

sis) para o tabaco, e observaram que as folhas transformadas de tabaco eram mais resistentes à alimentação de insectos que as folhas não-transformadas, i. é, as das plantas selvagens.

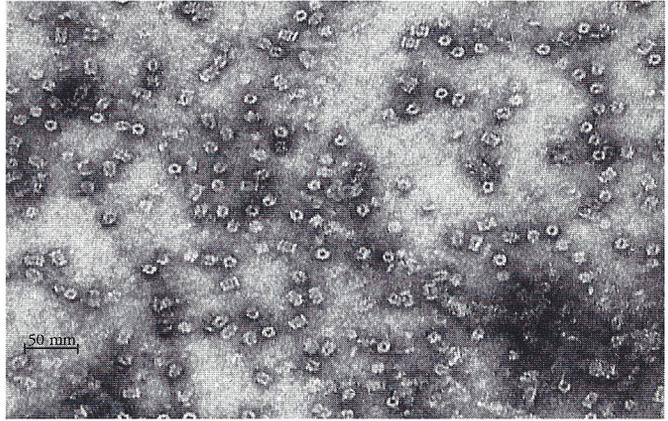
As sementes de leguminosas contêm normalmente proteínas que inibem as proteases do tracto digestivo dos mamíferos, a tripsina e a quimotripsina em particular. Esta inibição resulta numa ligação 1:1 que bloqueia o centro activo da protease. Estas proteínas podem subdividir-se em dois grupos: umas são bastante específicas para a tripsina, com massas moleculares próximas de 22 kDa, enquanto que outras inibem também a quimotripsina e apresentam massas moleculares compreendidas entre os 6 e os 10 kDa. Experiências realizadas com animais alimentados com farinha de soja não-processada revelaram uma redução na eficiência da utilização da proteína da dieta alimentar. Se a dieta persistir, o pâncreas (o órgão que sintetiza a tripsina e a quimotripsina) aumenta consideravelmente de tamanho (hipertrofia do pâncreas). O tratamento das sementes pelo calor aumenta o valor nutricional da sua proteína. Contudo, o aquecimento prolongado volta a ser prejudicial devido às perdas em aminoácidos essenciais causadas pela reacção de Maillard se tornarem significativas. Está bem elucidada a estrutura de alguns destes inibidores, como sejam do inibidor da tripsina do pâncreas, do inibidor da tripsina da soja e do I. P. α .

R. BOAVIDA FERREIRA

BIBL.: J. B. Harborne, *Introduction to ecological biochemistry*, Londres, 1988; R. J. Beynon e J. S. Bond, *Proteolytic enzymes. A practical approach*, Oxford, 1989.

proteassomas — BIOQ. Os P. são proteases de grandes dimensões, que estão envolvidas na degradação selectiva e intracelular de proteínas. Os P. 20S (EC 3.4.99.46) encontram-se amplamente difundidos nos seres vivos, estando presentes em praticamente todos os seres eucariotas (incluindo células animais, vegetais e de leveduras), em *Archaeobacteria* e em *Eubacteria*. Esta protease ocorre de um modo uniformemente distribuído no citoplasma e no núcleo das células. Ao P. 20S, também referido frequentemente por proteinase multicatalítica, MCP, partícula cilíndrica 20S, ingensina, macropaína e prossoma, foram atribuídos mais de 25 nomes nos últimos anos. O termo «proteassoma» foi inicialmente proposto quando se descobriu a identidade entre a partícula 20S e a proteinase multicatalítica. O termo foi posteriormente modificado para P. 20S para evitar confusão com a protease de maiores dimensões, denominada P. 26S (ver abaixo).

O P. 20S é uma partícula com uma forma cilíndrica (17 nm x 11 nm), composto por quatro estruturas adjacentes em anel. Na sua forma mais simples, o P. de *Archaeobacteria*, os quatro anéis são constituídos por dois tipos distintos de polipéptidos, α e β . Cada um dos anéis do meio consiste de sete polipéptidos β e cada um dos anéis das extremidades de sete polipéptidos α , de modo que a organização molecular da partícula é do tipo $\alpha_7\beta_7\beta_7\alpha_7$. O P. eucariota apresenta uma estrutura mais complexa, com os anéis formados por duas famílias de proteínas semelhantes, as proteínas do tipo *a* e as proteínas do tipo *b*.



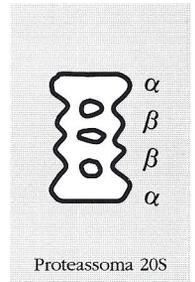
Fotografia obtida por microscópio electrónico do proteassoma 20 S purificado da planta superior lentilha-de-água menor (*Lemna minor*). Trata-se de uma partícula de 700 kDa, com a forma de um cilindro oco. Por este motivo, é visualizado na fotografia sob a forma de uma circunferência (quando visto de topo) ou de um rectângulo composto por quatro camadas paralelas de sete subunidades cada (quando visto de lado)

O P. 20S é um complexo proteico com uma massa molecular de 700 kDa e com um coeficiente de sedimentação de 20S. É composto por 12 a 15 tipos diferentes de subunidades, com massas moleculares na gama de 22 a 36 kDa. Esta enzima foi designada proteinase multicatalítica por exibir três actividades proteolíticas distintas, catalisadas em três centros catalíticos também distintos: uma actividade do tipo tripsina, uma do tipo quimotripsina e uma hidrolisante de peptidil-glutamilo. A degradação de proteínas e péptidos ocorre por um mecanismo independente do ATP. As suas propriedades catalíticas não permitem classificá-la como uma protease de serina, aspártica ou tiol e a sua sequência de resíduos de aminoácidos não exhibe homologies como as de outras proteases conhecidas. O P. 20S parece, pois, representar uma nova classe de enzimas proteolíticas.

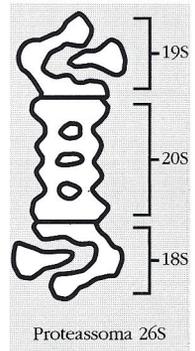
As funções celulares do P. 20S permaneceram em grande parte desconhecidas até se descobrir que a partícula 20S forma o núcleo proteolítico de um complexo proteásico ainda maior, a protease 26S, P. 26S ou megapaína, a qual é responsável pela degradação de proteínas na via proteolítica dependente da ubiquitina (note-se que esta via proteolítica, bem como a própria ubiquitina, ocorrem exclusivamente nas células eucariotas). Na verdade, nas células eucariotas, o P. 20S não degrada proteínas multiubiquitinadas (os substratos do P. 26S).

O P. 26S é montado a partir de um núcleo proteolítico cilíndrico (o P. 20S) e de dois complexos proteicos regulatórios 19S, um em cada extremidade. A protease resultante é um complexo com as dimensões 45 nm x 19 nm. Os complexos 19S de cada extremidade, com uma forma aproximada de V, encontram-se ligadas ao núcleo 20S com orientações opostas, dando ao P. 26S uma configuração *trans*.

As três partículas (complexos 19S, 20S e 26S) parecem ocorrer num estado dinâmico de equi-



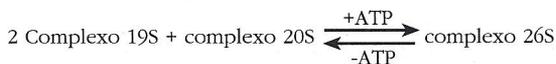
Proteassoma 20S



Proteassoma 26S

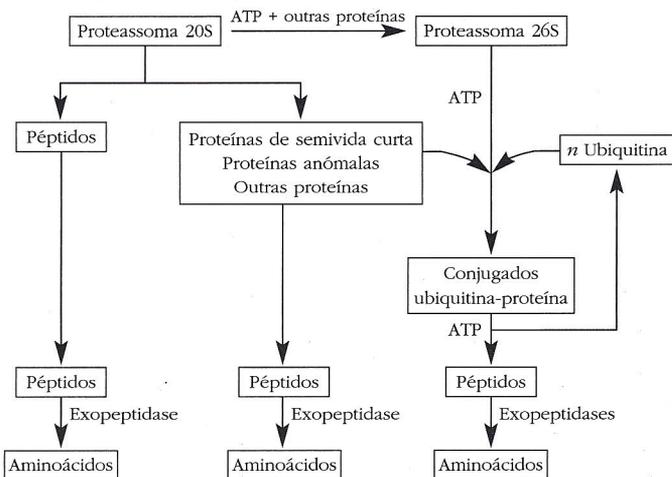
Esquemas das estruturas dos proteassomas 20S e 26S

líbrio e interconversão, com o ATP a favorecer a montagem do complexo 26S:



O complexo 19S, também denominado bola 20S, complexo ATPase, partícula μ ou PA700, é uma proteína hetero-oligomérica, com uma massa molecular aproximada de 650 kDa, contendo os polipéptidos de massa molecular elevada (35 a 110 kDa) específicos do P. 26S, mas nenhuns do P. 20S. Exibe actividade catalítica de ATPase. Está envolvido na ligação aos substratos do P. 26S (proteínas multiubiquitinadas), no seu desenrolamento e transporte até ao núcleo proteolítico (à custa da energia libertada por hidrólise do ATP) da partícula cilíndrica 20S, onde tem lugar a proteólise.

O P. 26S foi primeiramente isolado e caracterizado de reticulócitos de coelho e, posteriormente, de outras células eucariotas, incluindo animais e leveduras. Foi também já isolado de plantas, incluindo espinafre, lentilha-de-água menor e arroz. Tem sido detectado no citoplasma e no núcleo das células. É um complexo proteico de grandes dimensões, com uma massa molecular próxima de 2 MDa e um coeficiente de sedimentação de 26S. É composto por mais de 25 polipéptidos diferentes, com massas moleculares compreendidas entre 22 e 110 kDa. O P. 26S contém todos os polipéptidos que compõem o P. 20S.



Papéis desempenhados pelos proteassomas 20S e 26S na proteólise intracelular

As propriedades enzimáticas do P. 26S são marcadamente diferentes das do P. 20S: a hidrólise do ATP é requerida na proteólise pelo P. 26S, ao contrário da actividade independente do consumo de energia do P. 20S. O complexo 26S exibe actividade de isopeptidase, a qual remove os resíduos de ubiquitina dos seus substratos. O P. 26S exibe uma afinidade elevada para proteínas multiubiquitinadas, embora tenha sido demonstrada uma degradação independente da ubiquitina pelo complexo 26S para a proteína de semivida curta ornitina descarboxilase. Uma vez que as actividades de ATPase e de isopep-

tidase, bem como a especificidade para os substratos multiubiquitinados não são características do P. 20S, conclui-se que elas são devidas à ligação dos complexos 19S, ou directamente ou devido a uma alteração induzida nas propriedades do núcleo 20S.

Nas células eucariotas, os P. parecem ser os locais para a degradação da maioria das proteínas celulares. Estas partículas podem constituir até 1% da proteína total da célula.

R. BOAVIDA FERREIRA

BIBL.: R. B. Ferreira, «The ubiquitin system for protein modification and degradation», in *Agronomia lusitana*, 47: 287-315.

protecção anticorrosiva — QUÍM.

Muito antes que os nossos antepassados fizessem uso generalizado dos metais, já estavam familiarizados com a agricultura, a criação de animais domésticos, a construção de abrigos, teatros, objectos de barro e o trabalho da pedra. No entanto, muito embora o trabalho dos metais não tenha sido o primeiro ofício conhecido da humanidade, uma das vitórias mais importantes na luta que o homem vem travando desde sempre para conseguir melhores condições de vida foi sem dúvida a descoberta da utilização dos metais. Os metais, pelas propriedades que apresentam, constituem um instrumento apropriado para os mais diversos fins, e mesmo actualmente podemos dizer que estamos muito longe de esgotar todas as possibilidades que os metais ou as suas ligas nos oferecem, não dizemos já em novas aplicações mas na descoberta e utilização de novas ligas metálicas que substituam, com maior duração, os metais correntemente usados.

Este problema da duração dos metais tem uma importância fundamental, porque consistindo de um modo geral a obtenção de um metal na passagem de um estado, em que o elemento metálico está combinado com outros elementos (na grande maioria dos casos o oxigénio) formando um composto que é estável nas condições naturais, para um estado em que o elemento metálico se encontra isolado, portanto num estado mais ou menos puro, estado que sendo de equilíbrio metaestável nas condições naturais apresenta uma velocidade de evolução muito pequena, praticamente desprezível, se por qualquer motivo esta velocidade de evolução for exaltada pelas circunstâncias particulares em que o metal vai ser utilizado, por outras palavras, se o metal se corroer, essa sua utilização é proibitiva porque o metal deixará de apresentar as propriedades que lhe são características, uma vez que passamos a ter um composto de carácter não metálico, o que implica toda uma série de riscos quer de natureza económica quer de natureza técnica.

Visto que a metalurgia antiga se ocupava apenas dos metais que podiam ser obtidos mais facilmente, quer porque se encontravam no estado nativo quer porque requeriam apenas uma simples fusão, a corrosão era um problema de muito menor importância que actualmente.

Mesmo assim, já os Romanos encaravam o problema da corrosão, pois já Plínio (c. 100 a. C.) mencionava métodos para prevenir a corrosão do bronze e do ferro, protegendo-se o primeiro com óleo ou alcatrão e o segundo com gesso