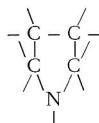


Existem também C. em que, além do elemento carbono, existem outros elementos, como o azoto (o mais importante), o oxigénio, etc. (compostos ∇ heterocíclicos). Exemplo:



M.^a T. ROBERT LOPES

cadeia alimentar — BIOL. Ciclo de produção de alimentos nas relações alimentares de plantas e animais (∇ Alimentação). Em geral, as C. A. são constituídas por um pequeno número de elos ou escalões, não excedendo a meia dúzia. Tendo em conta que, p. ex., nos peixes chatos (linguados, pregados, etc.), ao aumento de 1 g no seu peso corresponde o consumo de 5 a 8 g de alimento, reconhece-se que há sempre perda de rendimento na passagem de um escalão ao outro da C. A. Por isso, quanto mais curta esta for maior será o rendimento da biocenose: é o caso dos peixes planctófagos em relação aos bentónicos, que se situam no escalão terminal da respectiva C. A.

F. FRADE

BIBL.: G. e E. Macginitie, *Natural History of Marine Animals*, Nova Iorque, 1949; R. Margalef, «Alimentación», em *Enc. Gen. del Mar*, I, Madrid-Barcelona, 1957.

cadeias de transporte de electrões — BIOQ. As C. T. E. são sistemas metabólicos complexos, localizados em membranas (nos mitocôndrios e nos cloroplastos), nos quais um fluxo de electrões está acoplado à síntese de ATP (teoria ∇ quimiosmótica). Embora o metabolismo celular esteja associado a numerosas reacções de oxidação-redução, i. é, a reacções que envolvem transferências de electrões, o termo «cadeias de transporte de electrões» refere-se, fundamentalmente, aos fluxos de electrões que têm lugar na fase terminal do processo respiratório e na fase inicial da fotossíntese. Temos, assim, a considerar dois tipos de C. T. E.: a cadeia respiratória e a cadeia fotossintética.

Cadeia mitocondrial de transporte de electrões ou cadeia respiratória — Ao dizer-se que a respiração celular é um processo essencialmente oxidativo está a ser dada ênfase ao destino do substrato respiratório (quer se trate de um hidrato de carbono, de um lípido ou de uma proteína). Mas a oxidação de um qualquer substrato está obrigatoriamente associada a uma simultânea redução de qualquer outra substância. Durante a operação da glicólise e do ciclo do ácido cítrico, as reacções de oxidação-redução transferem electrões dos substratos para o NAD^+ e para o FAD, os primeiros sendo oxidados e os últimos reduzidos a NADH e a $FADH_2$. O transporte de electrões

do NADH e do $FADH_2$ ao oxigénio molecular (O_2) não só regenera o NAD^+ e o FAD necessários ao funcionamento contínuo da glicólise e do ciclo do ácido cítrico como permite que uma porção da energia libertada na oxidação das coenzimas reduzidas seja conservada na forma de ATP. O processo de síntese de ATP decorrente da transferência de electrões do NADH ou do $FADH_2$ ao O_2 denomina-se fosforilação oxidativa. É esta a principal fonte de ATP nos organismos aeróbios heterotróficos. P. ex., das 36 moléculas de ATP que se formam pela oxidação completa de 1 molécula de glucose a dióxido de carbono e a água, 32 moléculas são geradas por fosforilação oxidativa.

O NADH e o $FADH_2$ são moléculas ricas em energia, pois cada uma delas possui um par de electrões com elevado potencial de transferência. I. é, o NADH ($E'_0 = -0,32$ V) e o $FADH_2$ ($E'_0 = -0,04$ V) têm potenciais de redução negativos enquanto que o O_2 tem um potencial de redução positivo ($E'_0 = +0,82$ V), o que se reflecte na sua maior afinidade para os electrões. Tendo o NADH um potencial de redução mais negativo que o $FADH_2$, a sua oxidação pelo O_2 libertará mais energia do que a oxidação do $FADH_2$. Assim, as variações de energia livre padrão (ΔG^0) correspondentes às reacções de oxidação do NADH e do $FADH_2$ são, respectivamente, de -218 kJ.mol^{-1} ($-52,1 \text{ kcal}$) e de -166 kJ.mol^{-1} ($-39,7 \text{ kcal}$). Dado que a força motriz da fosforilação oxidativa depende do potencial de transferência de electrões dos co-factores reduzidos relativamente ao O_2 , compreende-se que a oxidação de 1 molécula de NADH possa dar origem à síntese de 3 moléculas de ATP enquanto que a oxidação de 1 molécula de $FADH_2$ não pode fornecer mais do que 2 moléculas de ATP.

O acoplamento da energia livre que se liberta pela oxidação do NADH (ou do $FADH_2$) à síntese do ATP é conseguido através do funcionamento de uma cadeia de transporte de electrões, na qual os electrões dos referidos co-factores são transferidos ao O_2 , não directamente, mas através de uma série de moléculas transportadoras cujos potenciais de redução vão aumentando sucessivamente até ao O_2 . Este percurso dos electrões através de vários passos fracciona a libertação de energia em porções mais pequenas, o que permite que a sua conservação (na forma de ATP) seja termodinamicamente mais eficiente. A eficiência termodinâmica da fosforilação oxidativa (considerando que a oxidação de 1 NADH dá origem à síntese de 3 ATP) é de c. 42%, quando os cálculos são feitos com base em condições bioquímicas, padronizadas. No entanto, as condições fisiológicas normais exibem grandes desvios em relação às condições-padrão assumidas em bioquímica e quando estes desvios são considerados a eficiência termodinâmica estimada é da ordem de 70%, i. é, 70% da energia total libertada por oxidação do NADH é conservada na forma de ATP. A eficiência energética média de um moderno motor de automóvel é inferior a 30%. A cadeia respiratória localiza-se na membrana interna do mitocôndrio e é constituída por

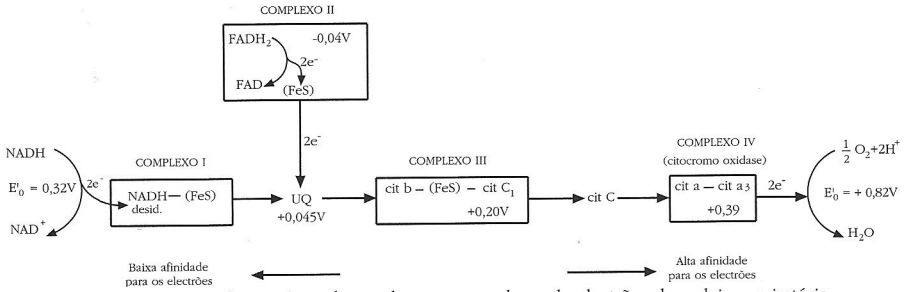


Fig. 1 — Esquema da sequência linear dos transportadores de electrões da cadeia respiratória.

Os rectângulos representam complexos proteicos supramoleculares cujos constituintes permanecem agregados após fragmentação parcial da membrana mitocondrial. NADH, NADH*, nicotinamida adenina dinucleótido reduzida e oxidada; FADH₂, FAD, flavina adenina dinucleótido reduzida e oxidada; FeS, ferrossulfoproteína; cit, citocromo; UQ, ubiquinona; A UQ e o cit C são transportadores móveis na fase lipídica da membrana.

várias moléculas transportadoras de electrões, organizadas, na sua maioria, em 4 complexos proteicos supramoleculares (complexos I, II, III e IV), os quais estão ligados entre si por transportadores móveis — a ubiquinona (UQ), também conhecida por coenzima Q (CoQ), liga os complexos I e II ao complexo III e o citocromo c (cit c) liga o complexo III ao complexo IV (ver fig. 1). A maioria das moléculas transportadoras contém ferro (Fe), o qual, alterando a sua valência quando passa do estado reduzido (Fe²⁺) ao estado oxidado (Fe³⁺) e vice-versa, lhes confere a capacidade de transportarem electrões. Exemplos são os citocromos e as ferrossulfoproteínas (FeS). Os transportadores têm um arranjo vectorial no interior da membrana, sequenciando-se de acordo com a sua afinidade para os electrões, de maneira que estes passem rapidamente dos transportadores de menor afinidade para os de maior afinidade. O último transportador da cadeia, o citocromo a₃ (um constituinte do complexo IV, a oxidase terminal da cadeia respiratória, correntemente designado citocromo oxidase) tem uma afinidade para os electrões que só é ultrapassada pelo aceitador final dos electrões, o oxigénio.

Conhecem-se vários compostos químicos que inibem a cadeia respiratória bloqueando o transporte de electrões em regiões específicas da cadeia. Os inibidores clássicos são a rotenona (uma toxina vegetal utilizada como insecticida e pelos índios da América na pesca artesanal por envenenamento dos peixes), o amital (um barbiturato), a antimicina A (um antibiótico) e o cianeto. A rotenona e o amital bloqueiam o transporte de electrões ao nível do NADH desidrogenase (complexo I), a antimicina A ao nível do complexo III e o cianeto (CN⁻) inibem a citocromo oxidase. Os conhecidos efeitos letais do cianeto resultam, fundamentalmente, da paragem da actividade respiratória devido ao bloqueamento do transporte de electrões a nível da citocromo oxidase. Um outro inibidor, bem conhecido, da citocromo oxidase é o monóxido de carbono (CO).

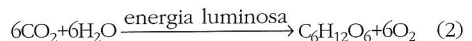
A cadeia respiratória tal como atrás descrita é, tipicamente, a que se encontra nos mitocôndrios animais. Porém, nas suas linhas gerais, a sua ocorrência é universal nos seres aeróbios, designadamente nas plantas. Mas a cadeia respiratória dos mitocôndrios vegetais é mais complexa que a dos mitocôndrios animais. Além de possuir outras NADH desidrogenases

distintas da enzima que está associada ao complexo I, contém uma via alternativa de transporte de electrões, da ubiquinona ao O₂, que não inclui os complexos III e IV, sendo, por conseguinte, insensível à antimicina A e ao cianeto. Pensa-se que esta via alternativa, dita via resistente ou insensível ao cianeto, estando potencialmente presente em todos os mitocôndrios vegetais nem sempre se encontra funcional. Apesar de ter sido descrita pela primeira vez em 1929, a sua função fisiológica continua pouco clara. O facto de ser uma via menos fosforilativa (produz, no máximo, 1 ATP por cada NADH oxidado) do que a via normal pode trazer vantagens ao metabolismo mitocondrial em condições de alta carga energética, i. é, quando a concentração de ATP excede as concentrações de ADP e de AMP. A via alternativa, formando menos ou nenhuns ATP, pode evitar que este se acumule no mitocôndrio a ponto de impedir a re-oxidação do NADH (o que se reflectiria na paragem do ciclo do ácido cítrico e das sequências respiratórias em geral e, consequentemente, num défice de intermediários da respiração importantes para a biossíntese).

Cadeia fotossintética de transporte de electrões — A conversão do CO₂ a hidrato de carbono (tal como acontece na fotossíntese) é um processo redutivo altamente endergónico. A sua ocorrência exige, portanto, disponibilidades em energia e em equivalentes redutores (i. é, uma fonte de electrões). Nestes termos, a reacção global da fotossíntese pode, na sua forma geral mais simples, ser representada pela seguinte equação:



Onde H₂A representa o agente redutor e o A é o produto oxidado. P. ex., certo número de procariotas (bactérias fotossintéticas) utiliza o H₂S, o H₂ ou compostos orgânicos reduzidos como agentes redutores. Porém, a maioria dos organismos fotossintéticos, designadamente as plantas verdes, utilizam a água como fonte de equivalentes redutores, situação em que a equação (1) tomará a forma:



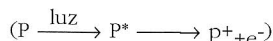
Naturalmente que esta reacção não ocorre directamente tal como está escrita, pois em

nenhuma circunstância conhecida pode o CO_2 ser directamente reduzido pela água. A equação (2) é uma mera apresentação sumária de um processo que, na sua globalidade, envolve numerosas reacções mais ou menos complexas, as quais podem ser separadas, tanto física como quimicamente, em dois tipos distintos de reacções. Digamos que o processo fotossintético envolve uma cooperação entre dois subprocessos, originariamente designados por «reacções à luz» e «reacções às escuras», terminologia esta que se popularizou apesar da sua ambiguidade, mas que poderão ser, mais adequadamente, denominados *processos primários* (ou *reacções fotoquímicas*) e *processos secundários* (ou *reacções de redução do CO_2*). Nas reacções fotoquímicas, a energia luminosa é utilizada na cisão da molécula de água (oxidação fotoquímica da água), processo este que liberta O_2 e que dá origem a um fluxo de electrões que vai promover a fosforilação do ADP a ATP (fosforilação fotossintética ou fotofosforilação) e a redução do NADP^+ a NADPH (fotorredução). Numa segunda fase (reacções de redução do CO_2), o ATP e o NADPH são utilizados como potencial assimilatório (fontes de energia e de potencial redutor) de síntese do hidrato de carbono a partir do CO_2 . Enquanto as reacções fotoquímicas só ocorrem à luz, as reacções de redução do CO_2 podem, em princípio, ocorrer tanto à luz como às escuras; no entanto, só ocorrem às escuras enquanto não se esgotarem o ATP e o NADPH formados à luz (que não se acumulam no cloroplasto) e se mantiverem activas certo número de enzimas que são activadas à luz e desactivadas às escuras. I. é, as reacções ditas «às escuras» só ocorrem activamente à luz.

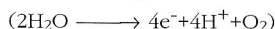
A conversão fotossintética da energia luminosa em energia química (na forma de ATP e de NADPH) envolve um certo número de passos fundamentais, o primeiro dos quais é a captação da energia dos fotões (energia luminosa) pelos π pigmentos fotossintéticos (clorofilas, carotenóides e ficobilinas). A luz absorvida pelos pigmentos vai promover a ocorrência de transições electrónicas (a energia de 1 fóton é transmitida a 1 electrão de uma molécula de pigmento, o qual transita para uma orbital de maior energia), as moléculas de pigmentos passando do estado fundamental, estável, a estados de excitação bastante instáveis. Estes pigmentos, ditos *captadores da energia luminosa* (também conhecidos por *pigmentos antena*), não actuam individualmente mas em grupos organizados de maneira a assegurar uma rápida migração da energia de excitação das moléculas de pigmentos para complexos especiais de clorofila *a* e proteína denominados *centros de reacção*. A cada um destes grupos de moléculas de pigmentos (200 a 400 moléculas, onde predominam as clorofilas) conjuntamente com o respectivo centro de reacção foi dada a designação genérica de *unidade fotossintética*.

Na fotossíntese mais evoluída, que utiliza a água como fonte de equivalentes redutores (chamada *fotossíntese oxigénica*, dado o oxigénio molecular ser um dos produtos da reacção), participam dois tipos de unidades fotossintéticas denominadas *fotossistema I (PSI)* e

fotossistema II (PSII) que diferem entre si no tipo de pigmentos que contêm. Os centros de reacção dos fotossistemas I e II designam-se, respectivamente, P_{700} (ou clorofila *a1*) e P_{680} (ou clorofila *a1b*). Cada excitação de um centro de reacção dá origem à emissão de um electrão «energizado», o qual é transportado até ao NADP^+ através de uma C. T. E. O centro de reacção (P), ao emitir um electrão, fica oxidado



e para que se mantenha funcional tem de ser rapidamente reduzido, o que é assegurado pelos electrões que se libertam por cisão fotolítica da molécula de água



Assim, a excitação dos centros de reacção dos fotossistemas dá origem a um fluxo de electrões, desde a água até ao NADP^+ , ao longo de um certo número de compostos transportadores de electrões. O percurso dos electrões na cadeia transportadora está acoplado a um mecanismo de translocação de protões (H^+) através das membranas tilacóides, a qual, de acordo com a teoria π quimiosmótica, cria a força motriz necessária à fosforilação do ADP



O percurso dos electrões da água ao NADP^+ é frequentemente apresentado pelo esquema em Z. Neste modelo, elaborado por R. Hill e F. Bendall em 1960, os dois fotossistemas, dispostos em série, estão ligados pela C. T. E., e tanto os fotossistemas como os compostos transportadores estão ordenados de acordo com os seus potenciais redox (fig. 2).

Um fluxo de electrões só pode ocorrer espontaneamente (i. é, sem fornecimento de energia livre) de um composto A para outro composto B quando este tem um potencial de redução mais positivo (ou menos negativo) que o primeiro. O fluxo em sentido inverso pode, no entanto, ter lugar através de um fornecimento de energia. Na cadeia respiratória, os electrões são transferidos, do NADH ao O_2 , a favor de um gradiente de potencial eléctrico, podendo ocorrer espontaneamente e libertando energia, que é utilizada na fosforilação oxidativa. Porém, na fotossíntese, o transporte de electrões ocorre contra um gradiente de potencial eléctrico, que vai de +0,82 V (o potencial redox médio do par $\text{H}_2\text{O}/\text{fiO}_2 + 2\text{H}^+$) a -0,32 V (o potencial redox médio do par $\text{NADPH}/\text{NADP}^+$). Em termos biológicos, um «salto» de 1,14 V (0,82 + 0,32) é bastante apreciável, e daí a necessidade da fotossíntese oxigénica recorrer à cooperação de dois actos fotoquímicos, i. é, de um mesmo electrão sofrer duas excitações, uma no PSII e outra no PSI. A fotossíntese bacteriana utiliza compostos dadores de electrões cujos potenciais redox são menos positivos que o da água, o que diminui a grandeza do «salto» de potencial eléctrico que o electrão tem de sofrer para reduzir o NAD^+ a NADH, o que se reflecte num menor requisito energético e no recurso a um único acto fotoquímico, accionado por um fotossistema semelhante ao PSI das plantas.

O fluxo de electrões da H_2O ao $NADP^+$, tal como esquematizado na fig. 2, é denominado *fluxo acíclico ou não-cíclico de electrões* e a síntese de ATP que lhe está associada designa-se por *fotofosforilação acíclica* (ou não-cíclica). É um transporte linear de electrões que exige o funcionamento de dois fotossistemas e que conduz à síntese de ATP e de NADPH. Um percurso alternativo, que contribui para a versatilidade do processo fotossintético, é o denominado *fluxo cíclico* de electrões, caso em que os electrões são desviados da ferredoxina reduzida para as moléculas de plastoquinona (a tracejado na fig. 2) e retornam ao P_{700} via complexo cit b-f e plastocianina. Neste percurso, os electrões são transportados em circuito fechado, em torno do PSI, sintetizando ATP (fotofosforilação cíclica), mas não reduzindo o $NADP^+$ a NADPH. O fluxo cíclico tem lugar quando, por qualquer razão, se estabelece no cloroplasto um défice do $NADP^+$ (por o NADPH estar a ser reoxidado a uma taxa inferior à que a ferredoxina está a ser reduzida). Um outro tipo de fluxo, dito *pseudocíclico*, pode ter lugar em situações idênticas às que promovem o fluxo cíclico. No

fluxo pseudo-cíclico, os electrões são desviados da ferredoxina reduzida para o O_2 (a pontilhado na fig. 2). Trata-se de uma variante do fluxo acíclico, pois é um transporte linear de electrões que utiliza os dois fotossistemas e diz-se pseudocíclico porque, tal como o fluxo cíclico, sintetiza ATP mas não reduz o $NADP^+$ a NADPH.

Certo número de inibidores da fotossíntese importantes como ferramentas de investigação e na prática agrícola, onde são utilizados como herbicidas, actuam ao nível da C. T. E. Exemplos típicos são alguns compostos derivados da ureia, como o DCMU (diclorofenildimetilureia) e a atrazina. Estes compostos bloqueiam o transporte de electrões por ocuparem o centro de ligação do transportador Q_B . O metilviologénio (o agente activo do herbicida Paraquat) é igualmente um potente inibidor da fotossíntese por promover o fluxo pseudocíclico de electrões. O composto compete eficazmente com o $NADP^+$ em relação aos electrões da ferredoxina reduzida, desviando o fluxo de electrões deste transportador para o O_2 e não permitindo, assim, a formação de NADPH.

ARTUR TEIXEIRA

Fig. 2 — Esquema em Z, ilustrativo dos componentes da cadeia fotossintética de transporte de electrões e dos respectivos potenciais redox.

O transporte de electrões da H_2O ao $NADP^+$, sendo um processo altamente endergónico, só é possível se for fornecida energia luminosa aos fotossistemas II (P_{680}) e I (P_{700}). Os electrões provenientes da cisão da água asseguram a redução do P_{680} quando este fica oxidado por emissão de um electrão. Os electrões provenientes do P_{680} excitado (P_{680}^*) são transportados, através das semiquinonas QA e QB, a um grupo de moléculas de plastoquinona (PQ). Estas, quando reduzidas, fornecem electrões ao complexo citocromo b-f, que são de seguida transportados ao P_{700} através da plastocianina (PC). Neste processo, o electrão foi perdendo energia e chega ao P_{700} com um potencial de redução insuficiente para reduzir o $NADP^+$. Um segundo acto fotoquímico re-energiza o electrão do P_{700} conferindo-lhe um potencial redox da ordem de $-1,2$ V, suficiente para reduzir o $NADP^+$ a NADPH. Outras abreviações: Z, complexo que transfere os electrões da água ao P_{680} ; P. A., pigmentos antena; F, feofitina (molécula de clorofila a desprovida de magnésio); cit b₆, citocromo b₆; cit f, citocromo f; FeS, ferrossulfoproteína de Rieske; A₀, forma especial de clorofila a; A₁, quinona (possivelmente uma forma de vitamina K); X, B e A, ferrossulfoproteínas, F_d, ferredoxina (uma ferrossulfoproteína); FNA, ferredoxina NADP redutase (enzima que catalisa a transferência de electrões entre a ferredoxina e o $NADP^+$).

