

Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular

Disciplina de Introdução a Bioquímica

Princípios de Bioenergética

1. Conceitos Básicos
 - 1.1. Conceito de Metabolismo
 - 1.1.1. Catabolismo
 - 1.1.2. Anabolismo
2. Termodinâmica
 - 2.1. Leis da Termodinâmica
 - 2.2. Entropia e Entalpia
 - 2.3. Energia Livre de Gibbs
3. Energia Livre Padrão e Constante de Equilíbrio
4. Acoplamento de Reações
5. Reações de Oxido-Redução
 - 5.1. Potenciais de Oxido-Redução
 - 5.2. Energia Livre e Potenciais de Oxido-Redução

Princípios de Bioenergética

1. Conceitos Básicos

1.1. Conceito de Metabolismo

- É a soma de todas as transformações químicas que ocorrem em uma célula ou organismo, ocorrendo em uma série de reações catalisadas por enzimas, que constituem as Vias Metabólicas.

Objetivos do Metabolismo

- Obter energia química, tanto a partir da energia solar capturada, como da degradação de nutrientes ricos em energia obtidos do meio;
- Converter as moléculas dos nutrientes em moléculas características da própria célula, incluindo precursores macromoleculares;
- Polimerizar precursores monoméricos em proteínas, ácidos nucleicos, polissacarídeos e outros componentes celulares;
- Sintetizar e degradar as biomoléculas necessárias em funções celulares especializadas.

1.1.2. Catabolismo

- Fase de degradação do metabolismo, no qual as moléculas nutrientes (carboidratos, gorduras e proteínas) são convertidas em produtos finais menores e mais simples;
- As vias catabólicas liberam energia livre, e parte desta energia é conservada na forma de ATP e carreadores de elétrons reduzidos.

1.1.3. Anabolismo

- Também chamado de biossíntese. Precursores simples e menores são utilizados na construção de moléculas maiores e mais complexas, incluindo lipídeos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos;

- As Vias Anabólicas necessitam de energia para serem realizadas. Essa energia é liberada pela hidrólise de ATP e poder redutor de NAD^+ e NADH.

2. Termodinâmica

Do grego: *therme* – calor *dynamis* – energia

“Estudo da energia e de seus efeitos sobre a matéria”

- Abrange toda e qualquer mudança que ocorre no Universo.
- A vida e as transformações energéticas biológicas seguem as leis da Termodinâmica.
- Os organismos vivos são sistemas termodinâmicos:
 - Possuem uma demanda constante de Energia
 - Destinam uma porção considerável da sua aparelhagem bioquímica para a aquisição e utilização dessa energia

2.1. Leis da Termodinâmica

1ª Lei da Termodinâmica:

“Em qualquer mudança química ou física, a quantidade total de energia no Universo permanece constante, mesmo que a forma de energia possa mudar.”

- Princípio da Conservação da Energia: A energia não pode ser criada nem destruída, mas somente convertida de uma forma em outra.

→ A partir da primeira lei, pode-se constatar que:

- Toda transformação de Energia se acompanha da produção de Energia Térmica;

- Qualquer forma de energia ou trabalho pode ser totalmente convertida em calor. No entanto, a recíproca não é verdadeira, porque o calor não pode ser totalmente convertido em energia ou trabalho, uma parte sempre permanecerá sobre calor.

2ª Lei da Termodinâmica:

Esta lei possui vários enunciados e corolários, entre eles:

- Os sistemas tendem a proceder de estados ordenados (baixa probabilidade) para estados desordenados (alta probabilidade).
- Todos os processos que ocorrem naturalmente procedem em direção ao equilíbrio, isto é, para um estado de energia mínima.

Como corolário importante desta lei, temos que:

- É possível, com a realização de um trabalho, transferir energia de um nível mais baixo para um nível mais alto.
- De acordo com a 1ª e 2ª Lei, pode-se concluir que:

Como a quantidade de energia sempre se mantém constante, após cada transformação energética, a qualidade da energia diminui.

2.2. Entropia e Entalpia

- A entropia (S) indica o grau de desordem de um sistema. É uma forma de energia incapaz de realizar trabalho;
- De acordo com a 2ª Lei da TD, em todos os processos naturais, a entropia do Universo sempre tende a aumentar.
- A entalpia (H) é o conteúdo de calor de um sistema. Reflete o número e tipo de ligações químicas nos reagentes e produtos.

- Reações Exotérmicas (*exos* – fora; *thermos* – calor): $\Delta H < 0$;
- Reações Endotérmicas (*endos* – dentro; *thermos* – calor): $\Delta H > 0$.

2.3. Energia Livre de Gibbs

- A energia livre de Gibbs (G) expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação, em temperatura e pressão constantes;
- É definida por:

$$G = H - TS$$

Como consequência, processos espontâneos sob temperatura e pressão constantes possuem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- Tais processos são ditos exergônicos. Os processos que não são espontâneos possuem valores positivos ($\Delta G > 0$); eles devem ser forçados pela introdução de Energia Livre;
- Se um processo for exergônico, seu reverso é endergônico. Os processos em equilíbrio, nos quais as reações nos dois sentidos estão exatamente balanceadas, são caracterizados por $\Delta G = 0$;
- Geralmente, somente as variações de G, H e S podem ser mensuradas e não seus valores absolutos;
- Um processo acompanhado por um acréscimo de entalpia ($\Delta H > 0$), que, portanto se opõe a sua realização, poderá ocorrer espontaneamente se a ΔS for suficientemente positiva ($\Delta S > 0$);

- Um processo acompanhado por um decréscimo na Entropia ($\Delta S < 0$) poderá ser espontâneo se a ΔH for suficientemente negativa ($\Delta H < 0$);
- Valores Negativos de ΔG e velocidade de reação.

3. Energia Livre Padrão e Constante de Equilíbrio

- A entropia é uma função da Concentração

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

- Se a Entropia varia com a concentração, o mesmo acontece com a energia livre. Portanto, a ΔG de uma reação química depende da concentração dos reagentes e dos produtos.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right)$$

Onde ΔG^0 é a variação da energia livre da reação, quando todos os reagentes e produtos estão nos seus estados padrões. Portanto, a expressão para a variação da energia livre consiste de 2 partes:

- (1) Um termo constante, cujo valor depende somente da reação;
- (2) Um termo variável que depende da [Reagentes] e [Produtos], da Estequiometria da reação e da Temperatura.

Para uma reação em equilíbrio não existe variação líquida, porque a energia livre da reação em um sentido é exatamente balanceada pela reação no sentido oposto. $\Delta G=0$. Daí,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq.} \longleftrightarrow K_{eq.} = \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right)$$

A K_{eq} . (Constante de Equilíbrio) de uma reação pode ser calculada a partir dos dados da Energia Livre Padrão e vice-versa.

A maioria das reações bioquímicas ocorre em soluções bem tamponadas, pH perto de 7,0. Ambos o pH e a $[H_2O] = 55,5M$ são constantes. Para conveniência nos cálculos, um padrão diferente foi determinado:

→ **Energia Livre Padrão, $\Delta G^{0'}$** : $T = 298K (25\text{ }^\circ C)$

[Reagentes] = 1M

Pressão Parcial = 103,1 KPa (1 atm)

$[H^+] = 1 \times 10^{-7} M$, pH = 7

$[H_2O] = 55,5M$

- Constantes Físicas baseadas no padrão bioquímico são notadas com o símbolo ', para distinguir das constantes utilizadas pelos químicos e físicos;

Sob estas convenções, quando a H_2O ou o H^+ são reagentes ou produtos, suas concentrações não entram nos cálculos, pois já estão incorporadas nas constantes $\Delta G^{0'}$ e K'_{eq} .

4. Acoplamento de Reações

