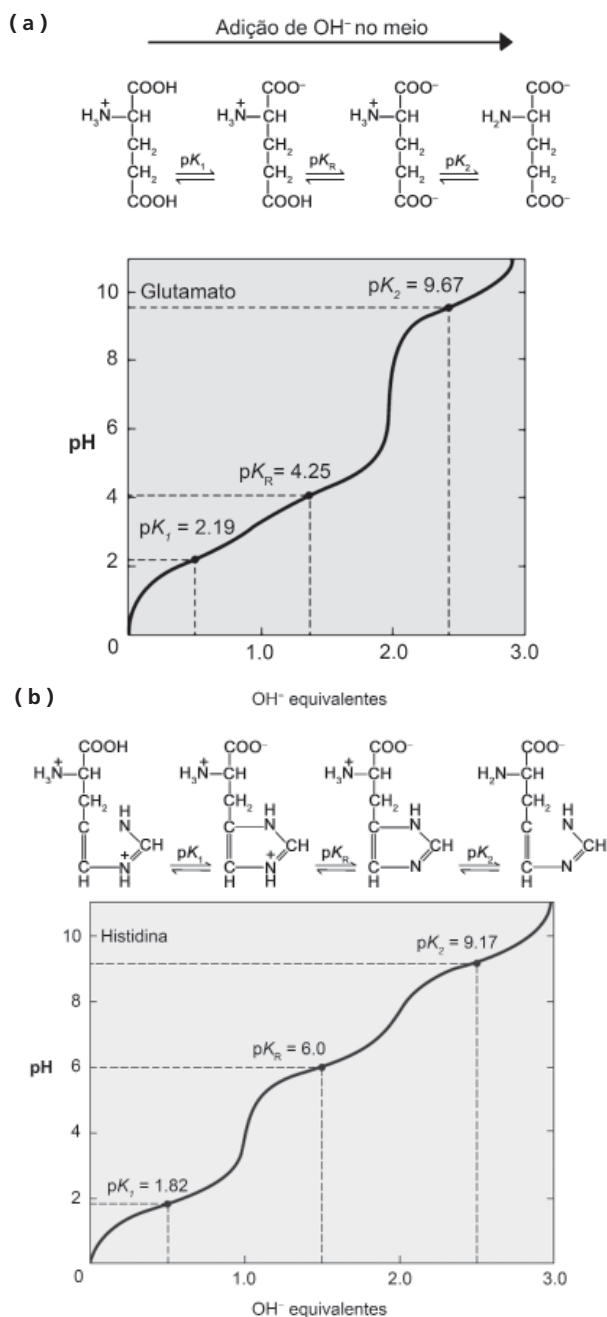


Figura 4.5: Curva ácido-base do glutamato, um aminoácido ácido (a) e da histidina, um aminoácido básico (b).

CLASSIFICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS AMINOÁCIDOS

A forma mais comum de classificar substâncias é usar alguma característica que as diferencia de outras. Como estudamos anteriormente, os aminoácidos são estruturas na qual quatro grupos químicos estão ligados a um carbono central. Destes quatro grupos, três deles são invariáveis e assim não podem ser utilizados para distinguir característica alguma entre os diferentes tipos de aminoácidos.

Mas quais são estes grupos invariáveis? Muito bem, os grupos amina, carboxila e hidrogênio são invariáveis e por isso não servem para classificar os aminoácidos.

Já o grupo R, ou cadeia lateral, varia entre os aminoácidos. Por isso, o grupo R é o responsável por diferenciar e classificar os aminoácidos. A classificação mais comum e importante é feita de acordo com a polaridade do grupo R dos aminoácidos. De acordo com esta característica, os 20 aminoácidos essenciais são classificados da seguinte forma (Figura 4.6):

- (i) aqueles com o grupo R apolar alifático;
- (ii) com o grupo R apolar aromático;
- (iii) com grupo R polar sem carga;
- (iv) com o grupo R polar com carga positiva ou negativa.

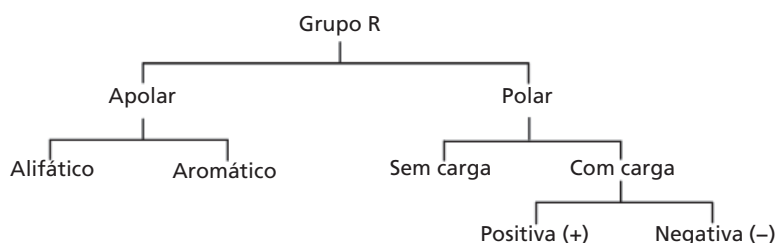


Figura 4.6: Classificação dos aminoácidos segundo a característica química do grupo R.



Os aminoácidos apolares não contêm carga. Já os aminoácidos polares podem conter ou não carga. A carga positiva é determinada pelo grupo amina presente na cadeia lateral dos aminoácidos polares e básicos. Já nos aminoácidos com carga negativa, a cadeia lateral possui uma carboxila.

A glicina foi o primeiro aminoácido a ser encontrado em uma proteína (**Figura 4.7**). Este aminoácido é o mais simples de todos por possuir um simples átomo de H como grupo R. A alanina, valina, leucina e isoleucina possuem o grupo R alifático, variando no tamanho da cadeia de carbono. A metionina é um aminoácido que possui um grupo R contendo um átomo de enxofre (S) realizando uma ligação éter. A prolina é por sua vez, um aminoácido cíclico, mas não é aromático.

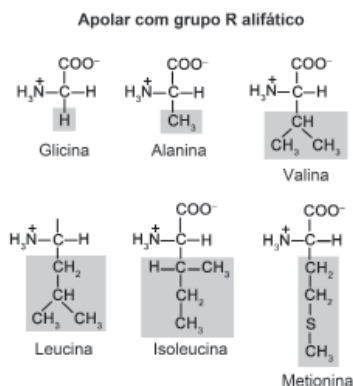


Figura 4.7: Estrutura dos aminoácidos apolares alifáticos. Os grupos R estão destacados em cinza.

Os aminoácidos fenilalanina, triptofano e tirosina são apolares e aromáticos (**Figura 4.8**). Por isso apresentam propriedades físico-químicas bastante diferentes dos demais aminoácidos apolares.

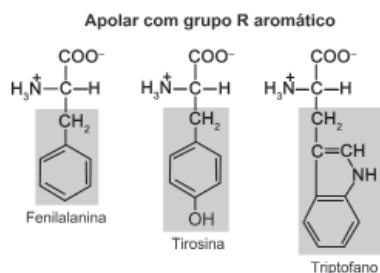


Figura 4.8: Estrutura dos aminoácidos apolares aromáticos. Os grupos R estão destacados em cinza.

Anéis aromáticos possuem a característica de absorver luz na faixa do comprimento de onda do ultravioleta (100-400 nm). Assim, estes aminoácidos aromáticos diferem dos aminoácidos alifáticos porque absorvem luz quando expostos na faixa de luz do ultravioleta (**Figura 4.9**). Essa é uma

importante característica que serve para identificar se uma amostra desconhecida possui uma mistura de aminoácidos ou até mesmo de proteínas.

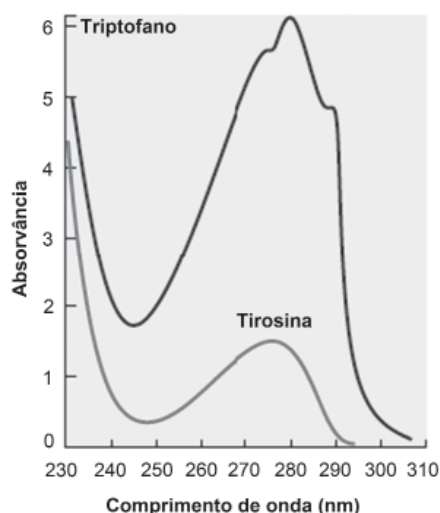


Figura 4.9: Espectro de absorção da tirosina e triptofano. Aminoácidos capazes de absorver energia na faixa de comprimento de onda dentro da faixa do ultravioleta (100-400 nm).

Aminoácidos classificados como polar podem apresentar carga ou não. Aminoácidos polares sem carga apresentam o grupo R contendo hidroxilas, amidas e até mesmo sulfidrilas (**Figura 4.10**). Serina e treonina apresentam seu grupo R com hidroxilas, enquanto que asparagina e glutamina apresentam um grupo amida. A cisteína, com sua sulfidrilas, também é um aminoácido polar.

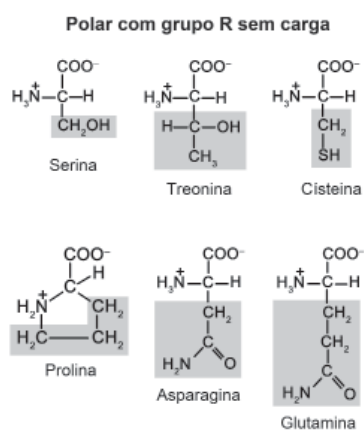


Figura 4.10: Estrutura dos aminoácidos polares sem carga. Os grupos R estão destacados em cinza.

Por fim, os aminoácidos polares com grupo R contendo carga podem ser subdivididos em aminoácidos positivos ou negativos. Os aminoácidos lisina, arginina e histidina, possuem um grupo R com carga positiva. Por conta do grupo amino que possui o grupo R básico (Figura 4.11).

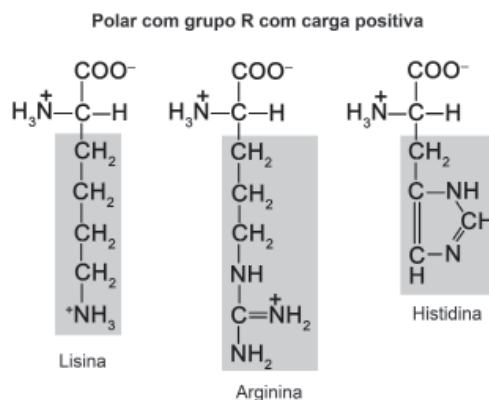


Figura 4.11: Estrutura dos aminoácidos polares com carga positiva. Os grupos R estão destacados em cinza.

Já os aminoácidos negativos, aspartato e glutamato, ditos ácidos, apresentam como grupo R um ácido carboxílico ionizado. Isso resulta em uma carga residual negativa (Figura 4.12).

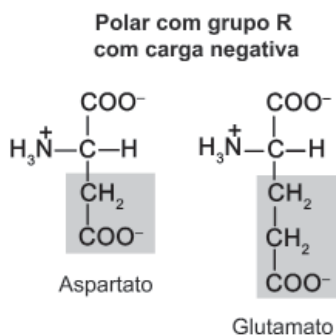


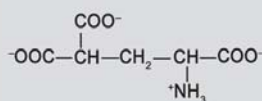
Figura 4.12: Estrutura dos aminoácidos polares com carga negativa. Os grupos R estão destacados em cinza.

ATIVIDADE 1

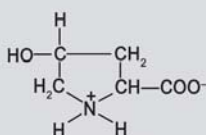


Atende ao objetivo 2

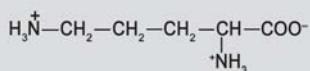
Na Atividade 1, vimos a existência de aminoácidos não essenciais, mas que podem ser encontrados nas nossas células. Com base no que foi estudado sobre a classificação dos aminoácidos, determine a classificação dos aminoácidos a seguir:



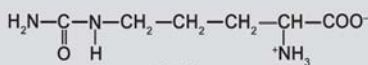
γ-Carboxiglutamato



4-Hidroxiprolina



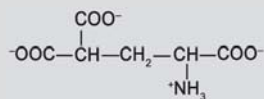
Ornitina



Citrulina

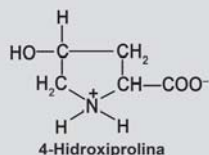
RESPOSTA COMENTADA

O primeiro passo é identificar a cadeia lateral (grupo R) ligada ao carbono central ou α. Feito isso, o próximo passo é analisar a característica química da cadeia lateral. A classificação do aminoácido depende dela. Use a **Figura 4.5** e siga o esquema ilustrado nela.



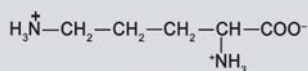
γ-Carboxiglutamato

Aminoácido polar
com carga negativa



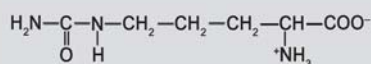
4-Hidroxiprolina

Aminoácido polar
sem carga



Ornitina

Aminoácido polar
com carga positiva



Citrulina

Aminoácido polar
sem carga

QUIRAIS

São aminoácidos que possuem um átomo de carbono central com quatro ligantes diferentes (carbono assimétrico). Esses carbonos assimétricos são chamados de centros quirais. Moléculas com apenas um carbono quiral podem ter dois estereoisômeros; quando dois ou mais (n) carbonos quirais estão presentes, pode haver 2^n estereoisômeros. Alguns estereoisômeros são imagens especulares do outro, chamamos de enantiômeros. Pares de estereoisômeros que não são imagens especulares entre si são chamados de diastêromos.

OS AMINOÁCIDOS COMPARTILHAM ATIVIDADE ÓPTICA

Com exceção da glicina, todos os aminoácidos são **QUIRAIS**, já que apresentam pelo menos um carbono assimétrico. A presença deste carbono permite a ocorrência de isômeros. Alguns aminoácidos, como treonina e isoleucina possuem ainda um segundo centro de assimetria na molécula. Portanto, como o número de isômeros óticos depende do número de carbonos assimétricos da molécula, seria possível encontrar, na natureza, aminoácidos sob várias formas opticamente ativas. Dessa forma, não é possível existir superposição de imagem espelhada dos aminoácidos.

Vamos usar nossas mãos como exemplo de atividade ótica?

Apesar de muitas semelhanças que as mãos apresentam, existe uma diferença fundamental de um par de mãos quando se tenta colocar a mão direita dentro de uma luva da mão esquerda. As mãos apresentam duas propriedades muito importantes: (i) cada mão é a imagem espelhada da outra, e (ii) estas imagens espelhadas não se superpõem (**Figura 4.13**).

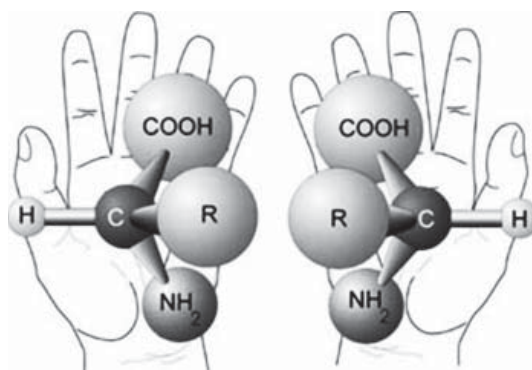


Figura 4.13: Representação visual da atividade óptica dos aminoácidos.

Dependendo para que lado elas desviam a luz polarizada, as moléculas opticamente ativas são ainda classificadas como dextrorrotatória (direita) ou levorotatória (esquerda).

Moléculas dextrorrotatórias são designadas por um prefixo (+) e seu enantiômero levorotatório por um prefixo (–). Emil Fisher em 1891, estudando a molécula do gliceraldeído, designou os seus estereoisômeros (+) e (–) como D-gliceraldeído e L-gliceraldeído, respectivamente. Pelo fato dos aminoácidos serem muito parecidos com o gliceraldeído, eles também passaram a receber a nomenclatura determinada por Fisher, sendo chamados de D- ou L-aminoácidos (**Figura 4.14**).

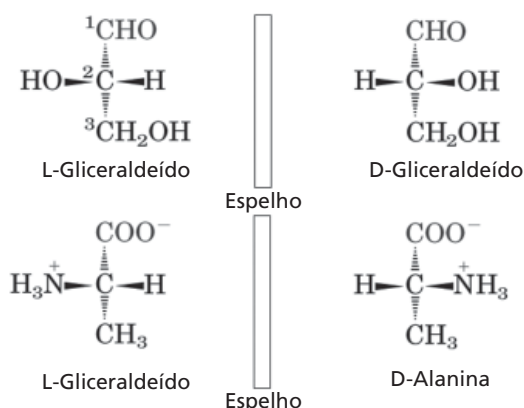


Figura 4.14: Projeção de Fisher comparando o gliceraldeído e a alanina. O arranjo dos grupos ligados ao átomo de carbono quiral dos aminoácidos é semelhante ao dos grupos do gliceraldeído.

AS PROTEÍNAS SÃO FORMADAS POR AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos são capazes de se ligar uns com os outros. Independente da classificação dos aminoácidos, todos podem se ligar. Esta ligação é chamada de ligação peptídica. Nesta ligação, ocorre a perda de uma molécula de água (**Figura 4.15**). A ligação resultante, $O=C-N-H$, é muito forte e, por isso, difícil de ser quebrada. Para falar a verdade, apenas as enzimas proteolíticas, estudadas na Aula 1, podem quebrar esta ligação entre os aminoácidos, pois esta ligação não pode ser quebrada espontaneamente. Tais enzimas são componentes do sistema digestório, que tem a finalidade de quebrar as proteínas em aminoácidos.

As proteínas são formadas a partir da ligação de, no mínimo, 20 aminoácidos. Existem proteínas pequenas, mas também existem proteínas muito grandes, com mais de mil aminoácidos. Como estudamos na Aula 1, as proteínas são o que são pelo que as compõem. Em outras palavras, as proteínas vão ter sua estrutura e função determinadas pela sequência de aminoácidos que as compõem. Portanto, a partir do repertório de 20 aminoácidos, milhares de proteínas podem ser formadas. Elas podem variar muito na sua sequência, número de aminoácidos e forma.

Logo, as proteínas são polímeros lineares de aminoácidos ligados de ponta a ponta, sem ramificações. Com os 20 aminoácidos essenciais e o número de combinações possíveis entre eles, fica claro e evidente a variabilidade de proteínas que as células podem produzir. Esta variabilidade de proteínas é refletida no número de funções e formas que as

proteínas apresentam. Em linhas gerais, é a composição de aminoácidos que vai determinar a forma e a função das proteínas.

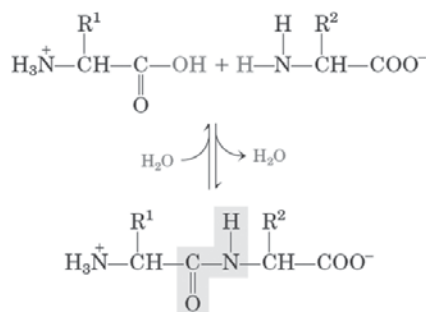


Figura 4.15: União de dois aminoácidos formando um dipeptídeo. Lembre que a união de mais de 20 aminoácidos é que forma uma proteína.

ATIVIDADE 2

Atende ao objetivo 3

Sabemos que os aminoácidos podem ser polares sem carga, com carga positiva e com carga negativa. Eles ainda podem ser apolares. De acordo com o que você estudou em Química VI, a absorção destes aminoácidos é diferente. Os aminoácidos apolares atravessam livremente a membrana das células. Já os aminoácidos polares, seja com ou sem carga, vão precisar de proteínas transportadoras. Como muito bem sabemos, as propriedades químicas dos aminoácidos influenciam na forma (estrutura) que uma proteína irá apresentar. Se uma proteína for formada com um número maior de aminoácidos apolares, ela também será apolar e com isso não irá interagir com a água. Por outro lado se a proteína for rica em aminoácidos polares, ela será polar. O mesmo pode-se dizer com relação à carga. E durante a digestão da proteína, a sua propriedade influencia no processo de digestão realizado pelas enzimas proteolíticas?

RESPOSTA COMENTADA

Não. Com relação à digestão, toda proteína ingerida será desestabilizada pelo pH baixo do estômago e pela ação de enzimas proteolíticas. Assim, a propriedade da proteína não irá exercer efeito algum no processo de digestão e muito menos de absorção.

O USO DOS AMINOÁCIDOS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA

Agora que sabemos quem são e de onde vêm os aminoácidos, vamos ver qual o destino destas moléculas quando são liberadas durante a digestão das proteínas.

Após a absorção dos aminoácidos pelas células do corpo, eles poderão ter dois destinos. Um deles é ser reaproveitado para construção de novas proteínas pelas células. O outro é ser usado para produção de energia.

Vamos ver agora, como os aminoácidos são usados para produção de energia? É isso que nos interessa no momento.

A primeira coisa que tem que ocorrer para um aminoácido ser usado como combustível para gerar energia é a retirada do grupo amina (Figura 4.16). Isso porque não existe composto nitrogenado nas vias de transformação de energia. Assim, o α -cetoácido, resultado da retirada do grupo amina do aminoácido, pode entrar nas vias de produção de energia como intermediários do ciclo do ácido cítrico (Figura 4.17).

Mas como é feita esta remoção do grupo amina? Onde ela é feita?

A enzima responsável pela retirada da amina do aminoácido recebe o nome de aminotransferase ou transaminase. Elas se localizam no citoplasma das células. Nesta reação, o aminoácido é desaminado, sendo sua amina transferida para o α -cetoglutarato (Figura 4.16). O resultado dessa reação é formação do aminoácido sem a amina (α -cetoácido) e do glutamato.

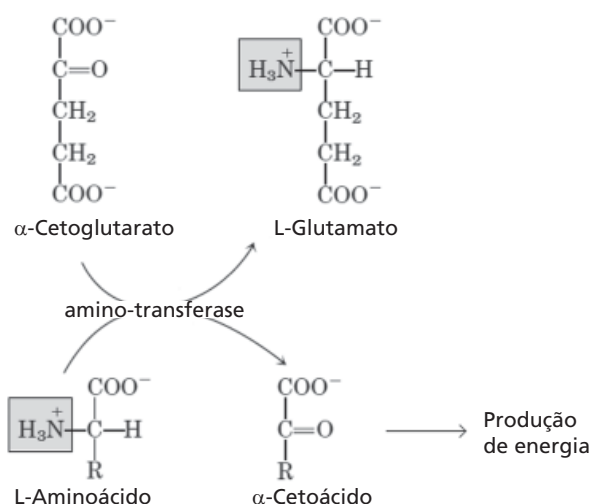


Figura 4.16: Remoção da amina do aminoácido para formação de uma estrutura (α -cetoácido), que é usada para produção de energia. Todos os 20 aminoácidos essenciais apresentam esta via. A reação de remoção do grupo amina é realizada da esquerda para a direita. A transferência do grupo amina do L-aminoácido para o α -cetoglutarato resulta na formação de glutamato e do α -cetoácido que será usado para produção de energia.

Mas, e agora? Para onde vai o esqueleto de carbono do α -cetoácido? Esse esqueleto de carbono será transformado em algum intermediário do metabolismo energético. Em alguns casos, a transformação do aminoácido em intermediário do metabolismo é direta. Em outros, esta transformação depende de algumas reações químicas subsequentes. Portanto, a desaminação dos vinte aminoácidos essenciais vai resultar na formação de apenas sete moléculas, que são intermediárias do metabolismo energético:

piruvato, acetil CoA
acetoacetyl CoA
 α -cetogluturato
succinil CoA
fumarato
oxaloacetato

Somente moléculas contendo esqueletos de carbono é que serão empregadas na produção de energia pelas nossas células.

Todas estas sete moléculas entrarão no ciclo do ácido cítrico para produção de energia (Figura 4.17).

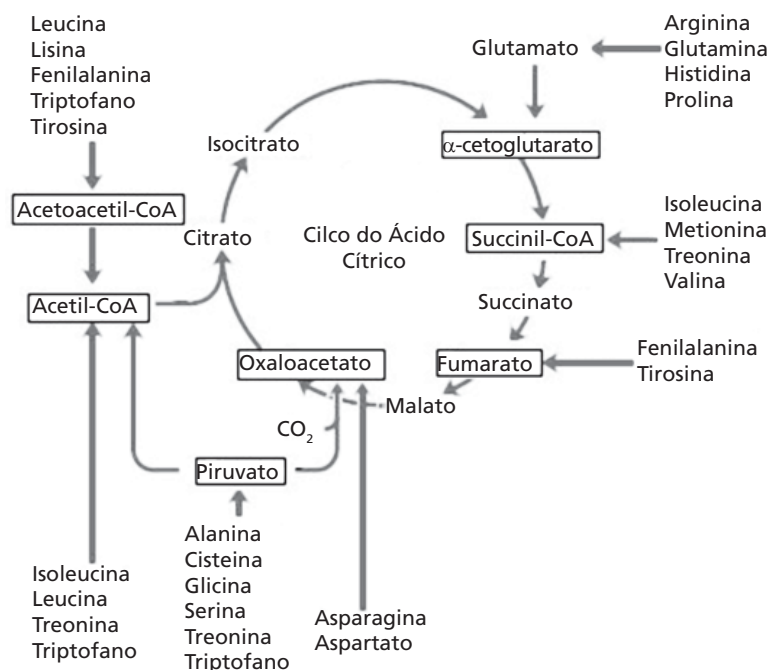


Figura 4.17: Utilização dos aminoácidos desaminados pelo ciclo do ácido cítrico para produção de energia nas células. Os intermediários derivados dos aminoácidos desaminados estão marcados com um retângulo.

Neste ciclo, as moléculas serão totalmente oxidadas e a energia que possuem será convertida em ATP, principal moeda energética utilizada pelas células.



Acessar a página www.johnkyrk.com/index.pt.html. Nessa página você verá diversos processos celulares. Dentre eles, vamos observar as reações químicas que ocorrem no ciclo de Krebs. Aperte o botão esquerdo do seu mouse sobre o ciclo de Krebs e comece a investigar as reações que ocorrem neste ciclo. Tenha muita atenção nas reações que transferem os elétrons dos esqueletos de carbono para as moléculas receptoras de elétrons (NAD^+ e FAD). Ao serem reduzidas, as moléculas de NAD^+ e FAD se transformam em NADH e FADH_2 . Estas moléculas irão transferir os elétrons para um complexo protéico que terá a finalidade de produzir muito mais energia para a célula. Observe também que nesse ciclo é gerada uma molécula de GTP que depois vai formar uma molécula de ATP. É importante dizer que o ciclo começa com a condensação de acetil-CoA e oxaloacetato. Esta primeira reação do ciclo de Krebs gera citrato. Os dois átomos de carbono do grupo acetato do acetil-CoA saem do ciclo na forma de CO_2 . A maior parte do CO_2 que expiramos durante a nossa respiração sai deste ciclo.



Olga Krasic

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1205727>

Atualmente, muitas pessoas querem perder uns quilinhos para poder entrar em forma. Diversas são as dietas disponíveis para essas pessoas. Muitas delas levam a privação de inúmeros nutrientes e o pior de tudo é que podem se estender por um longo período. Problemas de saúde devido ao enfraquecimento do corpo são muito comuns quando as dietas retiram nutrientes essenciais. Hoje, se fala muito na dieta das proteínas. Por que será? Esta dieta é rica? Ela emagrece mesmo? O que

existe por detrás das cortinas desta dieta?

A dieta de proteínas, como o nome diz, é rica em proteínas e, retira de cena, os carboidratos. Sem carboidratos e com pouca gordura esta dieta tem sido muito usada para que durante seu uso, uma semana ou no máximo de trinta dias, com um intervalo, você possa perder uns quilinhos sem ter a saúde prejudicada. Este fato é verdadeiro se levarmos em consideração que as proteínas serão digeridas em aminoácidos durante o processo de digestão. Os aminoácidos podem ser: (i) usados para construção de novas proteínas; pelas células do nosso corpo; (ii) usadas para geração de energia e (iii) usadas para produção de glicose. Esta última utilização vai depender do tipo de aminoácido e do fígado. Existem aminoácidos que por algumas reações enzimáticas, no interior das células do fígado, são convertidos em glicose. Esta glicose pode ser lançada no sangue para que outros tecidos se alimentem dela. Ao mesmo passo, devido à dieta não conter carboidratos, vai ser notada a falta de um hormônio, produzido e lançado no sangue pelo pâncreas, a insulina. A insulina é um hormônio envolvido na síntese de gordura. Sem este, o corpo vai perceber que em vez de produzir, ele deve quebrar as gorduras para gerar mais energia. Dessa forma, a dieta das proteínas é promissora e muito empregada. Quimicamente, é uma dieta aprovada, desde que por um pequeno período e acompanhada por um especialista da área.

ATIVIDADE 3



Atende ao objetivo 4

Muitas dietas alimentares têm utilizado somente proteínas como fonte de nutrientes. As fontes de proteínas mais conhecidas são as carnes, peixes, ovos, leite e queijo. Sabemos que as proteínas são quebradas em partes menores, os aminoácidos. Esta dieta pode ser usada para produção de energia em nosso organismo? Como?

RESPOSTA COMENTADA

Sim, os aminoácidos podem ser usados para produção de energia. A primeira coisa que tem que acontecer é a remoção do grupo amina. Depois, o esqueleto de carbono chamado de α -cetoácido resultante da remoção da amina é transformado em intermediários do ciclo do ácido cítrico. Neste ciclo, a energia dos esqueletos de carbono dos aminoácidos será usada para produzir energia utilizável na forma de ATP.

CONCLUSÃO

Podemos concluir neste nosso estudo que a alimentação nos fornece os aminoácidos necessários para a construção de proteínas celulares ou para a produção de energia. Aqui, aprendemos que após a alimentação e digestão de proteínas, os aminoácidos serão usados para a construção de novas proteínas. Porém, o excesso deles não pode ser estocado e por conta disto sofrem reações (desaminação) para a produção de energia. Estudamos também o fundamento de dietas ricas em proteínas, podendo concluir que estas dietas são consideradas satisfatórias pelo uso total das proteínas para produzir energia e também para a produção de proteínas de importância celular.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 1 e 2

Em laboratórios é muito comum o uso de aminoácidos para controlar o pH de soluções tampão. Como estudamos, estas soluções servem para controlar e simular o pH ideal para que a reação química ocorra. Dados os valores de pK_1 , pK_2 , pK_r e pI , qual seria a forma a ser encontrada dos grupos ionizáveis dos aminoácidos asparagina e arginina em uma faixa de pH 2,0 e 10,0?

Aminoácidos	pK_1	pK_2	pK_r	pI
asparagina	2,02	8,80	x	5,41
arginina	2,17	9,04	12,48	10,76

RESPOSTA COMENTADA

É importante lembrar que os valores de pK de cada grupo ionizável (NH_3^+ e COO^-) dos aminoácidos representa um valor de pH. Neste valor de pH, encontraremos 50% dos aminoácidos na sua forma ionizada e 50% não ionizada.

A asparagina é um aminoácido polar com grupo R sem carga. Sendo assim, somente os grupos carboxila e amina poderão sofrer ionização. Em pH 2,0 a carboxila estará protonada, pois o pK deste grupo é 2,02, acima do 2,0 descrito na atividade. Já em pH 10, este grupo estará completamente ionizado, perdendo seu H^+ do grupo carboxila ($COOH$) com o aumento do pH. O grupo amina estará ionizado (protonado) em pH 2,0 e não ionizado (desprotonado) em pH 10. Este aminoácido terá uma curva de titulação com as mesmas características que a glicina da **Figura 4.3**. A arginina é um aminoácido polar com carga positiva. O grupo carboxila ligado ao carbono quiral em pH 2,0 já estará 50% ionizado (desprotonado – COO^-). Isso ocorre porque o valor de pK deste grupo neste aminoácido é de 1,82. Se em valores de pH 2,0 este grupo já estará 50% ionizado, em pH 10 ele se encontrará totalmente ionizado. Já o grupo amina ligado ao carbono quiral, em pH 2,0 estará protonado e no valor de pH 10 totalmente desprotonado. No entanto, o grupo R deste aminoácido é ionizável e assim em pH 2,0 e em pH 10 estará na forma protonada uma vez que o pK deste grupo é de 12,48. Neste ponto, 12,48, o grupo amina do grupo R perderá seu H^+ .

RESUMO

Os aminoácidos são considerados uma das primeiras moléculas orgânicas formadas no planeta Terra e muito contribuíram para a formação das primeiras proteínas que participaram das modificações químicas da Terra. Os aminoácidos são substâncias que podem agir como ácidos ou bases, dependendo do pH em que se encontram. Seus grupos ionizáveis (NH_3^+ , COO^- e, em alguns casos, o grupo R) podem doar ou receber prótons. Em pH fisiológico, os aminoácidos são encontrados em sua forma dipolar, ou seja, Zwitterion, com carga igual a zero. A estrutura dos aminoácidos é formada por quatro grupos diferentes (NH_3^+ , COO^- , H e R), ligados a um carbono central α . Este carbono é assimétrico e quiral em praticamente todos os aminoácidos, com exceção da glicina. Devido a esta característica, os aminoácidos possuem atividade óptica e isomeria podendo ser encontrados nas configurações de L e D-aminoácidos. O grupo R dos aminoácidos é determinante para a definição das propriedades físico-químicas dos aminoácidos. Estes podem ser apolares alifáticos, apolares aromáticos, polares neutros, positivos ou negativos. Estas propriedades influenciam muito as características das proteínas bem como suas estruturas e funções. As proteínas são formadas a partir da ligação realizada entre os aminoácidos com a liberação de uma molécula de água. Esta ligação recebe o nome de peptídica. A entrada dos aminoácidos no metabolismo energético ocorre somente após a retirada do grupo amina. Esta desaminação gera esqueletos de carbono. Estes são utilizados pelas células para produzir energia por meio do ciclo de Krebs. Nesta via metabólica, os aminoácidos serão oxidados e a energia deles será convertida em um tipo de energia utilizável pela célula, na forma de ATP.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, veremos estrutura dos carboidratos e como estes podem ser usados para a produção de energia. Também teremos uma visão geral do metabolismo energético celular.

Os carboidratos e sua importância metabólica

Marcos Dias Pereira

AULA

5

Meta da aula

Demonstrar a importância dos carboidratos como a principal fonte de energia para os seres vivos.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. conceituar, classificar e determinar a estrutura dos carboidratos;
2. descrever como os carboidratos são usados na produção de energia para os organismos;
3. aplicar o conceito da diferença na produção de ATP entre as vias aeróbias e anaeróbias de degradação da glicose.

POR QUE CONHECER OS CARBOIDRATOS?

Diversas serão as formas de se chamar os carboidratos. Glicídeos, hidratos de carbono, sacarídeos e açúcares são as formas mais comuns. Para facilitar a vida de vocês, vamos chamar, nesta aula, os carboidratos de glicídeos. Veja, a seguir, exemplos de alimentos ricos em glicídeos:



Daniel Jaeger Vendruscolo



Zsuzsanna Kilian



Jonathan Werner



Jonathan Werner

Figura 5.1: Frutas, massas e doces são ricos em carboidratos.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/954926>; <http://www.sxc.hu/photo/1209255>; <http://www.sxc.hu/photo/858487>; <http://www.sxc.hu/photo/860583>

Os glicídeos encontram-se amplamente difundidos na natureza. Desempenham um papel fundamental na vida dos animais, dos vegetais e dos microrganismos. Para se falar a verdade, os glicídeos são o grupo de nutrientes mais abundantes na natureza.

Os glicídeos mais simples são utilizados na produção de energia, na síntese de compostos não glicídicos, e são constituintes essenciais de substâncias como os ácidos nucléicos. Já os glicídeos mais complexos são os principais componentes das paredes celulares de plantas e microrganismos. Nesse caso, os glicídeos desempenham um papel estrutural. Por outro lado, eles podem funcionar, também, como material de reserva.

Nesta aula, vamos dar atenção para o estudo do uso dos glicídeos como fonte de energia para as células.

QUEM SÃO OS GLICÍDEOS?

Os glicídeos podem ser definidos como polihidroxiáldeídos ou polihidroxiketonas. Eles podem ser classificados em 3 grupos: (i) monossacarídeos; (ii) oligossacarídeos e (iii) polissacarídeos.

Os monossacarídeos (*mono* em grego significa “um”) são glicídeos simples, não hidrolisáveis, hidrossolúveis, sólidos e de sabor doce. Eles têm como fórmula geral $(CH_2O)_n$, onde $n \geq 3$. Na natureza, o monossacarídeo mais abundante é o açúcar de seis carbonos glicose. Outro bom exemplo de monossacarídeo é a frutose (**Figura 5.2**).

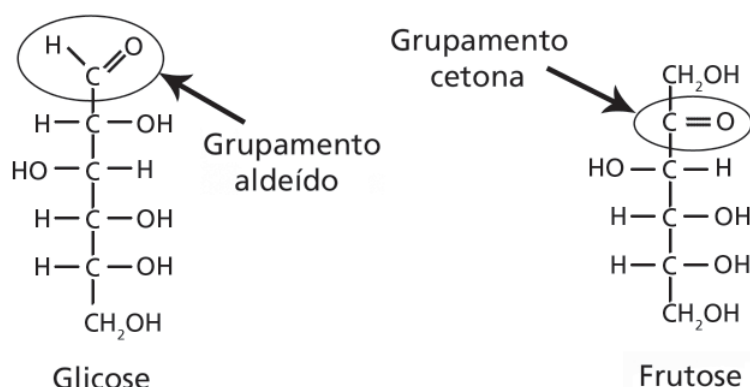


Figura 5.2: Estrutura química dos monossacarídeos glicose e frutose.

Os oligossacarídeos (*oligo* em grego significa “pouco”) são compostos de duas a dez moléculas de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (**Figura 5.3**). Assim como os monossacarídeos, são hidrossolúveis, sólidos e de sabor doce. Os mais abundantes são os dissacarídeos com duas unidades de monossacarídeos ligadas. Um exemplo destes é a sacarose ou açúcar de cana, constituída pelos açúcares de seis carbonos glicose e frutose. Nas células, a maioria dos oligossacarídeos com três ou mais unidades de monossacarídeos não ocorrem como moléculas livres. Elas estão sempre ligadas aos lipídeos ou às proteínas.

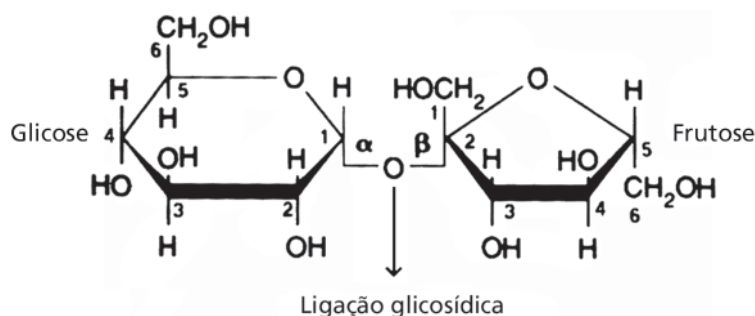


Figura 5.3: Estrutura do dissacarídeo sacarose. A sacarose é formada por uma unidade de glicose e uma outra de frutose. A ligação glicosídica é do tipo α-1-2. O carbono 1 da glicose está ligado ao carbono 2 da frutose.

Os polissacarídeos (*poli* em grego significa “muito”) são compostos que podem ter centenas ou milhares de monossacarídeos. São insolúveis em água e não têm gosto. Devido ao seu grande tamanho, esses glicídeos possuem elevado peso molecular (PM). Algumas dessas moléculas de polissacarídeos, como a celulose, são cadeias lineares, enquanto que outras, como o glicogênio, apresentam ramificações.

Os monossacarídeos

Os monossacarídeos mais abundantes nos alimentos são a glicose e a frutose, encontrados principalmente em sucos de frutas. Outros, como galactose, manose, xilose, arabinose e ribose, são também encontrados nos alimentos, porém em pequenas quantidades. Desses, a glicose é o monossacarídeo mais importante, sendo encontrado em muitas variedades de plantas e no sangue de animais.

Os monossacarídeos podem ser classificados em aldoses e cetoses. Essa classificação depende da presença do grupamento funcional aldeído ou cetona, respectivamente.

Dependendo do número de átomos de carbono na estrutura da molécula, eles podem ainda ser classificados em trioses (3 carbonos), tetroses (4), pentoses (5), hexoses (6) e heptoses (7), por exemplo.

Os monossacarídeos apresentam isomeria. Isômeros são todas aquelas substâncias que apresentam a mesma fórmula molecular, mas propriedades químicas diferentes devido a fórmulas estruturais distintas. A isomeria pode ser dividida em isomeria estrutural (de função, de cadeia e de posição) e estereoisomeria (ótica e geométrica). Dois tipos de isomeria são encontrados nos glicídeos: isomeria estrutural de função e estereoisomeria ótica.

A glicose e a frutose são exemplos de isomeria estrutural de função. Elas apresentam a mesma fórmula molecular, mas diferentes grupos funcionais. A glicose apresenta o grupamento aldeído, enquanto que a frutose apresenta o grupo cetona (Figura 5.2).

Recordando a Aula 4, a isomeria ótica pode ser do tipo enantiômeros ou do tipo diastereoisômeros. Os enantiômeros são moléculas que são imagens no espelho uma da outra e não são sobreponíveis. Eles apresentam as mesmas propriedades químicas e físicas (ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade em água). A única diferença está no desvio do plano da luz polarizada, sendo um isômero a imagem especular do outro.

Portanto, por possuir um centro de assimetria (um átomo de carbono assimétrico), este composto existe em duas formas diferentes. Todos os monossacarídeos apresentam átomos de carbono assimétricos, e quanto maior o número de átomos de carbono assimétricos maior o número de isômeros óticos.

O gliceraldeído é usado como referência para a determinação da configuração de todo o grupo de substâncias oticamente ativas (Figura 5.4).

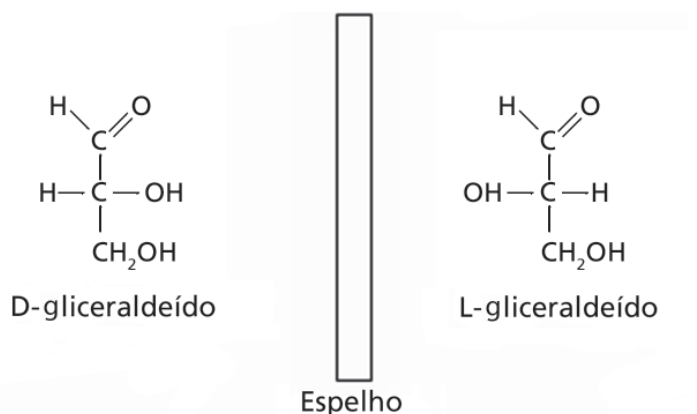


Figura 5.4: Exemplos de isomeria ótica são as moléculas de D e L-gliceraldeído. O D-gliceraldeído desvia a luz polarizada para a direita, enquanto que o L-gliceraldeído a desvia para a esquerda.

A configuração do carbono assimétrico mais distante do grupo funcional aldeído ou cetona determina se o glicídeo pertence ao grupo D (hidroxila representada para a direita) ou ao grupo L (hidroxila representada para a esquerda). A glicose pode ser usada como exemplo desse tipo de isomeria (Figura 5.5).

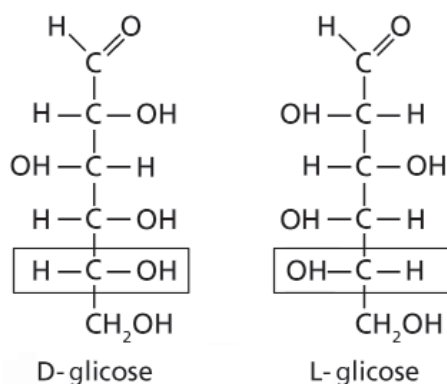


Figura 5.5: Isomeria ótica da glicose. D e L-glicose são enantiômeros.

A maioria das hexoses dos organismos vivos são D-isômeros. Cada uma das oito D-aldohexoses que diferem na estereoquímica do C-2, C-3 ou C-4 possui seu próprio nome: D-glicose, D-galactose, D-manose.

Os diastereoisômeros apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. Diastereoisômeros de uma mesma série podem ser diferentes um do outro apenas em relação à configuração de um único átomo de C assimétrico. Esses isômeros são chamados de epímeros.

Na **Figura 5.6**, podemos verificar exemplos de epímeros: a D-glicose e a D-manose, ou a D-glicose e a D-galactose.

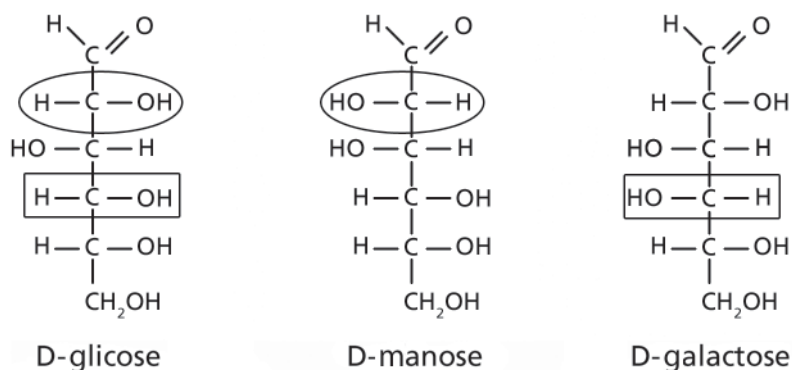


Figura 5.6: D-glicose, D-manose e D-galactose como exemplos de diastereoisômeros. Note a diferença entre a D-glicose e a D-manose na posição do carbono 2, e a diferença entre a D-glicose e a D-galactose na posição do carbono 4.

A mutarrotação dos monossacarídeos

Por uma questão de didática e simplificação, até agora as estruturas de várias aldoses e cetoses foram representadas sob a forma de cadeias abertas e lineares. De fato, em solução aquosa, aldotetroses e todos os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono ocorrem, predominantemente, como estruturas cíclicas (anéis). O grupo carbonila forma uma ligação covalente com o oxigênio de um grupo hidroxila localizado ao longo da cadeia. A formação dessas estruturas em anel é o resultado de uma reação geral que ocorre entre aldeídos ou cetonas e álcoois. Essa reação forma derivados chamados hemiacetais ou hemicetais (Figura 5.7), que apresentam um carbono assimétrico adicional e assim podem existir em duas formas estereoisoméricas.

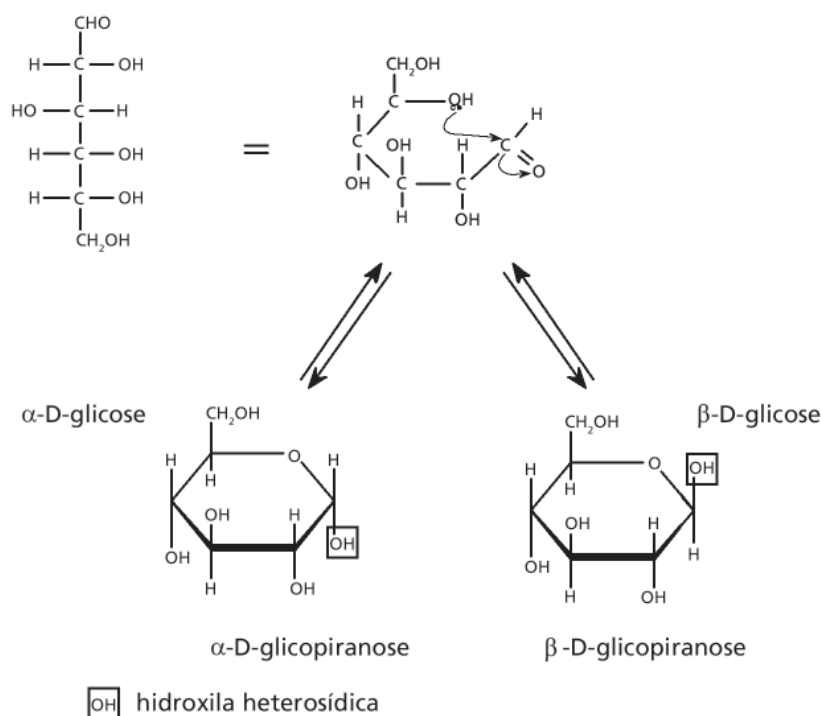


Figura 5.7: Fechamento da cadeia aberta da glicose. Formação de estruturas em anel da glicose a partir do fechamento da cadeia aberta.

Formas isoméricas de monossacarídeos podem diferir em sua configuração. Quando essa diferença é vista em torno do átomo de carbono hemiacetal ou hemicetal são chamadas de moléculas de anômeros.

MUTARROTAÇÃO

É a variação espontânea que ocorre na rotação ótica de anômeros α e β de um açúcar quando eles estão dissolvidos em água. As rotações óticas dos açúcares variam até que elas atinjam os mesmos valores.

Assim, o átomo de carbono hemiacetal ou hemiacetal é chamado carbono anomérico. As configurações α e β , anômeros da D-glicose, sofrem interconversão em solução aquosa. Isso se dá por um processo denominado **MUTARROTAÇÃO**. Portanto, se tivermos uma solução recém-preparada de α -D-glicose, esta vai se transformando em β -D-glicose até atingir um equilíbrio, ou seja, as duas formas (α -D-glicose e β -D-glicose) terão as mesmas concentrações (Figura 5.7).

De acordo com a Figura 5.7, para a forma cíclica da glicose, notamos que o grupo aldeído do carbono 1 e o grupo hidroxila do carbono 5 reagiram para formar o hemiacetal cíclico. Isso resulta no aparecimento de um anel de 6 elementos chamado piranose (Figura 5.8). Esse anel é o mais comum para todos os glicídeos. Por outro lado, também encontramos hemiacetais cíclicos com 5 elementos denominados furanose. Essas denominações são dadas por analogia aos éteres cíclicos pirano e furano.

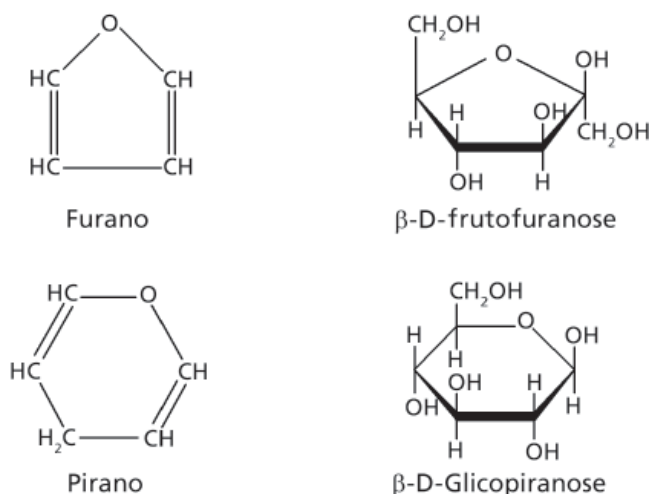


Figura 5.8: Anéis de furano e pirano e seus derivados glicídicos de furanose e piranose, com 5 e 6 carbonos, respectivamente.

O poder redutor dos monossacarídeos

Tanto as aldoses como as cetoses que têm a hidroxila do carbono 1 livre são capazes de ser oxidadas por soluções alcalinas de metais (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Bi^{3+} e Hg^{2+}). Assim, o grupo carbonila é oxidado a grupo carboxílico. Essa propriedade é denominada de poder redutor. Glicose e outros açúcares capazes de reduzir esses íons são denominados açúcares redutores (Figura 5.9).

Na forma de anel hemiacetal, o C-1 da glicose não pode ser oxidado pelo Cu^{2+} . Entretanto, como a forma em cadeia aberta também está em equilíbrio com a forma cíclica, eventualmente a reação de oxidação é completada.

A reação com Cu^{2+} não é tão simples quanto parece na **Figura 5.9**: além do gliconato, alguns ácidos de cadeia menor são produzidos pela fragmentação da glicose.

É possível estimar a concentração desse açúcar, medindo-se a quantidade de agente oxidante reduzido.

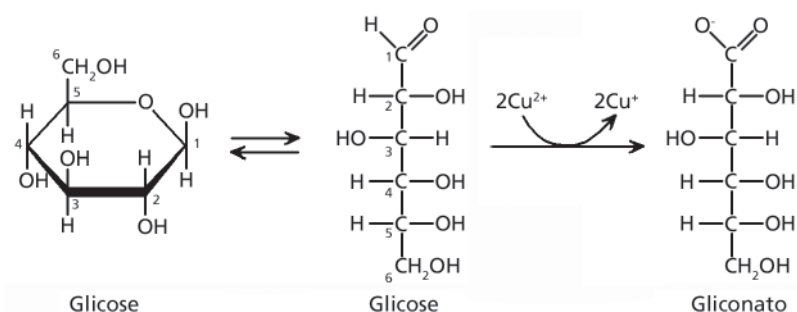


Figura 5.9: Poder redutor da glicose, exemplificando a capacidade de açúcares reduzirem o cobre (Cu^{2+}).

As cetoses são agentes redutores tão efetivos quanto as aldoses. Algum tempo atrás, esse poder redutor era uma propriedade muito usada para as determinações qualitativas e quantitativas de açúcar no sangue. O reagente contendo Cu^{2+} era o mais comumente utilizado. O cobre é um elemento que pode ser reduzido quando ele se encontra no seu estado redox 2+ (**Figura 5.9**).

OS OLIGOSSACARÍDEOS

Alguns oligossacarídeos ocorrem livres na natureza, enquanto outros são obtidos como produtos de hidrólise parcial de polissacarídeos.

Entre os oligossacarídeos naturais temos a sacarose, presente como reserva de glicídeos da cana-de-açúcar e da beterraba, em néctar de flores e em frutos. A sacarose é o nosso açúcar de mesa, muito usado como fonte de alimentação animal. A lactose, açúcar do leite de

mamíferos, é importante também na alimentação animal. Ela é obtida comercialmente como subproduto da fabricação de queijos.

Existem outros açúcares que ocorrem eventualmente na natureza. É o caso da maltose, que é produzida durante a germinação de grãos de cevada (malte), após a ação de amilases sobre o amido.

Os oligossacarídeos podem ser classificados de acordo com o número de unidades de monossacarídeos presentes em sua molécula: dissacarídeos (2C), trissacarídeos (3C), tetrassacarídeos (4C), e assim por diante.

Dissacarídeos, como maltose, lactose e sacarose, consistem em dois monossacarídeos unidos covalentemente por uma ligação O-glicosídica, que é formada quando um grupo hidroxila de um açúcar reage com o carbono anomérico de outro açúcar (Figura 5.10).

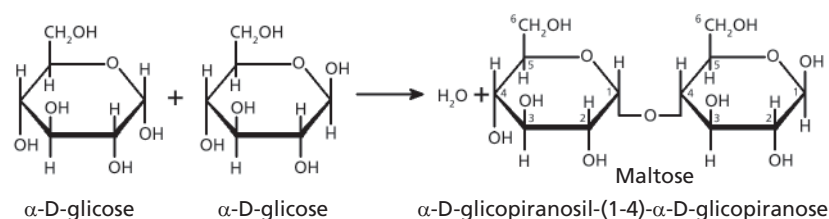


Figura 5.10: A maltose e a formação da ligação O-glicosídica entre dois monossacarídeos.

Em relação ao poder redutor, pode-se ter dissacarídeos redutores ou não. Um dissacarídeo é redutor desde que pelo menos uma das hidroxilas heterosídicas (C1) esteja livre, isto é, não envolvida na ligação glicosídica.

A sacarose e a trealose são açúcares não redutores, enquanto que a maltose, a lactose e a celobiose são açúcares redutores. Assim, quando um carbono anomérico participa de uma ligação glicosídica, ele não pode ser oxidado por íons Cu^{2+} ou Fe^{3+} .

Em dissacarídeos ou polissacarídeos, o final da cadeia com um carbono anomérico livre é denominado terminal redutor.

O dissacarídeo maltose contém dois resíduos de glicose unidos por uma ligação glicosídica. Essa ligação envolve o C-1, carbono anomérico, de um resíduo de glicose e o C-4 da outra glicose. Como ainda existe um carbono anomérico livre (presente no segundo resíduo de glicose) que pode ser oxidado, a maltose é um dissacarídeo redutor (Figura 5.10).

A ligação glicosídica pode ser estabelecida entre duas unidades glicídicas iguais, como no caso da maltose, ou entre duas unidades glicídicas diferentes, como no caso da sacarose e da lactose. A sacarose, ao contrário da maltose e da lactose, não contém átomo de carbono anomérico livre. Os carbonos anoméricos de ambos os monossacarídeos estão envolvidos na ligação glicosídica e, portanto, a sacarose não é um açúcar redutor (Figura 5.11).

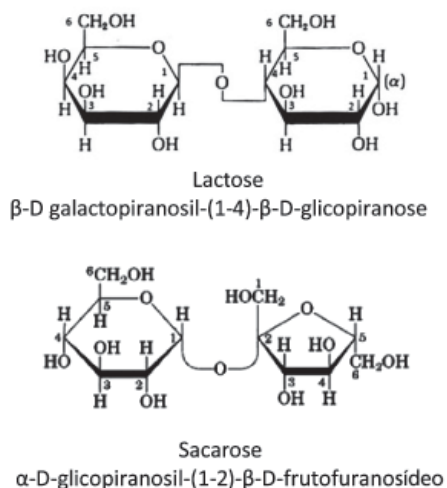


Figura 5.11: Estrutura dos dissacarídeos lactose e sacarose.

POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são polímeros encontrados na natureza e podem ter função estrutural ou de reserva. Entre os principais polissacarídeos está o amido. O amido é a maior fonte glicídica na alimentação animal. Esse polissacarídeo é encontrado como reserva de glicídeos nos vegetais, principalmente em cereais e tubérculos. Já nos animais, o material de reserva de glicídeos é o glicogênio. Esse polissacarídeo é encontrado na maior parte dos tecidos, principalmente no fígado e nos músculos dos animais.

O glicídeo celulose também é uma importante matéria orgânica. É o polissacarídeo mais abundante na natureza. É o principal constituinte das partes fibrosas das plantas (97 a 99% no algodão, e 41 a 53% nas madeiras), tendo portanto uma função estrutural. Outros polissacarídeos que podem ser citados são: inulina (material de reserva encontrado nos

bulbos de algumas plantas); quitina (material estrutural do esqueleto dos artrópodes, crustáceos e insetos); pectina (encontrada na polpa de frutas cítricas, maçãs, cenouras, tendo também uma função estrutural).

Os polissacarídeos podem ser classificados em homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos. Os homopolissacarídeos são aqueles que contêm na molécula uma única espécie de monossacarídeo. Por exemplo, amido, glicogênio, celulose, inulina. Os heteropolissacarídeos, por sua vez, são aqueles que contêm em sua molécula duas ou mais espécies de monossacarídeos. Por exemplo, a pectina.

O amido, encontrado nos vegetais, é constituído de dois componentes moleculares de estruturas químicas semelhantes, mas não idênticas. Esses componentes são a amilose e a amilopectina (Figura 5.12). A amilose, cujos resíduos de glicose são unidos por ligações α -1,4, forma um polímero de cadeia linear. Já a amilopectina é um polímero de estrutura molecular complexa, cujas unidades glicosídicas encontram-se unidas por ligações α -1,4 e α -1,6. Esse polímero é bastante ramificado. O amido, em geral, contém em torno de 20% de amilose e 80% de amilopectina.

Os cereais (milho, trigo, cevada, arroz, sorgo), os tubérculos (batata, mandioca, inhame), alguns frutos (banana, babaçu) e troncos (palmeira do sagu) são particularmente ricos em amido.

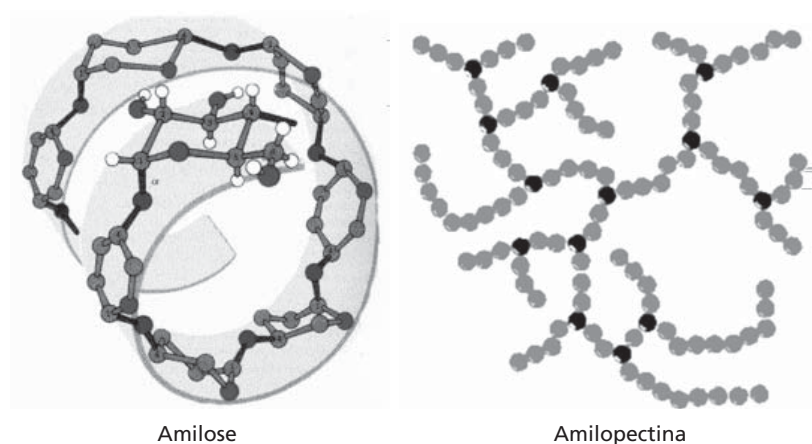


Figura 5.12: Amilose e amilopectina, os componentes do amido. Note que enquanto que a amilose não é ramificada, a amilopectina é bastante ramificada.

O glicogênio é o principal polissacarídeo de armazenamento das células animais. Sua estrutura é muito semelhante à da amilopectina, formada apenas por moléculas de glicose. No entanto, o glicogênio é mais ramificado que a amilopectina. Nos animais, o glicogênio é encontrado principalmente no fígado, onde pode atingir até 10% do peso desse órgão; e, em menor quantidade, no músculo esquelético (cerca de 1 a 2% do seu peso).

O glicogênio é um homopolímero de glicose muito ramificado, cujos resíduos são unidos por ligações do tipo α -1,4. As ramificações são encontradas ao longo de toda a cadeia principal, e são formadas por meio de ligações α -1,6. Essas ligações são sempre formadas após a existência de doze resíduos na cadeia principal (Figura 5.13).

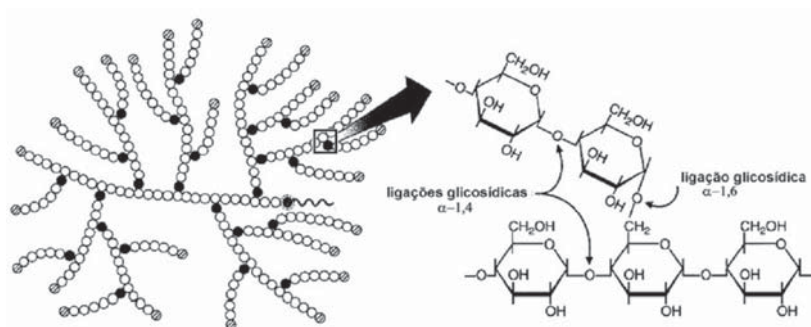


Figura 5.13: Estrutura do glicogênio.

ATIVIDADE 1



Atende ao objetivo 1

Analise as informações a seguir:

- 1 Os polissacarídeos podem ser classificados em homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos. Os homopolissacarídeos são aqueles que contêm na molécula uma única espécie de monossacarídeo, e os heteropolissacarídeos são aqueles que contêm em sua molécula duas ou mais espécies de monossacarídeos.

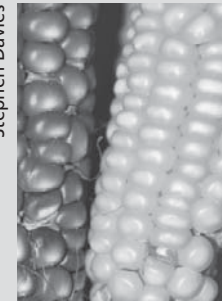
2



Jonathan Ruchti



Stephen Davies



Victoria Herrera

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1090135>; <http://www.sxc.hu/photo/1181122>; <http://www.sxc.hu/photo/733366>

3

Polissacarídeos encontrados em diversos vegetais, sendo constituídos de dois componentes moleculares de estruturas químicas semelhantes.

Baseando-se nas três informações anteriores e no conteúdo desta aula, responda:

A qual homopolissacarídeo as informações se referem e quais são os seus dois componentes moleculares estruturais?

RESPOSTA COMENTADA

O homopolissacarídeo mencionado aqui é o amido, encontrado nos vegetais e constituído de dois componentes moleculares de estruturas químicas semelhantes, mas não idênticas. Esses componentes são a amilose e a amilopectina.

PRODUZINDO ENERGIA A PARTIR DOS GLICÍDEOS: O METABOLISMO CELULAR

Um ser vivo se alimenta para obter energia para todas as suas funções vitais. Após a alimentação, digestão e absorção dos macronutrientes as células produzem energia através do metabolismo celular.

O metabolismo é um conjunto de reações químicas que se passa dentro da célula, visando à transformação da energia contida nos alimentos em energia acumulada sob a forma de ATP. O metabolismo pode ser catabólico (catabolismo) ou anabólico (anabolismo). O catabolismo é um conjunto de reações químicas que visa à degradação da matéria para a obtenção de energia sob a forma de ATP. Já o anabolismo é um conjunto de reações químicas que utiliza a energia acumulada em ATP para a produção das macromoléculas da célula viva.

O metabolismo pode ser ainda anaeróbico ou aeróbico. Mas o que quer dizer isso? Existe alguma diferença na quantidade de energia produzida?

A porta de entrada dos glicídeos no metabolismo celular

A via glicolítica ou glicólise

Após a entrada dos glicídeos nas células, elas rapidamente precisam dar um destino a essas importantes moléculas. Os glicídeos podem ser usados para a formação de moléculas muito complexas. No entanto, o principal destino dessas moléculas no interior das células é o metabolismo energético. Podemos definir como metabolismo energético a sequência de reações que resultam no consumo de um nutriente (glicídeos, lipídeos ou proteínas) com a produção de energia (ATP). O metabolismo energético é subdividido em vias metabólicas que podem ocorrer na presença (aeróbico) ou ausência (anaeróbico) de oxigênio.

A primeira via metabólica responsável por usar os glicídeos ocorre no citoplasma das células e não depende do oxigênio. Assim sendo, esse tipo de metabolismo é anaeróbico. Os glicídeos são, então, usados inicialmente para produção de energia por uma via metabólica conhecida pelo nome de glicólise ou via glicolítica. Se desmembrarmos esse nome, veremos que *glico-* vem de glicose ou glicídeos, enquanto que *-lítica* refere-se à quebra da molécula glicídica. Um fato interessante é que todos os glicídeos existentes começam a ser quebrados e metabolizados para produção de energia por essa via metabólica.

Todas as células são capazes de realizar esse tipo de metabolismo. A glicólise é caracterizada pela utilização rápida da glicose para produção de energia em um curto espaço de tempo. Essa via metabólica é composta por uma sequência de dez reações químicas catalisadas por diferentes enzimas. Resumidamente, a via glicolítica é a via de conversão de glicose em piruvato. Ao final do processo, as células produzem, a partir de uma molécula de glicose, duas moléculas de ATP, duas de NADH e duas de piruvato (Figura 5.14).

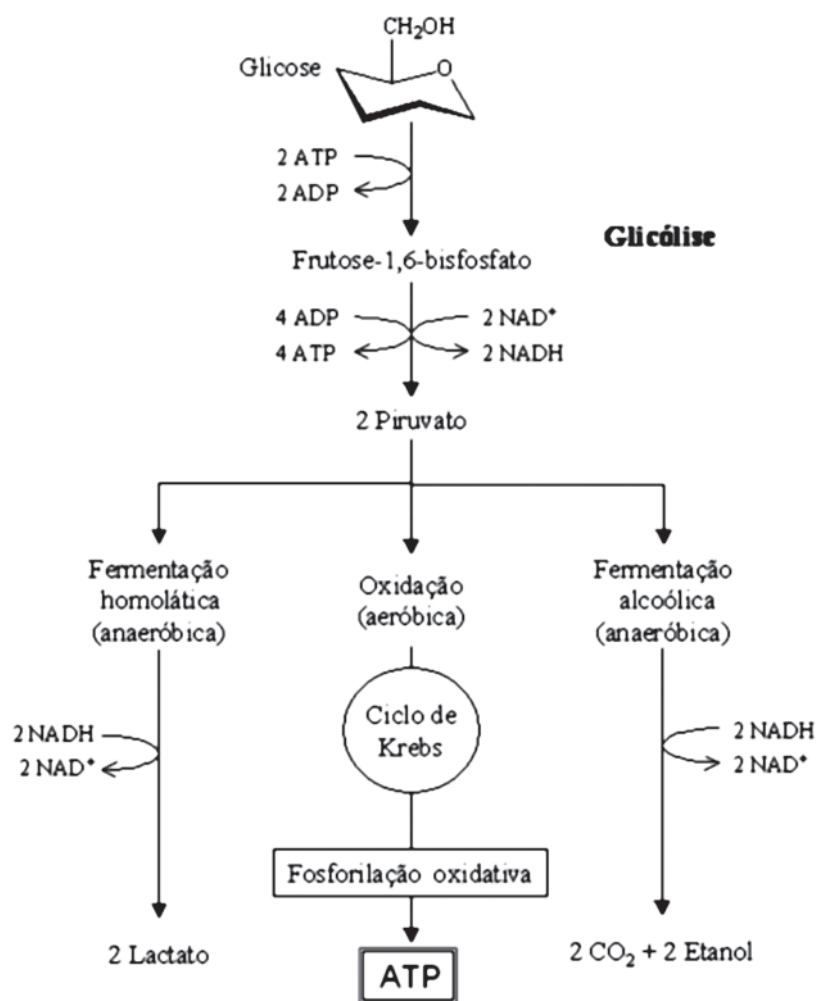


Figura 5.14: Metabolismo energético. A glicose é usada primeiramente pela via glicolítica para produção de energia. Posteriormente, o ciclo de Krebs terminará de oxidar o piruvato que foi produzido na quebra da glicose. Ao final dessas duas vias metabólicas, ocorrerá o processo de fosforilação oxidativa para produção de ATP. Nas extremidades, vemos os processos que podem ocorrer nos músculos (fermentação homolática ou láctica) e em microrganismos (fermentação alcoólica).

A fermentação da glicose: uma alternativa para aumentar a produção de energia (ATP) em pouco tempo

Algumas células podem realizar sob anaerobiose um tipo de metabolismo que é denominado de fermentação. Existem vários tipos de fermentação: (i) alcoólica, (ii) láctica e (iii) cítrica, dentre outras. A fermentação alcoólica pode ser realizada por bactérias e fungos. Esse tipo de fermentação é muito conhecido por fornecer o álcool das bebidas e do combustível para automóveis.

A fonte para as células de fungos (leveduras) produzirem o álcool é o caldo da cana-de-açúcar espremida, que é rico em glicose. As leveduras são capazes de transformar a glicose em piruvato pela via glicolítica produzindo energia para ela. Posteriormente, e ainda em anaerobiose, este piruvato pode ser transformado enzimaticamente em etanol. Este é destilado e usado para produção de bebidas ou álcool combustível. Atualmente, o Brasil é o maior produtor de álcool combustível proveniente da cana-de-açúcar. Esse processo, hoje totalmente dominado pelo homem, é o carro chefe da biotecnologia no país.

Em nosso organismo, também existem células que conseguem fermentar a glicose, só que o produto gerado é o lactato (**Figura 5.14**). Esse processo recebe o nome de fermentação láctica. Curiosamente, essa fermentação láctica ocorre quando a célula precisa de energia rapidamente. Uma situação muito comum e que frequentemente requer rápida produção de energia é a contração muscular causada por exercícios físicos ou atividades esportivas.

Quando submetidos a fortes exercícios físicos, os músculos não recebem suprimento de O_2 suficiente. Então, o organismo é forçado a realizar a via glicolítica para produção de energia. Ao final dessa via, o piruvato é transformado em lactato. Dessa forma, as células musculares estão fermentando e produzindo lactato. Como altas quantidades de lactato são tóxicas para os músculos e causam dor, ele é excretado para a corrente sanguínea. Outras células do nosso corpo também fermentam a glicose. O eritrócito, responsável pelo transporte de O_2 no sangue, é outro exemplo de célula que fermenta a glicose. O eritrócito não pode realizar a respiração celular porque não possui mitocôndria, organela celular responsável pela respiração.

ATIVIDADE 2



Atende ao objetivo 2

2.



Todos nós já experimentamos o desprazer de chegar em um prédio e encontrar o elevador quebrado. Nesses casos, qual a solução?

Um belo dia, Marcos e Frederico chegaram à universidade. Esta ficava em um edifício de dez andares e a aula do dia era no oitavo andar. Isso não seria problema para os amigos caso os elevadores estivessem funcionando. Mas quando viram os elevadores parados, eles se entreolharam e Marcos perguntou: "Frederico, como vai ser? Voltamos para casa ou subimos pelas escadas?" Frederico respondeu: "Perder aula, nunca! Vamos de escada!" Quando chegaram na metade, Frederico já sentia muitas dores e perguntou a Marcos: "Você está sentindo dores?" Marcos respondeu: "Não, mas eu sempre subo as escadas de minha casa!" Depois do rápido diálogo, ambos continuaram a subir até o oitavo andar para a aula. Você sabe por que Frederico sentiu dores? Por que Marcos não sentiu os mesmos sintomas?

RESPOSTA COMENTADA

Essa dor que Frederico sentiu é causada pelo metabolismo anaeróbico realizado pelos músculos. Nesse metabolismo, os músculos produzem lactato. A produção de lactato é necessária para as células musculares produzirem energia (ATP) de forma rápida para subir as escadas. O problema é que o lactato é tóxico para as células musculares e a dor é causada pelo acúmulo dessa molécula nos músculos. No caso de Marcos, ele não sentiu dor porque o corpo dele está mais preparado fisicamente do que o de Frederico para subir as escadas.

No metabolismo energético, o ATP produzido na glicólise ou na fermentação será sempre utilizado em processos celulares que precisem de energia. Já o NADH, também produzido na via glicolítica, deve ser reoxidado a NAD^+ . Isso deve ocorrer porque a via glicolítica é dependente de NAD^+ e deve continuar operando. Essa oxidação do NADH e o piruvato serão posteriormente realizados pelas vias metabólicas que seguirão a glicólise e que dependerão do oxigênio, caracterizando o metabolismo respiratório.

ATIVIDADE 3**Atende ao objetivo 2**

A nossa alimentação é farta em carboidratos. Cereais, frutas, verduras, tubérculos e carnes de várias origens são ricos em carboidratos. Será que todos os glicídeos são metabolizados pela mesma via metabólica? Procure a biblioteca do seu polo e demonstre como alguns dos carboidratos diferentes da glicose, como a (D)galactose e (D)frutose podem ser metabolizados. Descreva a rota enzimática para a entrada desses dois carboidratos.



RESPOSTA COMENTADA

A galactose entra na glicólise pela seguinte rota enzimática: primeiro, a (D)galactose é fosforilada à galactose 1-fosfato. Essa reação é catalisada pela enzima galactocinase. Depois, ela sofre uma segunda reação, sendo transformada em glicose 1-fosfato pela enzima UDPglicose-hexose 1-fosfato uridiltransferase. Essa glicose 1-fosfato é transformada no intermediário da glicólise, glicose 6 fosfato. Este pode então ser usado para produzir energia.

Já a (D)frutose deverá ser convertida em frutose 6-fosfato pela enzima fructocinase. A frutose 6-fosfato já é um intermediário da glicólise. Uma outra rota é a conversão da frutose em frutose 1-fosfato pela enzima cetohexocinase, e posteriormente, pela ação da enzima frutose-bisphosphato aldolase, convertida em gliceraldeído. Este último sofrerá mais uma reação, gerando gliceraldeído 3-fosfato. Essa reação é catalisada pela triocinase (triose cinase).

A oxidação completa da glicose pelo metabolismo respiratório

No metabolismo aeróbio, as reações ocorrem na presença de oxigênio, no interior das mitocôndrias. No interior da mitocôndria e pelo metabolismo aeróbio, a glicose é levada a termos finais de CO_2 e H_2O . Esse processo é denominado *respiração celular*. Em aerobiose, ou seja, na presença de oxigênio, o piruvato que foi produzido na glicólise é convertido em acetil-CoA. O acetil-CoA entra no ciclo de Krebs, em que será totalmente oxidado. Como estudado na Aula 4, o ciclo de Krebs irá gerar uma molécula de GTP (ATP), três de NADH e uma de FADH_2 . Essas moléculas de NADH e FADH_2 serão ainda usadas para produção de mais energia.

A cadeia respiratória ou cadeia de transporte de elétrons compreende etapas sucessivas de transferências de elétrons que partem das moléculas de NADH e FADH_2 para a molécula de oxigênio. Essas transferências são realizadas por diferentes proteínas transportadoras de elétrons, na membrana interna mitocondrial, até oceptor final que é o O_2 (Figura 5.15).

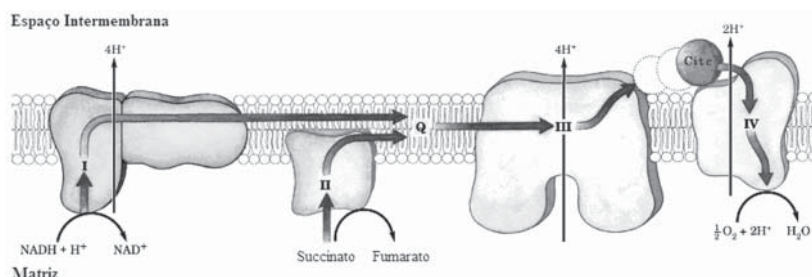


Figura 5.15: Esquema da cadeia de transporte de elétrons. Os elétrons do NADH e FADH_2 são transferidos por quatro complexos proteicos (I, II, III e IV) até oceptor final, que é o oxigênio.

A transferência de elétrons através dos transportadores gera um gradiente eletroquímico de H^+ através da membrana interna mitocondrial (Figura 5.16). O retorno dos H^+ para o interior da mitocôndria, feito através de uma proteína chamada de F_0/F_1 ATP sintase, é o que permite a síntese de ATP (Figura 5.16). O processo de produção de energia através desse sistema é denominado fosforilação oxidativa.

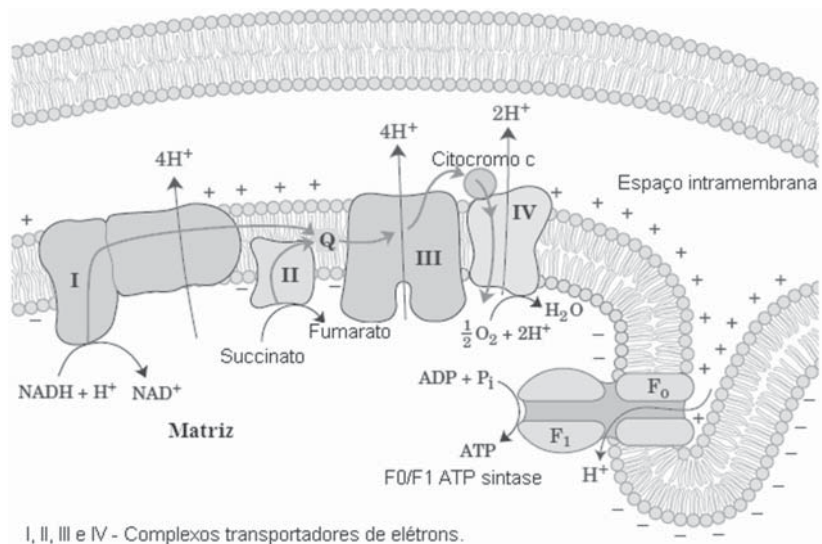


Figura 5.16: Produção de ATP pela F₀/F₁ ATP sintase. A produção de ATP é movida pelo gradiente eletroquímico de prótons formado no espaço entre as membranas mitocondrial interna e externa pelo transporte de elétrons pela cadeia transportadora de elétrons.

Para cada molécula de glicose consumida, uma célula obtém, através da respiração celular, um rendimento energético em ATP dezoito vezes maior que na fermentação. É óbvio, portanto, que no caso de respiração, a célula pode sobreviver consumindo muito menos glicose para se manter viva do que no processo anaeróbio. No processo anaeróbio, o consumo de glicose precisa ser maior para suprir as necessidades energéticas da célula. Conhecido como efeito Pasteur, esse fenômeno foi observado pela primeira vez, no século passado, por Louis Pasteur, e caracteriza-se pela inibição ou diminuição do consumo de glicose em presença de oxigênio (respiração).

Hoje são perfeitamente conhecidas as bases moleculares do efeito Pasteur. São os produtos da respiração produzidos no ciclo de Krebs (ácido cítrico e ATP) que inibem as enzimas chave da glicose, como a fosfofrutoquinase e a hexoquinase, fazendo com que o consumo de glicólise seja diminuído. Portanto, o efeito Pasteur é, em sua simplicidade, a inibição do consumo de glicose pela respiração, ou seja, pelo consumo de oxigênio.

Pasteur também revolucionou na área dos alimentos. A pedido dos vinticultores e cervejeiros de sua região, começou a investigar a razão pela qual os vinhos e a cerveja azedavam. De novo, utilizando o microscópio, conseguiu identificar a bactéria responsável pelo processo. Propôs, então, eliminar o problema através do aquecimento da bebida lentamente até a temperatura de 48 °C, matando, desse modo, as bactérias, e encerrando o líquido posteriormente em cubas hermeticamente seladas para evitar nova contaminação. Esse processo originou a atual técnica de pasteurização dos alimentos. Pasteur demonstrou dessa forma que todo processo de fermentação e decomposição orgânica ocorre devido à ação de organismos vivos.



Fonte: http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Tableau_Louis_Pasteur.jpg

A mitocôndria é uma organela celular que apresenta dupla membrana. A membrana externa mitocondrial atua como barreira protetora, sendo permeável a moléculas pequenas. A membrana interna é altamente hidrofóbica e seletiva, sendo impermeável a moléculas grandes e a íons, mas permeável a moléculas pequenas, como O_2 , NH_3^+ e H_2O . O transporte de muitas substâncias através da membrana interna mitocondrial ocorre graças à presença de proteínas de transporte na membrana denominadas *translocases*. Para mais detalhes de uma mitocôndria, visite a página www.johnkyrk.com/index.pt.html.

A cadeia de transporte de elétrons

A cadeia de transporte de elétrons é constituída de quatro complexos proteicos. É através deles que os elétrons migram de pares redox com potenciais de redução padrão mais negativos em direção a potenciais mais positivos (Figura 5.17). Os elétrons são transferidos do complexo I e II para o complexo III pela ubiquinona (CoQ), e deste último até o complexo IV pelo citocromo c.

A ubiquinona (também chamada de Coenzima Q_{10} , Coenzima Q e abreviada como CoQ_{10} , CoQ, Q_{10} ou Q) é uma benzoquinona presente em praticamente todas as células do organismo. Ela participa dos processos de transferência de elétrons na cadeia transportadora de elétrons. Essa transferência de elétrons está associada à produção de ATP.

O citocromo c é uma pequena proteína heme associada à membrana interna da mitocôndria. Ao contrário de outros citocromos, é uma proteína solúvel, e um componente essencial da cadeia transportadora de elétrons. É capaz de realizar oxidações e reduções, mas não se liga ao oxigênio. Transfere elétrons entre o complexo III (coenzima Q-citocromo c redutase) e o complexo VI (citocromo c oxidase).

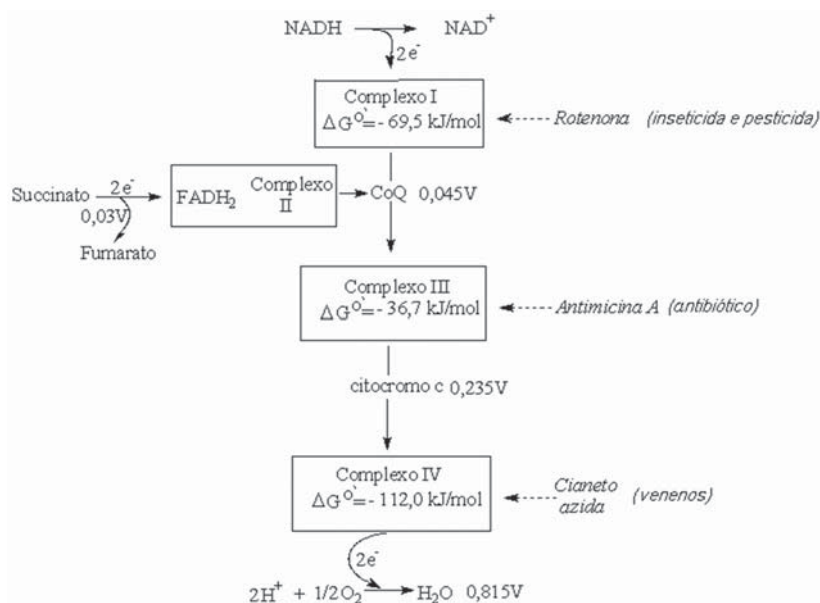


Figura 5.17: A cadeia transportadora de elétrons. É composta por quatro complexos proteicos que, juntamente com a ubiquinona (CoQ) e o citocromo c, transferem os elétrons para a molécula de oxigênio.

ATIVIDADE 4



Atende ao objetivo 3

Um atleta de natação tem como suas principais provas os 50 e 100 metros nado livre. Já outro atleta preferiu se especializar nos 1.500 metros livre. Essas duas provas são bastante diferentes e, por conta disso, o metabolismo dos atletas também é diferente – o atleta dos 50m não respira, enquanto que o atleta dos 1500m respira o tempo todo. A verdade é que a duração e a demanda de energia são muito diferentes nos dois atletas durante as competições. Embora ambos tenham uma alimentação rica em carboidratos, as células deles usam esses nutrientes de forma diferenciada. A partir do que foi estudado, determine qual via metabólica cada um desses atletas irá realizar no momento da competição.



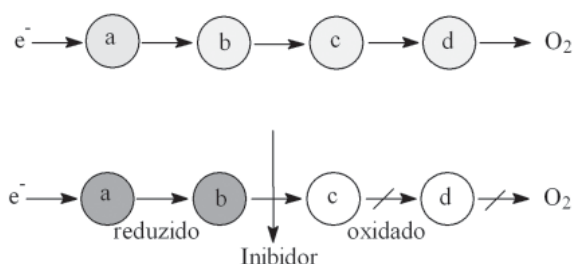
PLRANG Images for design

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1137298>

RESPOSTA COMENTADA

Lembramos que as provas de 50 e 100 metros são muito rápidas. Para falar a verdade, nos 50 metros, o atleta nem respira. Já nos 100 metros, o atleta realiza, em média, cerca de cinco a dez respirações, o que é muito pouco. Portanto, essas provas são caracterizadas pelo metabolismo anaeróbio. Nesse metabolismo, o atleta produz uma grande quantidade de energia, mas para um curto período de tempo. Em linguagem (bio)química, o organismo do atleta fermenta a glicose, produzindo ácido lático pela via glicolítica. Já o atleta de longa distância passa mais tempo nadando, e sua demanda de energia é conseqüentemente muito maior. Nesse tipo de prova, o organismo do atleta realiza o metabolismo aeróbio, em que a glicose é totalmente oxidada a CO_2 e H_2O . Uma grande quantidade de energia, sob a forma de ATP, é produzida pela fosforilação oxidativa.

Muitos transportadores da cadeia respiratória podem sofrer inibição. A ação dos inibidores do transporte de elétrons leva a uma mudança na proporção de formas oxidadas e reduzidas de cada transportador.



Muitas são as novelas, filmes e livros em que vemos o uso de venenos para matar alguém muito rico. E o pior é que quase sempre o mordomo está envolvido. Entretanto, os mordomos em geral nunca tiveram aulas para entender como os venenos agem. Os mais conhecidos venenos são o cianeto e a azida. Eles bloqueiam a transferência dos elétrons entre o complexo IV e o O_2 . Outros venenos com ação na cadeia de transporte de elétrons são descritos a seguir.

Rotenona – inibe especificamente a transferência de elétrons do complexo I para a CoQ. No entanto, a rotenona não inibe o complexo II, uma vez que os elétrons provenientes desse complexo entram na cadeia de transporte após o bloqueio.

Antimicina A – inibe o fluxo de elétrons entre o citocromo b e o citocromo c1.

TTF (2-tenoil-trifluoracetona) – o transporte de elétrons no complexo II pode ser inibido por TTF, cujo sítio de ação está localizado a nível das proteínas Fe-S.



Acesse a página www.johnkyrk.com/index.pt.html e veja a animação de diversos processos celulares. Na coluna da esquerda, você pode selecionar a glicólise e o ciclo de Krebs para visualizar a transformação das moléculas em cada processo. A distância entre você e as informações sobre esses processos está a apenas um clique. Lembre-se de que a glicólise é uma via do metabolismo anaeróbico. Já o ciclo de Krebs e a cadeia transportadora de elétrons fazem parte do metabolismo aeróbico. Nessa página, você também verá como é a produção de ATP a partir da transferência dos elétrons. Siga as setas e leia o texto junto com as animações. Você terá uma viagem sensacional ao interior de uma célula e em uma mitocôndria.

CONCLUSÃO

Os carboidratos são usados para produção de energia pelas células. Essa energia, ATP, é produzida pelo metabolismo celular. O metabolismo energético é caracterizado por um conjunto de reações químicas que pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio.

O metabolismo anaeróbico é mais veloz que o aeróbico. No entanto, a produção de ATP é menor do que em aerobiose. As células dos animais realizam somente o metabolismo aeróbico, porém os músculos podem, por um curto espaço de tempo, realizar o metabolismo anaeróbico.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 1 e 2

Vimos que algumas substâncias podem ser bastante tóxicas e causar a inibição da cadeia transportadora de elétrons. Um exemplo disso é o cianeto. Essa substância é muito tóxica e quantidades pequenas dela podem causar a morte rápida das pessoas. Vimos que o cianeto causa a inibição do complexo IV da cadeia transportadora de elétrons. Sendo assim, um dos resultados é o bloqueio do uso do oxigênio. Esse fenômeno realizado pelo cianeto pode influenciar algum outro processo metabólico?

RESPOSTA COMENTADA

Sim, e o processo afetado é a fosforilação oxidativa. O cianeto, por inibir a redução do oxigênio a água, vai provocar um engarrafamento de elétrons na cadeia transportadora de elétrons. Esse engarrafamento impede que os prótons necessários para a F₀/F₁ ATP sintase produzir energia sejam transferidos para o lado de fora da mitocôndria. Assim, não vai existir o gradiente de prótons para ativar a F₀/F₁ ATP sintase. O consumo de glicídeos irá sendo reduzido até parar o metabolismo. Esse é um processo em cascata, em que os processos anteriores (ciclo de Krebs e glicólise) serão inibidos.

RESUMO

Os carboidratos podem apresentar um número variável de carbonos em sua estrutura. Carboidratos que têm três carbonos são chamados de trioses; os com quatro carbonos, tetroses; e assim por diante. Os carboidratos podem ainda ser encontrados sob a forma de unidades simples – os monossacarídeos – ou unidos a outra unidade simples – os dissacarídeos.

Os oligossacarídeos são conhecidos por apresentar de três a mais unidades simples de carboidratos. A ligação entre as unidades simples para formar dissacarídeos ou oligossacarídeos é chamada de ligação glicosídica.

Na natureza, encontramos carboidratos muito grandes. Estes são chamados de polissacarídeos. Nos vegetais, encontramos a celulose e o amido como polissacarídeos. Já nos animais, o glicogênio é polissacarídeo. O amido e o glicogênio são as reservas de carboidratos dos vegetais e animais, respectivamente.

Os carboidratos são usados pelas células para produzir energia sob a forma de ATP. O metabolismo celular pode ser catabólico ou anabólico. O catabolismo serve para oxidar os carboidratos (glicose) com a produção de energia. Já o anabolismo usa a energia produzida no catabolismo para sintetizar muitas moléculas das células. O catabolismo pode ser feito na presença ou ausência de oxigênio.

A glicólise é a via metabólica responsável por iniciar a oxidação da glicose, gerando energia sob a forma de ATP, NADH e piruvato. O piruvato será, em seguida, usado para a produção de mais energia, mas antes ele deve ser transformado em acetil CoA. O acetil CoA vai entrar no ciclo de Krebs, produzindo mais energia sob a forma de GTP (ATP), NADH e FADH_2 . Os elétrons presos no NADH e no FADH_2 serão transferidos para os complexos da cadeia transportadora de elétrons, que terão a finalidade de reduzir a molécula de oxigênio em água. Durante esse transporte, um gradiente de prótons será formado do lado de fora da mitocôndria. Esses prótons retornarão para o interior da mitocôndria por uma proteína chamada de F₀/F₁ ATP sintase, que é também a responsável pela produção de energia sob a forma de ATP.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos estudar como os triglicerídeos são usados para a produção de energia nas células. Iremos também abordar situações que podem aumentar ou diminuir a produção e o armazenamento dos triglicerídeos.

De lipídeos de reserva a combustíveis metabólicos

Marcos Dias Pereira

AULA

6

Metas da aula

Descrever como as células utilizam os lipídeos para a produção de energia e como os armazenam para sua metabolização em momentos de baixa ingestão de glicídeos.

Demonstrar que o transporte dos lipídeos é importante para o seu armazenamento e metabolização.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. descrever como as células produzem energia a partir dos lipídeos de reserva (triglicerídeos);
2. identificar as situações em que as células mobilizam a reserva lipídica.

Pré-requisitos

Aula 1 (A importância da alimentação), Aula 4 (Química dos aminoácidos e proteínas) e Aula 5 (Os carboidratos e sua importância metabólica).

TÃO TEMIDOS E TÃO ENERGÉTICOS

Como estudamos na Aula 1, os lipídeos de reserva são também denominados triglicerídeos. Esses triglicerídeos estão presentes nos alimentos do dia a dia. Vimos também que esses triglicerídeos são quebrados antes de serem absorvidos pelas células do intestino. Essa quebra envolve a presença de enzimas que “cortam” a ligação éster existente entre os ácidos graxos e a molécula de glicerol.

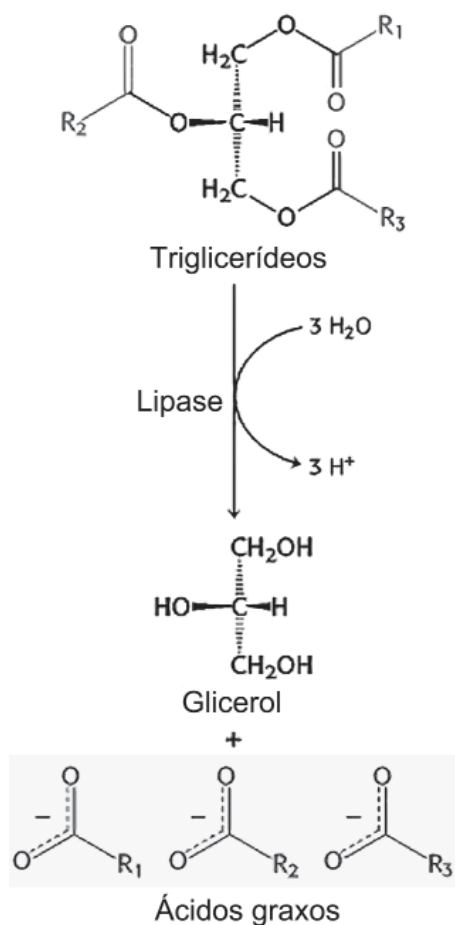


Figura 6.1: Quebra de triglicerídeos.

Para relembrar, os triglicerídeos são formados por três cadeias de ácidos graxos (representados por R₁, R₂ e R₃ na figura) ligados à molécula de glicerol central. Lembre-se de que os ácidos graxos são cadeias de carbono que podem variar no número de carbonos, e de que a presença de insaturações também pode ocorrer nessas moléculas.

Muito bem, os triglicerídeos contidos nos alimentos ingeridos são quebrados em ácidos graxos e glicerol pelo sistema digestivo. Os ácidos graxos e o glicerol absorvidos pelas células intestinais são novamente unidos, reconstituindo novamente os triglicerídeos. Em seguida, as células intestinais enviam os triglicerídeos para o sangue, para que os tecidos que necessitem de energia possam utilizá-los para produção dessa energia. Um fato curioso é que, se as células não precisarem gastar esses triglicerídeos, eles serão armazenados em um tecido próprio para o armazenamento de lipídeos – o tecido adiposo.

É verdade que nossas células sempre darão prioridade ao uso dos glicídeos para produzir energia, mas, dependendo da necessidade energética do momento, elas também podem consumir os lipídeos.

Como as células dos nossos tecidos consomem os lipídeos? Será que nossas células se permitirão o luxo de consumir os triglicerídeos e a reserva lipídica em todos os momentos? Essas e outras perguntas nós vamos responder aqui nesta aula.

COMO OS TRIGLICERÍDEOS E SEUS CONSTITUINTES SÃO TRANSPORTADOS PELO NOSSO CORPO?

Após a absorção dos ácidos graxos e do glicerol, as células intestinais vão remontar os triglicerídeos e lançá-los no sangue para que sejam transportados para a produção de energia nas células do corpo, ou para armazenamento no tecido adiposo.

Existe uma diferença muito grande entre transportar triglicerídeos e ácidos graxos pelo nosso corpo. Os ácidos graxos, como são menores do que os triglicerídeos e possuem um terminal ácido, podem ser transportados com mais facilidade pelo sangue. No entanto, eles circulam ligados à albumina, a proteína mais abundante do sangue. Por outro lado, como os triglicerídeos são moléculas totalmente apolares, e o sangue é polar, eles são transportados dentro de partículas lipoproteicas, chamadas quilomicron.

Essa lipoproteína vai percorrer o sangue, permitindo que os triglicerídeos sejam usados pelas células do nosso corpo. As células do tecido adiposo irão absorver e armazenar a maior parte dos triglicerídeos. O que não for armazenado será levado para o fígado, que irá dar outro destino aos triglicerídeos. Em geral, estes retornam ao sangue, para que o tecido adiposo novamente possa absorvê-los e armazená-los (**Figura 6.2**).

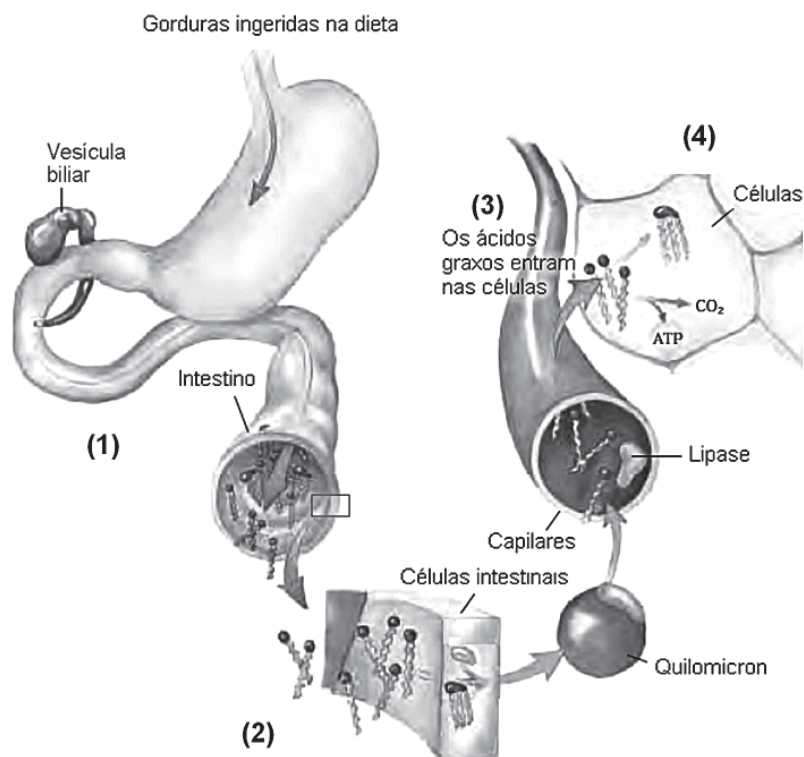


Figura 6.2: Transporte de lipídeos absorvidos na alimentação. (1) A bile emulsifica as gorduras e as incorpora em micelas. As lipases intestinais quebram os triglicerídeos. As células intestinais absorvem os produtos da quebra dos triglicerídeos e os remontam em seu interior. (2) Triglicerídeos são incorporados nos quilomícrons e, durante seu transporte pelo sangue, lipases promovem sua quebra. (3) Os ácidos graxos são absorvidos nas células adiposas. (4) Os ácidos graxos são usados para produção de ATP ou síntese de triglicerídeos.

É assim que engordamos. As células dão preferência aos glicídeos e deixam os triglicerídeos para serem armazenados como reserva lipídica. A situação piora quando comemos mais do que gastamos e não realizamos nenhum exercício físico. A reserva lipídica aumenta e, com ela, aumenta também a massa corporal. O exercício físico serve para gastar o excesso de energia que estocamos.

E quando precisamos gastar a nossa reserva lipídica, o que acontece?

O tecido adiposo é estimulado e passa a quebrar os triglicerídeos. Essa quebra se dá pela presença de uma enzima chamada lipase. Essa lipase tem uma atividade parecida com as lipases do aparelho digestório, pois elas também quebram a ligação éster entre o glicerol e os ácidos graxos dos triglicerídeos. Assim, a reação catalisada pela lipase do tecido adiposo libera os ácidos graxos, que serão lançados no sangue, e o glicerol, que será metabolizado pelas enzimas da glicólise das células do tecido adipo-

so. Em seguida, os produtos da reação catalisada pela lipase são lançados e transportados no sangue. Como os ácidos graxos ainda são moléculas muito pouco solúveis em água, eles se ligam às proteínas do sangue. Você se lembra da albumina? Ela é a proteína mais abundante do sangue e uma de suas funções é transportar os ácidos graxos. Assim se dá o transporte dos ácidos graxos pelo sangue.

Esse transporte é muito importante, pois é através dele que outras células do nosso corpo poderão retirar do sangue os ácidos graxos para produzir energia a partir deles. O catabolismo de ácidos graxos recebe o nome de oxidação ou β -oxidação de ácidos graxos.

Agora, vamos ver como isso é feito pelas células.

ATIVIDADE 1



Atende ao objetivo 1

Na culinária brasileira, é muito comum o uso de pratos hipercalóricos. Isso significa que esses pratos possuem muita quantidade de carboidratos e gorduras. Pelo que nós estudamos, as nossas células irão consumir primeiro os carboidratos e depois os triglicerídeos.

No entanto, sabemos que a quantidade de carboidratos já é suficiente para suprir as nossas células de energia. Portanto, dentro do nosso organismo, qual será o caminho que os triglicerídeos irão percorrer após a digestão?

RESPOSTA COMENTADA

Após a digestão e a absorção, os triglicerídeos serão lançados no sangue dentro de lipoproteínas chamadas quilomícrons. Esses quilomícrons percorrem o sangue e as lipases irão quebrar os triglicerídeos, liberando ácidos graxos e glicerol. O destino das gorduras será o armazenamento pelas células do nosso tecido adiposo. Os adipócitos irão absorver os ácidos graxos e o glicerol do sangue e, a partir destes, construir novamente os triglicerídeos. Lembramos que os ácidos graxos são absorvidos na forma de ácidos graxos livres pelas células do nosso organismo. Depois dessa absorção, os ácidos graxos são usados para formar os triglicerídeos.

PRODUÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS

β -oxidação dos ácidos graxos

A β -oxidação dos ácidos graxos ocorre após a absorção destes pelas células dos diversos tecidos que constituem o corpo. O primeiro passo é a ativação do ácido graxo (Figura 6.3) no citoplasma. Para isso, se gasta uma molécula de ATP. Essa ativação é uma reação enzimática catalisada por uma enzima chamada acil-CoA sintetase, também chamada tiocinase. Essa enzima, na presença de ATP e coenzima A, catalisa a conversão do ácido graxo em um ácido graxo ativo, ou acil-CoA.

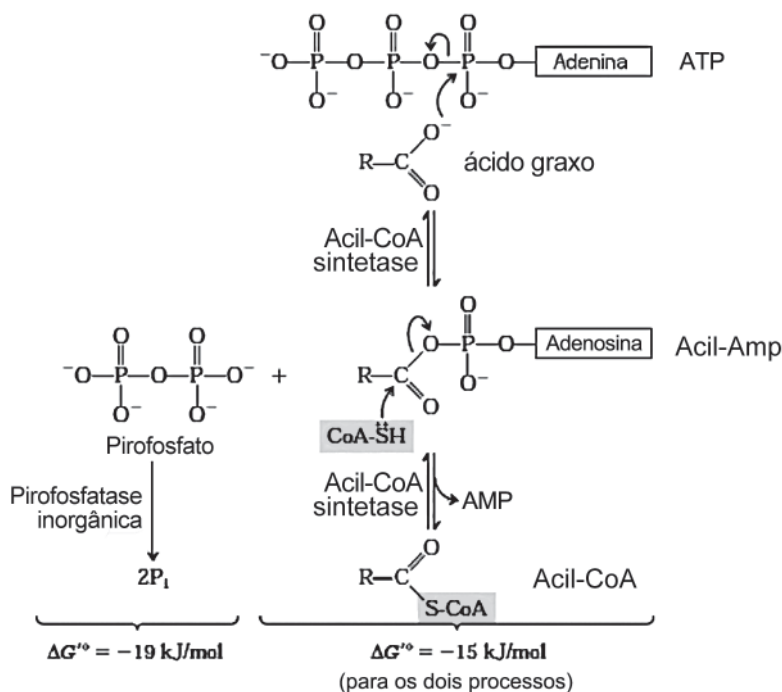


Figura 6.3: A ativação dos ácidos graxos é a primeira etapa da sua oxidação. Note que, para produzir energia a partir de ácidos graxos, é necessário ativá-los pela quebra da ligação rica em energia do ATP.

O segundo passo para a oxidação dos ácidos graxos é o transporte do acil-CoA para o interior da mitocôndria. É no interior dela que ocorre a oxidação dos ácidos graxos. Este transporte é auxiliado pela carnitina (butirato de β -hidroxi- γ -trimetilamônio).

Você já ouviu falar em carnitina? E na suplementação de carnitina por pessoas que fazem atividade física, já ouviu falar nisso? Muito bem, mais à frente, vamos abordar esse fato.

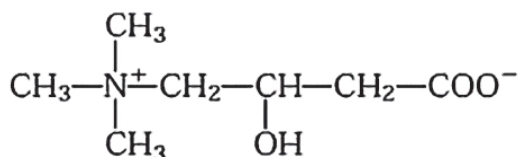


Figura 6.4: Cartinina.

O acil-CoA não consegue entrar sozinho na mitocôndria (Figura 6.5). Para fazer isso, ele precisa da carnitina. Logo, o grupo acila, que representa o ácido graxo, é transferido para a carnitina. Esse processo também é feito no citoplasma por uma enzima chamada carnitina acil transferase. O resultado dessa reação é a formação de uma molécula de acilcarnitina. Após o transporte dessa molécula para o interior da mitocôndria, outra carnitina acil transferase, só que desta vez no interior da mitocôndria, vai catalisar a reação reversa. Em outras palavras, a carnitina acil transferase de dentro da mitocôndria vai transferir o grupo acila da molécula de acilcarnitina para a coenzima A, liberando a carnitina e produzindo acil-CoA novamente. A carnitina volta para o citoplasma para um novo transporte, e o acil-CoA (ativado) será oxidado.

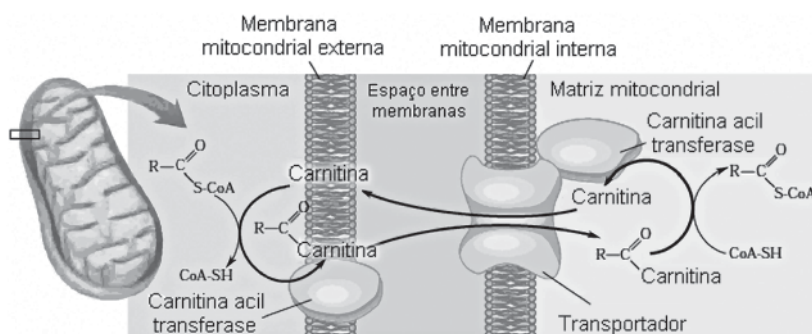


Figura 6.5: A β-oxidação dos ácidos graxos ocorre após sua ativação no citoplasma e seu transporte para o interior da mitocôndria.

A oxidação do ácido graxo envolve várias quebras da molécula de ácido graxo (Figura 6.6). Não se esqueça de que o ácido graxo está ligado à coenzima A e, por isso, recebe o nome de acil-CoA. Durante as quebras do acil-CoA, são liberadas várias moléculas de acetil-CoA (Figura 6.6).

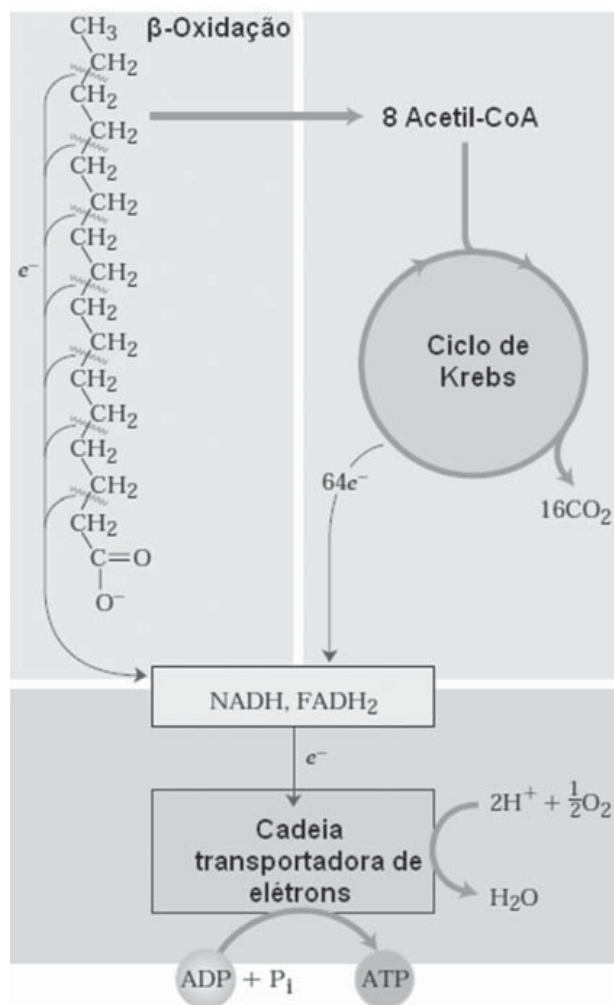


Figura 6.6: A β-oxidação de ácidos graxos. Esse processo está diretamente associado com a via metabólica do ciclo de Krebs e a cadeia de transporte de elétrons. O poder redutor na forma de NADH e FADH₂ gerado na oxidação dos ácidos graxos vai direto para a cadeia transportadora de elétrons. Lembre-se de que a cadeia transportadora de elétrons também está associada à fosforilação oxidativa.

Lembra-se da molécula de acetil-CoA? Se você revir as Aulas 4 e 5, vai ver que a molécula de acetil-CoA é usada para começar o ciclo de Krebs.

Acabamos de estudar que a quebra dos ácidos graxos, que estão na forma de acil-CoA, vai produzir moléculas de acetil-CoA. Você lembra quantos carbonos tem a molécula de acetil-CoA? Dois carbonos (acetato) ligados à coenzima A. Então, o número de moléculas de acetil-coA produzidas pela β -oxidação depende do número de carbonos que a molécula de ácido graxo possui.

Olha que interessante! Se tivermos um palmitoil-CoA, que tem uma cadeia de ácido graxo de 16 carbonos, quantas moléculas de acetil-CoA haverá? Evidentemente, 8 moléculas de acetil-CoA serão produzidas na quebra de um ácido graxo com 16 carbonos.

ATIVIDADE 2



Atende ao objetivo 2

Muitos praticantes de educação física, além dos exercícios estabelecidos pelos professores nas academias, fazem uso de suplementos alimentares. Suplementos com aminoácidos e carnitina são muito comuns no ambiente das academias. Qual o efeito para o metabolismo energético de se tomar carnitina?



Ronaldo Taveira

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/508881>

RESPOSTA COMENTADA

A carnitina é um suplemento que, juntamente com a atividade física aeróbica, leva a um aumento da oxidação dos ácidos graxos. Isso porque a carnitina é a substância que transporta os ácidos graxos ativados do citoplasma para o interior da mitocôndria. É nessa organela que ocorre a oxidação dos ácidos graxos. Então, quanto mais carnitina houver no citoplasma das células, mais ácidos graxos ativados serão transportados para o interior das mitocôndrias e mais energia será produzida. Em outras palavras: tomando suplementos de carnitina associados a alguma atividade física ou dieta, mais gorduras do corpo serão queimadas. Nota: não faça uso de suplementos e/ou remédios sem consultar um médico.

A reserva salvadora

Alguns animais usam o metabolismo de triglicerídeos para produção de energia em momento de falta de ingestão de nutrientes. Muitas vezes, essa falta de ingestão de nutrientes ocorre por opção do próprio animal. Em outros casos, o animal se encontra em uma situação em que ele realmente não tem como se alimentar.

Dois bons exemplos desses casos descritos são os ursos e os camelos. O primeiro hiberna durante seis meses no ano. Já o camelo, atravessa distâncias muito grandes pelos desertos.

E de onde eles retiram energia para encarar esse período de falta da alimentação?

Esses animais se mantêm vivos através da metabolização dos triglicerídeos. Os ursos, antes de hibernar, se alimentam muito e armazenam muita energia sob a forma de triglicerídeos. Durante a hibernação, a oxidação dos ácidos graxos originados da quebra dos triglicerídeos gera a energia (ATP) e a água necessárias à sobrevivência desses animais. Isso mesmo, água. Eles também não bebem água durante esse período. Portanto, o catabolismo de lipídeos gera água. Mas onde? Na cadeia transportadora de elétrons.

Lembre-se de que, nessa cadeia, o aceptor final dos elétrons é o oxigênio. Ao receber os elétrons, o oxigênio é transformado em água. Os camelos fazem a mesma coisa. As corcovas são depósitos de gordura (triglicerídeos), e durante suas viagens pelo deserto, eles consomem essa reserva, produzindo ATP e água para sua sobrevivência.



Drouu



Riyas Hamza

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1100112>; <http://www.sxc.hu/photo/1151940>

A oxidação dos ácidos graxos

Durante as sucessivas quebras do acil-CoA, observa-se a participação de quatro enzimas (**Figura 6.7**). Essas enzimas, chamadas de oxidases dos ácidos graxos, ao quebrar o acil-CoA, iniciam o processo de oxidação do acil-CoA. Consideramos uma rodada de quebra do ácido graxo a sequência de quatro reações, cada uma catalisada por uma enzima diferente. Ao final dessas reações, ocorre a liberação de um acetil-CoA que está na extremidade da molécula ligada à coenzima A. Analogamente, é como retirar uma pérola de cada vez de um colar de pérolas. O número de rodadas é correspondente ao número de carbonos que o

ácido graxo tem. Se, por exemplo, o ácido graxo possui seis carbonos, serão necessárias duas rodadas de quebra, produzindo ao final três moléculas de acetil-CoA (que possuem dois carbonos cada uma). Não se esqueça de que esse processo ocorre dentro das mitocôndrias.

Em cada uma das rodadas de quebra, o ácido graxo é oxidado, levando à produção de uma molécula de FADH_2 e outra de NADH .

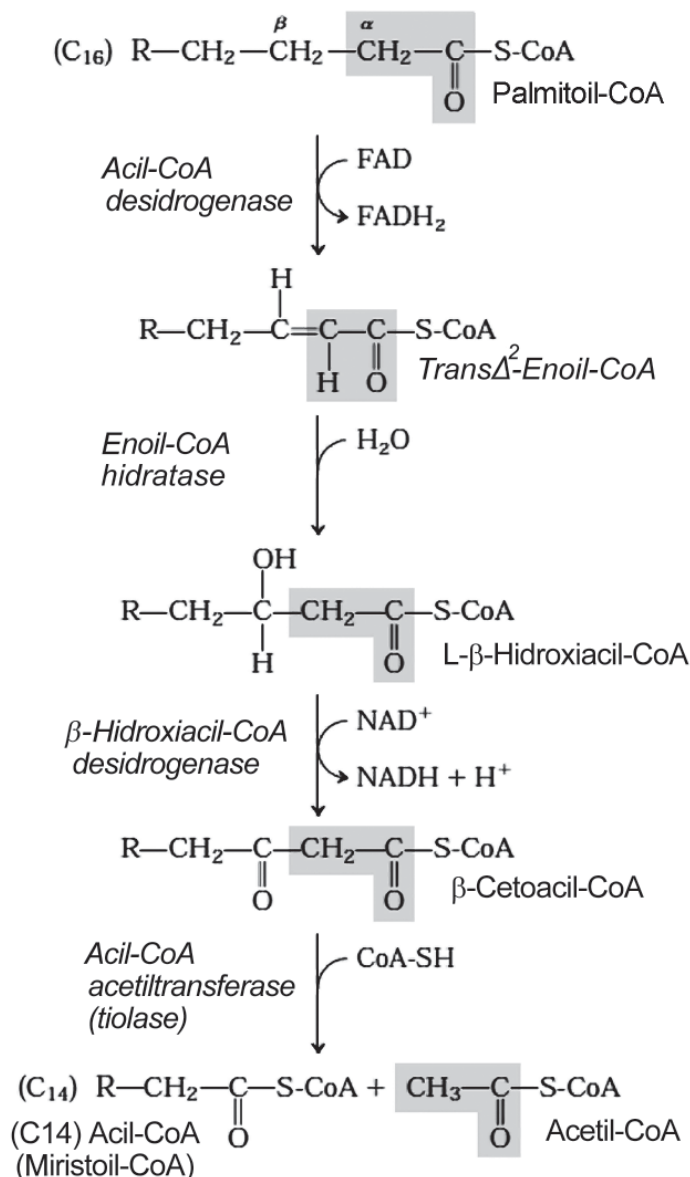


Figura 6.7: As reações da oxidação dos ácidos graxos. Cada rodada de oxidação dos ácidos graxos é catalisada por quatro enzimas (à esquerda), o que ao final leva à produção de acetil-CoA (2C), NADH , FADH_2 e de um acil-CoA com menos dois carbonos.

Você se lembra da função do FADH_2 e do NADH ? São estruturas que transportam elétrons. Além disso, eles transferem os elétrons para a cadeia transportadora de elétrons. A cadeia transportadora de elétrons tem a finalidade de reduzir o oxigênio à água com os elétrons que recebe do FADH_2 e do NADH . Nesse percurso, prótons são lançados para fora da mitocôndria. Os prótons depois voltam para o interior da mitocôndria. Nessa volta, ocorre a produção de ATP.

Portanto, a quebra e a oxidação dos ácidos graxos na mitocôndria estão diretamente ligadas à produção de ATP.

Por outro lado, existem alguns ácidos graxos que não são totalmente metabolizados na mitocôndria. Alguns ácidos graxos, devido ao seu tamanho, são previamente encurtados e β -oxidados no interior de organelas celulares chamadas **PEROXISSOMAS**.

Vale lembrar que os ácidos graxos são moléculas formadas por uma cadeia de carbono que pode conter de quatro a trinta e seis carbonos. A mitocôndria é responsável pela β -oxidação dos ácidos graxos com até dezoito carbonos, ou seja, acima desse número de carbonos será necessário o encurtamento e a β -oxidação dos ácidos graxos pelos peroxissomas. No entanto, no peroxissoma, a β -oxidação para em um ácido graxo com dezoito carbonos, sendo este posteriormente metabolizado pelas mitocôndrias. No peroxissoma, o processo de quebra e oxidação dos ácidos graxos é semelhante ao que ocorre nas mitocôndrias.

PEROXISSOMA

É uma organela celular delimitada por uma membrana celular. Ela está presente no citoplasma das células eucarióticas. É uma organela, com muitas enzimas, usada pelas células com o objetivo de destruir substâncias tóxicas ou perigosas para as células, como, por exemplo, o metabolismo do peróxido de hidrogênio. Muitas das enzimas conhecidas do peroxissoma estão relacionadas com a β -oxidação de ácidos graxos de cadeia muito longa (ácidos graxos com 20 ou mais átomos de carbono) realizada no interior dos peroxissomas.



O filme *Óleo de Lorenzo* retrata o drama de uma família cujo filho era portador de uma doença conhecida como ALD (adrenoleucodistrofia), ligada ao cromossomo X. Você sabia que essa doença é devida a um defeito que ocorre no peroxissoma? Sabemos que os peroxissomas desintoxicam as células, funcionando como “incineradores” de substâncias prejudiciais. Nessa síndrome, existe um defeito em uma proteína integral da membrana do peroxissoma que participa do transporte de ácidos graxos de cadeia longa para dentro dessa organela, onde sofreriam oxidação. O acúmulo desses ácidos graxos nos líquidos do organismo destrói a mielina, substância lipídica do tecido nervoso que acelera a transmissão dos impulsos nervosos. A perda de mielina pode reduzir ou mesmo impedir esses impulsos, conduzindo ao aparecimento de vários sintomas neurológicos graves. Vale a pena conferir o filme *Óleo de Lorenzo*.



Fonte: www.bioquimica.ufcspa.edu.br

ATIVIDADE 3



Atende ao objetivo 2

É comum no inverno a migração de aves para regiões mais quentes. Em geral, essas aves são capazes de percorrer milhares de quilômetros para chegar ao seu santuário de verão, onde irão se reproduzir. Muitas delas são capazes de atravessar oceanos para chegar à sua “casa de veraneio”. Apesar de atravessarem os oceanos, essas aves não podem beber a água do mar nem se alimentar. Com base nessas colocações e no que você aprendeu nesta aula, descreva como esses animais podem suportar essas travessias. Ou seja, descreva a maneira como eles produzem a energia e a água necessárias à sua sobrevivência.



Michael Faes

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1216204>

RESPOSTA COMENTADA

Esses animais são capazes de atravessar essas distâncias sem ingerir água e comida porque produzem energia e água através da β -oxidação dos ácidos graxos. Estes são gerados pela quebra dos triglicerídeos, os lipídeos armazenados no tecido adiposo.

Respiração

A oxidação de ácidos graxos leva à produção de corpos cetônicos para armazenamento do acetil-CoA excedente

Em condições metabólicas associadas à alta taxa de oxidação dos ácidos graxos, o fígado produz muita quantidade de acetoacetato e de β -hidroxibutirato. O acetoacetato sofre uma descarboxilação oxidativa para dar origem à acetona. Essas três moléculas são conhecidas como corpos cetônicos e servem de nutrientes para outras células, como, por exemplo, as células cardíacas.

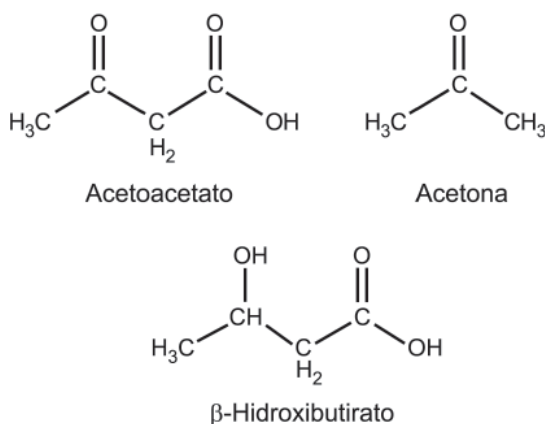


Figura 6.8: Moléculas envolvidas no processo de cetogênese.

O processo de síntese dessas moléculas recebe o nome de cetogênese.

Mas quando essas moléculas são formadas? Durante a oxidação dos ácidos graxos, uma grande quantidade de acetil-CoA é formada. Essa formação exacerbada de acetil-CoA não será toda usada pelas células do fígado para produzir energia. Portanto, o fígado, a partir de acetil CoA, produz e libera os corpos cetônicos para o sangue e, uma vez no sangue, outras células de tecidos diferentes podem absorvê-los. Após a absorção, as células podem reconverter os corpos cetônicos em acetil-CoA e utilizá-lo para produção de energia. Assim, os corpos cetônicos funcionam como uma forma de estocar o acetil-CoA produzido em excesso pela oxidação de ácidos graxos.

Quantidades de corpos cetônicos acima do normal no sangue e na urina representam um quadro de cetose. A forma básica da cetose ocorre na inanição e envolve a depleção dos carboidratos disponíveis, em conjunto com a degradação dos triglicerídeos. A inanição é um estado em que a pessoa encontra-se extremamente enfraquecida, por falta de alimentos ou por defeito de assimilação dos mesmos. Isso é muito comum em pacientes com diabetes melito tipo 2.

O glicerol também gera energia

Como já estudamos, a quebra do triglicerídeo libera seus constituintes: os ácidos graxos e o glicerol. Cada constituinte entra em uma via metabólica específica para a produção de energia: β-oxidação para ácidos

graxos e glicólise para glicerol. Vamos ver agora como o glicerol entra na glicólise.

O glicerol sofre reações químicas catalisadas por enzimas no citoplasma das células: glicerol cinase, glicerol 3-fosfato desidrogenase e triose fosfato isomerase (Figura 6.9). As reações catalisadas por essas enzimas convertem o glicerol em um intermediário metabólico da via glicolítica – o gliceraldeído 3-fosfato. Ao entrar nessa via, ele segue o curso normal da glicólise (Aula 5), produzindo energia ao final do processo.

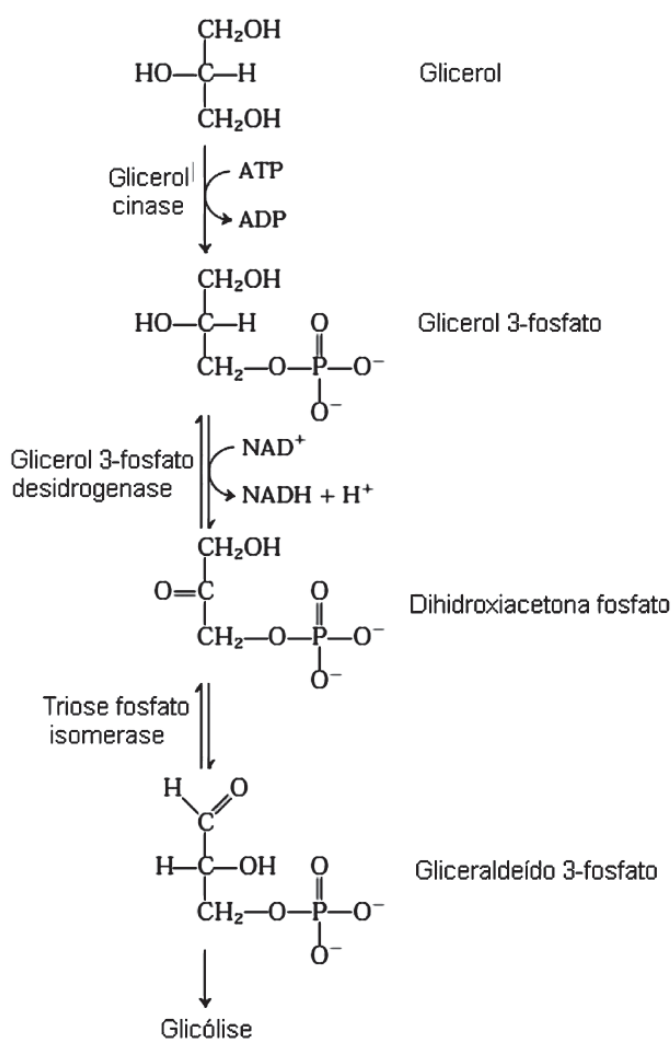


Figura 6.9: O glicerol é usado para produzir energia através da glicólise pelas células que o absorvem durante a liberação dos ácidos graxos.

CONCLUSÃO

Ao final desta aula concluímos que as células usam os triglicerídeos para produzir energia. Apesar de ser um processo energeticamente muito rentável, as células do nosso corpo não consomem os triglicerídeos a todo momento. Por outro lado, quando nossa alimentação é abundante em nutrientes, os triglicerídeos são armazenados no tecido adiposo. Essa reserva lipídica é importante para o nosso corpo e para as células, que irão retirar dessa reserva energia para sobrevivência quando não tiverem nutrientes provenientes da alimentação. A energia de que falamos está sob a forma de ATP, moeda energética para que as células desempenhem suas funções vitais. Além disso, é importante saber que a energia produzida de um triglicerídeo é muito maior do que a produzida pela molécula de glicose, mesmo esta última sendo a preferida pelas células.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 1 e 2

A seguir, temos um caça-palavras com o conteúdo da nossa aula. Utilizando o caça-palavras, encontre as respostas para as perguntas que seguem:

1. Qual o nome dos lipídeos neutros de reserva?
2. Qual a enzima responsável pela quebra dos lipídeos de reserva?
3. Quais os componentes dos lipídeos de reserva?
4. Qual o nome da partícula que transporta os lipídeos pelo sangue?
5. Após o transporte, quem armazena os lipídeos de reserva?
6. Qual o nome da enzima que catalisa o primeiro passo para a metabolização dos lipídeos de reserva?
7. O metabolismo de lipídeos tem o objetivo de produzir o quê?
8. Qual o nome do componente que transporta o acil-CoA para o interior das mitocôndrias?
9. Onde se processa a beta-oxidação dos ácidos graxos?
10. O que é produzido nas reações de beta-oxidação dos ácidos graxos?
11. Sou conhecido como corpo cetônico, quem sou eu?

12. O metabolismo de lipídeos depende de oxigênio. Qual o nome do processo que necessita de oxigênio?
13. O acetil-CoA entra em qual via metabólica?



RESPOSTA COMENTADA

As respostas para cada pergunta são:

1. Triglicerídeos; 2. Lipase; 3. Glicerol e ácido graxo; 4. Quilomícrom; 5. Adipócitos;
6. Acil-CoA sintase; 7. ATP; 8. Carnitina; 9. Mitocôndrias; 10. ATP, NADH e FADH;
11. Acetato; 12. Respiração; 13. Ciclo de Krebs.



RESUMO

Os triglicerídeos são quebrados pela ação de enzimas chamadas de lipases. Após sua quebra, os ácidos graxos e o glicerol são transportados pelo sangue. Assim, diversos tecidos podem usar essas moléculas para produção de energia. Todas as células são capazes de consumir ácidos graxos e glicerol.

A molécula de glicerol vai entrar na glicólise, como gliceraldeído 3-fosfato, resultando na formação de ATP e piruvato. A glicólise é uma via metabólica que ocorre no citoplasma das células.

A molécula de ácido graxo é oxidada no interior das mitocôndrias. Antes do transporte dos ácidos graxos para o interior da mitocôndria, os ácidos graxos devem ser ativados. Para isso, se gasta uma molécula de ATP e Coenzima A. Após sua ativação, os ácidos graxos ativados devem ser transportados para o interior da mitocôndria através de uma proteína localizada na membrana celular da mitocôndria. Esse transporte é mediado pela carnitina. Esta se liga ao ácido graxo e auxilia o transporte para a mitocôndria.

No interior da mitocôndria, os ácidos graxos são oxidados, e a cada rodada de oxidação do ácido graxo, se produz uma molécula de NADH, FADH_2 , acetil-CoA e um ácido graxo com menos dois carbonos. O ácido graxo diminuído de dois carbonos sofrerá novas rodadas de oxidação até que todo ele seja consumido e muita energia seja produzida.

O NADH e o FADH_2 serão usados pela cadeia transportadora de elétrons para produção de ATP na fosforilação oxidativa. A molécula de acetil-CoA será desviada para o ciclo de Krebs. A produção de muitas moléculas de acetil-CoA durante a oxidação dos ácidos graxos faz com que parte do acetil-CoA seja desviada para a síntese de corpos cetônicos. Esses corpos cetônicos podem ser usados para a produção de energia por algumas células do nosso corpo.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, vamos estudar alguns métodos para se analisar a presença e a quantidade dos nutrientes que estudamos até o momento. Vamos, inclusive, disponibilizar alguns protocolos para realização de experimentos para a análise de aminoácidos, carboidratos e triglicerídeos.

Métodos de detecção de carboidratos, aminoácidos e proteínas

Marcos Dias Pereira

AULA

7

Meta da aula

Demonstrar diferentes formas de identificar aminoácidos, glicídios e proteínas em misturas desconhecidas.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. relacionar a estrutura dos aminoácidos com o modo pelo qual eles sofrem as reações químicas que permitem sua identificação;
2. identificar testes químicos de detecção dos glicídios redutores;
3. determinar a concentração de proteínas em soluções, através do método do biureto.

Pré-requisitos

Aulas 4 (estrutura e química dos aminoácidos) e 5 (estrutura e classificação dos carboidratos), de Química VI.

COMO PROCEDER COM AMOSTRAS BIOLÓGICAS DE NATUREZA DESCONHECIDA?

É muito comum, em laboratórios de análise de nutrientes, encontrar misturas de substâncias sem o prévio conhecimento da sua composição. O pior é que, como químicos, muitas vezes nossa função é identificar as substâncias dessas misturas. Muitas vezes, ainda, é de grande importância fazer a determinação, com grande exatidão, do teor, ou seja, da quantidade de cada uma das substâncias na mistura.

Na ciência dos alimentos, o interessante é analisar, em amostras desconhecidas, a existência ou não de cada classe de nutriente. Para isso, algumas etapas devem ser cumpridas.

Nesta aula, portanto, abordaremos alguns métodos simples que podem ser utilizados para identificar os nutrientes (glicídios, aminoácidos e proteínas) em uma mistura desconhecida. Alguns métodos podem, inclusive, ser usados para determinar a quantidade de cada substância na mistura.

COMO IDENTIFICAR UM AMINOÁCIDO?

Antes de iniciar nosso estudo a respeito das reações químicas para identificar um aminoácido, precisamos lembrar como é a sua composição. Você se lembra dos grupamentos químicos componentes dos aminoácidos? Caso não, vamos reacender a sua memória.

Os aminoácidos são estruturas formadas por quatro grupamentos químicos distintos entre si:

- grupo carboxila;
- grupo amina;
- um átomo de hidrogênio;
- um grupo R que também pode ser chamado de cadeia lateral.

Todos esses grupos encontram-se ligados a um átomo de carbono central. Poderíamos dizer que esse carbono é quiral? Sim, todo carbono que se encontra ligado a quatro grupos distintos é chamado de carbono quiral ou centro quiral.

Agora que relembramos a estrutura dos aminoácidos, podemos dizer que, em geral, as reações orgânicas características dessas substâncias são todas aquelas realizadas com os grupos: carboxila, amina e a cadeia lateral (grupo R). Sendo assim, o conhecimento dessas reações torna-se uma ferramenta de análise muito importante em vários aspectos da química, como:

- a. identificação de aminoácidos e inclusive proteínas em misturas de substâncias desconhecidas;
- b. identificação e análise dos aminoácidos em peptídeos;
- c. identificação e determinação da sequência dos aminoácidos nas proteínas;
- d. identificação de resíduos específicos das proteínas nativas que são necessários para sua atividade biológica;
- e. modificações químicas dos aminoácidos nas proteínas que sejam capazes de produzir modificações em sua atividade biológica;
- f. síntese química dos peptídeos.

Desta forma, podemos ver que são várias as aplicações para as metodologias de identificação de aminoácidos. Nesta aula, vamos manter nosso foco apenas em algumas reações, utilizadas para tal fim.

Nos métodos de análise de aminoácidos, podemos, além de detectar a presença de um dado aminoácido, determinar a quantidade dessas substâncias. Em geral, as metodologias mais simples usam a capacidade que os grupamentos dos aminoácidos (carboxila, amina e cadeia lateral) têm de reagir com outros agentes químicos, gerando um produto colorido (método colorimétrico). A quantidade do produto colorido pode ser relacionada à concentração dos aminoácidos na amostra.

Sendo assim, as reações podem ser específicas para os grupos carboxila, amina ou ainda para as cadeias laterais dos aminoácidos. As propriedades químicas dos grupos R são utilizadas como um recurso não só para identificar, como também para determinar a quantidade de um aminoácido.

Entretanto, não são todos os grupos R que apresentam reações características passíveis de identificação. Por exemplo, o grupo dos aminoácidos de cadeia lateral, caracterizada pela presença de um hidrocarboneto alifático ou o grupo dos aminoácidos de cadeia hidroxilada, não são passíveis de reações características.

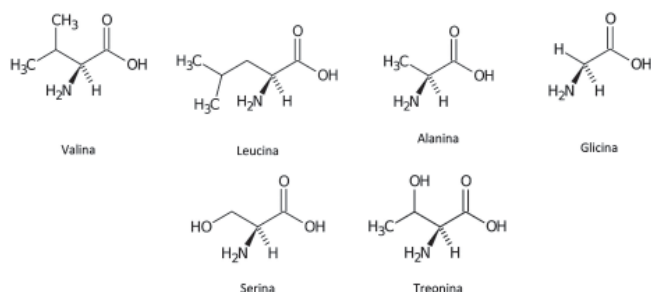


Figura 7.1: Aminoácidos com cadeia lateral, contendo hidrocarboneto alifático (valina, leucina, alanina e glicina) ou hidroxilada (serina e treonina).

Porém, cadeias laterais mais complexas quimicamente permite a identificação com precisão dos aminoácidos. Por exemplo, os grupos indol, imidazol, guanidino, fenol e sulfidril, apresentam reações específicas, possibilitando a identificação dos aminoácidos na sua forma isolada e pura, em uma mistura ou até mesmo ligados dentro da estrutura de uma proteína.

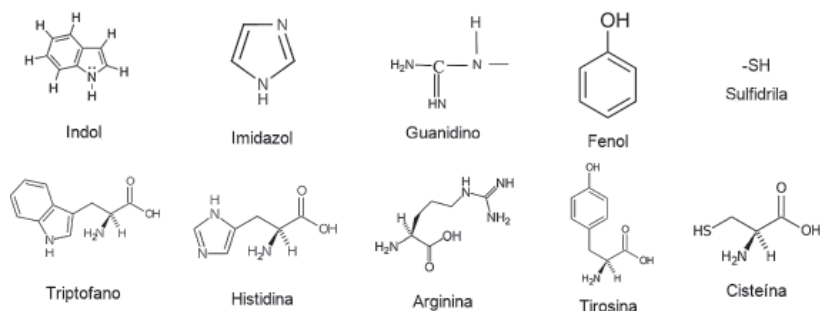


Figura 7.2: Aminoácidos com cadeias laterais complexas quimicamente. Essas cadeias são usadas para a realização de reações específicas para a detecção dos aminoácidos.

Em sua opinião, por que isso acontece? É simples, aminoácidos que apresentam cadeias com hidrocarbonetos alifáticos ou com hidroxilas podem se confundir com aminoácidos com características semelhantes ou, ainda, com outros nutrientes, como por exemplo glicídios, impossibilitando assim a sua correta identificação.

Claro que, hoje, com técnicas mais modernas somos capazes de identificar aminoácidos que apresentam poucas diferenças, como, por exemplo, valina e alanina. No entanto, essas técnicas fazem o uso de equipamentos de alto custo que nem sempre são possíveis de adquirir. Portanto, na nossa aula, vamos demonstrar apenas algumas reações de identificação dos aminoácidos que empregam reagentes químicos de baixo custo de obtenção.

Reação da ninidrina

Nos aminoácidos, o grupo amino é muito resistente à hidrólise, porém pode ser removido facilmente por oxidação. Nos tecidos biológicos, especialmente os que compõem o fígado e os rins, existe um sistema de enzimas que, através de reações de oxidação, realizam uma desaminação oxidativa dos aminoácidos, formando cetoácidos e amônia.

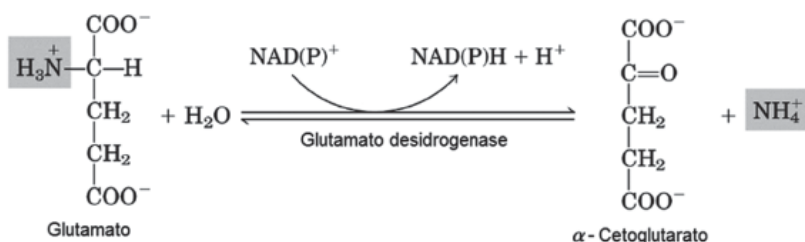


Figura 7.3: Desaminação oxidativa do glutamato. Todos os aminoácidos podem sofrer desaminação oxidativa.

Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>

Dentro do laboratório, utilizando agentes oxidantes, tais como, peróxido de hidrogênio, permanganato e oxigênio em presença de carvão, podemos realizar uma oxidação semelhante. Outro agente com grande poder oxidante é a ninidrina (hidrato de tricetohidrindeno).

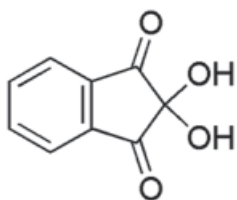


Figura 7.4: Ninidrina.

Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>

A ninidrina é capaz de causar a desaminação oxidativa de α -aminoácidos em quatro etapas:

1. a ninidrina sofre uma redução, oxidando o α -aminoácido e com isso liberando uma molécula de água e um resíduo de α -aminoácido;
2. a água, gerada na primeira etapa, causa a hidrólise do grupo amino, liberando um aldeído (com um carbono a menos que o aminoácido inicial) e NH_3 ;

- o NH_3 reage com a ninidrina reduzida (chamada hidridantina) da primeira etapa e com outra ninidrina. Isso gera um complexo;
- tal complexo reage com outro NH_3 , produzindo o complexo de Ruhemann, de coloração roxa, o qual apresenta absorção máxima em comprimento de onda de (λ) de 570 nm (Figura 7.5).

A intensidade da cor arroxeada é a base de um teste quantitativo extremamente útil para determinar a concentração de aminoácidos em amostras de conteúdo e quantidade desconhecidas.

Outras aminas, além dos L-aminoácidos, também reagem com a ninidrina, dando coloração azul, mas sem liberação de CO_2 . A liberação de CO_2 indica tratar-se de um α -aminoácido e o CO_2 pode ser dosado gasometricamente.

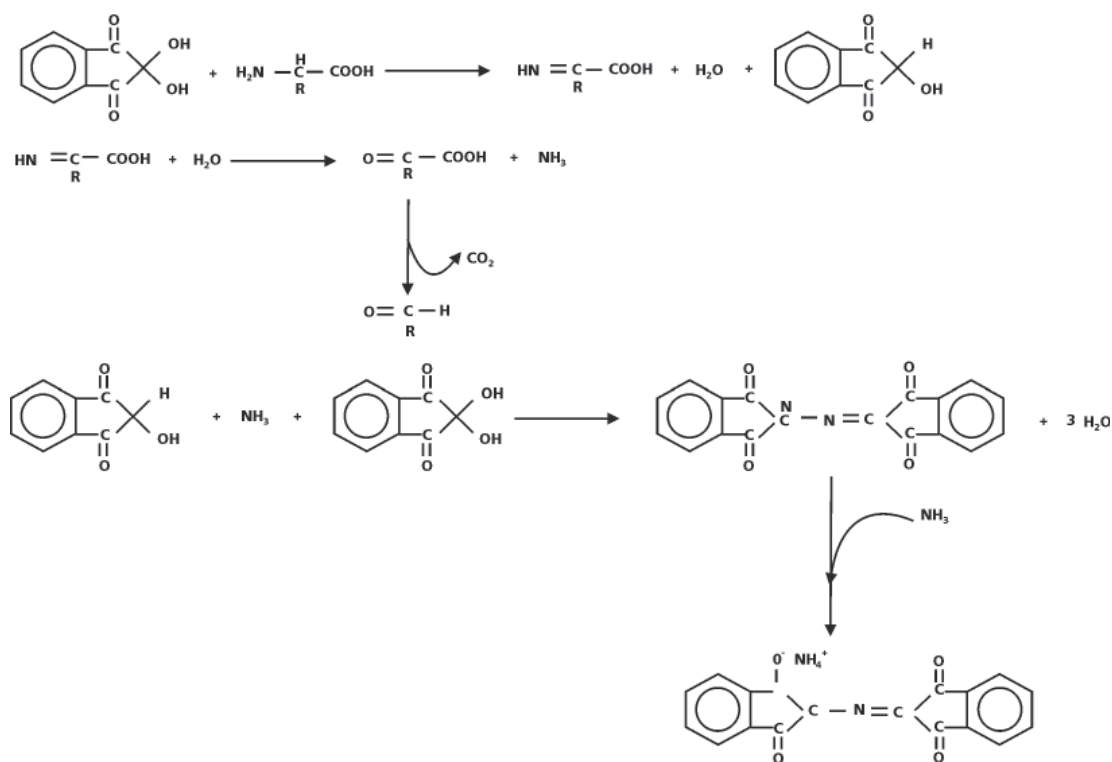


Figura 7.5: Reação de desaminação oxidativa catalisada pela ninidrina.

Os aminoácidos, como prolina e hidroxiprolina, dão uma cor amarela ao reagir com a ninidrina, cujo máximo de intensidade ocorre em $\lambda = 440 \text{ nm}$. Neste caso, não há liberação de NH_3 , porém, há produção de quantidades significativas de CO_2 .

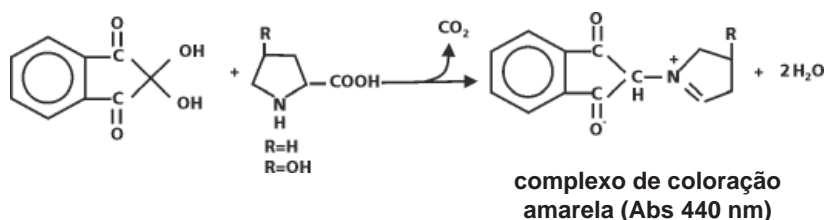


Figura 7.6: Reação de desaminação oxidativa da prolina ou hidroxiprolina, catalisado pela ninidrina.

Reação de Sakaguchi

Este método é largamente usado para a determinação de arginina em misturas e envolve reações químicas que são praticamente desconhecidas.

Entretanto, sabe-se que quando a reação dá-se com uma solução alcalina de um composto guanidino monosubstituído com algum α -naftol e com hipoclorito ou hipobromito de sódio aparece uma coloração vermelha (Figura 7.7). Nesse caso, não há reação quando a substituição é no grupo guanidino (nitro arginina, citrulina, creatinina, creatina) ou com a própria guanidina.

O maior problema do método é o rápido desaparecimento da cor. Porém, isto foi resolvido, em parte, adicionando-se ureia à mistura. Outra modificação, feita na reação de Sakaguchi por Messineo L. (1966), permite a determinação espectrofotométrica em soluções de arginina livre ou ligada em proteína.

Na nossa prática, usaremos a oxina e o hipobromito de sódio como reagentes.

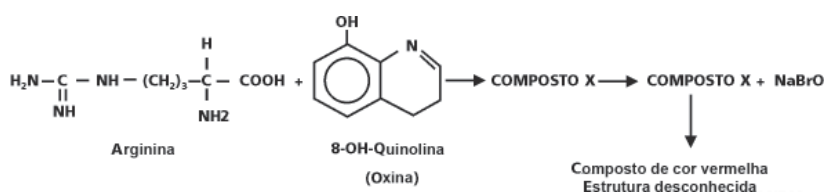


Figura 7.7: Reação de Sakaguchi modificada.

Reação de Pauly

O reagente clássico para histidina e outros imidazóis é o reagente de Pauly. Pauly foi um cientista que tratou a histidina com uma solução de ácido sulfanílico diazotado e, após adição de carbonato de sódio, obteve uma solução de coloração vermelha. Ele obteve o

mesmo resultado com tirosina e fenóis similares; logo, a reação não é específica para histidina.

Vários tons de vermelho e laranja são obtidos, sendo que, comparando-se histidina e tirosina, a coloração mais forte é obtida com a histidina.

Em uma mistura, após a separação da histidina de outras substâncias que possam interferir na reação, o método, modificado segundo Bailey J. L. (1966), pode ser usado para quantificar tal aminoácido.

Reação para o triptofano

Os métodos de determinação baseiam-se na formação de produtos coloridos, a partir de reações do núcleo indol do triptofano com reagentes, tais como:

- cloreto férrico, bromo, sulfato cúprico e outros agentes, em meio ácido;
- nitrato de potássio e um aldeído alifático ou aromático, HCl ou H_2SO_4 concentrado;
- certos aldeídos aromáticos: p-dimetilamino benzaldeído, p-nitrobenzaldeído ou vanilina em H_2SO_4 a 10%.

Para identificação do triptofano, o reativo de Ehrlich é muito empregado, pois o p-dimetilamino benzaldeído (em HCl concentrado) em cromatografia em papel, dá uma cor violeta, quando misturado com o triptofano.

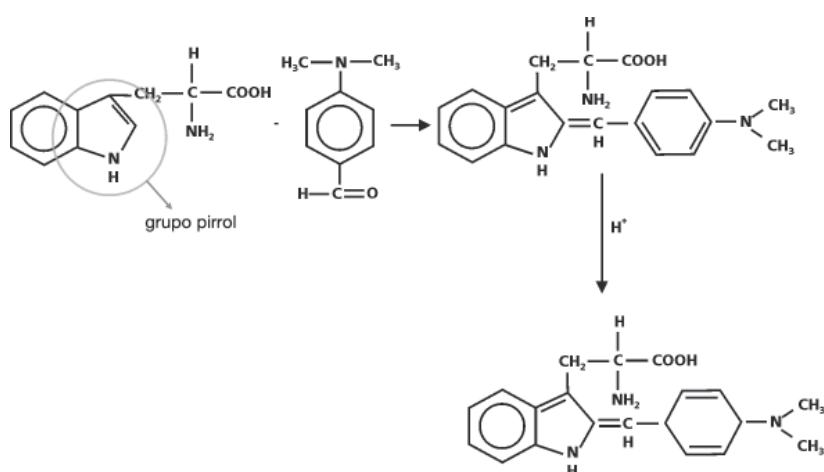
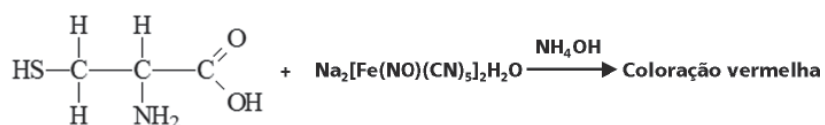


Figura 7.8: A reação do p-dimetilamino benzaldeído com o triptofano. A reação do p-dimetilamino benzaldeído ocorre no grupo pirrol, integrante do núcleo indol do triptofano.

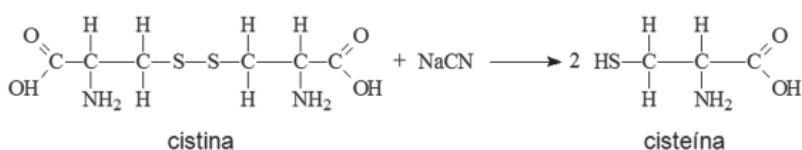
Reação para a cisteína

Quando um composto com grupamento sulfidril é colocado em solução alcalina de nitroprussiato de sódio, aparece uma coloração avermelhada.

Embora este seja um teste conveniente em termos qualitativos, para cisteína em solução, a intensidade de cor não é suficientemente reprodutiva para permitir a quantificação do aminoácido com algum grau de segurança.



No caso da cistina, ela deve ser reduzida à cisteína, para dar reação positiva com nitroprussiato. A redução é feita com cianeto de sódio (NaCN).



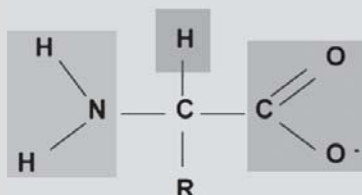
Uma vez que os grupos da cadeia lateral dos aminoácidos são os responsáveis pelas reações específicas, pode-se facilmente demonstrar a presença destes aminoácidos em peptídeos e proteínas. Nesses, os grupos α -amino e α -carboxílico encontram-se comprometidos pelas ligações peptídicas.

ATIVIDADE 1



Atende ao objetivo 1

1. De acordo com o que você estudou sobre a estrutura dos aminoácidos, qual parte da molécula deve estar envolvida em uma reação específica? Por quê?



2. Sobre a identificação dos aminoácidos, compare uma reação específica com a reação da ninidrina.

RESPOSTA COMENTADA

1. A estrutura que deve estar envolvida é o grupo R, cadeia lateral. O grupo R é variável e, o que diferencia os aminoácidos e por isso, pode ser utilizada em reações específicas para identificação e quantificação dessas substâncias.

2. A ninidrina catalisa uma reação de desaminação oxidativa dos aminoácidos. Isso significa que o grupo amina será removido. Como todos os aminoácidos possuem este grupo, essa reação é comum a todos podendo ser utilizada para identificação e quantificação de aminoácidos totais em uma mistura. Já qualquer outra reação específica vai levar em consideração o grupo R, que é variável e específico para cada aminoácido.

REAÇÕES QUÍMICAS COM GLICÍDIOS

Diferente dos aminoácidos que apresentam reações específicas, baseadas principalmente na natureza química de seu radical R (cadeia lateral), os glicídios apresentam estruturas muito parecidas entre si o que torna quase impossível identificá-los.

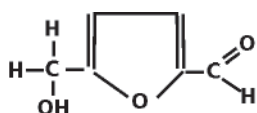
Neste caso, o que se faz é caracterizar grupos de glicídios, utilizando suas propriedades químicas comuns. As reações utilizadas para identificação de glicídios estão baseadas principalmente em 2 propriedades:

- a. a desidratação de glicídios em presença de ácidos minerais fortes;
- b. o seu poder redutor.

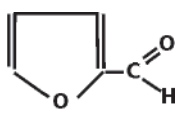
Atualmente, com o avanço das técnicas, somos capazes de separar, identificar e quantificar os glicídios com grande especificidade. A técnica de HPLC (*high performance liquid chromatography* – cromatografia líquida de alta eficiência) é capaz, através do uso de colunas de cromatografia e bombas peristálticas, separar os glicídios com alta eficiência. Após a separação, os picos apresentados no cromatograma podem ser quantificados através de sua área ou altura. As análises, utilizando HPLC, requerem o uso de padrões de glicídios cuja concentração é conhecida.

Desidratação de glicídios

Hexoses e pentoses colocadas em presença de ácidos minerais fortes são desidratadas, respectivamente a hidroximetilfurfural e furfural.



Hidroximetilfurfural



Metilfurfural

Esses compostos são capazes de se condensar com substâncias fenólicas, com aminas aromáticas, tiocompostos, ureia, dentre outros. Os complexos formados são, algumas vezes, coloridos e utilizados para a caracterização de certos grupos glicídicos.

Assim, para identificar e muitas vezes determinar a quantidade de glicídios aplica-se:

1. reação de Antrona;
2. reação de Seliwanoff;
3. reação de Bial.

1. Reação de Antrona

A reação de Antrona deve ser feita com muito cuidado, porque o seu reagente contém antranol em meio de H_2SO_4 concentrado. O calor liberado pela diluição do H_2SO_4 é suficiente para que a reação ocorra.

No caso de oligo e polissacarídeos, o H_2SO_4 atua como catalisador de hidrólise, convertendo os polissacarídeos a monossacarídeos (hexoses e pentoses). Atua também como agente desidratante, levando à formação de hidroximetilfurfural e furfural que, em presença de antranol, geram produtos de condensação coloridos. O hidroximetilfurfural, proveniente da desidratação de hexoses, produz uma substância de coloração verde azulada, relativamente estável; enquanto o furfural, proveniente da desidratação de pentoses, fornece produto de cor parecida, mas que, alguns minutos após, torna-se vermelho amarelado ou rubi (Figura 7.8).

Impurezas produzem descoloração do reagente e aparecimento de uma cor marrom. O teste de Antrona é muito sensível e pode ser usado, com soluções padrão de glicídios, para a quantificação de glicídios.

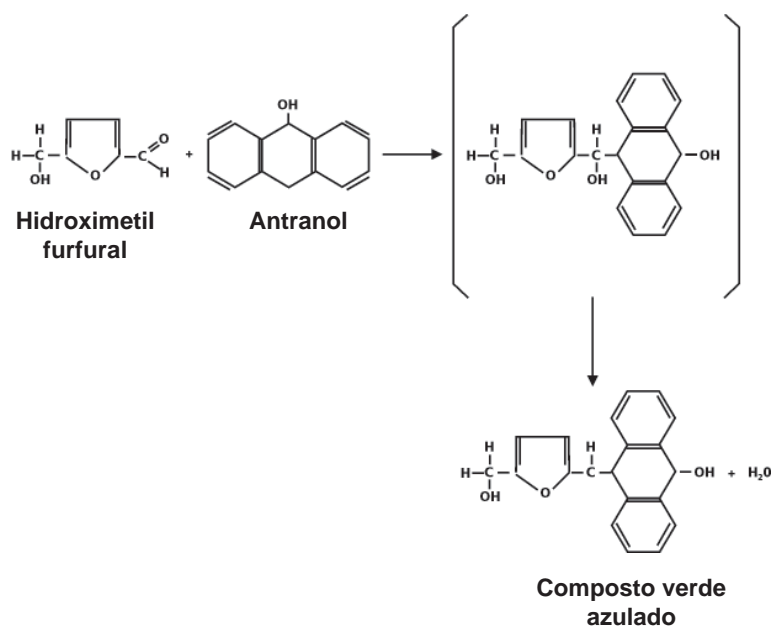


Figura 7.9: Mecanismo proposto para a reação de Antrona.

O hidroxiacetilfurfural e o processo de produção de etanol de 2ª geração



Atualmente, é de grande interesse mundial produzir álcool combustível, a partir de matéria-prima de celulose. A **BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA** é um recurso renovável e abundante na terra, podendo incluir vários resíduos agrícolas. A palha e os resíduos da cana representam uma fonte abundante, barata e prontamente disponível de biomassa lignocelulósica renovável.

Para transformar tal biomassa em etanol, a celulose precisa estar acessível para as enzimas de degradação da celulose. A lignina, por sua vez, forma uma camada protetora para a celulose e hemicelulose, protegendo os polissacarídeos da degradação enzimática. Assim, é de grande necessidade a remoção da lignina, tornando a celulose vulnerável às enzimas, permitindo que a levedura, um microrganismo, converta a glicose em etanol, durante a fermentação.

Portanto, para degradar a lignina no resíduo da cana é crucial a realização de um pré-tratamento que leva à diminuição de cristalinidade da celulose e aumenta a superfície de degradação para a atividade enzimática. A retirada da lignina pode ser feita através de uma hidrólise alcalina ou ácida. No entanto, durante esta hidrólise podem surgir derivados não desejados para o posterior processo de fermentação das leveduras. Os derivados furano, furfural e 5-hidroxiacetilfurfural, que são principalmente produzidos durante a desidratação de pentoses e hexoses durante a hidrólise em hidrolisados lignocelulósicos, estão entre os mais fortes inibidores do processo de fermentação.

Apesar do furfural ser mais tóxico do que o 5-hidroxiacetilfurfural, ambos os compostos agem **SINÉRGICAMENTE**, reduzindo o crescimento das células de leveduras. Por sua vez, os furanos têm sido relacionados com uma grande quantidade de efeitos prejudiciais às células de leveduras. Alguns desses são a inibição do crescimento celular e utilização de glicose, redução da atividade enzimática e da produtividade do etanol, danos no DNA e inibição da síntese de proteínas e RNA. Assim, a reduzida capacidade das leveduras realizarem o processo de produção de etanol a partir de material lignocelulósico é principalmente relacionada aos altos níveis de furfural e 5-hidroxiacetilfurfural.

Portanto, apesar de se desejar aumentar a produção de etanol combustível através do uso de biomassa lignocelulósica é de grande importância o desenvolvimento de novas metodologias para a remoção da lignina, sem que sejam produzidos derivados tóxicos. Uma destas metodologias, ainda em estudo, é a explosão a vapor da biomassa lignocelulósica.

BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A fibra vegetal é formada pelos polímeros celulose, hemicelulose e pectina. Este material é chamado de biomassa lignocelulósica e atualmente é explorada para produção de etanol. É através da quebra química ou bioquímica dessa biomassa que as células de levedura retiram as fontes de carbono para produzir o etanol.

SINÉRGICAMENTE

Vem de sinergia. Ação Simultânea. Usado em conjunto. Ação cooperativa de agentes, cujo efeito é maior que a soma dos efeitos de cada um dos agentes aplicados isoladamente.

2. Reação de Seliwanoff

A reação é feita com resorcinol em meio com HCl, à temperatura elevada. As cetohexoses dão um produto de coloração vermelha, que se desenvolve rapidamente. As aldohexoses, por sua vez, reagem mais lentamente, fornecendo apenas um produto de cor rosa pálido.

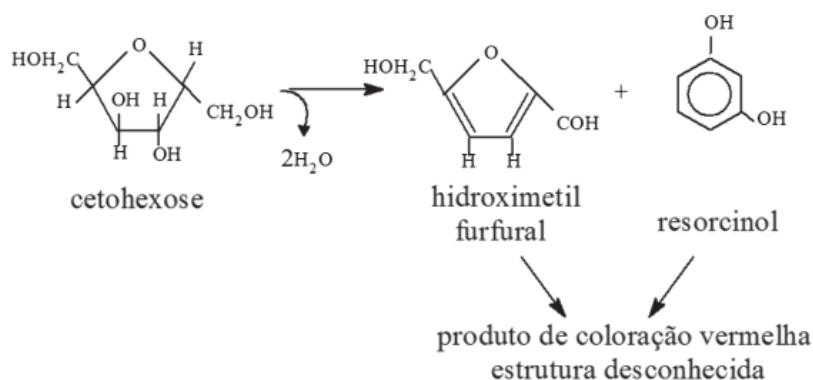


Figura 7.10: Mecanismo proposto para a reação de Seliwanoff. O hidroximetilfurfural, gerado a partir da desidratação da cetohexose (causado pelo HCl), se condensa com o resorcinol, gerando um composto de coloração vermelha.

Da mesma forma que a reação de Antrona, o teste de Seliwanoff pode ser usado para a quantificação de glicídios.

3. Reação de Bial

O reagente consiste de orcinol em meio de HCl concentrado e em presença de íons Fe^{3+} . O furfural proveniente da desidratação de pentoses, quando aquecido em presença do reagente de Bial, fornece um produto de cor verde. O hidroximetilfurfural (hexoses) reage formando um produto de cor diferente, que oscila do amarelo ao marrom.

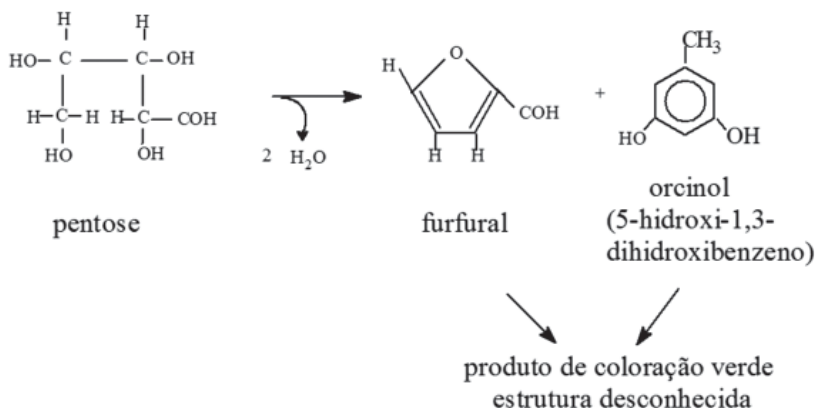


Figura 7.11: Reação de Bial. O furfural, gerado a partir da desidratação da pentose causado pelo HCl, se condensa com o orcinol gerando um composto de coloração verde.

O teste de Bial foi modificado de modo a quantificar pentoses, trioses e o ácido 5-ceto-aldônico. As cetoheptoses fornecem produto de coloração púrpura, as ceto-hexoses e metilpentoses formam inicialmente um produto de cor laranja, que posteriormente, em repouso, precipita, apresentando uma cor verde escura.

O poder redutor dos glicídios

Os açúcares contêm grupos aldeídos e cetonas capazes de reduzir sais de metais. Desses, os sais de Cu^{2+} são os mais usados.

O princípio fundamental de todos os procedimentos analíticos que utilizam Cu^{2+} é sua dissolução em meio alcalino, em presença de ácidos orgânicos, como o ácido cítrico e o ácido tartárico. Eles são capazes de formar complexos. A reação de formação do complexo ocorre, em geral, em meio fortemente alcalino e isto promove profundas modificações na estrutura do açúcar.

Dentre os testes baseados no poder redutor dos glicídios, podem-se destacar os métodos com o 3,5-dinitrossalicilato (DNS), de Benedict e de Barfoed modificado. Vamos conhecer melhor esses métodos.

Teste com o 3,5-dinitrossalicilato (DNS)

Existem vários métodos para a determinação quantitativa de glicídios, sendo que vários deles baseiam-se nas suas propriedades redutoras. Sabe-se que as aldoses e as cetoses com hidroxilas heterosídicas livres são

capazes de reduzir soluções alcalinas de determinados compostos como, por exemplo, o 3,5-dinitrossalicilato. Veja como isso ocorre:

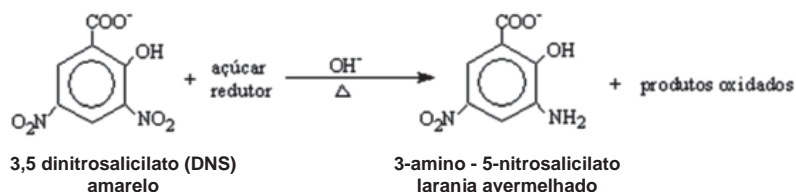
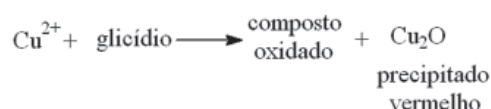


Figura 7.12: Redução do DNS pelo açúcar redutor.

O produto obtido é estável e a reação forma 1 mol de 3-amino-5-nitro salicilato por mol de açúcar redutor presente. Portanto, pela intensidade da luz absorvida a 540 nm, pode-se determinar a concentração de açúcar redutor presente na solução.

Teste de Benedict

O reagente consiste de uma única solução onde estão presentes íons Cu^{2+} , citrato e carbonato de sódio. A reação é complexa e influenciada por uma série de fatores, podendo ser esquematizada por:



As transformações intermediárias sofridas pelo glicídio não são completamente conhecidas.

Teste de Barfoed modificado

A reação é feita, usando-se acetato de cobre em meio de ácido láctico (reagente de Barfoed), a quente, por 30 segundos; o produto formado nesta primeira etapa é posteriormente revelado com solução de fosfomolibdato.

Só os monossacarídeos formam produto de cor azul. Esta diferenciação pode ser explicada pelo fato de que, em meio ácido, a mutarrotação ocorre em velocidade cerca de 4.000 vezes menor do que em meio

alcalino. Mas que relação existe entre a mutarrotação e a cor do produto formado? A mutarrotação é um fenômeno que permite a formação de um isômero, o qual permite aumentar a reatividade do monossacarídeo.

Dentro de um curto intervalo de tempo, os monossacarídeos, devido a sua estrutura, têm maior reatividade. Eles, talvez, formem o enediol, um dos possíveis responsáveis pelo poder redutor dos glicídios, mais fácil e rapidamente que um dissacarídeo. A adição posterior do ácido fosfomolibdico leva à formação de um complexo corado de cor azul intensa.

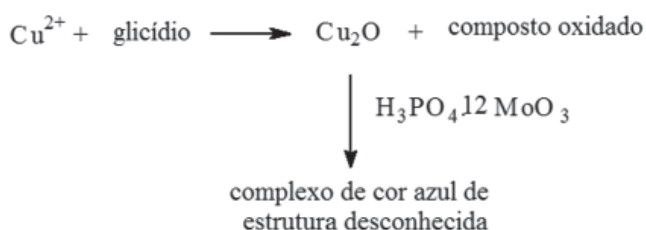


Figura 7.13: Poder redutor dos glicídios. Os açúcares contêm grupos aldeídos e cetonas capazes de reduzir sais de metais como, por exemplo, o Cu^{2+} .

Vamos relembra o que é mutarrotação?

Em solução aquosa, aldotetroses e todos os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono em seu esqueleto ocorrem, predominantemente, como estruturas cíclicas (anéis). Nestas, o grupo carbonila forma uma ligação covalente com o oxigênio de um grupo hidroxila, localizado ao longo da cadeia. A formação destas estruturas em anel é o resultado de uma reação geral entre aldeídos (ou cetonas) e alcoóis, formando derivados, chamados hemiacetais ou hemicetais.

Esta reação acaba por formar um novo centro quiral que pode existir em duas formas estereoisoméricas: α e β . A mutarrotação é a interconversão das formas α e β em solução aquosa. Um bom exemplo é a mutarrotação da D-glicose que ao adotar a forma cíclica, gera um novo centro quiral, podendo apresentar as formas de α -D-glicose e β -D-glicose. Importante notar que em solução aquosa as formas tendem a entrar em equilíbrio.

Teste com iodo

O amido é composto de dois tipos de cadeia: a amilose e a amilopectina. Foi verificado que a amilose é capaz de formar com o I_2 um

complexo de inclusão de coloração azul. O grau de adsorção do I_2 , a partir de uma solução diluída de $KI-I_2$, pela amilose é de 19-20%, enquanto que a amilopectina adsorve 0,5%.

Para que a cor azul apareça, é necessário que a amilose tenha no mínimo 40 resíduos (unidades) de glicose. Cadeias pequenas de amilose ou amilopectina também adsorvem o I_2 , só que é necessário usar soluções mais concentradas de $KI-I_2$.

O mecanismo da reação envolve a inclusão de um arranjo linear de poli $KI-I_2$ na hélice da amilose. O I_2 parece interagir através de valências secundárias. Sabe-se que os íons I^- são necessários para que haja tal interação, mas se desconhece a exata natureza do arranjo do poli $KI-I_2$.

A estimativa do teor de amilose presente no amido pode ser feita através da determinação do I_2 livre por titulação ou pela medida da intensidade de absorção do complexo azul num comprimento de onda, relacionando-se então com uma curva padrão.

Tabela 7.1: Reações de glicídios e suas aplicações

REAÇÃO	PROPRIEDADE	REAGENTES	APLICAÇÃO
Antrona	desidratação com ácido forte, seguido de condensação com derivado fenólico	antrona + H_2SO_4 concentrado	identificação de glicídios
Seliwanoff		resorcinol + HCl concentrado	diferenciação entre cetoses e aldoses
Bial		orcinol + HCl + $FeCl_3$	identificação de pentoses e certos ácidos urônicos
Benedict	Cu^{2+} em meio alcalino ou ácido	$CuSO_4$ + citrato e carbonato de sódio	identificação de glicídios redutores
Barfoed modificado		1) $CuAc_2$ + ác. láctico 2) ácido fosfomolibdico	diferenciação entre mono e dissacarídeos redutores
Iodo	formação de complexo de inclusão com a amilose	I_2 + KI (Lugol)	identificação do amido



Atende ao objetivo 2

1. Qual o teste deveria ser feito para demonstrar a presença de glicídios redutores em materiais biológicos? Justifique.

2. Identifique dentre os dissacarídeos a seguir os que dão testes positivos com o reagente de Benedict.

- maltose: glicose (α -1,4) glicose
- lactose: galactose (β -1,4) glicose
- sacarose: glicose (β -1,2) frutose
- trealose: glicose (α -1,1) glicose

RESPOSTA COMENTADA

1. O método com o 3,5-dinitrossalicilato (DNS). Este teste tem por objetivo identificar todos os açúcares redutores de uma mistura.

2. Maltose e lactose. São os únicos a apresentar poder redutor.

MÉTODOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE PROTEÍNAS

Existem numerosos métodos que são usados para a dosagem de proteínas em materiais biológicos. A conveniência de utilização de cada um deles deve ser avaliada para cada amostra em questão. Citaremos, aqui, alguns desses métodos que são bastante utilizados nas dosagens de rotina.

Identificação através da absorção no ultravioleta

Suspensões puras de proteínas apresentam absorção de luz de comprimento de onda abaixo de 230 nm, com um pico máximo em 220 nm correspondente, principalmente, às ligações peptídicas. O conteúdo de ligações peptídicas, para a maioria das proteínas, é semelhante. Por isso, a absorção de luz nesta região molecular pode ser utilizada como parâmetro de avaliação quantitativa.

Entretanto, já que outros compostos, como: ácidos carboxílicos, íons de tampão, alcoóis, bicarbonato e substâncias aromáticas também absorvem luz nesta região, os resultados obtidos devem ser interpretados com cuidado.

As proteínas também absorvem luz ultravioleta em comprimentos de onda próximos a 280 nm, que correspondem à presença de tirosina (275 nm), triptofano (280 nm) e fenilalanina (260 nm) nas moléculas. A quantificação de proteínas através de sua absorção a 280 nm é uma técnica considerada rápida e sensível. Entretanto, ela também está sujeita a interferências, particularmente dos ácidos nucleicos, que apresentam um pico de absorção a 260 nm.

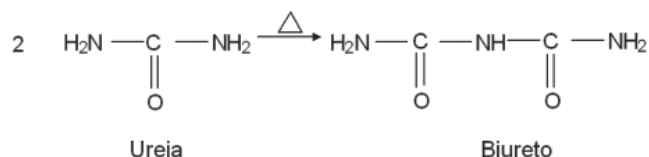
Reação do biureto

A formação de complexos corados (Proteína-Cu) em presença de CuSO_4 em solução alcalina recebeu o nome de Reação de Biureto por analogia à reação do composto “biureto”, nas mesmas condições.

É bem verdade que, dependendo da complexidade da proteína e do peptídeo em questão, a cor do produto de reação na presença do reagente do Biureto (CuSO_4 em solução alcalina) varia substancialmente. Proteínas produzem coloração violeta, enquanto os peptídeos geram coloração rosa.

As estruturas cristalinas dos compostos formados são complexas, sendo que algumas já foram identificadas. Nas proteínas, acredita-se que haja a formação de um complexo de coordenação dos íons cobre com os elétrons não ligantes do nitrogênio da ligação peptídica.

O Biureto é o composto formado pelo aquecimento da ureia à 180 °C, observe:



Quando o Biureto é misturado às proteínas, em presença de CuSO_4 em solução alcalina, obtém-se um composto de coloração azul.

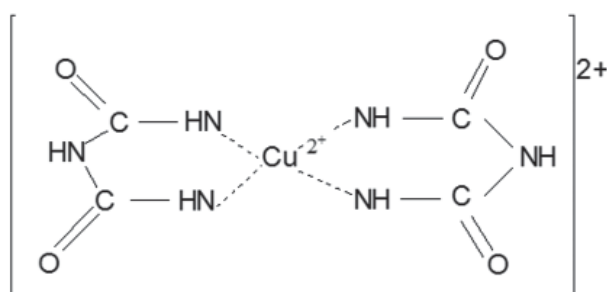


Figura 7.14: Complexo formado entre os íons de cobre e os elétrons não ligantes do nitrogênio da ligação peptídica.

O método de Biureto é amplamente empregado para determinar a concentração de proteínas em diversos materiais biológicos, como soro ou plasma sanguíneo, líquido cérebro espinhal (líquor), urina, alimentos, saliva, fibrinogênio e tecido animal. Apesar de rápido e de utilizar reagentes de baixo custo, esta metodologia apresenta uma baixa sensibilidade quando comparado com outros métodos para quantificação da concentração de proteínas.

Método de Folin-Lowry

Um dos métodos colorimétricos mais utilizados na quantificação de proteínas é o método de Folin-Lowry que acopla o método de Biureto a uma redução do ácido fosfotúngstico fosfomolibdico (reagente de Ciocalteu). O método é baseado na formulação de uma solução reacional, contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin-Ciocalteu).

Este meio reacional, na presença do catalisador cobre (II), é reduzido ao interagir com proteínas, produzindo um composto com absorção máxima em 750 nm. Atualmente, é aceito que esta redução ocorra diretamente, devido às cadeias laterais de alguns aminoácidos, como: tirosina, triptofano, cisteína, asparagina e histidina.

A coloração desenvolvida é muito mais intensa que a de cada reagente em separado, o que torna o método de Folin-Lowry 100 vezes mais sensível que o do Biureto.

O método de Lowry tem ao seu favor a alta sensibilidade, sendo, por isso, empregado para a determinação da concentração de proteínas

em líquido, plasma sanguíneo, saliva humana, tecido animal, plantas, suco biliar, membranas, leite humano e produtos alimentícios.

Apesar de muito sensível, o método de Lowry apresenta muitos interferentes. O mais problemático é que este método segue a Lei de Lambert-Beer em uma pequena faixa de concentração. Com isso, diversos cientistas desenvolveram alternativas para reduzir os problemas encontrados durante a execução desta metodologia.

Método de Bradford

A identificação e determinação de proteínas pelo método de Bradford é uma metodologia que utiliza o corante azul de Coomassie (BG-250). Este interage com as cadeias laterais de aminoácidos básicas ou aromáticas em proteínas. Esta interação leva à formação da forma aniônica do corante que apresenta um pico de absorção em 595 nm.

Dentre os métodos citados nesta aula, o método de Bradford, é o mais rápido e sensível, tendo sido utilizado para a determinação das proteínas em plasma ou soro sanguíneo, fluidos humanos, como: urina, líquido e saliva humana; produtos alimentícios, leite, plantas, células de diversos modelos biológicos. Apesar da alta sensibilidade alguns interferentes são relatados.

ATIVIDADE 3



Atende ao objetivo 3

Para determinação de uma proteína com o reagente de Biureto, foi necessário realizar diluições de modo a se ter leituras de absorvância em espectrofotômetro dentro da faixa na qual a Lei de Lambert-Beer é obedecida. Assim:

- 10 ml da solução original foram diluídos a 50 ml, obtendo-se a solução B.
- 25 ml da solução B foram diluídos a 50 ml, fornecendo a solução C.
- Uma alíquota de 0,5 ml da solução C foi diluída a 1 ml.
- este volume foi usado para dosar pelo método do Biureto que forneceu uma absorvância (Abs) = 0,1.

Sabendo-se que o f (fator de conversão) = 25mg proteína/ml, pergunta-se: qual a concentração da solução original?

RESPOSTA COMENTADA

A solução original possui 50 mg de proteína/ml. Foram feitas 3 diluições. Para se fazer a solução B, foi feita uma diluição de 5x (10 ml + 40 ml = 50 ml). Após, foi feita uma segunda diluição para se formular a solução C, de 2x (25 ml + 25 ml = 50 ml). Depois mais uma diluição foi feita, de 2x (0,5 ml + 0,5 ml) onde se obteve a leitura da absorvância.

Assim sendo, a taxa de diluição total foi de $5 \times 2 \times 2$ que é igual a taxa de diluição de 20x.

Como foi dado o fator de conversão, 25 mg proteína/ml, agora deve-se multiplicar o fator de conversão pela absorvância e taxa de diluição.

Logo: $25 \text{ mg proteína/ml} \times 20 \times 0,1 = 50 \text{ mg proteína/ml}$

CONCLUSÃO

Ao final desta aula, concluímos que os alimentos são misturas complexas de nutrientes passíveis de serem identificadas e quantificadas. Os aminoácidos podem ser facilmente identificados, devido à natureza de sua composição. Os grupos amino e R (cadeia lateral) podem sofrer reações químicas (exemplo: ninidrina, Sakaguchi, Pauly, nitroprussiato) que permitem sua identificação. Adaptando-se a metodologia, é possível quantificar esses nutrientes.

Os glicídios, por sua vez, não possuem muitas diferenças químicas e portanto não existem reações específicas para cada glicídio. Por outro lado, os glicídios apresentam propriedades (desidratação e poder redutor) que os tornam passíveis de identificação e quantificação.

As proteínas, apesar de muito diferentes entre si, apresentam peculiaridades químicas que permitiram o desenvolvimento de diversas metodologias para identificação e quantificação. Algumas metodologias são mais sensíveis do que outras e portanto cabe ao cientista a escolha do método que melhor se aplica ao estudo do material biológico em questão.

Ao analisar aminoácidos, glicídios e proteínas sempre é necessário o uso de controles positivos que são denominados de soluções-padrão, cuja concentração conhecida auxilia na descoberta da concentração de cada nutriente dentro da mistura.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos objetivos 1, 2 e 3

Uma determinada solução contém uma mistura de glicose e proteína. Como poderíamos dosar cada uma das substâncias?

RESPOSTA COMENTADA

A amostra poderia ser dosada pelos métodos de DNS e pelo reagente de Biureto. O DNS determinaria a concentração dos açúcares da amostra, enquanto que o reagente de Biureto a quantidade de proteínas.

RESUMO

Os alimentos são uma mistura complexa de nutrientes: glicídios, aminoácidos e proteínas. Além desses, lipídeos, vitaminas e sais minerais também compõem os alimentos. Todos podem ser identificados e quantificados através de procedimentos simples, mas que em muitos casos com reações químicas tão complexas que os mecanismos ainda são desconhecidos.

Os aminoácidos são nutrientes provenientes das proteínas e que são formados por quatro grupos químicos; amino, carboxila, hidrogênio e R (cadeia lateral). Os grupos amino e R são grupos que foram escolhidos para a identificação e quantificação dos aminoácidos.

A ninidrina é um agente oxidante que catalisa a desaminação oxidativa dos aminoácidos. Esta reação é muito conhecida, pois os aminoácidos sofrem a mesma reação dentro das células. No entanto, ela é catalisada por enzimas denominadas de desaminases. A reação catalisada pela ninidrina gera um produto de cor roxo que pode ser lido em espectrofotômetro a um comprimento de onda de 570 nm. Outras reações como a de Sakaguchi, Pauly, Ehrlich e do nitroprussiato também podem ser usadas para identificar aminoácidos. No entanto, elas são específicas para alguns aminoácidos.

Os glicídios são pouco diferentes quimicamente entre si. Em todos os monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos os grupos existentes são o oxigênio, hidrogênio e carbono. Portanto, não existem reações específicas para cada glicídio. As propriedades dos glicídios sofrerem desidratação e a sua capacidade de reduzir alguns sais (como os de cobre) são exploradas há muitos anos para identificação e quantificação destes nutrientes. O iodo é também muito empregado, pois ele interage com os polissacarídeos através da formação de um complexo de inclusão. Proteínas são nutrientes que podem ser facilmente identificados e quantificados por um número grande de métodos que são eficientes, mas que variam na sensibilidade. A escolha do método depende do material biológico a ser estudado. Absorção no ultravioleta, Biureto, Folin-Lowry e Bradford são alguns dos métodos mais empregados para se analisar materiais proteicos.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, você estudará sobre o metabolismo e os radicais livres, naturalmente produzidos durante o metabolismo celular.

Referências

Aula 1

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios da bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2006.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; RODWELL, V. W. Harper. *Bioquímica ilustrada*. 27. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

Aula 2

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios da bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2006.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; RODWELL, V. W. H. *Bioquímica ilustrada*. 27. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

Aula 3

A QUÍMICA e os sentidos I - paladar e olfato: frutas & frutos. Disponível em: <http://200.156.70.12/sme/cursos/EQU/EQ18/modulo1/aula0/05_frutas/01_intro.htm>. Acesso em: 18 mar. 2010.

PINE, S. H. et al. *Organic chemistry*. 4. ed. New York: McGraw Hill, 1981.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005.

ANIMAÇÕES em biologia celular. Disponível em: <www.johnkyrk.com/index.pt.html>. Acesso em: 03 mar. 2010.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios da bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. Krause. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2005.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; RODWELL, V. W. H. *Bioquímica ilustrada*. 27. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios da bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2006.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; RODWELL, V. W. H. *Bioquímica ilustrada*. 27. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios da bioquímica*. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. *Alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2006.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K.; RODWELL, V. W. H. *Bioquímica ilustrada*. 27. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

Aula 7

ZAIA, Dimas A. M.; ZAIA, Cássia Thais B. V; LICHTIG, Jaim. *Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes* (1998). *Química Nova* 21(6) 787-793.

NETO, Ana L. C. S. *et al. Cursos práticos em bioquímica* (2004). Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 14. ed.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Bioquímica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.