

# QUÍMICA

## MÓDULO 3 QUÍMICA ORGÂNICA

### CAPÍTULO 3.8 BIOQUÍMICA

## BIOQUÍMICA

Neste capítulo iremos estudar, de forma resumida do ponto de vista da Química, as principais classes de compostos presentes nos seres vivos, que incluem os Lipídios, os Carboidratos e as Proteínas.

### ★ LIPÍDIOS

Os lipídios são todas as substâncias gordurosas (insolúveis em água) existentes nos organismos animal e vegetal. São geralmente divididos em dois grandes grupos: lipídios simples e lipídios complexos.

#### Os lipídios simples

São ésteres, ou mistura de ésteres, resultantes das reações de ácidos graxos com a glicerina, que originam compostos chamados glicerídios ou glicéridos que, por sua vez, formam as gorduras e os óleos de origem animal e vegetal. Outros lipídios simples são as ceras animais e vegetais que resultam da reação de ácidos graxos com álcoois superiores.

#### Os ácidos graxos, a glicerina e os álcoois superiores

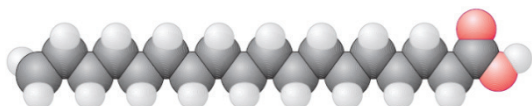
Os ácidos graxos são monocarboxílicos, de cadeia carbônica normal, saturados ou insaturados (com uma ou mais duplas ligações ao longo da cadeia), com número par de carbonos (geralmente a partir de dez). A glicerina é um álcool, conhecido como propan-1,2,3-triol, de fórmula  $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ . Os álcoois superiores são mono-álcoois primários, saturados, com longa cadeia normal, geralmente contendo mais de 10 átomos de carbono.

Os principais ácidos graxos são descritos na tabela a seguir. Os ácidos saturados obedecem a fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$ . Nos ácidos graxos insaturados, para cada dupla ligação na cadeia, há dois átomos de hidrogênio a menos na estrutura da molécula.

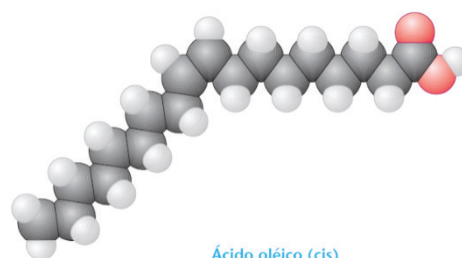
	Nome do ácido graxo	Fórmula molecular	Diagrama de estrutura
Saturados	Ácido láurico (C12:0) (ác. docecanoico)	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{COOH}$	
	Ácido mirístico (C14:0) (ác. tetradecanoico)	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{COOH}$	
	Ácido palmítico (C16:0) (ác. hexadecanoico)	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$	
	Ácido esteárico (C18:0) (ác. octadecanoico)	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$	
Insaturados	Ácido oleico (C18:1) (ác. cis-9-octadecenoico)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	
	Ácido linoleico (ômega-6) (C18:2) (ác. cis-9-cis-12-octadecadienoico)	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}-\text{COOH}$	
	Ácido linolênico (ômega-3) (C18:3) (ác. cis-9-cis-12-cis-15-octadecatrienoico)	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}-\text{COOH}$	

Os ácidos graxos insaturados podem ser monoinsaturados (1 ligação dupla na cadeia) ou poliinsaturados (duas ou mais ligações duplas na cadeia). Devido à insaturação, apresentam isomeria cis-trans. A estrutura cis é natural e suas cadeias mostram dobramentos nos lugares das insaturações.

Enfatizando, nos lipídios simples tipo glicerídios, o álcool envolvido é a glicerina (óleos e gorduras animais e vegetais); nos lipídios simples tipo ceras, a glicerina é substituída por álcoois superiores.



Ácido esteárico  
(Saturado – é linear)



Ácido oleico (cis)  
(Insaturado – não é linear)

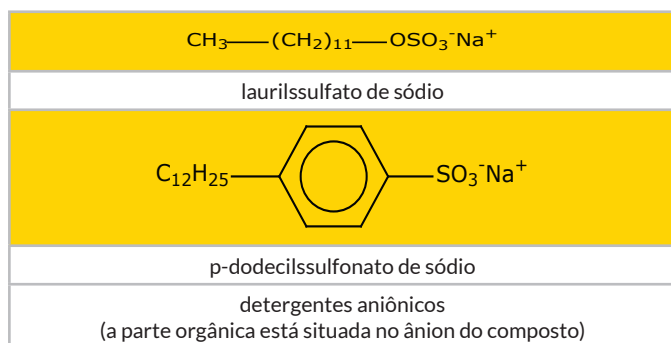
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.



Assim, devido ao posicionamento, os ânions “puxam” as moléculas de água para fora, diminuindo a sua tensão superficial. Ao se produzir uma agitação mecânica nessa região, há a entrada de ar com a consequente formação de espumas. No processo de limpeza, as longas cadeias apolares se prendem às partículas apolares da “sujeira” de um tecido, ou do próprio corpo.

Num resumo, para o sabão realizar a limpeza, a água não deve ser dura e nem ácida.

Uma alternativa para resolver os inconvenientes dos sabões com água dura é a de empregar os detergentes, que são geralmente sais de ácidos sulfônicos que apresentam longa cadeia carbônica normal. Outro tipo de detergente mostra a estrutura de um sal quaternário de amônio. Observe as estruturas a seguir:



### Os Cerídios

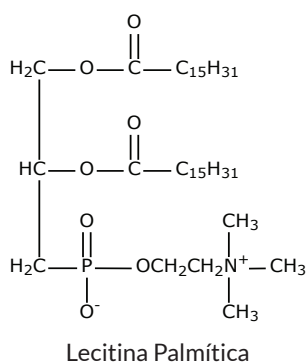
São ésteres de ácidos graxos com álcoois superiores. Incluem a cera de abelha, cera de carnaúba e outras. Mais uma vez, não memorize as fórmulas. É mais importante perceber que na estrutura do material há a função éster e duas longas cadeias orgânicas. A cadeia que possui o carbono do grupo carboxila é originada do ácido graxo. A outra longa cadeia, presa ao oxigênio, vem de um álcool superior. Observe que a hidrólise (ácida ou alcalina) de uma cera é um pouco diferente daquela de um triglicérido.

Tente equacionar a esterificação e a hidrólise (ácida e alcalina) das ceras abaixo representadas.

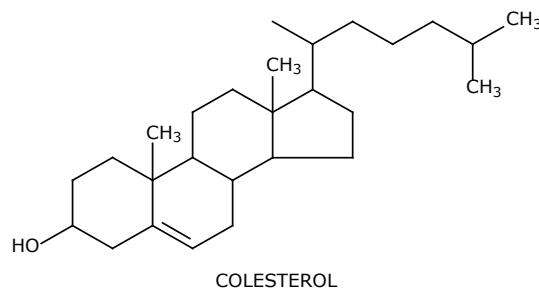


### Os Lipídios Complexos

Correspondem a várias classes de compostos formados por moléculas complexas, de grande importância biológica. Uma classe importante é a dos fosfoglicerídeos, em que a glicerina sofre esterificação parcial com ácidos graxos e com o ácido fosfórico:



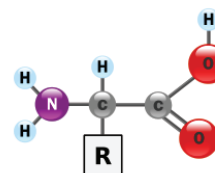
Outra classe muito importante de lipídios complexos é a dos esteroides, compostos presentes em todas as plantas e animais. O esteroide mais abundante no reino animal é o colesterol ( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ ). O colesterol é componente estrutural das membranas celulares e precursor de outros esteroides, como as vitaminas D e os hormônios sexuais testosterona e estradiol.



O colesterol é insolúvel na água, sendo transportado no meio sanguíneo na forma de lipoproteínas (micelas formadas por colesterol, lipídios e proteínas), de densidades diferentes: LDL, de baixa densidade (LOW), conhecido como “colesterol ruim” (seu excesso no sangue se deposita nas paredes das artérias, obstruindo o fluxo sanguíneo); e HDL, de alta densidade (HIGH), conhecido como “colesterol bom”. Os níveis de LDL podem ser diminuídos substituindo-se a gordura saturada pela gordura poli-insaturada.

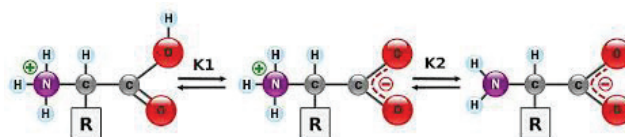
### ★ OS AMINOÁCIDOS

São compostos orgânicos contendo, obrigatoriamente, as funções amina e ácido carboxílico.



a-Aminoácido

Os aminoácidos apresentam caráter anfótero (podem se comportar como ácido ou base) devido a presença do grupo carboxila (-COOH) e do grupo amina (-NH<sub>2</sub>). Em um aminoácido pode ocorrer neutralização intramolecular, formado um sal interno (ion dipolar denominado zwitterion). Se o grupo amina se encontra no carbono vizinho do grupo carboxila eles são chamados de alfa-aminoácidos. À exceção da glicina, todos os demais alfa-aminoácidos apresentam o carbono alfa como assimétrico.

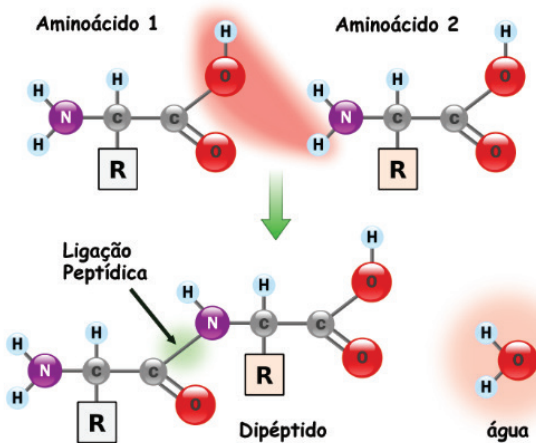


Em soluções muito ácidas (pH=0) o alfa-aminoácido existe em solução aquosa, 100% na forma de cátion. À medida que adicionamos uma base, o pH vai aumentando, e uma parte do cátion vai se convertendo no zwitterion. Chega-se a um valor de pH onde a forma catiônica foi totalmente convertida no zwitterion. Esse valor de pH é chamado de Ponto Isoelétrico do aminoácido em questão. Ultrapassado esse ponto (com o aumento do pH), começa a surgir a forma aniônica do aminoácido.

No caso de se realizar uma eletrólise da solução aquosa do aminoácido(chamada de eletroforese),devemos considerar que antes do ponto isoelétrico ele sofre cataforese(ele existe como cátion, ou como cátion + zwitterion), e após esse ponto sofre anaforese (ele existe como ânion, ou como zwitterion + ânion). No seu ponto isoelétrico, entretanto, uma vez que ele se encontra 100% na forma de zwitterion, não há eletroforese.

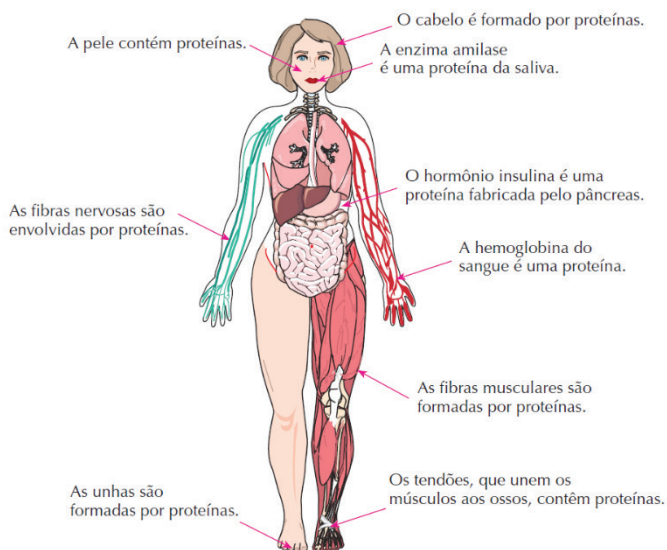
★ AS PROTEÍNAS

As proteínas são macromoléculas naturais formadas pela reação de condensação de  $\alpha$ -aminoácidos. Na equação dessa reação o grupo carboxila (-COOH) do aminoácido escrito à esquerda condensa com o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) do aminoácido escrito à direita,para formar uma amida, liberando água. A ligação covalente que se estabelece entre o carbono do grupo carboxila(esquerda)e o nitrogênio do grupo amina(direita) é chamada de ligação peptídica ou ligação amídica.A figura mostra como ocorre a condensação.Quando a reação ocorre com duas moléculas dealfa-aminoácidos forma-se um Dipeptídeo.Se ocorre com muitas moléculas de aminoácidos(iguais ou diferentes) forma-se um Polipeptídeo.



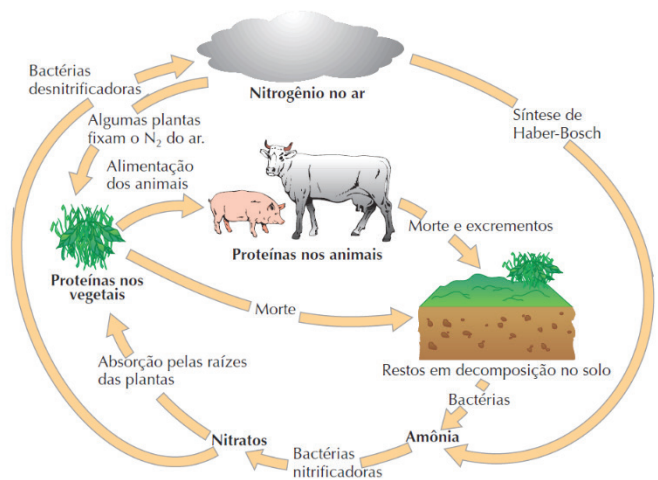
Ligação peptídica ou amídica: C (do grupo carboxila, à esquerda) com N (do grupo amina, à direita).

As proteínas desempenham no nosso organismo diversas funções



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

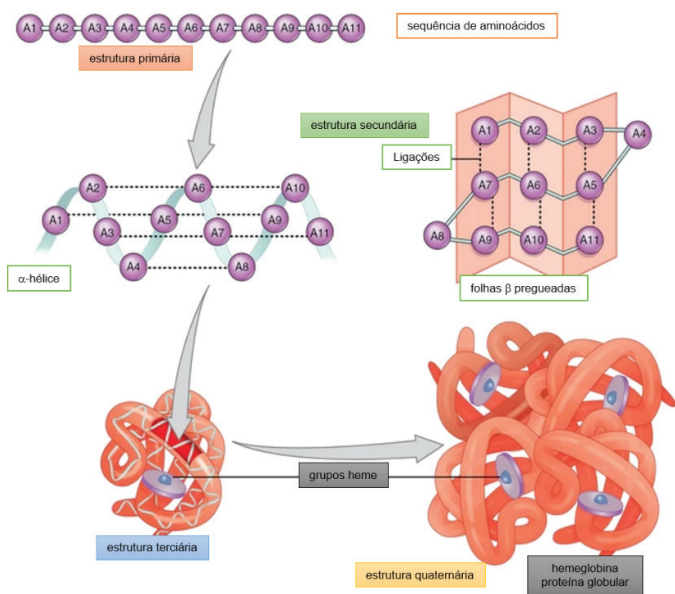
As proteínas fazem parte do ciclo do nitrogênio



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

As proteínas apresentam estruturas que explicam sua ação fisiológica:

- estrutura primária: é a sequência de aminoácidos, ligados uns aos outros.
- estrutura secundária: ocorre quando a estrutura primária de uma proteína assume a forma de uma espiral ou mola helicoidal devido à formação de pontes de hidrogênio envolvendo os grupos amida.
- estrutura terciária: Ocorre quando a estrutura secundária de uma proteína sofre uma série de forças intermoleculares (pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, pontes salinas entre os íons zwitterion, pontes de enxofre - ligações dissulfeto) que fazem a espiral se dobrar sobre si mesma.
- estrutura quaternária: ocorre pela união de várias estruturas terciárias, formando um único arranjo espacial definido.



Disponível em: <https://www.pinterest.es>.

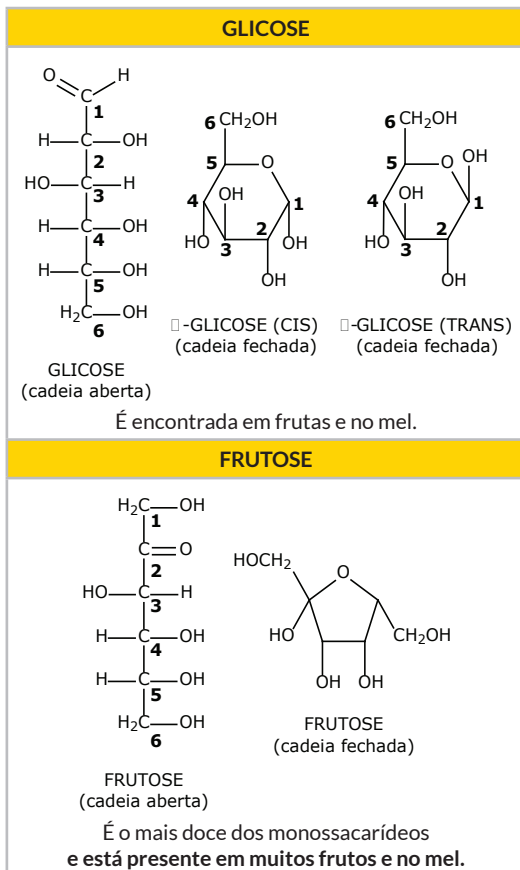
★ CARBOIDRATOS (ACÚCARES, GLICÍDIOS)

Os carboidratos são compostos de função mista do tipo poliálcool-aldeído (aldoses), ou poliálcool-cetona (cetoses) ou, ainda, compostos que por hidrólise dão origem a aldoses ou a cetoses.

Os glicídios podem ser divididos em Oses (ou monossacarídios, os carboidratos mais simples, que podem ser aldoses ou cetoses), e os Osídios (moléculas mais complexas, formadas pela união de moléculas de oses). Os osídios podem ser ainda divididos em HOLOSÍDIOS (quando a sua hidrólise produz apenas OSES), ou HETEROSÍDIOS (onde a hidrólise produz OSES e compostos de outras funções).

### As Oses, ou monossacarídios

São os glicídios mais simples, que se dissolvem na água, mas que não sofrem hidrólise. Classificam-se em trioses ( $C_3H_6O_3$ ), tetroses ( $C_4H_8O_4$ ), pentoses ( $C_5H_{10}O_5$ ), hexoses ( $C_6H_{12}O_6$ ) e heptoses ( $C_7H_{14}O_7$ ). Nos seres vivos são encontrados apenas as pentoses e as hexoses. As aldoses possuem o grupo aldeído e as cetoses possuem o grupo cetona. Veja no quadro abaixo as semelhanças e diferenças entre glicose e frutose.



### Os Osídios

São os glicídios mais complexos, que se hidrolisam formando moléculas menores. Podem ser chamados de holosídios, quando a hidrólise só produz moléculas de oses, e heterosídios, quando a hidrólise produz, além de moléculas de oses, outros compostos químicos.

Quando o osídio é formado a partir de poucas moléculas de OSES são denominados OLIGOSSACARÍDIOS (dissacarídios, trissacarídios, ...). No caso de serem formados a partir de muitas moléculas de OSES são denominados POLISSACARÍDIOS.

O quadro a seguir mostra a reação de condensação de oses para formar dissacarídios. A reação inversa é a hidrólise do dissacarídio.

$C_6H_{12}O_6$	+	$C_6H_{12}O_6$	→	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+	$H_2O$
α-glicose		frutose		sacarose		
α-glicose		α-glicose		maltose		
β-glicose		β-glicose		celobiose		
α-glicose		α-galactose		lactose		

O dissacarídeo mais importante é a sacarose, conhecida como açúcar de cana (açúcar comum), presente em vários vegetais e obtida industrialmente a partir da cana-de-açúcar e da beterraba. Ao ser hidrolisada produz glicose e frutose. A reação é chamada de inversão da sacarose, porque a molécula de sacarose tem comportamento dextrógiro enquanto que a mistura equimolecular de glicose com frutose tem comportamento levógiro. A mistura equimolecular das oses é, por vezes, chamada de açúcar invertido.

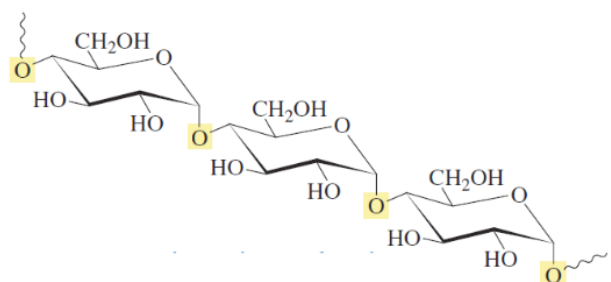
$C_{12}H_{22}O_{11}$	+	$H_2O$	→	$C_6H_{12}O_6$	+	$C_6H_{12}O_6$
Sacarose				Glicose		Frutose
+66,5°				+52,7°		-92,3°

Os polissacarídeos são formados a partir da união (por condensação) de várias moléculas de monossacarídeos. Ao sofrerem hidrólise produzem muitas moléculas de monossacarídeos:

$n C_6H_{12}O_6$	→	$(C_6H_{10}O_5)_n$	+	$(n-1) H_2O$
α-glicose		amido e glicogênio		
β-glicose		celulose		

### Amido

O amido é a fonte mais importante de carboidratos para o nosso organismo. Constitui a reserva de vegetais e está presente na forma de grãos das sementes e raízes de plantas (batata, trigo, arroz, milho, mandioca, centeio e cevada). Na sua estrutura o valor de "n" pode variar de 30 a 150.

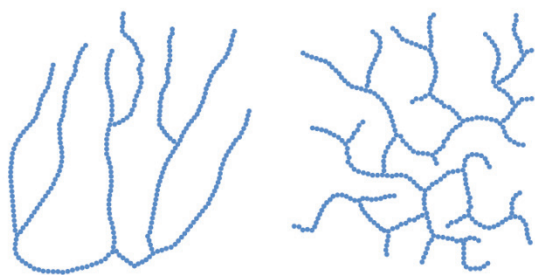


Estrutura do Amido

BRUCE, P. Y. Organic Chemistry. Pearson Education, Inc, 2014.

### Glicogênio

Reserva animal de carboidratos. Estruturalmente é parecido com o amido, apresenta cadeias muito ramificadas.



**Amylopectina (um dos componentes do amido)**

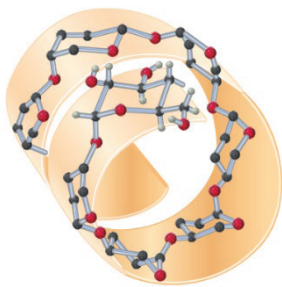
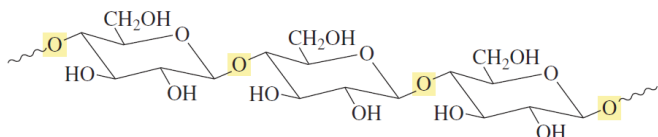
**Glicogênio**

Comparação das estruturas do amido e do glicogênio

BRUCE, P. Y. *Organic Chemistry*. Pearson Education, Inc, 2014.

**Celulose**

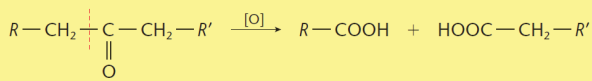
O carboidrato fibroso é encontrado em todas as plantas, sendo o polissacarídeo mais abundante na natureza.



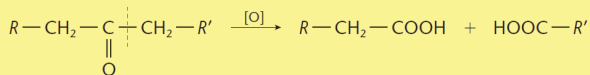
**Estrutura da celulose**

BRUCE, P. Y. *Organic Chemistry*. Pearson Education, Inc, 2014.

Em condições extremas as cetonas podem ser oxidadas com a quebra da cadeia carbônica nos dois lados do grupo carbonila, formando uma mistura de ácidos carboxílicos:

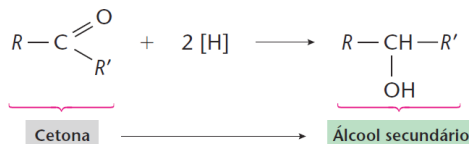
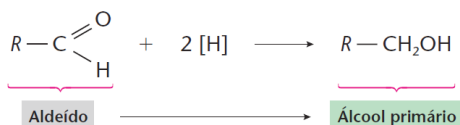


ou



FELTRE, R. *Química*, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

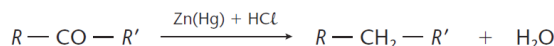
Os aldeídos e cetonas podem sofrer redução através do hidrogênio nascente (hidrogênio atômico) regenerando os álcoois primários e secundários, respectivamente.



Redução branda de aldeídos e cetonas: produção de álcoois

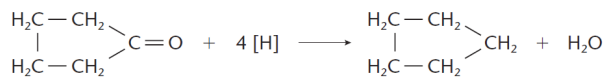
FELTRE, R. *Química*, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Alterando-se as condições de trabalho, a reação de redução produz os hidrocarbonetos correspondentes, com eliminação de água (Redução de Clemmensen).



FELTRE, R. *Química*, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Esta reação é importante para cetonas cíclicas:

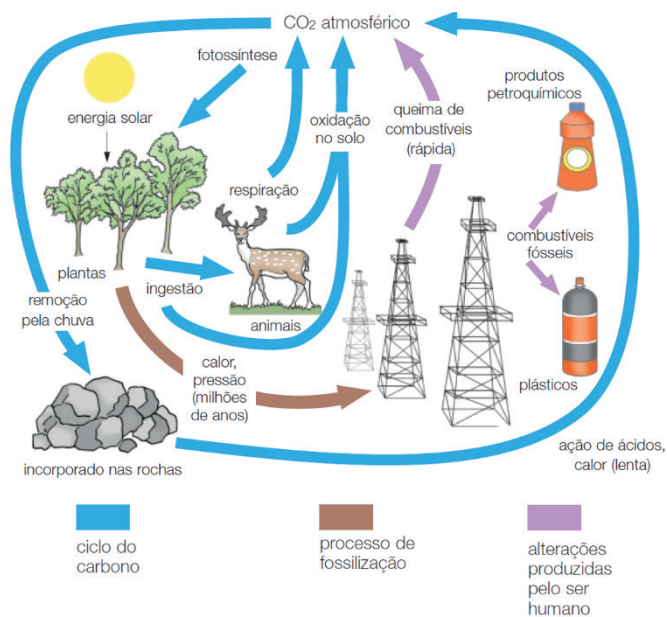


Redução de Clemmensen

FELTRE, R. *Química*, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

O quadro dado a seguir ajuda bastante a lembrar as oxirreduções envolvendo aldeídos e cetonas:

**Ciclo do carbono na natureza**



USBERCO, J; SALVADOR, E. *Química*. São Paulo: Saraiva, 2002.

Lembrar que os carboidratos são formados nos vegetais pelo processo de fotossíntese e transformados no processo de respiração oxidativo dos animais. Resumindo:

Nos vegetais com clorofila:  
 $CO_2$  (do ar) +  $H_2O$  (do solo) + energia solar  $\rightarrow$  açúcares +  $O_2$  (que volta ao ar)

No organismo dos animais:  
 açúcares +  $O_2$  (do ar inspirado)  $\rightarrow$   $CO_2$  +  $H_2O$  (ambos eliminados) + energia que mantém a vida

### Produção de etanol a partir da sacarose

#### 1ª fase: Moagem da cana

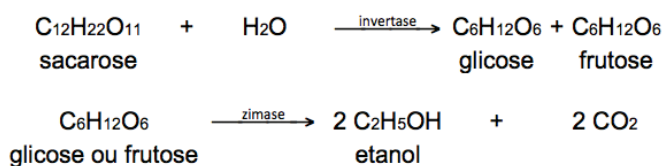
Obtém-se a garapa, ou caldo de cana, com alto teor de sacarose (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>).

#### 2ª fase: Produção de melaço

A garapa é aquecida e obtém-se o melaço, uma solução de aproximadamente 40% em massa de sacarose. Parte da sacarose se cristaliza, formando o açúcar comum.

#### 3ª fase: Fermentação do melaço

Acrescentam-se ao melaço leveduras (fermentos biológicos), como a *Saccharomyces cerevisiae*, que transformam a sacarose em etanol, devido à ação de enzimas produzidas por elas.



#### 4ª fase: Destilação do mosto fermentado

O mosto fermentado é submetido ao processo de destilação fracionada, e obtém-se uma solução contendo até 96% de etanol e 4% de água em volume. Essa solução é denominada 96°GL (Gay-Lussac).

- O mosto fermentado é submetido ao processo de destilação fracionada, e obtém-se uma solução contendo até 96% de etanol e 4% de água em volume. Essa solução é denominada 96°GL (Gay-Lussac).

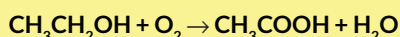
- O álcool comercializado em farmácias e supermercados é denominado **ÁLCOOL DESNATURADO**. Ele recebe a adição de substâncias tóxicas, com sabor desagradável, para evitar que seja usado para produzir bebidas.

- O **ÁLCOOL ANIDRO** é álcool praticamente isento de água, obtido industrialmente destilando-se o álcool comum com benzeno. É usado em mistura com a gasolina.

- Uma das vantagens do álcool em relação à gasolina é que ele é um combustível renovável, pois através da cultura da cana-de-açúcar e da beterraba é possível realizar a sua produção continuamente, ao contrário do petróleo, que é um bem finito.

- A queima do álcool etílico é menos poluente que a gasolina.

- A fermentação aeróbia do álcool, com o auxílio do microorganismo *Mycoderma acetii* obtém o vinagre:



### SAIBA MAIS

Saibam quais são os nomes que o açúcar pode assumir nos rótulos dos alimentos!



### SAIBA MAIS

Especialistas diferenciam adoçantes e indicam o melhor para cada caso



### QUESTÕES ORIENTADAS

#### QUESTÃO 01

As gorduras e os óleos de origem animal e vegetal de uso mais comum (banha, sebo, óleo de caroço de algodão, óleo de amendoim etc.) são constituídos essencialmente de ésteres

Resultantes da reação entre quais tipos de substâncias?

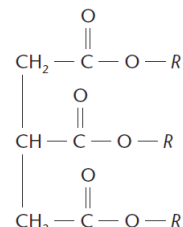
Escrever a equação química de esterificação que produz um triglicérido, saturado ou insaturado.

#### QUESTÃO 02

Dar exemplos de estruturas químicas de triglicéridos saturados e insaturados e mostrar a diferença estrutural entre eles.

#### QUESTÃO 03

Um óleo de massa molar 900 g/mol, obtido pela combinação de glicerol com um ácido graxo, apresenta a fórmula estrutural representada a seguir:



Sabendo que o ácido graxo que originou R é monoinsaturado, Determinar R

Calcular a massa de hidrogênio (gramas) necessária para transformar 12 kg desse óleo numa gordura totalmente saturada.

Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.

#### QUESTÃO 04

Fazer uma ampla discussão em sala sobre sabões e detergentes, para responder as seguintes questões:

Qual a principal diferença química na estrutura química entre eles?

Por que esses materiais diminuem a tensão superficial da água?

Por que os sabões não formam espumas quando a água é "dura"?

Como melhorar a atuação do sabão quando a água é dura?

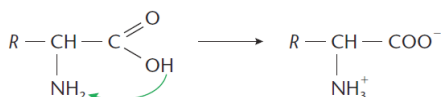
Explicar como os polifosfatos presentes em sabões podem prejudicar a vida aquática em lagoas e rios.

Estabelecer uma diferença entre shampoos e condicionadores na limpeza de cabelos.

Por que sabões e detergentes são chamados de agentes tensoativos?

### QUESTÃO 05

Os aminoácidos formam sais internos devido à presença dos grupos  $-NH_2$  e  $-COOH$  em sua estrutura. Esse fenômeno ocorre pela transferência de um próton do  $-COOH$  para o  $-NH_2$ , conforme o esquema:



Os grupos  $-NH_2$  e  $-COOH$  comportam-se:

Como bases e ácidos segundo os conceitos de Bronsted-Lowry? Como bases e ácidos segundo o conceito de Lewis?

Explique com clareza suas respostas.

### QUESTÃO 06

A ligação peptídica é formada durante a reação entre um ácido carboxílico e uma amina, liberando água.

1. Escrever a equação química e dar a fórmula do peptídeo formado na reação entre o ácido etanoico (ácido acético) e a metilamina.

2. Indicar o local da ligação peptídica.  
3. Explique como é formada a molécula de água.

### QUESTÃO 07

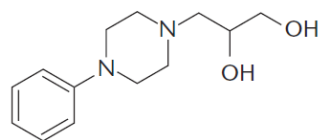
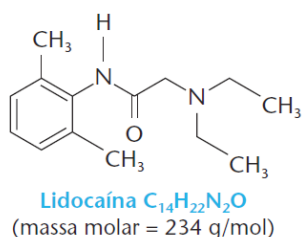
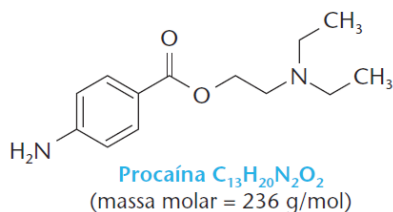
Discutir em grupo:

As quatro estruturas das proteínas e justificar a mais importante.

O que significa desnaturar uma proteína?  
O que significa hidrolisar totalmente uma proteína?

### QUESTÃO 08

Os três compostos abaixo têm uso farmacológico.



**Dropropizina**  $C_{13}H_{20}N_2O_2$   
(massa molar = 236 g/mol)

Considere as afirmações:

- I. Nas moléculas dos três compostos, há ligações peptídicas.
- II. A porcentagem em massa de oxigênio na dropropizina é praticamente o dobro da porcentagem do mesoelemento na lidocaína.
- III. A procaina é um isômero da dropropizina.

Indicar qual ou quais afirmativa(s) é(são) verdadeira(s).

Justifique sua resposta.

### QUESTÃO 09

A ligação peptídica é formada durante a reação entre um ácido carboxílico e uma amina, liberando água.

1. Escrever a equação química e dar a fórmula do peptídeo formado na reação entre o ácido etanoico (ácido acético) e a metilamina.
2. Indicar o local da ligação peptídica.
3. Explique como é formada a molécula de água.

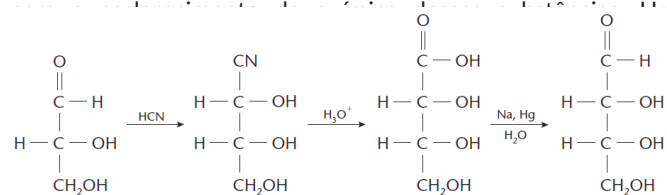
### QUESTÃO 10

O aquecimento controlado da sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) provoca sua completa desidratação, produzindo carbono com alto grau de pureza.

Para se obter 6 mols de átomos de carbono nessa reação, calcular a massa (gramas) de sacarose que deve ser usada, considerando um rendimento de 80% para o processo.

### QUESTÃO 11

A síntese de Kiliani-Fischer de açúcares foi muito importante



Como você classificaria cada etapa na sequência acima?

- substituição, redução e hidrólise.
- adição, hidrólise e redução
- adição, redução e hidrólise.
- redução, hidrólise e adição.
- substituição, hidrólise e redução.