

A QUÍMICA DA ÁGUA

META

Apresentar a química da água, relacionando alguns conceitos químicos essenciais na compreensão da Bioquímica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

- identificar a natureza dipolar da molécula da água;
- descrever a formação de pontes de hidrogênio na água e entre biomoléculas;
- explicar as propriedades incomuns da água como solvente;
- relacionar a importância das ligações químicas não covalentes na bioquímica;
- descrever a formação de uma ligação iônica;
- descrever a formação de uma interação hidrofóbica;
- reconhecer a química do pH;
- definir ácidos e base; e
- reconhecer tampões e sua atividade tamponante.

PRÉ-REQUISITOS

Para acompanhar esta aula, possibilitando uma melhor compreensão dos conteúdos trabalhados, você deverá rever conceitos de Química Geral e Química Orgânica estudados no ensino médio e também na aula Introdução à Bioquímica.

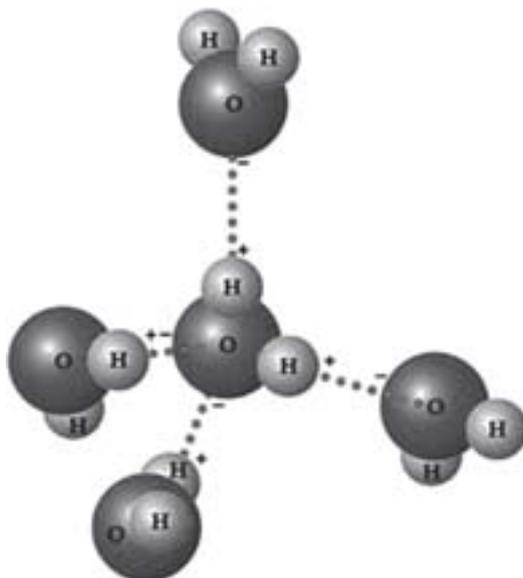


(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

Estudos revelam que a vida em nosso planeta começou na água e hoje, em qualquer ambiente onde é encontrado esse líquido, quase sempre são encontradas diversas e numerosas formas de vida. Três quartos da superfície da Terra estão cobertos por água. A água é um dos mais importantes elementos para a vida dos seres vivos e é a substância mais abundante no corpo humano, correspondendo a 70% da massa corpórea. A água é o meio onde ocorrem as interações moleculares e as reações do metabolismo celular, ou seja, as reações químicas da célula. Para uma compreensão de todos esses processos é fundamental conhecer as ligações químicas que estão envolvidas tanto na formação das biomoléculas, como na manutenção de suas estruturas e interações moleculares que ocorrem no ambiente celular.

As ligações químicas envolvidas na formação das biomoléculas são as ligações covalentes, que ocorrem com compartilhamento de elétrons (já estudadas na aula anterior). As ligações químicas não covalentes como pontes de hidrogênio, ligação iônica, forças de van der Waals e a interação hidrofóbica são fundamentais para a manutenção das estruturas das biomoléculas, bem como nas suas interações moleculares no ambiente celular, como as que são observadas na ligação do substrato (a molécula que vai ser modificada pela enzima) à estrutura do sítio ativo da enzima (local da enzima onde se liga o substrato).



Água fluída (Fonte: www.vestibulandoweb.com.br).

ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DA ÁGUA

Como já sabemos, a água é composta de um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio (Figura 1). Cada átomo de hidrogênio liga-se covalentemente ao átomo de oxigênio, compartilhando com ele um par de elétrons. O oxigênio apresenta dois pares de elétrons não compartilhados. Assim, há quatro pares de elétrons em torno do átomo de oxigênio, dois deles envolvidos nas ligações covalentes com o hidrogênio e dois pares não-compartilhados no outro lado do átomo de oxigênio (Figuras 1a e 1b).

A POLARIDADE DA MOLÉCULA DA ÁGUA

O átomo de oxigênio da molécula da água é mais eletronegativo que o seu átomo de hidrogênio. Desta forma, a molécula da água apresenta uma carga parcial negativa (δ^-) no átomo de oxigênio, por causa dos pares de elétrons não-compartilhados, e duas cargas positivas parciais (δ^+) nos átomos de hidrogênio, cargas essas que assumem uma configuração tetraédrica (formando quatro ângulos) na molécula de água.

FORMAÇÃO DAS PONTES DE HIDROGÊNIO

A atração entre as cargas parciais positivas dos átomos de hidrogênio de uma molécula de água e a carga parcial negativa do átomo de oxigênio de outra molécula de água resulta na formação de uma ligação química não covalente chamada ponte de hidrogênio (Figura 1c). O oxigênio ligado covalentemente ao hidrogênio é denominado doador de hidrogênio e o oxigênio da outra molécula de água que atrai o átomo de hidrogênio é designado acceptor de hidrogênio (Figura 1c). As pontes de hidrogênio são interações mais fracas que as ligações covalentes, pois as pontes de hidrogênio na água líquida apresentam uma energia de ligação (a energia necessária para romper a ligação) de 4,7 kcal/mol, comparada com 110kcal/mol para a ligação covalente entre os átomos de oxigênio e hidrogênio (O-H).

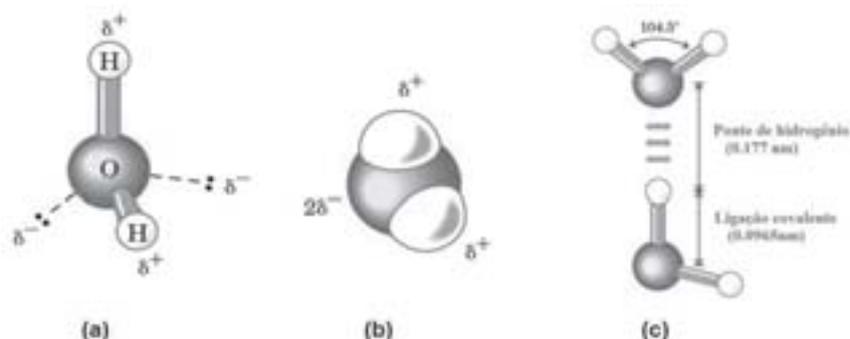


Figura 1. (a) Polaridade da molécula da água representada pelos modelos bola e bastões. Nesse modelo, a bola vermelha representa o átomo de oxigênio e a bola branca o átomo de hidrogênio e o bastão azul a ligação covalente. (b). Molécula da água representada pelo modelo espaço cheio. (c) Devido à natureza dipolar da molécula da água, ela pode formar uma interação não covalente fraca denominada ponte de hidrogênio, representada por traços horizontais azuis (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Observe que o arranjo tetraédrico (de quatro ângulos) das cargas parciais positivas e negativas dos átomos de oxigênio e hidrogênio permite a cada molécula de água formar pontes de hidrogênio com até quatro moléculas de água adjacentes (Figuras 1a e 1b). Em qualquer instante na água líquida à temperatura ambiente, uma molécula forma pontes de hidrogênio com uma média de 3,4 outras moléculas de água adjacentes. No estado líquido, as moléculas de água estão em movimento contínuo, possibilitando, assim, que as pontes de hidrogênio sejam formadas e quebradas muito rapidamente. No gelo, ou seja, na água em estado sólido, cada molécula de água está fixa em um determinado ponto (não apresentando um movimento cinético tão acelerado quanto no estado líquido), formando pontes de hidrogênio com quatro outras moléculas de água adjacentes, constituindo, desta forma, uma rede regular de pontes de hidrogênio (Figura 2).

A água é uma das poucas substâncias que se expande com o congelamento (à temperatura de 0°C , a água líquida apresenta densidade de $1,0\text{g/ml}$ e o gelo tem densidade de $0,92\text{g/ml}$). A expansão da água sob congelamento apresenta inúmeras conseqüências para a vida no planeta. Suponha que a água se contraísse sob congelamento, isto é, ficasse mais densa em vez de menos densa, o gelo acabaria afundando e se concentrando no fundo dos lagos e oceanos em vez de flutuar, o que acarretaria o congelamento por inteiro desses ambientes aquáticos nas regiões polares do globo terrestre, inviabilizando a existência de formas de vida nesses ambientes. Se assim o fosse, a Terra estaria confinada a uma era de gelo permanente e a vida talvez nunca tivesse prosperado.

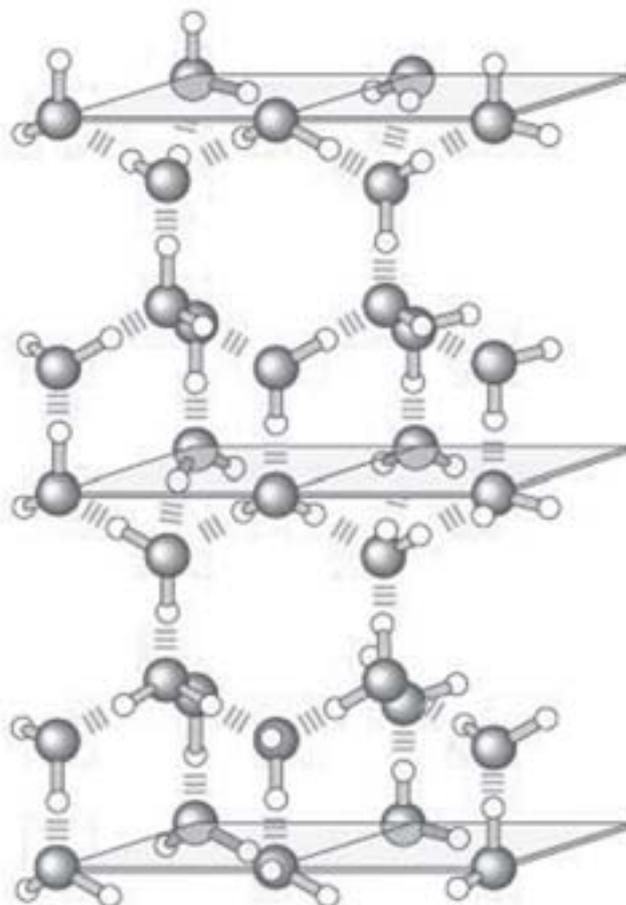


Figura 2. Estrutura cristalina do gelo. Cada molécula de água nesse arranjo cristalino é representada pelo modelo bola e bastão. Cada molécula de água pode formar quatro pontes de hidrogênio com quatro moléculas vizinhas. As pontes de hidrogênio são representadas por traços horizontais (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

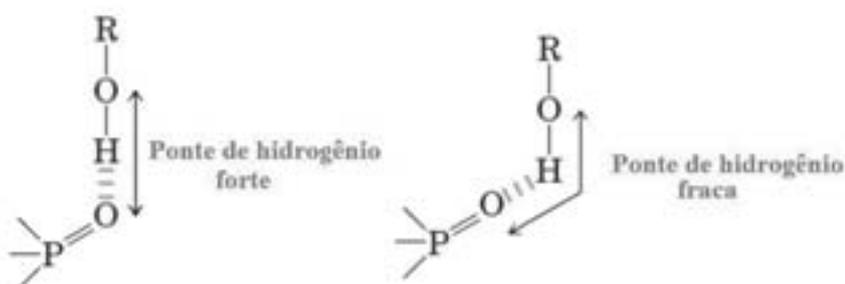


Figura 3. Direcionamento das pontes de hidrogênio (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

As pontes de hidrogênio mais fortes ocorrem quando os três átomos envolvidos permanecem em linha reta formando as pontes de hidrogênio. Esse arranjo apresenta uma maior interação entre a carga parcial positiva do átomo de hidrogênio com a carga parcial negativa e os elétrons não compartilhados do segundo átomo eletronegativo, nesse caso, o oxigênio (Figura 3).

FORMAÇÃO DE PONTES DE HIDROGÊNIO NAS BIOMOLÉCULAS

As pontes de hidrogênio são interações não-covalentes envolvidas na manutenção das estruturas das biomoléculas. A formação de pontes de hidrogênio nas biomoléculas ocorre com o hidrogênio ligado covalentemente a um átomo eletronegativo (geralmente nitrogênio ou oxigênio) denominado doador de hidrogênio, sendo atraído por outro átomo de oxigênio ou nitrogênio (o acceptor de hidrogênio) como demonstrado na Figura 4.

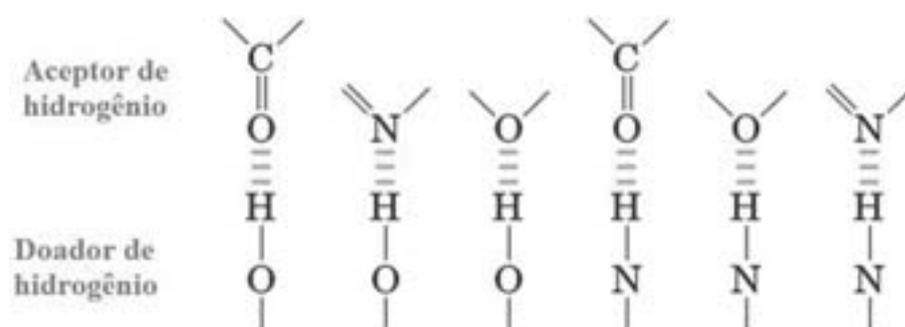


Figura 4. Formação de pontes de hidrogênio entre as biomoléculas. O átomo eletronegativo que se liga covalente ao hidrogênio é o doador de hidrogênio e o que atrai a carga parcial positiva desse átomo é o acceptor de hidrogênio (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Na estrutura das biomoléculas, as pontes de hidrogênio podem ser de dois tipos: intermolecular (intercadeia) e intramolecular (intracadeia).

Intermolculares ou intercadeia. Esse tipo de ponte de hidrogênio pode ocorrer nas proteínas e no DNA, como, por exemplo, entre duas cadeias polipeptídicas ou entre pares de bases da fita dupla do DNA (Figura 5).

Intramolculares ou intracadeia. As pontes de hidrogênio ocorrem dentro da própria molécula (Figura 5).

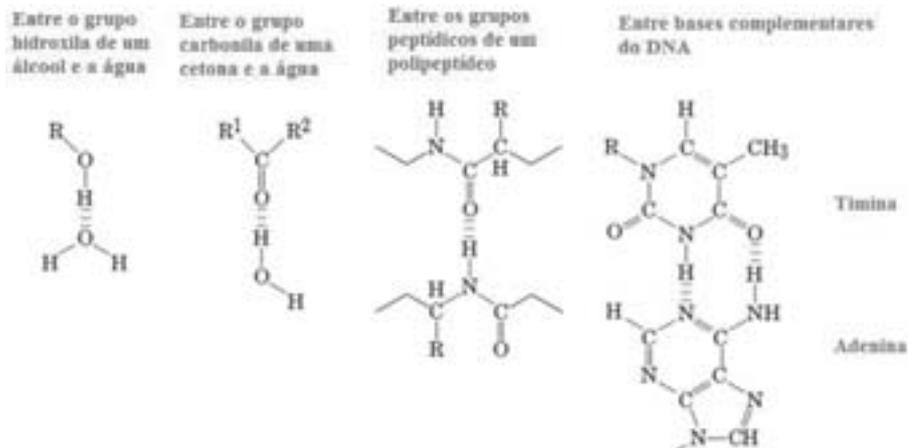


Figura 5. Pontes de hidrogênio intramolecular (quando o doador e o receptor de hidrogênio são da mesma molécula) e intermoleculares (quando o doador de hidrogênio é de uma molécula e o receptor é de outra molécula) (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

PROPRIEDADES DA ÁGUA COMO SOLVENTE

A natureza polar da água determina, em grande parte, suas propriedades de solvente. Compostos iônicos com cargas, como o cloreto de sódio (NaCl) em solução, e compostos polares com cargas parciais, como o etanol (álcool etílico) ou acetona, tendem a dissolver-se em água. O princípio físico envolvido é a atração entre cargas opostas dessas moléculas atraindo as cargas da água. Dessa forma, a extremidade negativa do dipolo da água atrai os íons positivos das substâncias iônicas ou a extremidade positiva das substâncias polares. Por outro lado, o pólo positivo da molécula de água atrai um íon negativo do sal ou o pólo negativo da substância polar.

CLASSES DE SUBSTÂNCIAS QUE SE SOLUBILIZAM NA ÁGUA

SUBSTÂNCIAS IÔNICAS

As substâncias iônicas são as que apresentam cargas elétricas positiva ou negativa. Essas substâncias se dissolvem em água devido à capacidade de formar uma camada de hidratação (ou solvatação), entre elas e as moléculas de água. A carga positiva da substância iônica atrai a carga parcial negativa da molécula da água, da mesma forma que a carga negativa da substância iônica atrai a carga parcial positiva da água. Assim, a solubilização do NaCl (Cloreto de sódio, ou sal de cozinha) se dá com a dissociação dessa molécula em seus íons sódio (Na⁺) e cloreto (Cl⁻) (Figura 6). O oxigênio da água (com carga parcial negativa) atrai a carga

positiva do Na^+ e o hidrogênio da água (com carga parcial positiva) atrai a carga negativa do Cl^- .

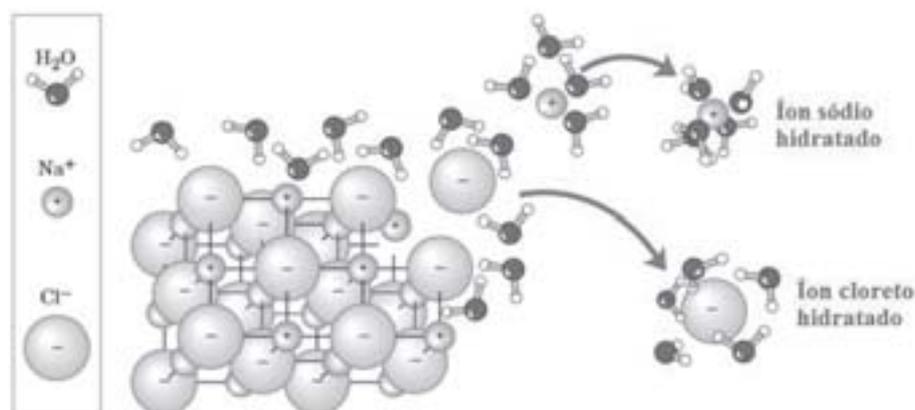


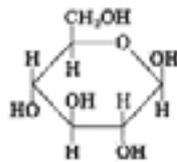
Figura 6. Estrutura cristalina do cloreto de sódio, em que o cátion (Na^+) atrai a carga negativa do cloreto (Cl^-) por ligação iônica e a dissolução de seus íons em água, em que se observa a formação de uma camada de solvatação em torno dos íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-) (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

SUBSTÂNCIAS POLARES (HIDROFÍLICAS)

São as substâncias que se solubilizam em água devido à capacidade de elas interagirem com a água por formação de pontes de hidrogênio. A solubilização dessas substâncias em água se dá por formação de pontes de hidrogênio entre os grupos polares dessas moléculas e a água. Glicose, etanol, acetona, entre outras, são exemplos de moléculas polares que se solubilizam em água por formação de pontes de hidrogênio.

SUBSTÂNCIAS ANFIPÁTICAS

São as substâncias que apresentam uma natureza dupla, tendo um grupo polar e outro apolar na mesma molécula. O grupo polar é denominado cabeça polar e o grupo apolar é a cauda apolar (Figuras 7a e 7b). Exemplos: Sabões (detergentes), lipídios de membranas, proteínas, etc. As membranas biológicas são bicamadas lipídicas formadas por lipídios anfipáticos e proteínas (Figura 7c). Quando as substâncias anfipáticas são agitadas em águas podem formar estruturas como micela (Figura 7d) e lipossomos (vesículas microscópicas compostas de uma ou mais membranas lipídicas envolvendo um compartimento aquoso).

Molécula polares**Glicose**

- Grupos polares
 Grupos apolares

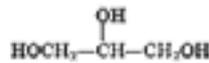
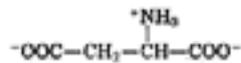
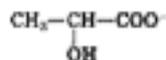
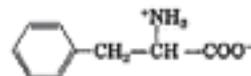
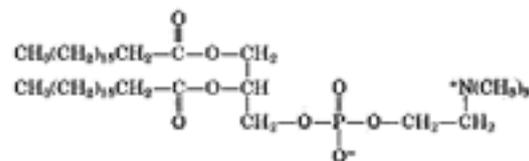
Glicerol**Substâncias iônicas****Glicina****Aspartato****Lactato****Moléculas Anfipáticas****Fenilalanina****Fosfatidilcolina**

Figura 7 Classes de substâncias que se solubilizam em água (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

LIGAÇÕES QUÍMICAS NÃO-COVALENTES

As ligações químicas não covalentes são forças fracas e exercem papéis importantes na manutenção das estruturas e nas interações moleculares das biomoléculas. As ligações não covalentes fundamentais nos processos bioquímicos são pontes de hidrogênio (já estudada no tópico 1.1), ligação iônica, interações de van der Waals e a interação hidrofóbica. Elas diferem em geometria, força e especificidade. Além disso, estas ligações são profundamente afetadas de diferentes modos pela presença de água. Abaixo são relacionadas as características de cada uma delas:

LIGAÇÃO IÔNICA

A ligação iônica ocorre com a atração de cargas elétricas opostas dos átomos. Átomos podem se ionizar para atingir um número estável de elé-

trons, perdendo ou ganhando elétrons, como por exemplo, o sódio (Na) que pode doar um elétron para o cloro (Cl), gerando os íons Na^+ e Cl^- . O par iônico é mantido junto por uma forte atração eletrostática denominada ligação iônica (Figura 8).

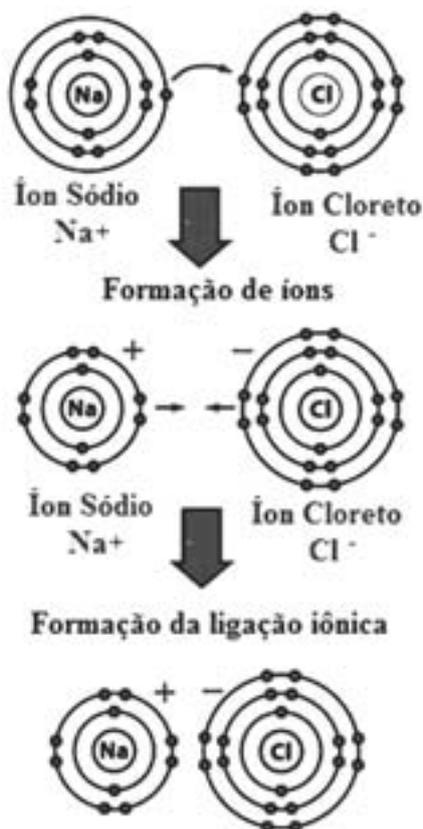


Figura 8 - Formação da ligação iônica entre os átomos de sódio e cloro na molécula do cloreto de sódio (Fonte: Biochemistry and Molecular Life Science Visual Library, John Wiley & Sons Inc, 2009).

INTERAÇÕES DE VAN DER WAALS

A interação de van der Waals ocorre devido à distribuição de carga eletrônica em torno de um átomo mudar com o tempo. Em um dado instante, a distribuição de cargas não é perfeitamente simétrica. Esta assimetria transitória na carga elétrica em torno de um átomo age por meio de atração de cargas opostas induzindo uma assimetria complementar na distribuição de elétrons em torno dos átomos vizinhos. A atração resultante entre um par de átomos aumenta à medida que cheguem mais perto, até que estejam separados pela distância de contato de van der Waals. A uma menor distância, predominam forças de repulsão muito intensas porque as nuvens externas de elétrons se superpõem.

INTERAÇÃO HIDROFÓBICA

A interação hidrofóbica é a associação dos grupos apolares (hidrocarbonetos) em meio aquoso, direcionada pela minimização das interações desfavoráveis das moléculas da água com os grupos apolares. Quando moléculas anfipáticas (como ácidos graxos) são misturadas com a água (Figura 9a) eles podem formar estruturas como micelas, lipossomos e bicamadas lipídicas. Na formação das **micelas** ocorre a associação das caudas apolares dos ácidos graxos para escapar da água formando dessa forma um núcleo compacto apolar. A interação hidrofóbica é a atração que mantém as caudas apolares nesse núcleo apolar (Figura 9b). Os grupos polares do ácido graxo, por sua vez, se voltam para a água interagindo com esse líquido por formação de pontes de hidrogênio ou formando uma camada de solvatação. (Figura 9b). Na formação dos lipossomos, os ácidos graxos formam vesículas microscópicas compostas de uma ou mais membranas lipídicas, não envolvendo um compartimento aquoso (Figura 9c). As membranas biológicas são bicamadas lipídicas formadas por lipídios anfipáticos e proteínas. Esse arranjo molecular será estudado na aula “Química dos lipídios”.

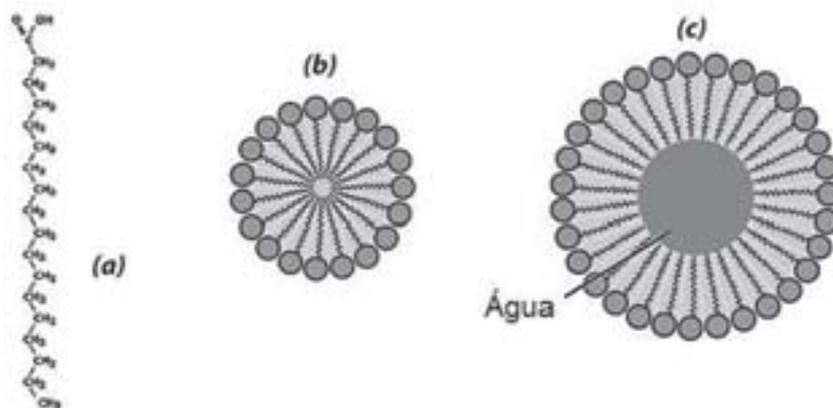


Figura 9 Substâncias anfipáticas, micelas e lipossomos (Fonte: Voet et al., 2000).

A QUÍMICA DE PH E TAMPÕES

O PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA E PH

A água é um eletrólito fraco, substância que se ioniza muito dificilmente gerando partículas com cargas elétricas. A ionização da água produz $H^+ + OH^-$, como está demonstrado na equação 1:



Mas apesar de essa ionização ser difícil, precisamos quantificar quanto desses íons ($H^+ + OH^-$) são produzidos, uma vez que eles influenciam na manutenção das estruturas das biomoléculas. A expressão matemática que nos fornecerá esses dados é a constante de equilíbrio (K_{eq}), que para a reação 1 é:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (2)$$

A concentração em molaridade da água (concentração molar) é encontrada dividindo a massa em grama de 1 litro de água (1000g) pela massa molecular desse líquido que é igual a 18. Daí tem-se que a concentração molar da água é 55,5M. Substituindo essa concentração na equação teremos:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{55,5} \quad (3)$$

Nas equações (2 e 3) os colchetes significam que a concentração dos reagentes é molar. Multiplicando os termos da equação 3 teremos:

$$55,5M \times K_{eq} = [H^+][OH^-] \quad (4)$$

A constante de equilíbrio da água é um valor conhecido (1×10^{-16}). Esse valor foi encontrado a partir de medidas da condutividade elétrica dos íons H^+ e OH^- na água líquida. Substituindo esse valor na equação 4 teremos:

$$55,5M \times 1 \times 10^{-16} = [H^+][OH^-] \quad (5)$$

Multiplicando os termos obteremos:

$$99,9 \times 10^{-16} = [H^+][OH^-] \quad (6)$$

Deslocando a vírgula dois algarismos à esquerda tem-se:

$$0,999 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (7)$$

Aproximando 0,99 para 1, tem-se:

$$1,0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (8)$$

Esse é o valor que corresponde ao produto iônico da água (K_w). Como o produto de $[H^+][OH^-]$ é $1,0 \times 10^{-14}$, a concentração de cada um

desses dois íons ($[H^+]$ $[OH^-]$) é encontrada elevando-se a concentração de $[H^+]$ ou de $[OH^-]$ ao quadrado, conforme a equação 10 abaixo:

$$[H^+] [OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \quad (9)$$

$$[H^+]^2 = 1,0 \times 10^{-14} \text{ Portanto:} \quad (10)$$

Tirando a raiz quadrada de $[H^+]$ tem-se:

$$[H^+] = 1,0 \times 10^{-14} = 1,0 \times 10^{-7} \quad (11)$$

Como a concentração de $[H^+]$ é igual a $1,0 \times 10^{-7}$ e de acordo com a equação 9 tem-se que $[H^+] [OH^-] = K_w$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= K_w \\ [H^+] \end{aligned} \quad (12)$$

Como não lidamos no nosso dia a dia com números tão pequenos como as concentrações para H^+ e OH^- expressas em exponencial nas equações acima, o químico dinamarquês Sorensen estabeleceu uma expressão matemática mais conveniente para visualizar esses números, estabelecendo que a concentração de H^+ é encontrada pelo logaritmo negativo da concentração desse íon, então:

$$pH = -\log [H^+] \quad (13)$$

$$pH = -\log 1,0 \times 10^{-7} \quad (14)$$

$$pH = 7,0 \quad (15)$$

Se multiplicarmos a expressão $[H^+] [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$ pelo logaritmo negativo tem-se:

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = -\log 1,0 \times 10^{-14} \quad (16)$$

O logaritmo negativo da concentração de H^+ , como já foi visto é igual a pH e o logaritmo da concentração de OH^- é igual a pOH, enquanto o logaritmo negativo de $1,0 \times 10^{-14}$ é igual a 14 tem-se a expressão:

$$pH + pOH = 14 \quad (17)$$

A ESCALA DO pH

A escala de pH que avalia a acidez ou basicidade de soluções apresenta valores que vão do 0 até 14. Dessa forma, uma solução ácida apresenta valores de pH de 0 a 6,9. Uma solução neutra tem o valor de pH igual a 7 e as soluções alcalinas ou básicas apresentam valores de pH de 7,1 até 14. Diversas substâncias com as quais lidamos no nosso dia-a-dia são soluções ácidas básicas ou neutras. Como exemplo de soluções ácidas (Figura 10) tem-se o suco de frutas cítricas como o limão (pH 2,0), vinagre (3,4), café (5,0) e coca-cola (3,0). Como exemplo de básicas temos as soluções de bicarbonato de sódio, que preparamos para combater a acidez estomacal (pH 9,0), o alvejante doméstico hipoclorito de sódio (pH 12,5) e a amônia (pH 12).



Figura 10. A escala do pH.

ÁCIDOS E BASES

Muitas das reações químicas que ocorrem nas células são influenciadas pelos íons H^+ e OH^- , oriundos da ionização da molécula de água. Variações nas concentrações celulares desses íons podem alterar diversos processos biológicos causando a desnaturação de proteínas e ácidos nucleicos. Os organismos multicelulares desenvolveram estratégias químicas sofisticadas para evitar essas alterações, através da ação dos tampões, que são sistemas

químicos que mantêm o valor do pH constante. Antes de entendermos a ação dessas substâncias, é necessário compreender o conceito de ácidos e bases definidos por Bronsted e Lowry. Para Bronsted e Lowry um ácido é um doador de H^+ enquanto a base é um acceptor de H^+ . Portanto:



Em que AH é o ácido, pois se dissocia liberando H^+
 $A^- + H^+ \rightarrow AH$

Nessa reação A^- é a base, pois reage com H^+ formando AH. Essas duas reações podem ser combinadas em uma terceira reação reversível, ou seja, que ocorre tanto na dissociação de AH quanto em sua formação. A reversibilidade dessa reação é indicada pela seta que aponta nos dois sentidos (?):
 $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, AH e A^- formam o par ácido base conjugado.

ÁCIDOS E BASES FORTES E FRACOS

De acordo com o grau de dissociação em seus íons, os ácidos e bases são classificados em fortes e fracos. Os ácidos e bases fracas são os que dificilmente dissociam em seus íons, enquanto os fortes estão completamente dissociados em seus íons, quando em solução. O HCl se dissocia completamente em $H^+ + Cl^-$, portanto, é um ácido forte. O hidróxido de sódio (NaOH) é uma base forte porque é dissociado totalmente em seus íons: Na^+ e OH^- . O ácido acético (CH_3COOH) dificilmente dissocia seu hidrogênio, sendo dessa forma um ácido fraco. A tabela 1 abaixo apresenta alguns exemplos dos ácidos e bases fracos e suas respectivas bases conjugadas.

Tabela 1. Ácidos fracos e suas bases conjugadas

Ácidos	Bases conjugadas
CH_3COOH (ácido acético)	CH_3COO^- (ion acetato)
H_2CO_3 (ácido carbônico)	HCO_3^- (ion bicarbonato)
NH_4^+ (ion amônio)	NH_3 (amônia)

TAMPÕES E AÇÃO TAMPONANTE

Os fluidos celulares apresentam um pH constante e específico, geralmente próximo de 7,4. Nos organismos multicelulares, o pH dos líquidos extracelulares (sangue, por exemplo) é também estreitamente regulado através da ação dos tampões biológicos. Os tampões são misturas de

ácidos fracos e suas bases conjugadas, que evitam variações bruscas de pH de soluções, quando a elas são adicionadas quantidades relativamente pequenas de ácido (H^+) ou base (OH^-). Quando se adiciona 1 mL de uma solução ácida (como HCl) a 99mL de água destilada, o pH da água que é em torno de 7,0 cai para cerca de 2,3. Por outro lado quando se adiciona 1mL de uma solução básica (como NaOH) a 99mL de água destilada, observaremos que o pH se elevará para cerca de 12.

Se experimentarmos agora adicionar 1mL da solução de HCl a 99mL da solução tampão acetato, que consiste de uma mistura de ácido acético (CH_3COOH) e acetato (CH_3COO^-), verificaremos que o pH dessa solução não se alterará, devido à forma básica desse tampão (CH_3COO^-) captar o íon H^+ (Figura 11). Quando se adicionar 1mL da solução de NaOH 0,1N a 99mL da solução tampão de acetato de sódio, o pH dessa solução não se alterará, devido a forma ácida do tampão (CH_3COOH) liberar o íon H^+ , que reagirá com a hidroxila (OH^-), produzindo H_2O . Portanto, o papel de um sistema tampão é neutralizar as ações de H^+ e OH^- .

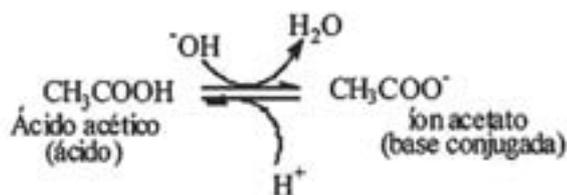


Figura 11. Ação tamponante do tampão acetato.

CONCLUSÃO

A água é uma molécula dipolar devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e hidrogênio ligados covalentemente. Pontes de hidrogênio é uma interação molecular fraca que ocorre com a carga parcial negativa de um átomo eletronegativo atraindo a carga parcial positiva do hidrogênio. Na estrutura das biomoléculas, as pontes de hidrogênio são de dois tipos: intermolecular (intercadeia) e intramolecular (intracadeia).. Devido a sua natureza dipolar, a água é capaz de solubilizar substâncias tão distintas entre si como moléculas polares (glicose e etanol), sais (cloreto de sódio) e substâncias anfipáticas (ácido graxo). A água é um anfólito, ionizando-se em H^+ e OH^- . O pH é definido como o logaritmo negativo da concentração de H^+ . As soluções ácidas apresentam valores de pH abaixo de 7,0, soluções neutras têm pH igual a 7,0 e as básicas apresentam pH acima de 7,0. Os tampões são misturas de ácidos fracos com suas bases conjugadas que atuam evitando variações de pH quando da adição de H^+ ou OH^- .

RESUMO

A água é a substância mais abundante do corpo humano, correspondendo a 70% da massa corpórea. Na molécula da água cada átomo de hidrogênio compartilha um par de elétrons com um átomo de oxigênio formando entre eles uma ligação covalente polar. Essa ligação polar se deve à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e hidrogênio. Essa diferença de eletronegatividade gera pólos elétricos positivo e negativo nessa molécula permitindo que seus átomos possam interagir por meio de uma ligação química não covalente denominada pontes de hidrogênio. A formação de pontes hidrogênio entre as moléculas de água ocorre com a carga parcial negativa de um átomo de oxigênio de uma molécula de água atraindo a carga parcial positiva do hidrogênio de outra molécula de água. Nas biomoléculas, a formação de pontes de hidrogênio é do tipo intramolecular (ou intracadeia) e intermolecular (ou intercadeia). Nesse caso, um hidrogênio ligado covalente a um átomo eletronegativo (doador de hidrogênio) é atraído por outro átomo eletronegativo (aceptor de hidrogênio). A água solubiliza moléculas tão diferentes como substâncias polares, sais e substâncias anfipáticas. As ligações não covalentes como pontes de hidrogênio, ligação iônica, van der Waals e interação hidrofóbica são interações químicas muito fracas e facilmente rompidas, que exercem um papel crucial na manutenção das estruturas químicas das biomoléculas e nas suas interações moleculares no ambiente celular. A água se dissocia em H^+ e OH^- . As soluções ácidas apresentam valores de pH menores do que 7,0 e nessas soluções a concentração de H^+ é maior do que a concentração de OH^- . Nas soluções neutras o pH é igual a 7,0 e a concentração de H^+ é igual a concentração de OH^- . As soluções básicas apresentam valores de pH maior do que 7,0 e a concentração de OH^- é maior do que a concentração de H^+ . Os ácidos são doadores de H^+ enquanto as bases são aceptores de H^+ . Os ácidos e bases fracos são importantes, pois podem atuar como tampões. Os tampões são misturas de ácidos fracos com suas bases conjugadas, que atuam evitando variações de pH.



ATIVIDADES

1. Por que a molécula da água é um dipolo elétrico? Explique.
2. Por que o gelo é menos denso do que a água líquida? Que implicação biológica pode ser tirada dessa propriedade?
3. Como o etanol e cloreto de sódio (NaCl) se solubilizam em água?
4. O que são substâncias anfipáticas e como elas se comportam em água? Exemplifique-as.
5. Como os íons cloro e sódio formam a molécula de cloreto de sódio?
6. O que é uma interação hidrofóbica?
7. Qual o valor do pH da solução de NaOH 0,01M?
8. Como os tampões evitam variações de pH de soluções, quando a ela são adicionados H^+ e OH^- ?



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Se você respondeu essa pergunta afirmando que a formação do dipolo elétrico na molécula de água se deve a essa molécula ser formada por dois átomos (oxigênio e hidrogênio) que apresentam diferença de eletronegatividade, então você compreendeu bem a natureza polar dessa molécula. Assim, o caráter polar da molécula da água se deve à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e hidrogênio ligados covalentemente. Como os elétrons compartilhados entre o oxigênio e hidrogênio são atraídos mais fortemente para a proximidade do núcleo do oxigênio, esse átomo fica com duas cargas parciais (d^-) negativas. O hidrogênio (com caráter parcial de deficiência de elétron), apresentando uma carga parcial positiva (d^+) em cada um dos átomos de hidrogênio. Assim, as cargas parciais negativas (do oxigênio) e positivas (dos átomos de hidrogênio) fazem da água um dipolo elétrico.

2. Imagino você respondendo essa atividade se perguntando: Por que o gelo flutua na água, ou então, por que quando colocamos um refrigerante no congelador e deixarmos lá por várias horas a garra de vidro vai arrebentar. Esses questionamentos estão diretamente relacionados ao fato do gelo ser menos denso do que a água líquida. Dessa forma, no estado sólido, cada molécula de água está fixa em um determinado ponto, apresentando baixo movimento cinético. Assim, cada molécula passa a formar pontes de hidrogênio com quatro outras moléculas de água adjacentes, constituindo, desta forma, uma rede regular, estável e compacta de pontes de hidrogênio, o que acaba por conferir uma densidade menor à água congelada do que a que se encontra em estado líquido. Você se lembra que boa parte da biosfera é composta por mares e oceanos e mesmo nas áreas mais frias - como os pólos - a parte da água que se solidifica flutua, não ficando acumulada nas profundezas dos ambientes aquáticos. Assim, por possuir menor densidade e ficar mais compacta que a água líquida, o gelo não submerge por completo e ao flutuar não se dissemina por todo o ambiente aquático, permitindo que parte do calor dos mares, lagos e oceanos sejam preservado abaixo das plataformas de gelo, tornando possível que diferentes e numerosas formas de vida prosperem nos ecossistemas aquáticos.

3. Você não deve ter tido a menor dificuldade em reconhecer que água é um excelente solvente devido a sua natureza dipolar. Assim, moléculas polares (como o etanol) se solubilizam em água devido à

presença do seu grupo hidroxila (OH) poder formar pontes de hidrogênio com a água. Com relação ao sal cloreto de sódio, esse sal em água é dissociado em seus íons cloreto (Cl^-) e sódio (Na^+), conforme pode ser visto na figura 6. A molécula da água forma uma camada de solvatação em torno do íon cloreto, em que a carga parcial positiva do hidrogênio é atraída pela carga negativa do cloreto. Com o sódio se observa também a formação dessa camada de solvatação, tendo a carga parcial negativa do hidrogênio atraindo a carga positiva do íon sódio.

4. Com a leitura dessa aula certamente você aprendeu que em relação à polaridade as moléculas são classificadas em polares e apolares. Aprendemos também que existem moléculas que apresentam tanto grupos polares, quanto apolares em suas estruturas, que são as substâncias. Quando essas moléculas anfipáticas são agitadas na água elas podem formar estruturas como micelas (disposição na qual os grupos apolares se protegem no interior dessa estrutura e os grupos polares se voltam para a água interagindo com esse líquido por formação de pontes de hidrogênio ou de uma camada de solvatação) e lipossomos (vesículas microscópicas compostas de uma ou mais membranas lipídicas envolvendo um compartimento aquoso). São exemplos: os sabões (detergentes), lipídios de membranas, proteínas, etc.

5. Você aprendeu nessa aula que os átomos são eletricamente neutros. A neutralidade dos átomos é explicada pelo fato de eles apresentarem o número de cargas positivas (os prótons) igual com o de cargas negativas (os elétrons). No entanto existem átomos que para adquirir uma configuração estável (como o que é estabelecido pela regra do octeto), precisam perder ou ganhar elétrons. No caso de o átomo perder elétrons (como o sódio, que perde 1 elétron), o número de prótons vai ser maior do que o número de elétron. Nessa situação o sódio apresentará carga líquida positiva (Na^+). Se o átomo ganhar um elétron (como o cloro), o número de elétrons vai ser maior do que o de prótons, deixando o átomo com carga líquida negativa. Dessa forma, a ligação iônica é uma interação química que se forma com a atração de cargas elétricas opostas dos íons. Íons com carga positiva (cátions) atraem íons com carga negativa (ânions). A rede cristalina da molécula do cloreto de sódio (NaCl) é mantida pela ligação iônica. Nessa estrutura cristalina o cátion (Na^+) atrai a carga negativa do cloreto (Cl^-).

6. Você certamente não deve ter tido grandes dificuldades em reconhecer o que é uma interação hidrofóbica. O próprio termo hidrofóbico deve ter guiado você para uma correta identificação da resposta, tendo em vista que ele indica fobia ou aversão à água. Imagino você afirmando que essa interação deve ocorrer devido ao fato dos grupos apolares, por não terem afinidade com a água, tentam escapar desse meio. Dessa forma, a associação dos grupos apolares (hidrocarbonetos) em meio aquoso, orientada pela minimização das interações desfavoráveis das moléculas da água com os grupos apolares. Quando moléculas anfipáticas (como ácidos graxos) são misturadas com a água ocorre a associação das caudas apolares dessas moléculas para escapar da água, o que acaba por formar um núcleo apolar. Resumindo, portanto, a interação hidrofóbica é a atração que mantém as caudas apolares nesse núcleo apolar.

7. O químico dinamarquês S. L. P. Sorenson definiu pH como o logaritmo negativo da concentração de hidrogênio, ou seja, $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Ocorre que no problema apresentado propomos o cálculo do pH de uma solução de NaOH (solução básica). Em meio aquoso o NaOH se dissocia em Na^+ e OH^- , dessa forma, a concentração molar da solução de NaOH expressa no problema de 0,01M é a concentração de OH^- . A concentração do íon hidroxila (OH^-) pode ser relacionada com a de H^+ pela equação $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$. Como a concentração de NaOH é 0,01M ou 1×10^{-2} e o K_w é igual a 1×10^{-14} , substituindo esses valores na equação abaixo teremos:

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

$$[\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}}$$

$$1 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-12}$$

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

$$-\log 1 \times 10^{-12} = 12$$

$$\text{pH} = 12$$

8. Uma boa alternativa para responder essa atividade seria imaginar algumas situações experimentais, como por exemplo, adicionar soluções ácidas e básicas a água e em outro momento adicionar essas soluções ácidas e básicas a uma solução tampão. Se você procedeu assim imagino você contatando que: A adição de ácidos (H^+) a água resultará no abaixamento do pH desse líquido que é neutro (pH 7,0) para um pH ácido (2,0). Por outro lado, quando se adicionar OH^- , o

pH passará para um valor básico (12). Essa variação de pH brusca não é verificada em soluções tampões quando da adição desses dois íons (H^+ e OH^-). Os tampões são misturas de um ácido fraco com sua base conjugada. Na situação estudada em aula exemplificamos a atuação tamponante do tampão acetato, que consiste de uma mistura de ácido acético (CH_3COOH) e acetato (CH_3COO^-). A ação do tampão acetato pode ser compreendida em duas situações distintas: (1) Quando da adição de H^+ a essa solução tampão, a forma básica desse tampão (CH_3COO^-) reagirá com o íon H^+ , regenerando a forma CH_3COOH , neutralizando assim o íon H^+ . (2) Quando da adição de OH^- a solução tampão acetato, o pH dessa solução não sofrerá alteração, devido à forma ácida do tampão (CH_3COOH) liberar o íon H^+ , que reagirá com a hidroxila (OH^-), produzindo H_2O . Portanto, o papel de um sistema tampão é neutralizar as ações de H^+ e OH^- .

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula passaremos a estudar a química dos aminoácidos e peptídeos, enfatizando a estrutura geral, a estereoquímica e a classificação química e nutricional dessas moléculas. Introduziremos também o estudo dos peptídeos, que são pequenas cadeias de aminoácidos. Até lá!



REFERÊNCIAS

- BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Bioquímica**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2004.
- CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. A. **Bioquímica ilustrada**, 2 ed. Editora Artes Médicas, 1997.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 1995.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
- STRYER, L. **Bioquímica**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1996.
- VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica**. Porto Alegre: Editora Artmed, 2000.