

Química dos Mecanismos de Comunicação e Defesa dos Seres Vivos

*Reinaldo Calixto de Campos
João Augusto de Mello Gouveia-Matos*

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org/).



<http://creativecommons.org.br>
<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/br/>

Química dos Mecanismos de Comunicação e Defesa dos Seres Vivos

Parte A: Mecanismos De Comunicação

A1. Dos cachorros e seus postes

Quando você chama alguém, ou acena, ou fala no celular, ou tecla no “mensagens” do site de convivência, ou deixa um bilhete, você está usando as principais formas de comunicação entre os seres humanos: a voz-audição (comunicação sonora), e a visão (comunicação visual). Estas duas formas empregam, antes de tudo, sistemas físicos ondulatórios: o som consiste de ondas mecânicas que se propagam pela vibração do ar, e ver as coisas que vemos é fruto ou de reflexões nos objetos das ondas luminosas de uma fonte externa, ou as próprias emissões dessas ondas (caso da tela do computador ou da televisão, por exemplo).

Já quando você quer comunicar que um caderno é seu, você coloca uma marca sua nele, tal como uma etiqueta com o seu nome (comunicação visual), não é? Pois é. O cachorro, e outros animais, como os grandes felinos (tigre, leão, etc.) fazem a mesma coisa. Só que, é claro, eles não etiquetam cadernos, mas marcam, ou melhor, demarcam territórios fazendo xixi em determinados locais desse território; o cachorro, no poste, por exemplo. Além disso, a etiqueta no caderno, apesar de ter a função principal de encaminhar este ao dono em caso de perda, também é um aviso implícito de que outro aluno não deve escrever naquele caderno. Um território demarcado, da mesma forma, contém o aviso a outro animal de que o território tem um dono, e que ele não pode utilizá-lo livremente. Como um cachorro sempre cheira um poste antes de fazer xixi nele, podemos concluir que esta comunicação não é visual, ou sonora, e vamos chamá-la de “comunicação olfativa”, por enquanto. Mais adiante vamos entender porque é mais apropriado denominá-la de “comunicação química”.

Para entendermos, então, o que vem a ser uma ‘comunicação química’ cabe, em primeiro lugar, notar que qualquer forma de comunicação exige sempre um emissor, um receptor e alguma coisa que carregue a mensagem emitida pelo emissor até o receptor. No caso do celular, por exemplo: você, através da fala, produz ondas sonoras, que o aparelho capta e transforma primeiro num sinal elétrico e, depois, esse sinal elétrico é transformado em ondas de rádio, que se propagam até a antena mais próxima, e daí até o outro celular com o qual você está conectado. Quando chegam aí, esse celular transforma as ondas de rádio em sinal elétrico e, depois, o sinal elétrico é transformado em ondas sonoras, que vão ser conduzidas pelo ar até o ouvido da pessoa com quem você está falando. O emissor é você, o receptor da mensagem é a pessoa com quem está falando, e o resto, ondas sonoras, sinais elétricos, ondas de rádio, etc., são os meios de propagação da mensagem. Tente agora, como

exercício, dizer de que são constituídos os trios emissor-meio(s)-receptor nos casos lá acima (mensagens tecladas em sites de convivência, no aceno de mão, etc.)

Mas, e com os cachorros e o poste? Bem, o emissor é o cachorro que faz o xixi; o receptor, um outro cachorro qualquer que chegue para cheirar o poste; e o xixi é o meio propagador da mensagem “*este território é meu!*”. Mas, vamos acompanhar um cachorro chegando na rua: ele cheira um poste, cheira outro, até que ele escolhe um, ou outro, para fazer xixi. Ou seja, não é em todo poste que um cachorro faz xixi. Isto é, ele seleciona quais são os postes que ele deve fazer xixi, ou seja, marcar. Por que isso? Por que existem postes já marcados, ele reconhece isso e evita estes postes. Mas, *pera lá*, geralmente os postes estão secos! Ou seja, o xixi já evaporou! Isto significa que não é propriamente o xixi que é o meio, mas alguma coisa que veio com o xixi, e que fica no poste mesmo depois que o xixi seca. Você pode dizer que é o cheiro, que o cheiro é que fica. Tudo bem. Mas o que é esta coisa chamada cheiro?

Inicialmente, cheiro em si não é algo material. É uma sensação. É uma resposta do nosso organismo a algo externo. Ou seja, está em nós, e não nas coisas, como toda e qualquer sensação. Por exemplo, o calor que sentimos na palma da mão ao aproximá-la de uma chama acesa: se apagarmos o fogo ou retirarmos a mão, a sensação desaparece. Ou alguns cheiros que umas pessoas sentem com mais facilidade que outras. Portanto, não tem muito sentido dizer que o “cheiro fica”, pois como é que uma coisa que está em nós fica lá depois que a gente vai embora? O cheiro que fica, fica em nossa memória, vai com a gente. E com o cachorro (ele não esquece o cheiro do dono, não é?)

A urina é uma mistura muito complexa, e em todos os mamíferos é produzida pelo rim, pela filtração do sangue, com o objetivo de eliminar dele produtos resultantes do metabolismo celular. Metabolismo celular é o conjunto de todas as reações químicas que ocorrem nas células, reações estas responsáveis pela vida: a energia que necessitamos, por exemplo, pode ser conseguida da glicose que, por uma série de reações nas células é transformada em CO₂ (o gás que expiramos pelos pulmões), com produção de energia. Outro exemplo importante são as reações que levam à degradação das proteínas (sobre proteínas, veja parte B). As proteínas em nosso organismo exercem papéis fundamentais, sendo um deles o de atuarem como catalisadores (enzimas), abaixando a energia de ativação de uma série de reações. Isso significa que as enzimas permitem que reações que só ocorreriam em temperaturas muito altas possam ocorrer na temperatura do nosso corpo, sendo elas um quesito fundamental para a existência da vida*. Agora, as proteínas existem no nosso organismo num estado de equilíbrio dinâmico de síntese e degradação (isto é, estão sendo produzidas e degradadas o tempo todo), com tempos de existência variando, de acordo com o tipo de proteína, de alguns segundos até alguns meses. O principal produto final desta degradação é uma substância denominada de ureia, que deve ser eliminada da célula, e que vai para o sangue, sendo retirada nos rins, e eliminada pela urina.

Nota 1: *Você pode perceber a importância das enzimas simplesmente comparando a degradação total a CO₂ do açúcar comum no nosso organismo com a degradação parcial do mesmo açúcar para se obter caldas caramelizadas (aquela de cor escura): no nosso organismo, o açúcar degrada-se facilmente entre 36-37 °C (temperatura do corpo). Já para degradar o açúcar a caramelo fora do corpo (ou seja, na ausência das enzimas) tem que se colocar o açúcar numa panela, e a panela no fogo! E veja que levar o açúcar a caramelo ainda não é sua degradação total! Para fazermos a degradação total a CO₂ na panela teríamos que continuar queimando o açúcar até todo ele virar "carvão" e depois queimar este carvão!*

Mas, se fosse só pela ureia, o cheiro do xixi não ia ter nenhuma utilidade comunicativa para o cachorro. Os cheiros dos xixis do gato, do rato, do elefante, do camelo, o nosso, ou os de quaisquer mamíferos, seriam todos iguais, pois todos contêm ureia. Acontece que o sangue é a forma de transporte principal de toda e qualquer substância que seja colocada para fora de uma célula (mas não é o único), ou de algo que seja introduzido no nosso organismo. Por exemplo, todas as células de um organismo vivo necessitam de energia para funcionar e, para tal, o "combustível" tem que chegar até ela, e é o sangue que faz isso. Assim, a glicose que ingerimos oralmente sob forma do açúcar comum presente em doces, balas, refrigerantes, etc., depois de passar pelo aparelho digestivo, entra no sistema circulatório e o sangue se encarrega de levá-la até as células. Ou seja, o sangue transporta tanto o que uma célula necessita para o seu funcionamento, seja glicose para "combustível", aminoácidos para sintetizar proteínas, substâncias com outras funções como triglicerídeos, ácidos graxos livres, colesterol (um dos principais componentes de membranas celulares, e necessário para manter permeabilidade das mesmas), etc., quanto o que uma célula necessita eliminar, como, por exemplo, os produtos de decomposição de proteínas ou produtos que são sintetizados por um tipo de célula para ser utilizado por outro tipo. E, como todo o sangue passa pelo rim, onde é filtrado, diversos compostos desses são eliminados em maior ou menor quantidade através da urina. Alguns em grandes quantidades, como a ureia, outros em micro quantidades, como hormônios. A partir daí, podemos ter ideia de como vai ser complexa essa mistura aquosa: na urina humana, por exemplo, muito mais de 1.000 compostos diferentes podem ser encontrados. Além disso, essa composição varia bastante ao longo do dia com a alimentação, hidratação, uso de medicamentos, processos infecciosos, idade, sexo, dentre outros. Na tabela 1, abaixo, temos uma composição básica de alguns poucos tipos de compostos encontrados na urina humana.

| Classificação | Compostos | Observações |
|--|---|--|
| Diluyente | Água | 1.000 a 2.500 ml excretados por dia |
| Substâncias Orgânicas (dentre outras) | Ureia | +/- 24 g excretados por dia |
| | Creatinina | +/- 1,8 g excretados por dia |
| | Ácido úrico | +/- 0,6 – 0,7 g excretados por dia |
| | Ácidos orgânicos alifáticos | Origem: metabolismo de ácidos graxos |
| | Ácidos orgânicos insaturados | |
| | Hidróxi-ácidos | |
| | Ceto-ácidos | |
| | Ácidos orgânicos aromáticos | Origem: metabolismo de aminoácidos aromáticos |
| Glicina | Aminoácido | |
| Carnatina | | |
| Substâncias inorgânicas (dentre outras) | Fosfatos, bicarbonato, sulfatos, cloretos, nitratos, etc. | Ânions |
| | Sódio, magnésio, potássio, etc. | Cátions |
| Material particulado (dentre outros) | Cristais de oxalato de cálcio | Sal insolúvel em água; podem formar as pedras nos rins |
| | Células de descamação, etc. | |

Tabela 1: Composição da Urina Humana

Retornando ao poste, onde começou essa história toda sobre o rim, xixi, etc.: obviamente a composição química do xixi do cachorro não é idêntica à do nosso. Cachorro é cachorro, gente é gente. Mas, por ser mamífero como nós, há muitas semelhanças: o xixi é produzido da mesma forma (filtração do sangue em órgão especializado para tal, o rim, etc.), e sua urina também tem um monte de substâncias. Quando o cachorro usa o poste, ele está depositando, então, uma quantidade enorme de compostos diferentes no poste. Muitos são os mesmos que os nossos, mas outros não. Esses últimos é que irão cumprir o papel de meio propagador da mensagem “*este território é meu!*” que um cachorro comunica ao outro quando levanta a perna traseira e usa o poste como banheiro.

Neste processo de comunicação, já entendemos como é que o emissor produz o meio propagador da sua mensagem. Mas, temos que saber como é que ela “chega”, isto é, como é que o outro cachorro recebe essa mensagem.

Você já reparou como é que um cachorro fareja? Ele funga forte, movimentando a cabeça de um lado para outro, e de repente muda a direção que estava indo, não é? Outra coisa: você já reparou também que ele nunca encosta o nariz na coisa que está cheirando? Ou seja, quando encontra o poste que estava procurando, não encosta o nariz no poste. O que se pode concluir dessas observações? Que a mensagem está no ar! Assim, ele funga forte para colocar bastante ar no seu sistema olfativo e balança a cabeça de um lado para o outro para perceber as diferenças desse ar e se orientar na direção certa. Ele fica comparando o tempo todo o ar da direita com o ar da esquerda, e dependendo dos seus interesses, vai na direção em que sua sensação, o cheiro, é mais intensa. O fato dele não encostar o nariz no poste confirma essa suposição. Mas, ainda não é o ar propriamente dito, e sim alguma coisa que está no ar. No caso, alguns componentes do xixi. E, a princípio, muitos deles. Alguns em maiores quantidades, outros em menores, outros em tão pequena, que nem mesmo os cães conseguem distinguir. Essa distribuição, isto é, quanto tem de cada um desses componentes no ar, que vamos denominar de “perfil de distribuição”, vai depender de duas coisas: da concentração de cada um deles no xixi propriamente dito e, principalmente, da pressão de vapor de cada um.

“Pressão de vapor?! O que é isso? O que tem a ver com o xixi no poste?”, deve estar você se perguntando (mas se sabe o que é, pule os próximos parágrafos).

Para entendermos o que é a pressão de vapor, vamos fazer um experimento imaginário. Para tal, tomemos a mesma quantidade em números de mols de dois líquidos puros **A** e **B**, diferentes, e coloquemos cada um em um recipiente hermeticamente fechado, ambos de mesmo volume, sem ar, e que contenham um termômetro e um instrumento denominado de manômetro, o qual mede a pressão, isto é, a força exercida pelas moléculas de um gás contra a parede do recipiente (para entender melhor, consulte o texto “Teoria cinética dos gases”, desta série). Vamos imaginar, também, que o líquido **A** é azul e o líquido **B** é vermelho. **Mas, atenção! Essa é uma experiência imaginária!**

Nenhum químico faria tal tipo de experimento utilizando líquidos puros azuis, ou vermelhos, ou amarelos, etc. Isso porque líquidos puros coloridos são raros e, quando existem, apresentam uma estrutura química que pode dificultar esses experimentos (se decompõem com aquecimento, por exemplo). Ele faria isso que vamos fazer utilizando compostos como hidrocarbonetos do tipo heptanos, hexanos, etc., e outro tipo de equipamento. Todavia, experimentos imaginários são muito utilizados na ciência, pois permitem que as discussões sejam focadas sobre os conceitos fundamentais que estão em jogo.

Continuando: depois vamos pintar os recipientes da mesma cor que a dos líquidos que estão dentro deles, e ajustar as escalas do termômetro e do manômetro, de modo que fiquem marcando zero. A Figura 1 abaixo mostra o que conseguimos:

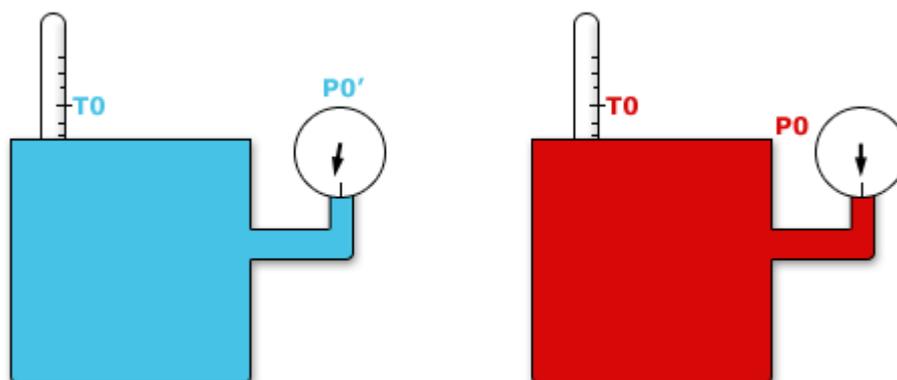


Figura 1

Inicialmente, vamos fornecer calor a ambos os recipientes até uma temperatura **T1** e observar os manômetros até que eles se estabilizem (parem de “se mexer”). Então, registramos os valores **P1** do manômetro com o líquido azul, e **P2** do líquido vermelho. Em seguida, aquecemos os recipientes até uma temperatura **T2**, esperamos os manômetros se estabilizarem e fazemos o registro dos valores **P3**, do azul, e **P4**, do vermelho. Repetimos tudo de novo a uma temperatura maior **T3**, e obtemos as pressões **P5**, do líquido **A**, e **P6**, do **B**. Imaginando que nossos registros foram fotográficos, colocando as fotos numa tabela, encontramos o seguinte (Figura 2):

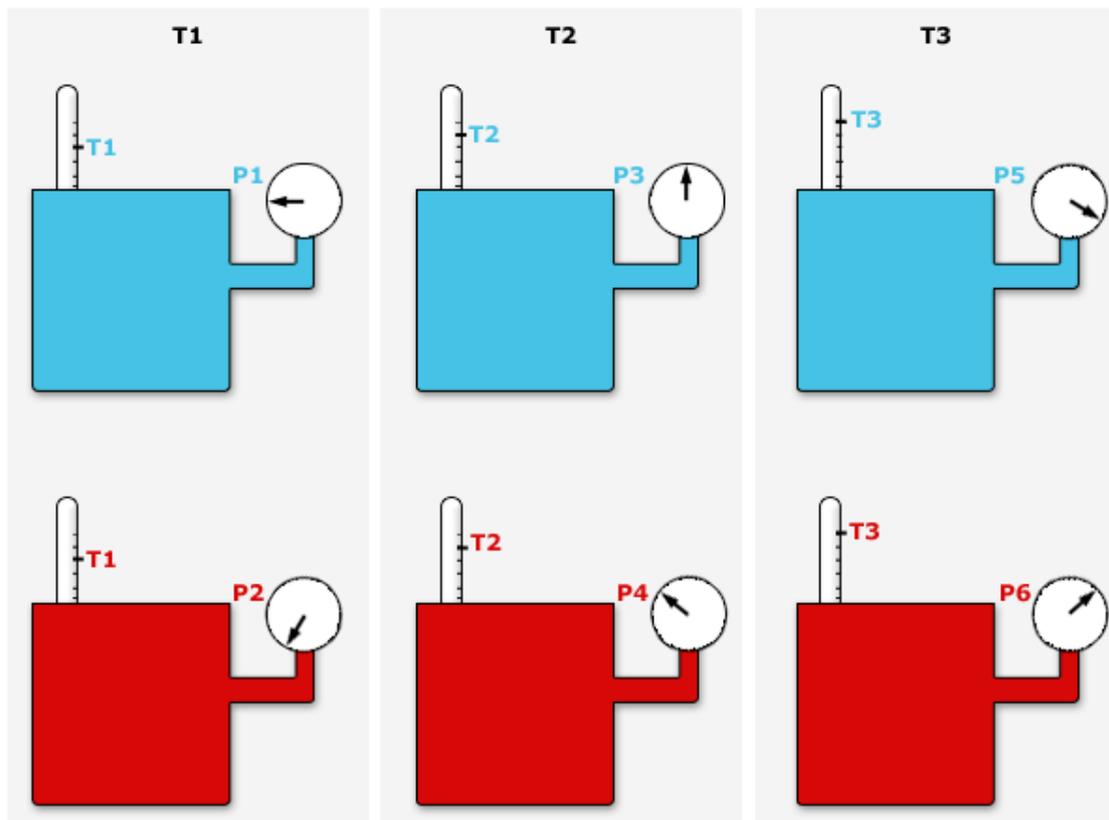


Figura 2

Comparando as leituras, o que é que constatamos? Primeiro, que quando aumentamos a temperatura, ambas as pressões também aumentam, e segundo, que para a mesma temperatura, as pressões do líquido **B**, o vermelho, são sempre menores, como pode ser mais facilmente visualizado no Gráfico 1. Como explicar isso?

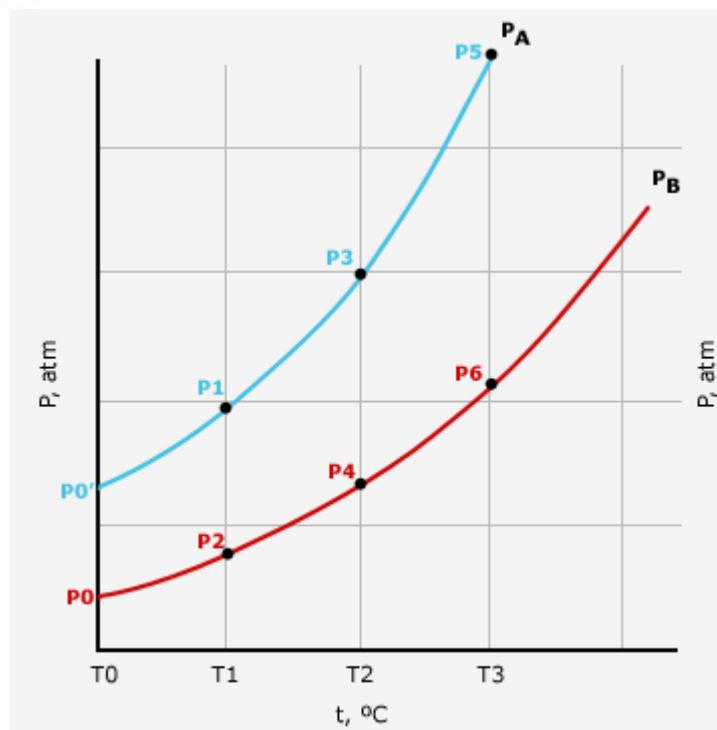


Gráfico 1: Relação entre a temperatura e pressão de vapor em cada um dos líquidos do experimento

Na ciência, o que chamamos de explicação é, na realidade, construir modelos que sejam coerentes com os fatos que se quer explicar. Como sabemos que um manômetro mede pressões de gases, então tem alguma coisa dentro do recipiente que se comporta como um gás. Sendo assim, vamos adotar a teoria cinética molecular como modelo. Por essa teoria, gases são constituídos por corpúsculos invisíveis que se movimentam a grande velocidade, com grandes espaços vazios entre eles, chocando-se elasticamente (sem perda de energia) uns com os outros, com a parede do recipiente, etc. Nesse modelo, a pressão é resultado desses choques contra as paredes do recipiente e maiores detalhes podem ser vistos em **“Teoria cinética dos gases”**, desta série. Vamos admitir, também, que nossos líquidos são moleculares, isto é, formados por moléculas. Convém lembrar que moléculas são formadas exclusivamente por ligações covalentes entre seus átomos. Existem também líquidos iônicos, isto é, os constituintes são cátions e ânions. Todavia, são em número reduzido, de um campo de pesquisa em andamento.

Bem, como a única coisa que colocamos em nossos recipientes foram líquidos, o que está se comportando como um gás só pode ser alguma coisa que veio do líquido. Ou seja, moléculas que saíram da fase líquida e foram para a fase vapor. Isto é, vapores do líquido. Mas atenção, cabe aqui uma ressalva!

Apesar de estarmos adotando a teoria cinética dos gases como modelo, gás é gás, e vapor é vapor! Uma das diferenças entre eles é que o vapor pode ser liquefeito apenas por abaixamento da temperatura; já o gás, além de abaixarmos a temperatura, temos também que, simultaneamente, aumentar consideravelmente a pressão. Todavia, como essa assunção, isto é, supor que um vapor se comporta como um gás fornece, nesse caso, uma explicação compatível com os resultados observados, pode-se mantê-la.

Segue-se, então, que denominamos “**pressão de vapor**” às pressões **P1, P2, P3...P6** que estão sendo medidas, pois elas se referem aos choques das partículas do vapor que vêm do líquido contra as paredes (e contra os manômetros também, né?). Pressão de vapor é uma característica própria de uma substância pura, da mesma forma que o ponto de ebulição: para uma dada temperatura, ela vai apresentar sempre o mesmo valor de pressão de vapor. Aliás, o ponto de ebulição nada mais é do que a temperatura em que a pressão de vapor da substância fica igual à pressão da atmosfera em que está sendo medida. A única diferença é que quando essas pressões se igualam, a temperatura do ponto de ebulição permanece constante (que não era o caso do nosso experimento acima: nas três vezes que fornecemos calor, a temperatura aumentou). Na experiência, podemos constatar facilmente isso: por exemplo, para a mesma temperatura **T2**, o líquido azul apresenta uma pressão **P3**, diferente daquela apresentada pelo líquido vermelho. E é importante frisar: toda vez que fizermos uma medida da pressão de vapor a **T2**, sempre o líquido azul vai dar o valor **P3**, e o líquido vermelho **P4**. Se fizermos uma medida a **T2** de um líquido azul nas mesmas condições e acharmos um valor diferente é porque esse líquido azul não é o mesmo que usamos. E vale a mesma coisa para o líquido vermelho.

Mas, por que, para a mesma temperatura, a pressão de vapor de um líquido é diferente da do outro? Ora, se os volumes dos recipientes são os mesmos, e também a temperatura, a única explicação de que a pressão de vapor é diferente em cada líquido é que o número de choques contra as paredes e o manômetro (definição de pressão) varia porque varia a quantidade de partículas responsáveis pelos choques. Ou seja, para a mesma temperatura, o número de partículas presentes na fase vapor do líquido azul é maior que o número de partículas na fase vapor do líquido vermelho. Ou seja, nesse caso, o líquido que apresentar maior pressão de vapor é o que libera maior quantidade de partículas.

Podemos, então, entender por que a distribuição dos componentes do xixi no ar que o cachorro fareja é dependente dos dois fatores acima mencionados: a quantidade de um dado componente no xixi e da pressão de vapor desse componente. Se tiver muito pouco dele no xixi, mesmo que tenha uma pressão de vapor elevada, terão poucas partículas desse componente no ar. Por outro lado, vai ter muito pouco, também, se o componente tiver em quantidades grandes, mas apresentar uma pressão de vapor muito baixa: pouco dele passará para o ar! Agora, o que o cachorro ou a gente ou qualquer outro animal sente, o cheiro, não depende só desses dois fatores, mas do sistema olfativo também.

Quer dizer, da interação dessas partículas com os centros receptores contidos no interior do sistema olfativo, responsáveis por enviar o estímulo ao cérebro, onde as sensações são processadas. Só a título de comparação, os cães possuem no seu sistema olfativo cerca de 220 milhões desses centros, enquanto nós, humanos, apenas 5 milhões. Porém, não é esse o único fator responsável pela fantástica diferença de sensibilidade do olfato canino comparado ao nosso (o do *Bloodhound*, ou Cão de Santo Hubert, o de maior sensibilidade olfativa entre os cães, é cerca de dez a cem milhões de vezes mais sensível que o nosso): a anatomia e forma de funcionamento exercem um papel preponderante. Assim, enquanto nos humanos os centros receptores interagem com as moléculas odoríferas (as partículas que estão no ar e responsáveis pelo cheiro) apenas durante a passagem do ar a caminho dos pulmões, nos cães a anatomia do focinho força o ar a ficar mais tempo em contato com os centros receptores. Ou seja, nós, além de termos menos centros receptores, só captamos aquelas partículas odoríferas que estão nas bordas do fluxo de ar que vai em direção aos pulmões.

E quando o poste seca, isto é, a água evapora, como é que o cachorro continua sentindo o cheiro, mesmo algum tempo depois? Repare que tanto o experimento feito com os líquidos quanto o atual estágio do modelo proposto não permitem obter inferências sobre isso. O que deduzimos até agora foi que as moléculas, devido à pressão de vapor, “saem” do líquido a uma dada temperatura e são percebidas pelo cachorro (ou pela gente). Mas, por que continuam “saindo”? Nada no nosso experimento permite responder isso. Vamos, então, precisar sofisticar um pouco nossa experiência imaginária para obter essa resposta.

Para isso, vamos repetir o experimento com o líquido azul, utilizando, desta vez, um recipiente levemente modificado. Essa modificação consiste em adaptar na parede interna, acima do nível do líquido, um segundo recipiente, bem menor, e aberto na extremidade superior. Em seguida, nesse último, vamos adicionar um pouco do líquido azul contendo moléculas isotopicamente marcadas (veja Figura 2).

“Isotopicamente marcadas??!! O que é isso?”, deve estar você se perguntando novamente.

Não é tão complicado assim. São moléculas em que um átomo constituinte da molécula – ou alguns – é substituído por um seu isótopo. Por exemplo, o isótopo de maior ocorrência do elemento carbono é aquele em que o núcleo contém 6 prótons e 6 nêutrons, denominado de C_{12} (leia-se “carbono 12”), mas existem também os que contêm 6 prótons e 7 nêutrons, e os com 6 prótons e 8 nêutrons, respectivamente, C_{13} (leia-se “carbono 13”) e C_{14} (leia-se “carbono 14”), e assim é possível obter-se, em laboratório, moléculas enriquecidas em C_{13} ou C_{14} no lugar dos habituais C_{12} . Admitindo-se que a maior parte dos líquidos moleculares contém carbono em sua composição (que é o caso observado na realidade), podemos conceber que nossos líquidos também vão tê-lo.

A maioria esmagadora dessas moléculas é constituída, claro, de átomos C_{12} ; mas podemos trocar um desses átomos de algumas moléculas por C_{14} e obter, assim, moléculas isotopicamente marcadas (viu? Não doeu nada!). Essas moléculas é que são então colocadas na modificação efetuada em nosso recipiente. Vamos utilizar C_{14} porque é radioativo e podemos acompanhar sua presença com um contador Geiger.

Na figura 6 que se segue temos uma representação do interior do nosso recipiente modificado ao início e ao fim do experimento. Os pequenos pontos pretos representam as moléculas isotopicamente marcadas.

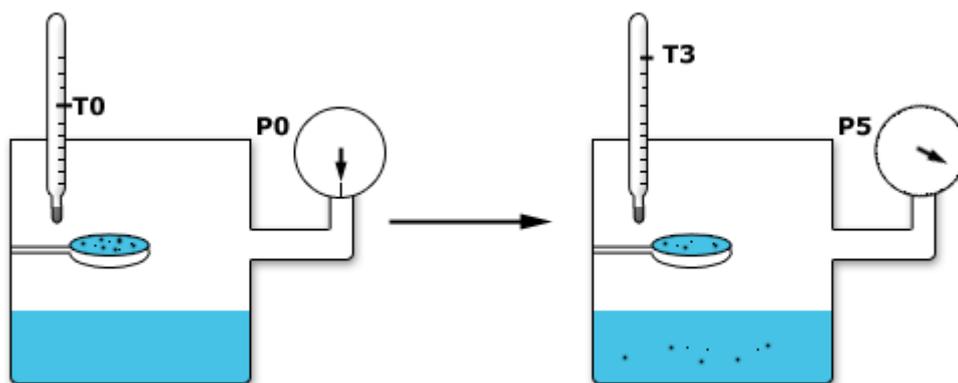


Figura 3: Início e fim dos experimentos conduzidos em recipientes modificados.

Como você pode observar, as moléculas marcadas no início do experimento estavam apenas no recipiente pequeno; porém, ao término, vamos encontrá-las também no líquido contido na parte inferior do recipiente grande. Como é que elas foram parar lá? Escorregaram e caíram? A explicação dentro do nosso modelo é que elas evaporam, e na fase gasosa se chocam com outras moléculas que por lá estão, com as paredes dos recipientes, com o manômetro, e com os líquidos contidos tanto na parte inferior quanto o que está na modificação suspensa. Só que nesses últimos choques, parte delas são capturadas pelos líquidos. Ou seja, as moléculas do líquido podem “passear” pela fase gasosa e depois “voltarem” à fase líquida.

Porém, mais interessante é simplesmente montar o sistema com moléculas marcadas, como fizemos acima, não fazer nada com ele, isto é, não aquecer e manter a temperatura em **T0** por muito tempo e depois observar o que aconteceu com os líquidos. Sabe o que você vai encontrar?

Primeiro, que a pressão se mantém o tempo todo em P_0 e, segundo, que o líquido na parte inferior vai conter também moléculas marcadas! (Figura 4). E agora?

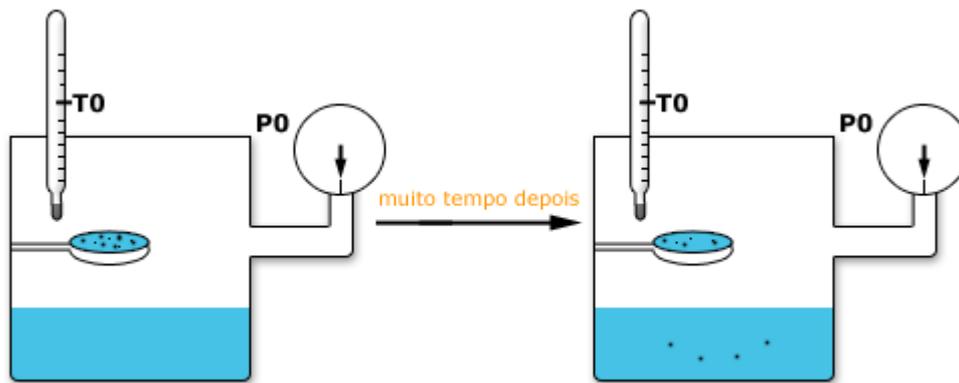


Figura 4: Experimento nas condições T_0 e P_0

Bem, sabemos que se a pressão é mantida constante, logo, o número de moléculas na fase gasosa se mantém constante também. Igualmente, já é do nosso conhecimento que, nesse modelo, moléculas são liberadas do líquido para fase vapor e *vice-versa*, da fase vapor para o líquido. O problema aqui é que se liberar mais do que retorna, a pressão vai subir; e, se liberar menos, vai descer. A única forma para que a quantidade de moléculas se mantenha a mesma na fase gasosa é a liberação de uma molécula da fase líquida ocorrer **simultaneamente** à passagem de uma outra molécula da fase gasosa para a fase líquida. Em outras palavras: enquanto uma “está indo”, outra “está voltando”. Estabelece-se no sistema o que denominamos em Química de um “**equilíbrio dinâmico**”, e o número de moléculas em cada fase permanece constante. Na figura 5 temos uma representação dos conjuntos de equilíbrios dinâmicos que foram obtidos nos nossos experimentos iniciais (por simplificação visual omitiram-se os termômetros).

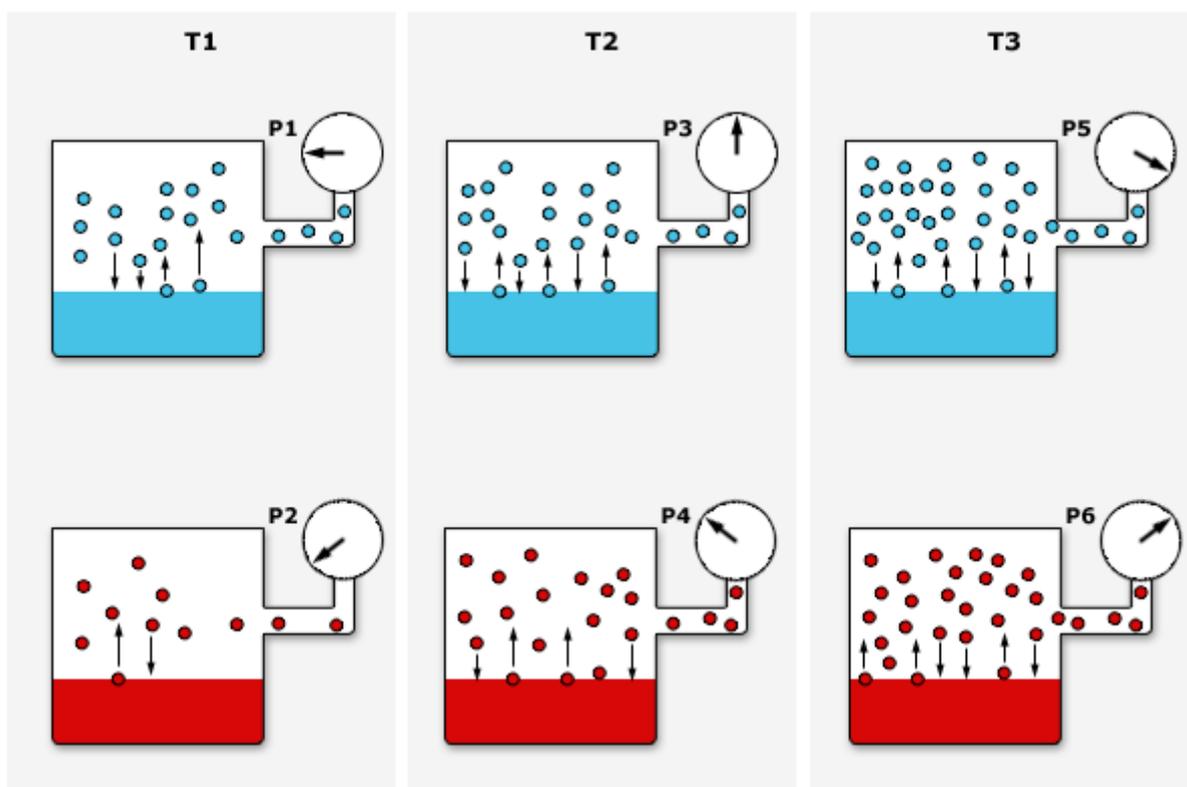


Figura 5: Conjunto de equilíbrios dinâmicos ocorridos nos experimentos

O entendimento desses equilíbrios dinâmicos é de importância fundamental em Química. Verifica-se, por exemplo, que quando perturbados, tendem a se restabelecer. Assim, se você abrir a parte superior do nosso recipiente por algum tempo e fechar de novo, o equilíbrio é perturbado, pois ficam “faltando” moléculas na fase gasosa (lembre-se que no nosso modelo essas moléculas estão em constante movimento, e não tendo mais a parede superior para se chocarem, elas simplesmente “vão embora”). As moléculas da fase líquida são liberadas em maior quantidade do que as que retornam até restabelecer o equilíbrio novamente, isto é, a quantidade que “vai” iguala-se à quantidade que “volta”.

Esse equilíbrio dinâmico, ou melhor, o restabelecimento dele quando é perturbado, é o responsável pelo cheiro “sumir” depois de algum tempo (veja adiante), como também por outros fenômenos que estão a nossa volta. Por exemplo, a roupa secar no varal.

Você deve estar cansado de saber que a água “ferve” a 100 °C, não? Ou mais apropriadamente, na linguagem dos cientistas, que entra em ebulição a 100 °C. Mas onde? Em cidades como Rio de Janeiro, Vitória, Salvador, Maceió, Caraguatatuba, Tutoia, Imbituba, Quissamã, ou seja, cidades em geral situadas ao nível do mar (altitude praticamente zero e pressão atmosférica de 760 mm Hg); isto é verdadeiro.

Já em cidades serranas, como Teresópolis – RJ (altitude 827 m), Campos do Jordão - SP (altitude 1.628 m), Gramado - RGS (altitude 825 m), Senador Amaral - MG (1.505 m), São Joaquim – SC (altitude 1.373m), Bom Repouso - MG (altitude 1.375 m), Pacaraima – RR (altitude 920 m), a água entra em ebulição a temperaturas menores (se bem que próximas de 100 °C).

Como já dissemos, um líquido entra em ebulição quando sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica. Nessas cidades de maior altitude, a pressão atmosférica é menor (a coluna de ar acima da cidade é menor), logo, a pressão de vapor vai precisar de temperaturas menores para se igualar às pressões atmosféricas desses locais. É possível, inclusive, fazer a água “ferver” à temperatura ambiente! Basta você colocá-la em um recipiente semelhante ao que utilizamos nos nossos experimentos imaginários e adaptar a esse recipiente uma bomba de vácuo, um dispositivo que retira a fase gasosa (ar + vapor d’água) acima da superfície do líquido. Quando a pressão chegar mais ou menos a 70 mm Hg, a água entra em ebulição, pois na temperatura ambiente (entre 25 – 30 °C) a sua pressão de vapor tem esse valor. Ou seja, não é a temperatura que controla a evaporação da água ou de qualquer outro líquido, é a pressão de vapor! Isso quer dizer que a água pode evaporar a qualquer temperatura, cessando de evaporar quando o equilíbrio dinâmico característico daquela temperatura for alcançado. Se o sistema for isolado, um recipiente hermeticamente fechado, por exemplo, o líquido ficando por lá (em algumas tumbas egípcias foram encontrados vasos selados contendo óleos perfumados, o que quer dizer que os líquidos foram depositados nos vasos há mais de 3 mil anos atrás). Mas, se moléculas da fase vapor “escapam”, o equilíbrio dinâmico é perturbado, e para restabelecer esse equilíbrio, moléculas abandonam a fase líquida. É o que acontece quando se pendura a roupa no varal: como o sistema não é fechado, as moléculas na fase vapor se difundem e, com isso, mais escapam da fase líquida, a roupa molhada, até irem embora quase todas.

Nota 2: *Você certamente já ouviu falar na “Lei da Ação das Massa”, não? (se nunca ouviu, não se preocupe: mais cedo ou mais tarde vai se deparar com ela). É um outro exemplo de equilíbrio dinâmico, só que agora em reações químicas. Na maioria das reações químicas, os reagentes vão interagindo entre si para formar os produtos e, ao mesmo tempo, os produtos interagem entre si para formar os reagentes. Até que chega um ponto em que um equilíbrio dinâmico é atingido e as quantidades de reagentes e produtos permanecem constantes, pois, simultaneamente, a mesma quantidade de reagentes que “vai” é igual à de produtos que “vêm”. Mas, se você introduz mais reagentes no sistema reacional, ou retira produto, o equilíbrio dinâmico é perturbado, pois a quantidade de um deles se modificou. Aí, para restaurar o equilíbrio, os reagentes reagem entre si em maior intensidade que a reação inversa de produtos a reagentes, até que um novo equilíbrio é atingido. Equilíbrio ácido-base, efeito tampão, são outros dois exemplos da participação de equilíbrios dinâmicos em outros fenômenos observados na química.*

Podemos agora entender como o “cheiro permanece” (nessa altura você já sabe que “cheiro permanece” é uma figura de linguagem, um “jeito” de falar, mas que não corresponde aos fatos, né?). Antes, um adendo: não apenas líquidos moleculares apresentam pressões de vapor. Sólidos moleculares também: por exemplo, a ureia, responsável pelo odor característico do xixi, é um sólido nas condições ambientes. Segue-se, então, que vem um cachorro e faz xixi no poste. Imediatamente, as moléculas de **todos os compostos** evaporam. Os que têm pressão de vapor mais alta na temperatura do dia passam em maior quantidade para o ar. Só que o poste é um recipiente aberto, ao contrário daqueles utilizados nos nossos experimentos anteriores. Além disso, o ar está em constante movimento e carrega as moléculas liberadas para longe do poste. Com isso, o equilíbrio dinâmico é continuamente perturbado e, logo, continuamente mais moléculas saem da fase aquosa e passam para a fase gasosa. A água, por exemplo, é um dos componentes com pressão de vapor mais alta. Vai daí que as moléculas de água “vão embora” mais depressa. A ureia tem uma pressão de vapor mais baixa, então, mesmo que o poste esteja seco, o cheiro característico do xixi, isto é, da ureia, ainda “fica”, porque ainda tem moléculas de ureia presas ao poste. E pode acontecer que mesmo depois de tanto da ureia ter ido embora para que nós, humanos, ainda possamos perceber seu cheiro, aquele pouco que resta poderá, ainda, ser percebido pelo cachorro. Agora, nessa fase, e desde o começo, provavelmente, o cachorro está detectando além da ureia, outros compostos, com pressão de vapor mais baixa, que a gente não percebe. Finalmente, os cheiros desses outros compostos se realçam mais em reação aos outros porque a quantidade de ureia liberada torna-se muito pequena em relação a eles. Isso faz com que o poste possa permanecer por mais tempo portando o “aviso” “*este território é meu!*” para que possa “ser lido” por outros cachorros.

Repare numa consequência interessante deste modelo: como a quantidade de moléculas na fase gasosa muda, o cheiro de uma mistura necessariamente também muda ao longo do tempo. É claro que ninguém vai testar isso no poste, mas podemos fazê-lo perfeitamente com os perfumes. Você já reparou que quando alguém vai comprar um perfume de uma marca que ainda não usou, ela borrifa, ou coloca uma gota no dorso da mão, e depois fricciona ou assopra o local antes de experimentar o cheiro? Essa fricção ou o sopro é para eliminar rapidamente as moléculas do solvente, as quais, obrigatoriamente, têm que apresentar pressão de vapor elevada, pois não interessa o cheiro do solvente, mas sim o dos componentes odoríferos que caracterizam o perfume. Perfumes de qualidade inclusive são propositalmente fabricados de modo que determinados aromas sejam realçados algumas horas depois, enquanto outros diminuem de intensidade. Ou seja, se você quer impressionar alguém usando um perfume, lembre-se de levar em consideração o aroma de algumas horas depois, pois pode ser que sejam essas horas as que de fato interessem.

A2. Dos semioquímicos, feromônios, etc.

A partir de tudo o que foi dito até aqui, certamente você já pode entender porque é mais apropriado denominar essa forma de comunicação através do sistema olfativo de “**comunicação química**”, e não de “comunicação olfativa”: são os constituintes químicos os responsáveis pela mensagem. Esses constituintes químicos são chamados genericamente de **semioquímicos** (ou semioquímios); quando são utilizados com finalidades de comunicação entre indivíduos da mesma espécie, de **feromônios**; já entre espécies diferentes, de **aleloquímicos** (ou aleloquímios).

Agora, o mais importante sobre a comunicação química é que ela não se restringe aos cachorros e seus postes: está presente em diversos tipos de interações em praticamente **todos os seres vivos**, propagando mensagens as mais variadas possíveis (nos seres humanos, a ciência discute a existência ou não, e nos pássaros são poucos os relatos de ocorrência).

Essas mensagens podem variar desde algumas em que não é clara sua importância para a sobrevivência da espécie (por exemplo, o perfume no *Homo sapiens* ou o xixi no poste para os cachorros domésticos) até àquelas – a sua grande maioria – em que a **espécie não existiria!** Assim, por exemplo, formigas, cupins e abelhas são animais em que os indivíduos só existem porque estão socialmente estruturados em formigueiros, cupinzeiros e colmeias, sendo essa estruturação efetivada através da comunicação química. Sem ela, as formigas operárias não poderiam trazer alimentos para os formigueiros, ou cupins soldados não poderiam defender o cupinzeiro de um ataque, ou haveria uma profusão imensa de rainhas e nenhuma abelha operária em uma colmeia, etc. Ou seja, sem a comunicação química, não existiriam formigas, cupins e abelhas.

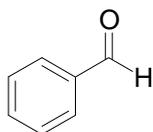
Mas a comunicação química não ocorre só nessa estruturação dos assim denominados animais sociais. No reino animal existem muito mais interações mediadas por substâncias químicas do que por qualquer outro tipo de sinal (sonoro, visual, ou tátil). Por exemplo, espécies as mais diversas utilizam feromônios para a mais importante atividade de propagação da existência, o acasalamento (nesse caso, denominados de feromônios sexuais); também é utilizada para manter agregados indivíduos de uma mesma espécie (feromônios de agregação); para o predador achar a caça, (aleloquímios); para encontrar o caminho para buscar e trazer comida para “casa” (feromônio de trilha); para avisar aos companheiros(as) que estão sendo o atacados(as) (feromônio de alarme), etc.

Quanto às estruturas químicas, isto é, quais os átomos componentes, que tipo de ligação há entre eles, a ordem e sequência em que esses átomos estão ligados, a distribuição espacial desses átomos (se lembra de “isomeria geométrica” e de “isomeria ótica?”), dos compostos que processam esse tipo de comunicação, elas são aleatórias. Quer dizer, não é possível se estabelecer uma correlação entre a estrutura química e a espécie animal que a utiliza, ou entre a estrutura química e o tipo de interação que ela provoca entre o emissor e o receptor.

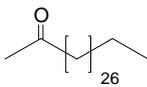
Explicando melhor: não dá para fazer qualquer afirmação do tipo “as formigas utilizam aldeídos, os cupins cetonas, os elefantes ésteres, os tamanduás sais nitratos, etc.”; da mesma forma, é impossível afirmar que os aldeídos, ou ésteres, ou os fenóis, ou etc. são utilizados como indutores de acasalamento; as cetonas, ou aldeídos, ou ésteres, ou etc. como alarme de ataques que o cupinzeiro está sofrendo, etc. Além disso, o mesmo composto pode ser utilizado por espécies diferentes, seja com finalidades diferentes ou até mesmo com a mesma função comunicativa. Na tabela 2 abaixo seguem alguns exemplos de tais afirmações.

| | Estrutura Química | Função comunicativa | Ocorrência |
|------------------------------------|-------------------|--|---|
| Benzaldeído | (1) | Feromônio de trilha | Abelhas da família <i>Apidae</i> , gênero <i>Trigona</i> (exemplo Brasil: abelha Irapuá) ¹ |
| | | Feromônio de defesa | Formigas da família <i>Formicida</i> e gênero <i>Veromessor</i> |
| | | Feromônio sexual masculino (emitido pelo macho p/acasalamento) | Encontrado em algumas espécies de mariposa |
| 2-tridecanona | (2) | Feromônio de alarme | Algumas espécies de formigas |
| | | Feromônio de defesa | Cupins (ex. no Brasil: cupim-narigudo) da família <i>Rhinotermitidae</i> |
| <i>Exo-brevicomina</i> | (3) | Feromônio de agregação | Em espécies de besouro de cascas de alguns tipos de árvores |
| 3,4-diidro- <i>exo-brevicomina</i> | (4) | Feromônio sexual masculino (emitido pelo macho p/acasalamento) | Roedores do gênero <i>Mus</i> (ex.: camundongo doméstico) |
| Acetato de (Z)-7-dodecenila-1 | (5) | Feromônio sexual feminino (emitido pela fêmea p/acasalamento) | Elefante asiático; 140 espécies de mariposa |

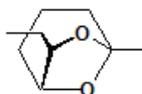
Tabela 2: Exemplos de interações semioquímios x animais



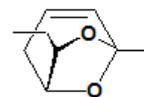
(1)



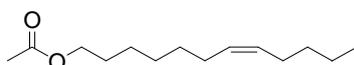
(2)



(3)



(4)



(5)

Figura 6

Nota 3 - O importante mesmo em Química Orgânica é a estrutura do composto, isto é, quais são os átomos constituintes da molécula, que átomo se liga com que átomo, a proporção entre eles, como estão ligados entre si (ligação simples?, dupla?), disposição espacial desses átomos (isomeria geométrica, isomeria ótica), etc. A ideia da coisa é que são as estruturas que determinam as propriedades. As fórmulas são representações das estruturas, assim como uma foto é uma representação de uma pessoa. Já o nome oficial (IUPAC), nomeia o composto a partir da representação e permite que a gente reconstrua essa representação. Só que, em muitos casos, essa nomenclatura informa pouco, ou quase nada, aos não especialistas, e aí tanto faz usar a oficial ou não. Assim, ao longo desse texto, vamos utilizar preferencialmente os nomes dados pelo próprio pesquisador à estrutura do composto que ele isolou e descobriu. Se ele usou a nomenclatura IUPAC, vamos usar também, mas se ele usou outra, a gente vai usar essa outra também. Isso porque, se mesmo para o especialista a nomenclatura não-oficial é mais simples e "amigável", essa com certeza vai soar menos "esquisita" para os não especialistas. Por exemplo, para a representação (3), o nome *exo-brevicomina* deve lhe soar estranho, mas, a nomenclatura oficial IUPAC, *exo-7-Ethyl-5-methyl-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane*, convenhamos, soa muito mais.

Nota 4 - (Se você entende perfeitamente a representação, ou fórmula, estrutural acima, pule a leitura): O tipo de representação que será utilizada ao longo deste texto se denomina “representação em bastão”, ou “fórmula em bastão”. Nela, aparecem só os heteroátomos (átomos diferentes de carbono), os hidrogênios que estiverem ligados a heteroátomos e as ligações químicas. Ou seja, não “se desenha” os carbonos e os hidrogênios ligados a eles, o que não quer dizer que não estejam lá. A vantagem desse tipo de representação é que ela ressalta indiretamente dois aspectos fundamentais da Química Orgânica: o primeiro é que toda reação química envolve sempre a quebra e a formação de ligações, ou seja, são elas que interessam; e o segundo, é que em diversas reações os heteroátomos estão envolvidos diretamente nesta quebra/formação de ligações (Ver PR).

Dos exemplos da tabela acima, o que causou grande espanto na comunidade científica à época em que foi descoberto no xixi da fêmea do elefante asiático é o da estrutura química acetato de (Z)-7-dodecenila-1 (**5**): ele é utilizado como feromônio sexual tanto pela fêmea desse elefante quanto pela fêmea de cerca de 140 espécies de mariposas! Essa coincidência deve-se à origem comum dos seres vivos, mesmo sendo eles sem relação aparente alguma, como um mamífero e um inseto. Acontece que os caminhos enzimáticos básicos são comuns a todos os organismos multicelulares, e a maioria das classes de moléculas é encontrada em todo o reino animal. Mas não há possibilidades de um elefante macho confundir sua linda fêmea com uma mariposa qualquer: a quantidade emitida pela mariposa fêmea é muito pequena para que ele possa detectar, cerca de alguns picogramas por hora (1 picograma = 0,000000000001 gramas, que pode ser escrito também como 1×10^{-12} g). Já os machos das 140 espécies de mariposa só são atraídos pelo acetato de (Z)-7-dodecenila-1 se essa molécula ocorrer juntamente com outras 5 ou 6 (perfil de distribuição), as quais variam com as espécies e nas proporções adequadas para cada uma delas.

Todavia, é possível estabelecer algumas correlações entre finalidades de semioquímios e pesos moleculares, bem como entre esses e os meios ambientes onde ocorrem as sinalizações químicas. Tais correlações são estabelecidas a partir da relação entre peso molecular e pressão de vapor. Para evaporar, as moléculas necessitam de energia – calor – e se a massa da molécula é pequena, obviamente vai necessitar de menos energia. Ou seja, para uma mesma temperatura, compostos com menores pesos moleculares vão tender a ter pressões de vapor mais altas. Todavia, essa correlação, apesar de funcionar na maioria dos casos, não é linear e automática: podem existir outros fatores que favoreçam as interações entre as moléculas na fase líquida, mais especificamente, interações entre grupamentos polares presentes na molécula (ligações hidrogênio, por exemplo – veja adiante caso da guanina em feromônios de agregação de carrapatos). Tais interações diminuem a pressão de vapor.

Assim, feromônios de alarme devem ter pressões de vapor altas tanto para se espalhar rapidamente a partir do emissor e cumprir sua finalidade de avisar o perigo, como também para se dissipar com facilidade, uma vez que o perigo tenha passado, ou seja, devem ser constituídos por moléculas de baixo peso molecular. Por exemplo, na maioria das formigas (não em todas) os feromônios de alarme apresentam peso molecular na faixa de 100-200. Já os feromônios de demarcação de territórios devem permanecer por muito tempo no local; conseqüentemente, apresentam pressões de vapor mais baixas, o que indica pesos moleculares elevados. Um exemplo interessante é a comparação entre os pesos moleculares médios de feromônios de demarcação de mamíferos que vivem em florestas tropicais, com aqueles que vivem em florestas temperadas, e com os de pradarias de climas temperados (um exemplo de pradaria são os Pampas, que ocorrem no Rio Grande do Sul, no Uruguai e em parte da Argentina), cujo resultado se apresenta no Gráfico 2:

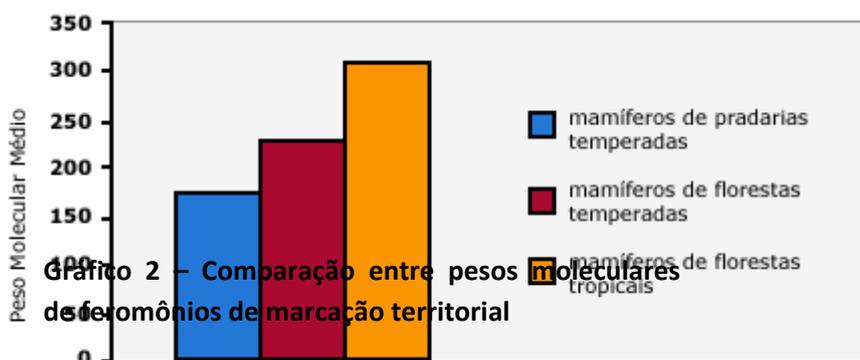


Gráfico 2 – Comparação entre pesos moleculares de feromônios de marcação territorial

Florestas tropicais são quentes e úmidas, conseqüentemente, um ambiente “hostil” para moléculas de peso molecular baixo, que com pressões de vapor mais elevadas vão evaporar mais depressa. Daí, as espécies que demarcam território que por lá vivem, para não passarem o tempo inteiro só fazendo isso, produzem semioquímicos que apresentam pesos moleculares mais elevados. Já em climas temperados, as temperaturas são menores, logo os pesos moleculares dos compostos marcadores podem ser menores também, caso das pradarias e florestas temperadas. Finalmente, devido às copas das árvores, florestas temperadas apresentam temperaturas mais elevadas que as pradarias.

Dentre os semioquímicos, os mais estudados são os feromônios e, dentre eles, os feromônios dos insetos. Isso devido à grande importância econômica apresentada pelos insetos: infestações em plantações agrícolas podem comprometer toda uma safra e causar danos irreparáveis.

Mas, não apenas em safras agrícolas. Em 1997, estimava-se que, nos Estados Unidos, os cupins provocavam danos em estruturas de madeira da ordem de 3 bilhões de dólares por ano, sendo que no Havai só uma espécie de cupim (*Coptotermes formosanus* - não encontrado ainda no Brasil) era o responsável por prejuízos orçados em 60 milhões de dólares anuais. O mesmo valor era também o estimado para os prejuízos em granjas avícolas daquele país causados por moscas da espécie *Musca domestica*. No Brasil, atualmente, o Ministério da Agricultura estima que os prejuízos causados pelo carrapato-do-boi (*Boophilus micropolus*) à bovinocultura brasileira é da ordem de 1 bilhão de dólares.

Antes de continuarmos, convém falar alguma coisa a respeito de termos e nomes em latim, etc., que começaram a aparecer na tabela, depois nas discussões procedentes, e que deverão ser mais utilizados a seguir, como Família, Gênero, Espécie, etc. São termos de um campo da Biologia, denominado de "Sistemática", que estuda e classifica os seres vivos baseado inicialmente nos conceitos evolutivos da ascendência comum de Darwin. Existem diversas classificações em discussão na comunidade científica. Segundo uma delas, a mais disseminada ainda em nosso Ensino Médio, todo ser vivo faz parte de uma Espécie, a qual faz parte de um Gênero, o qual faz parte de uma Família, a qual faz parte de uma Ordem, a qual faz parte de uma Classe, a qual faz parte de um Filo (ou divisão), o qual faz parte de um Reino, o qual faz parte de um Domínio (Figura 7). Dito de outra forma: cada Domínio contém vários Reinos, cada Reino vários Filos (ou Divisão), Cada Filo várias Classes, e assim sucessivamente. Além disso, cada uma dessas divisões pode ser expandida em subdivisões, como subordem, subclasse, subfamília, etc. Como uma árvore, na qual as folhas seriam as Espécies, a Vida o tronco principal, e entre ambos, como os galhos que vão se ramificando, o Gênero, a Família, etc. Na Tabela 3 temos alguns exemplos de aplicação.



Figura 7

A imagem digital está disponível para uso público para licença Creative Commons Atribuição- Compartilhamento 2.5 Genérica e 3.0 Unported3.0, em http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Biological_classification_L_Pengo_vflip-pt.svg.

. Os dados do autor da imagem encontra-se em <http://en.wikipedia.org/wiki/User:Pengo>

| | Mosca doméstica | Nós humanos | Ervilha | Escherichia Coli¹ |
|----------------|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Domínio | <i>Eukariota</i> | <i>Eukariota</i> | <i>Eukariota</i> | <i>Bactéria (Prokariota)</i> |
| Reino | <i>Animalia</i> | <i>Animalia</i> | <i>Plantae</i> | <i>Monera</i> |
| Filo | <i>Arthropoda</i> | <i>Chordata</i> | <i>Magnoliophyta</i> | <i>Proteobacteria</i> |
| Subfilo | <i>Mandibulata</i> | <i>Vertebrata</i> | <i>Magnoliophytina</i> | |
| Classe | <i>Insecta</i> | Mammalia | <i>Magnoliopsida</i> | <i>Proteobacteria</i> |
| Subclasse | <i>Neoptera</i> | <i>Euteria</i> | <i>Magnoliidae</i> | <i>Gammaproteobacteria</i> |
| Ordem | <i>Diptera</i> | <i>Primatas</i> | <i>Fabales</i> | <i>Enterobacteriales</i> |
| Subordem | <i>Brachycera</i> | <i>Haplorrhini</i> | <i>Fabineae</i> | |
| Família | <i>Muscidae</i> | <i>Hominidae</i> | <i>Fabaceae</i> | <i>Enterobacteriaceae</i> |
| Sub-Família | <i>Muscinae</i> | <i>Homininae</i> | <i>Faboideae</i> | |
| Gênero | <i>Musca</i> | <i>Homo</i> | <i>Pisum</i> | <i>Escherichia</i> |
| Espécie | Musca domestica | Homo sapiens | Pisum sativum | Escherichia coli |

Tabela 3 : Exemplos de classificação sistemática de seres vivos

1- *Escherichia coli* é uma bactéria existente normalmente no intestino humano em um equilíbrio estável. Todavia, um excesso ativa nosso sistema imunológico de forma desproporcional que pode conduzir a um choque séptico (falência circulatória aguda de causa infecciosa). Uma taxa elevada dessa bactéria em águas de piscina, rios, do mar, etc. indica contaminação por fezes humanas.

Nesse critério de classificação você tem alguma coisa em comum com as ervilhas e as moscas e muito pouco com as bactérias. Isso porque você, a ervilha e a mosca são eucariontes (termo em português para o latim *Eukaryotas*), isto é, possuem células com núcleos isolados por membranas, enquanto as bactérias são procariontes, isto é, suas células não apresentam núcleos. Todavia, apesar dos três serem do mesmo Domínio, já não fazem parte do mesmo Reino, pois os animais (*Animalia*) dependem de outros seres vivos para obter suas fontes de energia (alimentos), enquanto as plantas (*Plantae*), não. Apesar de você estar pensando que é a coisa mais banal distinguir uma planta de um animal - afinal de contas não há como confundir você com um abacateiro, né? – nem sempre é tão simples: a água-viva é planta ou animal? E assim sucessivamente, utilizando os mais diversos critérios, que não cabe discutir aqui, até chegar à Espécie.

Na escala ascendente, a Espécie é, pois, a primeira da série da classificação dos seres vivos em que enquadrámos um indivíduo que percebemos diretamente, seja a olho nu, ou através de instrumentos. Ela designa um conjunto único de indivíduos. Consequentemente, cada espécie tem também um nome único. Esse nome único é formado por duas palavras em latim (às vezes, três, no caso de uma subespécie): o nome em maiúscula do gênero a que pertence a espécie, seguido de um (ou dois) restritivo específico em minúsculo, normalmente um adjetivo. Por exemplo, nós, humanos, segundo essa nomenclatura, temos o nome científico de *Homo sapiens*, pois pertencemos ao gênero *Homo* e a palavra *Sapiens* (sábio em latim) é o restritivo específico para diferenciar a espécie de outras espécies do mesmo gênero, como o *Homo Neanderthalensis* (Homem de Neandertal, na linguagem não científica), espécie extinta que viveu até há cerca de 29.000 anos atrás).

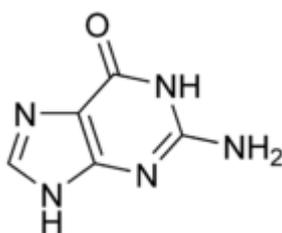
Após essa breve incursão pela Biologia, retomemos aos semioquímicos e vejamos alguns exemplos deles e de tipos e formas de comportamento que alguns animais são afetados. São alguns poucos exemplos, primeiro porque nosso objetivo não é transformar nossos leitores em especialistas, mas apenas mostrar como a Química está presente no mundo; segundo, porque apesar das inúmeras pesquisas já efetivadas no campo, muito ainda há que se fazer: hoje é estimado que existem entre dois a cem milhões de espécies de seres vivos na Terra.

A.2.1. Feromônios de agregação: os carrapatos

Os carrapatos são ectoparasitas, isto é, parasitas externos, obtendo sua alimentação por hematofagia, ou seja, se alimentam de sangue de mamíferos, pássaros, e ocasionalmente de répteis e anfíbios, e são vetores de inúmeras doenças a seus hospedeiros. Um vetor é um hospedeiro de agentes responsáveis pelas doenças causadas, o que quer dizer que não é propriamente o carrapato o causador dessas doenças, mas os micro-organismos que estão hospedados nele e que são introduzidos quando ele pica a vítima. Na forma adulta, têm 8 patas, o que faz com que no sistema classificatório acima não seja considerado da mesma classe dos insetos (*Insecta*), os quais têm seis. Assim, eles pertencem à Classe *Arachnida* (Aracnídeos), que compreende também, entre outros, as aranhas, os escorpiões, os ácaros, etc., num total de cerca de 60.000 espécies na classe.

Carrapatos estão espalhados no mundo todo; no Brasil há vários gêneros, como o *Boophilus* (exemplo, o carrapato-de-boi, cujo nome científico é *Boophilus microplus*, que transmite ao gado uma doença denominada de "tristeza bovina"), o *Amblyomma* (ex. o carrapato-de-cavalo, ou carrapato-estrela, *Amblyomma cajennense*, que é a espécie que mais parasita o homem, sendo conhecido em sua fase de larva com o nome de "Micuim"), o *Argas* (ex. o carrapato-de-galinha, *Argas miniatus*, que transmite a essas aves a bouba, doença viral que pode comprometer todo um galinheiro), etc.

Quando os carrapatos não estão hospedados, emitem por onde andam um feromônio cuja mensagem é algo do tipo "todo mundo junto!", ou "agreguem-se!" (daí a terminologia empregada para tais tipos de semioquímicos: feromônios de agregação), o que leva diversos indivíduos da espécie a se agruparem uns aos outros, formando um agregado de carrapatos (em alguns lugares do interior do Brasil é conhecido como "bola de carrapato") e, sob essa forma, podem permanecer num estado quiescente (como se estivessem hibernando) por longos períodos, até a chegada do próximo hospedeiro. Como é do interesse dos carrapatos que um número razoável de seus companheiros receba a mensagem, o composto químico carreador da mensagem deve ter uma pressão de vapor baixa para poder permanecer por mais tempo no ambiente. No caso, descobriu-se que era a guanina, um composto orgânico nitrogenado presente no DNA e RNA, cuja estrutura é representada por (6):



(6)

Figura 8

A guanina é um sólido, sublimável, e apesar de possuir uma massa molecular não muito elevada (em torno de 150), o que pela discussão anterior não corresponderia a uma pressão de vapor baixa, possui ligações covalentes N-H. Devido à diferença de eletronegatividade entre os dois elementos e ao fato dos nitrogênios do anel de 6 membros possuírem par de elétrons que não participam das ligações covalentes (o nitrogênio tem 5 elétrons na última camada, dos quais 3 estão envolvidos nas formações de ligações covalentes, sobrando 2, então), as moléculas da guanina podem formar ligações hidrogênio, diminuindo assim a tendência de "escape" para a fase vapor, ou seja, vai ter uma pressão de vapor baixa.

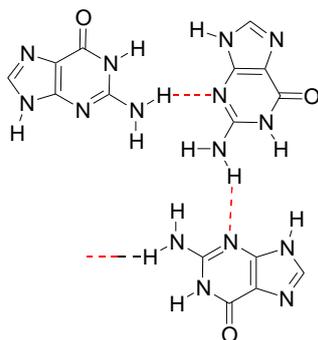


Figura 9

Porém, o interessante sobre o comportamento de carrapatos frente a esse feromônio é que esse comportamento varia com o clima! Isso foi descoberto por pesquisadores da cidade africana de Nairóbi, no Quênia, quando estudavam feromônios de agregação em carrapatos do gênero *Argas*. Eles observaram que quando colocavam os animais em contato com a guanina, às vezes eles se agregavam e outras vezes não. Isso é uma coisa muito complicada no campo científico, pois uma das condições básicas para que os resultados de uma pesquisa sejam aceitos como verdadeiros é que sejam reprodutíveis. Isto é, qualquer pesquisador do mundo que trabalhe em qualquer lugar nas mesmas condições tem que obter os mesmos resultados. Inclusive eles mesmos! Todavia, os resultados passaram a ser repetitivos se eles levavam o clima do dia em consideração: em dias quentes e secos (baixa umidade do ar, isto é, pouca quantidade de vapor d'água na atmosfera), os carrapatos se agregavam; em dias de alta umidade e menos quentes, não. Isso mostra que o comportamento de se agregarem quando a umidade do ar é baixa é vantajoso para os carrapatos, pois diminui a taxa de evaporação da água de seu organismo. Lembre-se de que carrapato não bebe água, e que eles se agregam quando estão sem hospedeiros, o que significa estar sem acesso à sua fonte deste líquido, o sangue. A formação de agregados diminui a superfície do corpo de cada carrapato que fica exposta ao ar, diminuindo, dessa forma, também a referida taxa de evaporação. É como secar roupa lavada: se ela estiver “embolada” demora mais do que se estiver estendida no varal. A roupa “embolada” só tem o “lado de fora” em contacto com o ar como superfície de evaporação, já a roupa estendida, não. Idem com a “bola de carrapatos”.

Porém, o que os cientistas ainda não conseguiram entender é como este mecanismo funciona. Pode ser, por exemplo, que moléculas de água presentes em situações de alta umidade bloqueiem os centros receptores de guanina existentes no órgão detector dos carrapatos, fazendo com que eles não recebam a mensagem “agreguem-se!”. Ou então, que esses centros receptores só sejam ativados em dadas condições de temperaturas altas e/ou umidade do ar baixa, etc.

Todavia, não é difícil imaginar como foi vantajosa para a sobrevivência da espécie essa estratégia de evitar a agregação em períodos de alta umidade. Carrapatos não vivem todo o seu ciclo de vida alojados nos hospedeiros. Parte dele se passa no solo, principalmente para a deposição de ovos pelas fêmeas. Durante determinadas estações do ano o clima se apresenta seco e quente. Com isso, ocorre uma diminuição de oferta de alimentos aos animais hospedeiros, devido ao fato de que diminui a produção das plantas de que se alimentam os herbívoros. Não havendo herbívoros, os carnívoros predadores também passam fome (se lembra do conceito de “cadeia alimentar”, em Biologia? Se não se lembra, converse com o professor de Biologia). Em tempos muito, muito antigos, antes do aparecimento do *Homo sapiens*, o que faziam então os ancestrais dos nossos atuais cavalos, bois, etc.? Simplesmente migravam em busca de locais onde houvesse ainda oferta de alimentos, ou seja, em locais onde a umidade fosse maior, logo, com mais plantas (na África isso ainda ocorre com gnus, búfalos selvagens, antílopes, etc.). Obviamente, os ancestrais dos carrapatos que estavam nos hospedeiros iam de carona, mas os que estavam no solo já não dispunham de sangue para se alimentar. A especiação, nome usado na Biologia para designar a formação de uma nova espécie – no caso, o atual carrapato –deu-se então pela sobrevivência daqueles indivíduos e seus descendentes, que passaram a usar a guanina como feromônio de agregação e puderam, assim, permanecer num estado quiescente até que a estação das chuvas retornasse, as plantas crescessem novamente e os herbívoros voltassem.

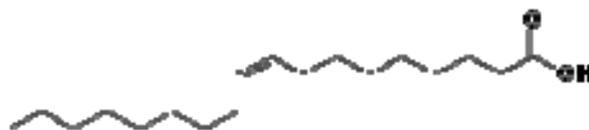
A.2.2. Feromônios de trilha: as formigas

As formigas estão reunidas em uma única família – Formicidae – com mais de 12.350 espécies já descritas e razoavelmente estudadas, porém, estima-se que existam 20 mil espécies, formando um enorme grupo de insetos que ocorre em praticamente em todos os ecossistemas terrestres: somente na Antártica não é registrada a presença delas, e em ilhas como a Groelândia, Islândia, algumas das Polinésia e do Havaí, as que existem não são nativas (quer dizer, as espécies foram levadas pra lá de alguma forma). Isso significa que, afora esses locais, elas se desenvolveram e se adaptaram às condições do ambiente a partir de um ancestral comum (há evidências que seja um tipo de vespa) que se espalhou por toda a superfície da Terra há cerca de 110 – 130 milhões de anos. Acredita-se que seja o animal terrestre de maior sucesso na história dos seres vivos, pois constituem cerca de 16 a 20 % de toda biomassa terrestre (nos trópicos chega, porém, a 25%). Biomassa é a quantidade total de matéria viva existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal. Esse valor é maior do que, por exemplo, o dos vertebrados terrestres (repare que nos filo dos vertebrados terrestres tem gato, cachorro, nós – humanos -, boi, coelho, passarinhos, urubus, cobras, lagartos, jacarés, camelos, ratos, etc.). E olha que o tamanho das várias espécies de formigas varia entre 0,75 a 52 mm!

Os mirmecologistas, cientistas que estudam as formigas, atribuem esse êxito ao fato delas serem animais sociais, ou mais especificamente, eusociais. O termo **eusocial** é conferido aos animais que compartilham três características: uma sobreposição de gerações em um mesmo ninho, o cuidado cooperativo com a prole, e uma divisão de tarefas (reprodutores e operárias). São eusociais, além das formigas, também as abelhas, as vespas, os cupins, e o rato-toupeira-pelado (*Heterocephalus glaber*), um roedor africano.

Alguns biólogos caracterizam um formigueiro como se fosse um organismo único (superorganismo) dada a harmonia, sincronicidade e organização nele encontrados. Basicamente, um formigueiro é composto por uma rainha (algumas espécies têm mais do que uma) cuja única função é botar ovos (e evitar, através de feromônios, que outras formigas virem rainhas!), e pelas operárias, que são quem executa todas as tarefas envolvidas na manutenção do formigueiro, dentre as quais, por exemplo (a organização e tarefas de um formigueiro variam com as espécies): descobrir e abastecer o formigueiro com alimentos; defendê-lo contra predadores (os "soldados"); cuidar do "berçário" onde estão os ovos e larvas; cuidar do jardim de fungos (no caso das formigas-cortadeiras - saúvas); "fazer faxina", eliminando, por exemplo, entre outras coisas, formigas mortas do interior do formigueiro. Em algumas espécies que se alimentam de uma excreção líquida produzida por um determinado tipo de pulgão, tem que "caçá-los", levar pra dentro do formigueiro, cuidar deles e "ordená-los"; etc. Todas essas tarefas e os demais aspectos da vida social delas são estabelecidos e controlados pela comunicação química. Um formigueiro é escuro, portanto de nada ia servir a comunicação visual e, dado o número da população, como difundir as informações sonoras, se existissem? Já a comunicação química induz um comportamento e uma resposta imediata.

Por exemplo, no caso da eliminação de formigas mortas (estudado em formigas do gênero *Pogonomyrmex*), ácido oleico (7) é produzido pelo corpo em decomposição, o que imediatamente leva as operárias a colocá-lo para fora do formigueiro. Inclusive formigas vivas, se forem retiradas do seu formigueiro e "pintadas" com ácido oleico, quando reintroduzidas de volta são tratadas da mesma forma (postas pra fora!).



(7)

Figura 10

Nota 5 - Apesar de apresentar na molécula um grupamento com ligações polares, o grupo funcional –COOH, a maior parte da molécula do ácido oleico é formada majoritariamente por ligações apolares C–H e C–C. Ou seja, com isso, o composto tem maior caráter apolar do que polar, e a sua pressão de vapor é controlada mais pelo peso molecular.

Nota 6 - As estruturas (8) e (9) pertencem à classe funcional das aminas, e são terciárias, pois apresentam o grupo funcional NR_3 , onde R, nesse caso, são carbonos saturados (isto é, só tem ligações simples). Elas são isoméricas (você deve conhecer esse tipo por “isomeria de posição”), logo são compostos diferentes. Por sua vez, a estrutura (10) representa um aldeído insaturado, pois tem um grupo funcional $H-C=O$ na “ponta” da cadeia e ligações $C=C$ (um composto orgânico é saturado se só tiver ligações simples, e insaturado se tiver ligações duplas e/ou triplas).

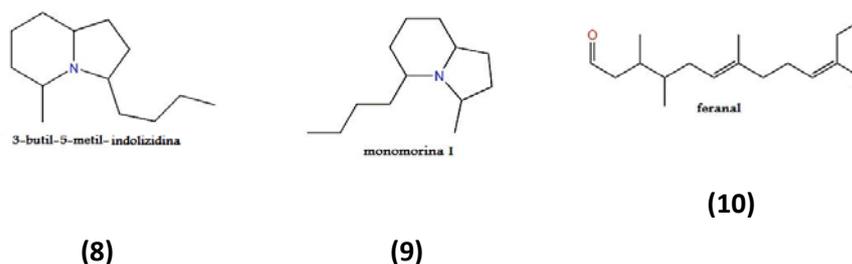


Figura 11

Outro exemplo: você certamente já viu na parede da cozinha, ou em outras dependências da casa, uma longa fila de pequenas formigas indo e voltando carregando restos de alimentos (a comida!) para alguma fresta no chão ou na parede (uma das portas do formigueiro). São genericamente denominadas formigas-do-açúcar. Esse nome é muito apropriado, pois designam o nosso maior problema com essas formigas urbanas. Todavia, traria grandes dificuldades para uma comunidade de químicos-mirmecologistas, já que existem pelo menos dois tipos diferentes com esse nome: respectivamente, as espécies *Tapinoma melanocephalum* e *Monomorium pharaonis*. Agora, você já experimentou passar o dedo no caminho percorrido pela fila (no caminho, não nas formiguinhas!)? Se já fez isso deve ter observado que a fila se “desmancha” naquele local. Mas, o que você talvez não saiba é que, naquele momento, você tinha acabado de comprovar a existência de uma classe de substâncias químicas importantíssima para a existência delas: os feromônios de trilha.

Quando cada formiguinha vai passando, vai também marcando o caminho de ida e volta depositando do corpo micro quantidades dessas substâncias, de modo que as que vêm atrás vão seguindo as da frente através da detecção das substâncias pelas antenas (**todos, absolutamente todos** os insetos interagem com o mundo através das antenas). Quando você passou o dedo, espalhou ou retirou tais substâncias e com isso elas ficaram “desatinadas”, sem caminho, e a fila se desfez. Não dá para reparar, pois essas espécies são muito pequenas (1,2 a 2,2 mm de tamanho), mas elas não tocam as antenas no chão para perceber tais substâncias (na saúva já dá para ver). Elas se orientam através do corredor de vapor que se forma por evaporação de tais substâncias. As estruturas **8 a 10** representam os feromônios que você retirou com o dedo da trilha das formigas-faraós (*Monomorium pharaonis*), que estavam levando açúcar do seu açucareiro.

Porém, os feromônios de trilha não são específicos das formigas-do-açúcar.

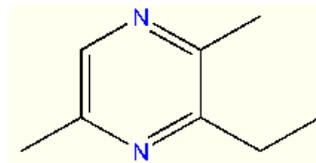
“Ou o Brasil acaba com a saúva, ou a saúva acaba com o Brasil” é uma frase célebre de Saint-Hilaire, naturalista francês que percorreu o Brasil entre 1816 e 1822 fazendo levantamento sobre a fauna, a flora e os minerais do país (a frase está no livro “Viagem à província de São Paulo”, publicado em 1820). No século passado, essa frase passou a ser usada metaforicamente por políticos e pela imprensa, para simbolizar a apropriação indevida de dinheiro dos cofres públicos pelas saúvas: os políticos e funcionários no poder. Uma ideia dos estragos que as saúvas podem causar pode ser visto, por exemplo, num levantamento feito em 1988, o qual mostrou que um sauveiro adulto de saúva mata-pasto (*Atta bisphaerica*) ocasiona uma perda de 3,2 toneladas de cana/ha, para um canavial com produtividade de 60 toneladas de cana/ano.

As saúvas caracterizam-se por serem formigas cortadeiras, isto é, cortam geralmente folhas e levam para dentro do formigueiro para cultivar uma dada espécie de fungo do qual se alimentam. Todavia, não são as únicas formigas cortadeiras. Existem também as quenquéns. As duas são muito parecidas e confundíveis para quem não tem intimidade com as bichinhas (uma das diferenças está no número de protuberâncias – parecem espinhos – que apresentam nas costas: as saúvas têm 3 pares e as quenquéns, 4 ou 5), mas, na verdade, são dois gêneros diferentes: as saúvas são do gênero *Atta* e as quenquéns do *Acromyrmex*. No Brasil, são relatados cerca de 20 a 30 espécies (incluindo subespécies) de cada um dos gêneros.

As trilhas das formigas cortadeiras são verdadeiras obras de engenharia civil (especialidade estradas): são largas, tem mão e contramão, grandes extensões, e algumas espécies do gênero *Acromyrmex* inclusive constroem pontes de folhas e gravetos para atravessar pequenos filetes d’água. O interessante é que em sete espécies brasileiras estudadas, a maioria utiliza como feromônio de trilha em tais “estradas” a estrutura **(11)**, e apenas uma, a estrutura **(12)**.



(11)

4-dimetil-pirrol-2-
carboxilato de metila

(12)

2,5-dimetil-3-
etilpirazina

Figura 12

Nota 7 - As estruturas acima representam a função amina, pois possuem a unidade estrutural R-N-R, onde R não pode ser um heteroátomo (átomos diferentes de C ou H), ou apresentar heteroátomos ligados a carbonos. Mas, a principal característica de ambos compostos é que são aromáticos. Aromaticidade é a propriedade que apresenta um composto cíclico conjugado (isto é, com ligações simples e duplas se alternando na estrutura) de ser energeticamente mais estável que um análogo cíclico não conjugado. Por exemplo, o benzeno, um aromático que você deve conhecer, é mais estável que os seus análogos cíclicos mais saturados (isto é, com mais ligações simples) cicloexano, cicloexeno, e cicloexadienos. Em tempo: a estrutura (11) é também um éster, já que tem o grupo funcional R-(C=O)-OR', onde R' não pode ser H, heteroátomo, ou apresentar carbono ligado a heteroátomo.

Agora, você já reparou que quando um formigueiro de formigas-cortadeiras “abastece suas dispensas” o trabalho vai direto, se precisar “vira” noite e dia? Uma explicação para isso reside nas características dos feromônios de trilha. Eles não podem ter uma pressão de vapor muito baixa (como os feromônios de agregação); caso contrário, quando elas saírem de novo para buscar alimentos podem se perder, seguir a trilha errada, e chegar em “supermercados” sem estoque (a vegetação já tinha sido “depenada” da vez anterior). Então, tem que se aproveitar a trilha o máximo possível, antes que “evapore”. Mas, por outro lado, se a pressão de vapor for muito alta (como os feromônios de alarme – vide abaixo) pode se espalhar rapidamente e, assim, atrair concorrentes de outros formigueiros. Então fica combinado assim: os feromônios têm baixo peso molecular, ao mesmo tempo são relativamente polares e, pelo sim, pelo não, “vamos esvaziar as prateleiras do supermercado” antes que a concorrência chegue.

A.2.3. Feromônios de alarme: insetos eusociais

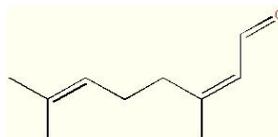
Mas, se chegar a concorrência? Bem, aí acontece uma disputa mortal pelo “pedaço”. Duas classes de substâncias são fundamentais nessa disputa: os feromônios de reconhecimento (não será tratado aqui, mas como uma formiga sabe que a outra é amiga?), e os feromônios de alarme.

Feromônios de alarme são uma das características básicas de espécies eusociais. Formigas, abelhas e vespas (de cupins é pouquíssimo estudado), quando atacadas, emitem substâncias que têm por finalidade avisar aos demais membros da comunidade que estão em perigo. Isso induz como resposta um comportamento agressivo dos demais indivíduos, que, uma vez detectado o feromônio, partem imediatamente para a “briga”. Portanto, se você for mordido por uma única abelha, fuja correndo, porque senão as abelhas das imediações vão “partir pra cima” de você! As estruturas (13) a (24) são alguns exemplos desses feromônios, e a estrutura (25) é a de um feromônio de reconhecimento da rainha da formiga-faraó (PM: Peso Molecular).



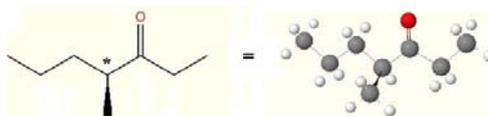
(13)

Sulcatona – Feromônio de alarme da formiga-fantasma. PM = 126



(14)

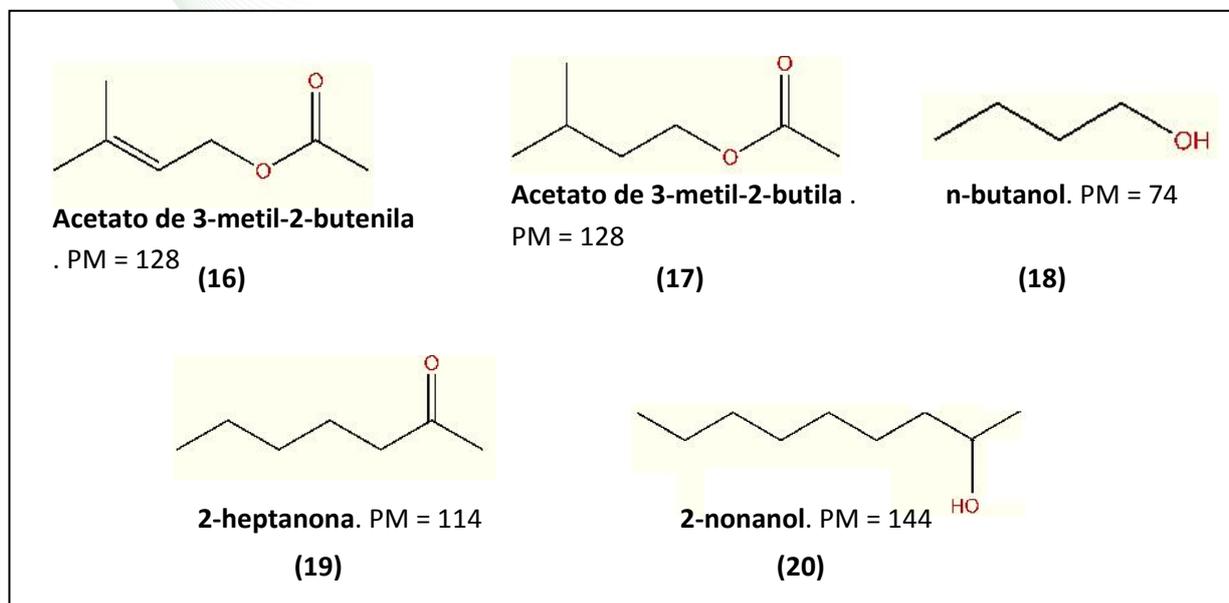
Citral – Feromônio de alarme da saúvalimão (*Atta sexdens rubropilosa*). O citral tem um cheiro muito parecido com o limão (uma fruta cítrica), daí o nome da formiga, que apresenta o mesmo cheiro (esmagada).



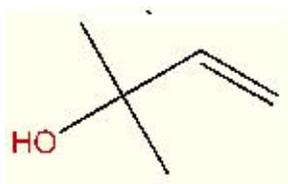
(15)

Figura 13

(4S)-4-metil-3-heptanona – Feromônio de alarme da saúva-negra. (PM = 128). Esta cetona tem um C assimétrico (o com asterisco), logo apresenta isomeria ótica. Somente um dos isômeros óticos atua como feromônio de alarme, o representado acima, com o CH₃ ligado ao C* para frente do plano do papel (visto melhor na representação bola-vareta da direita, onde as esferas cinzas são os átomos de C, as brancas, os de H, e a vermelha, o oxigênio). O outro isômero ótico tem essa metila para trás do plano do papel, seu nome é **(4R)-4-metil-3-heptanona**, e não serve para avisar as companheiras do perigo.

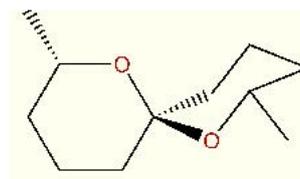


Quadro 1 - Feromônios de alarme da abelha europeia *Apis mellifera*. Essa espécie de abelha é originária da Europa, onde diversas subespécies são muito utilizadas para produção comercial de mel. Porém, no Brasil, a abelha mais comum com essa finalidade (o Brasil é o 5º produtor mundial) é a abelha africana. Na verdade, a nossa abelha deveria ser denominada de "abelha africana brasileira", pois ela é o produto do cruzamento efetuado por apicultores brasileiros entre subespécies da *Apis mellifera*, sendo uma africana e 4 europeias.



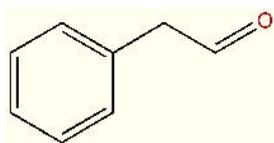
2-metil-3-butenol-2.
Feromônio de alarme da espécie *Vespa crabo*.
PM = 86

(21)



(E,E)-2,8-dimetil-1,7-dioxaspiro[5.5]undecano.
Feromônio de alarme das espécies de vespas *Polybia occidentalis* e *Polybia serica*. PM = 184

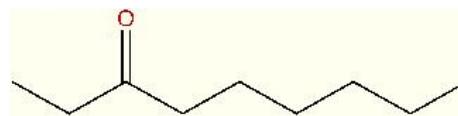
(22)



2-fenilacetaldéido.

Feromônio de alarme da vespa *Rodaliidia sumatrae*. PM = 120

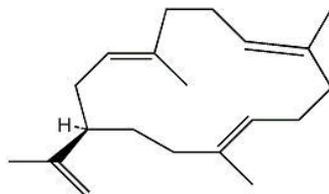
(23)



3-nonona. Feromônio de alarme das espécies *Vespa orientalis* e *Vespa sp.* PM = 142

(24)

Quadro 2 - Feromônios de alarme de diversas espécies do gênero *Vespa*.



Neocembre A – Feromônio de reconhecimento da rainha da formiga-faraó. PM = 272. Observe a existência de C assimétrico. Isso quer dizer que dos 2 enantiômeros (nome mais apropriado para isômeros óticos) somente esse, o enantiômero R, com o H para trás, atua como feromônio.

Figura 14

Observe que quase todos os exemplos acima apresentam PM menor que 150, e grupos funcionais de baixa polaridade, sem átomos de hidrogênio ligados a átomos eletronegativos (N, e/ou O, e/ou S), logo, sem formar ligações hidrogênio. As exceções são os alcoóis **(18)**, **(20)**, e **(21)**. Nesses casos, todavia, ocorre a formação de apenas uma ligação hidrogênio por molécula, o que provoca, obviamente, uma diminuição da pressão de vapor quando comparado a compostos sem heteroátomos (hidrocarbonetos), mas só que esse abaixamento não é tão significativo quanto aquele provocado por mais de uma ligação hidrogênio por molécula, que são os casos da água e da guanina. Esses dois compostos têm uma pressão de vapor muito baixa para os pesos moleculares que apresentam, respectivamente, valores de 18 e 151.

Agora, se você acha que ao invés de correr, dá para sair andando se for atacado por uma vespa das espécies que usam o feromônio **(22)**, cuidado! Não é porque o PM é mais alto que os demais (184), logo a pressão de vapor mais baixa, que as companheiras da vespa vão se atrasar para prestar socorro para a “amiga”. Durante o processo evolutivo das espécies, um ancestral pode ter desenvolvido mecanismos metabólicos que compensem o alto peso molecular de seu feromônio: simplesmente emitindo maior quantidade, e/ou aumentando a sensibilidade dos seus sistemas de detecção (as antenas) dessa substância. Portanto, convém não arriscar! Corra!

A.2.4. Feromônios sexuais: moscas e lepidópteros.

Feromônios sexuais são substâncias emitidas por um dos gêneros de uma espécie, geralmente a fêmea (mas nem sempre), com a finalidade de atrair o sexo oposto para o acasalamento. Existem dois tipos: os feromônios sexuais de atração, que são carregados pelo ar a grandes distâncias (há referências em algumas espécies de captação a quilômetros), e feromônios sexuais de contato, que induz o acasalamento quando macho e fêmea se aproximam. Porém não é regra geral a produção dos dois tipos por todos os insetos: em muitos deles o feromônio de atração já induz o receptor ao ato sexual. De todos os feromônios, os sexuais são os mais estudados, e em especial os dos insetos. O objetivo de tais estudos parte do princípio geral de que o conhecimento permite o controle. Ou seja, pretende-se, através do conhecimento da reprodução dos insetos, estabelecer formas de controle sobre as populações deles, pois os insetos causam grandes prejuízos, como já citado anteriormente, no caso das moscas em granjas avícolas, dos cupins no Havaí e dos carrapatos no rebanho bovino brasileiro. Ou então para o aumento dos lucros, no caso de insetos criados com finalidades comerciais, como a abelha e o bicho-da-seda.

A.2.4.1. Mosca-doméstica

Normalmente conhecida no Brasil apenas como “mosca”, tem o nome científico de *Musca domestica*. Elas não são apenas insetos chatos que perturbam muito a vida da gente: segundo alguns autores são potencialmente transmissoras de cerca de mais de 100 patógenos! Isto é, de agentes transmissores como bactérias, bacilos, vírus, germes, etc., que podem produzir os mais variados tipos de doenças, como a febre tifoide, a disenteria bacilar, as infecções por estafilococos, os cistos e oocistos de protozoários, ovos de helminto, etc.

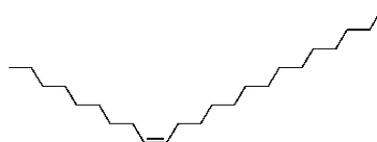
Nota 8 – Sobre algumas dessas doenças e seus agentes: *Estafilococos: bactérias de forma esférica que tendem a infectar a pele (furúnculos geralmente são provocados por estafilococos). Protozoários: micro-organismos unicelulares, eucarionte (possuem núcleo celular). São protozoários, por exemplo: as amebas, que parasitam principalmente o intestino grosso dos seres humanos, onde provocam ulcerações e se alimentam de glóbulos vermelhos; a giárdia, também parasita do intestino humano, produz doenças como a disenteria amebiana, que provoca fortes diarreias e pode levar à desidratação. Cisto: É a forma inativa, ou latente, do protozoário, que para isso segrega uma parede resistente (parede cística) que o protege enquanto estiver num ambiente impróprio ou em fase de latência. Oocisto é um estágio de desenvolvimento do parasita e é excretado através das fezes do hospedeiro. Helminto: nome genérico para vermes que parasitam os intestinos humanos como a Tênia (solitária), a Ascaris lumbricoides (Lombriga), etc.*

Isto se dá em razão de seus hábitos alimentares: além de doces, carnes e derivados, alimentam-se também de restos de animais, fezes, corpos em putrefação e lixo orgânico em geral. A transmissão ocorre quando a mosca pousa, por exemplo, em fezes infectadas com agentes patogênicos e esses se prendem às suas patas, ou à sua boca, e depois são deixados nos nossos alimentos, quando ela “muda de cardápio”. Ela é um inseto da ordem dos dípteros, que inclui também os mosquitos, só que ao contrário da maioria dos membros dessa ordem, não pica, pois seu aparelho bucal não permite: assim, ao se alimentar, o inseto regurgita uma secreção que digere o alimento, o qual depois é lambido. Ou seja, a mosca literalmente “vomita” agentes patogênicos em nossos alimentos.

Como a grande maioria dos insetos em seu ciclo de vida, passa pelos estágios ovo → larva → pulpa → adulto, que é completado entre 14 a 18 dias. Estão sexualmente maduras – machos e fêmeas – em 2 a 3 dias após emergir da pulpa, e as fêmeas só mantêm um intercuro sexual durante a sua vida (a média de vida de moscas, seja macho ou fêmea, é de cerca de 2 meses). Todavia, as fêmeas apresentam no abdome um reservatório de esperma, de modo que depositam ao longo da vida 5 a 6 “levas” de ovos fecundados, com aproximadamente 90 ovos cada uma. Podemos considerar essa uma primeira estratégia da espécie para aumentar a sua reprodução: mantendo a fêmea apenas um intercuro sexual, sem estocar esperma, o número de ovos fecundados seria reduzido a 1/5 ou a 1/6.

Outra estratégia utilizada é o macho manter relações sexuais com várias fêmeas. Finalmente, a terceira, é que o feromônio sexual deve ser muito eficiente.

O principal componente do feromônio emitido pela fêmea é o “muscalure”, nome dado por seus descobridores ao alqueno (Z)-9-Tricoseno, um hidrocarboneto monossaturado (só uma ligação dupla) de 23 átomos de carbonos, e de representação estrutural **(25)**.



(25)

Muscalure ou (Z)-9-Tricoseno

Figura 15

Nota 9 – Essa nomenclatura (“Z”) é preferível, e mais apropriada, do que a nomenclatura *cis-9-tricoseno*, que talvez você já conheça. Isso porque a nomenclatura “*cis-trans*” não pode ser aplicada a alquenos com mais de 2 substituintes diferentes. Por exemplo, considere os dois isômeros geométricos a seguir. Qual a gente denomina por “*cis*”, e qual por “*trans*”?



Figura 16

Complicado, né? Então, para contornar esse tipo de problema foi criada a nomenclatura E-Z. Nos casos em que **cada um** dos carbonos da dupla estiver ligado a um hidrogênio, e somente nesse caso, o “E” corresponde ao “*trans*”, e o “Z” ao *cis*.

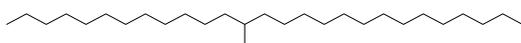
De fato, o muscalure é um feromônio poderosíssimo! Os cientistas observaram que quando machos eram colocados em presença desse composto ocorria um aumento significativo de intercurso sexual não só entre macho e fêmea, mas também entre macho e macho (ou pelo menos tentativas de). Na verdade, os machos chegavam mesmo a “atacar” iscas e pedaços de barbantes que contivessem o muscalure!

“Ops! parece que essa estratégia de reprodução da espécie não funciona muito bem. Relações sexuais entre indivíduos do mesmo gênero não é maneira adequada pra isso”, deve estar você pensando.

Aparentemente, você tem razão. Mas vejamos um pouco mais.

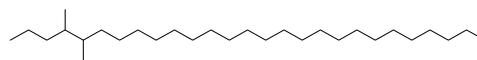
O muscalure é produzido pelo tecido epidérmico das fêmeas, ou seja, se encontra espalhado na parte externa do corpo. Então, para isolá-los, os pesquisadores utilizam uma técnica muito usada nessa área de pesquisa para esses casos, que é “banhar” o inseto emissor (aqui, as fêmeas) com um solvente. Em linguagem química, processam a uma extração dos feromônios com um solvente em que eles sejam solúveis. Normalmente se utiliza o *n*-hexano, que é um hidrocarboneto saturado (só contém ligação simples entre os átomos de carbonos), e de polaridade semelhante ao que se quer extrair. O extrato hexânico (a mistura de *n*-hexano com o que foi extraído) assim obtido é então concentrado e em seguida analisado.

Quando tais procedimentos foram aplicados à mosca-doméstica, observou-se a ocorrência, também, de hidrocarbonetos saturados metilados, uns com 27 átomos de carbono na cadeia principal (estruturas **26** e **27**) e outros com 28 (estruturas **28** e **29**).



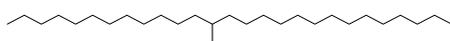
(26)

13-Metil-heptacosano:
Hidrocarboneto com 27 átomos de carbono na cadeia principal



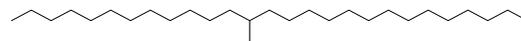
(27)

4,5-Dimetil-heptacosane:
Hidrocarboneto com 27 átomos de carbono na cadeia principal



(28)

2-Metil-octacosane:
Hidrocarboneto com 28 átomos de carbono na cadeia principal

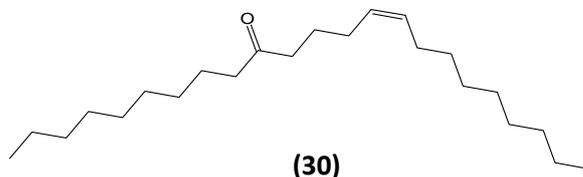


(29)

3-Metil-octacosane:
Hidrocarboneto com 27 átomos de carbono na cadeia principal

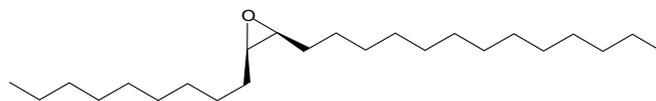
Figura 17

Além desses hidrocarbonetos, foram encontrados também uma cetona monoinsaturada (1 ligação dupla entre dois átomos de carbono) com 23 átomos de carbono na cadeia principal (estrutura **30**), e um epóxi, um éter cíclico formado por dois carbonos e um oxigênio, e também com 23 carbonos na cadeia principal (estrutura **31**).



(30)

(Z)-14-Tricosene-10-ona: Uma cetona monoinsaturada com 23 carbonos na cadeia principal



(31)

cis-9,10-Epoxitricosano. Epóxios são éteres cíclicos de 3 átomos formados por 1 oxigênio e 2 carbonos. A nomenclatura "cis" indica que os dois grupamentos ligados ao anel estão do mesmo lado do plano.

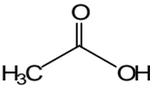
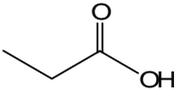
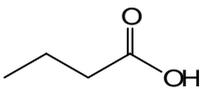
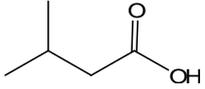
Figura 18

Depois os pesquisadores colocaram os machos em contato com dois tipos de iscas: o primeiro, contendo somente muscalure, e o segundo, contendo muscalure, a cetona (**30**) e o epóxi (**31**). Observaram que uma grande maioria dos machos dirigia-se ao segundo tipo de isca. Para poder concluir sobre o papel desempenhado pelos hidrocarbonetos, fizeram, então, um terceiro tipo de isca com todos os componentes extraídos da epiderme da fêmea e nas mesmas proporções. Aí notaram que não só a maioria dos machos tinha preferência por esse tipo de isca, como também permaneciam mais tempo pousados sobre elas.

Mas, a que conclusões chegaram os pesquisadores após esses experimentos? Que o muscalure atua como feromônio sexual à distância; que o epóxi e a cetona atuam ou como feromônios de identificação (permite o macho distinguir quais são as fêmeas), ou como feromônios sexuais de contato, ou ambos; e, finalmente, que os hidrocarbonetos induzem os machos a permanecer mais tempo sobre as fêmeas durante o intercurso sexual. Ou seja, as fêmeas “desenvolveram estratégias” de reprodução da espécie que contornam o problema que seria causado por produzirem um feromônio sexual poderoso, mas que induz a relações sexuais macho com macho. Espertas, não?

A.2.4.2. Lepidópteros - Bicho-da-seda

A Tabela 4 a seguir mostra a correlação que existe entre o peso molecular (PM) e a pressão de vapor de feromônios de alarme utilizados por diversas espécies. Por ela, você pode perceber que à medida que o PM dos ácidos carboxílicos aumenta, a pressão de vapor diminui, ou seja, um menor número de moléculas “passa” para a fase gasosa.

| Composto de maior incidência | PM | Pressão de Vapor (mmHg - 20 °C) | Espécie usuária do feromônio de alarme |
|---|--------|---------------------------------|--|
|  <p>Ácido Acético</p> | 60.05 | 11.4 | Mosquito africano (<i>Anopheles gambiae</i>) – vetor da febre marela, infestou o NE do Brasil entre 1920-40. Traça de farinhas (<i>Pyralis farinalis</i>) – inespecífica. Traça da farinha de trigo (<i>Ephestia kuehniella</i>) |
|  <p>Ácido Propanoico</p> | 74.08 | 2.4 | Mosquito-da-dengue (<i>Aedes aegypti</i>). Barbeiro, bicho-barbeiro, etc. (<i>Triatoma infestans</i>) – vetor da Doença de Chagas, mas outras espécies com o mesmo nome popular também transmitem a doença. |
|  <p>Ácido butanoico</p> | 88.11 | 0.43 | Mosquito-da-dengue (<i>Aedes aegypti</i>). Mosca varejeira (<i>Cochliomyia hominivorax</i>) - pode infectar mamíferos originando feridas pustulentas (“bicheira”), outra espécie (<i>Dermatobia hominis</i>) mas com o mesmo nome popular transmite o berne. |
|  <p>Ácido 3-metilbutanoico</p> | 102.13 | 0.38 | Vespa parasitoide (<i>Cotesia glomerata</i>) – infecta insetos que são pragas, como por exemplo, a lagarta-do-trigo (<i>Pseudaletia sequax</i>). Mosquito africano (<i>Anopheles gambia</i>) – vide ácido acético acima. |

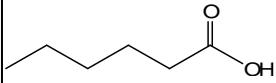
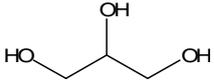
| | | | |
|---|--------|------------------------------------|---|
|  Ácido pentanoico | 102.13 | 0.15 | Mosca varejeira (<i>Cochliomyia hominivorax</i>) - vide ácido butírico acima. Mosca da cebola (<i>Delia antiqua</i>) – apesar do nome, no Brasil causa grandes estragos em plantações de alho. |
|  Ácido hexanoico | 116.16 | 0.18 | Mosquito africano (<i>Anopheles gambiae</i>), <i>Phyllophaga anxia</i> (tipo de besouro cuja larva que ataca as raízes de culturas de milho, trigo, etc., e é praga no RGS. |
|  Glicerol | 92,09 | 1.58X10 ⁻⁴ (= 0,000158) | Mosquito tigre-asiático (<i>Aedes albopictus</i>) – originário da Ásia, foi detectada pela primeira vez no Brasil em 1986. Vetor da dengue e febre amarela, compete com o <i>Aedes aegypti</i> em várias regiões do país. |

Tabela 4: Correlação entre Pesos Moleculares (PM) e Pressões de vapores de ácidos carboxílicos em feromônios de alarme.

Mas, se você observar na última linha dessa tabela de feromônios de alarme, vai ver que ao invés de um ácido existe um álcool – na verdade um triol – cujo PM (92,09) situa-se entre os pesos moleculares do ácido butanoico (88,11) e os dos ácidos de 5 carbonos (102,13), mas que tem uma pressão de vapor muito baixa: 0,000158 mm Hg, contra, respectivamente, 0,43 (ácido butanoico), 0,38 (ácido 3-metilbutanoico) e 0,15 (ácido pentanoico). Bem, aparentemente, parece que isso contraria aquilo tudo que foi dito sobre feromônios de alarme, não?

- Ei!!! Pera aí! A gente não estava estudando feromônios sexuais? O que estão fazendo os de alarme por aqui?

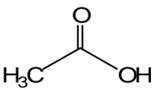
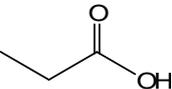
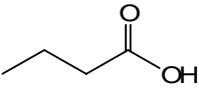
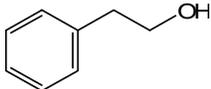
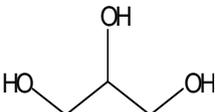
Só que acontece que feromônios sexuais têm que apresentar algumas das características dos feromônios de alarme (algumas, só algumas, ou o bichinho pode ser tristemente enganado: vai esperando uma coisa e encontra outra...). Por exemplo, os feromônios sexuais de atração e os de alarme devem ambos poder se espalhar rapidamente a partir do emissor, o que implica, a princípio, em pressões de vapor altas. Mas se você é exigente e quer uma tabela de correlação entre pressões de vapor e pesos moleculares de feromônios sexuais, veja a Tabela 5 a seguir.

Nela você vai constatar que o peso molecular não é a única coisa que afeta o valor das pressões de vapor, como, aliás, já foi visto no caso da guanina. Por exemplo, você pode ver pela tabela acima que tanto o ácido palmítico quanto o acetato de tetradecila tem o mesmo peso molecular (PM) de 256,43 (são isômeros), todavia, como o ácido pode formar ligações hidrogênio, sua pressão de vapor é cerca de mil vezes menor que a do éster. Ou seja, se você colocar os dois em vidros fechados o mesmo número de mols nas mesmas condições de temperatura e volume, o ácido vai ter mil vezes menos moléculas na fase gasosa do que o éster.

Porém o que mais chama a atenção são os valores baixos das pressões das últimas 5 linhas da Tabela 5. A pressão de vapor do feromônio sexual da borboleta do maracujá, por exemplo, é cerca de dois bilhões de vezes menor que a pressão atmosférica. Se, além disso, for levada em conta a quantidade de feromônio que um bichinho desse tamanho produz (o corpo desse lepidóptero mede de 2 a 3 cm de comprimento), a gente fica espantado como é que o macho consegue encontrar a fêmea para “fazer mariposinhas” (isto é uma licença de linguagem, pois não existem “mariposinhas”: dos ovos da mariposa surgem “larvinhas”).

Ou seja, o fator predominante não é apenas a pressão de vapor! Ou seja, não vai ser uma pequena quantidade de moléculas presentes na atmosfera que vai impedir e atrapalhar o “encontro amoroso”. Vai ser a capacidade que o inseto apresenta de detecção das moléculas do feromônio que estão na fase gasosa, ou seja, no ar, que vai permitir ao macho encontrar a fêmea (ou vice-versa, tem espécie que os emissores de feromônios são os machos). Quer dizer, da antena, que é onde se localiza a sensibilidade que os insetos apresentam de captar moléculas em fase gasosa.

Vejamos, então, como funciona uma antena quimicamente.

| Composto | PM | Pressão de Vapor mmHg (20 °C) | Espécie usuária do feromônio sexual |
|--|--------|---------------------------------------|--|
|  <p>Ácido Acético</p> | 60.05 | 11.4 | Grilo-doméstico ou grilo-cinza (<i>Acheta domesticus</i>). Barbeiro, bicho-barbeiro, etc. (<i>Triatoma infestans</i>) – vide tabela 4, ácido propanoico. |
|  <p>Ácido Propanoico</p> | 74.08 | 2.4 | Besouro-do-esterco. Nome genérico de um tipo de besouro encontrado na África que faz bolas de esterco para se alimentar. A espécie que produz o ácido propanoico é o <i>Kheper bonelli</i> . |
|  <p>Ácido butanoico</p> | 88.11 | 0.43 | Besouro-da-cabeça-larga (<i>Alydus eurinus</i>) – espécie encontrada nos Estados Unidos, medindo de 11 a 15 mm. |
|  <p>2-Feniletanol</p> | 122,17 | $8,68 \times 10^{-2}$ (= 0,0868) | Mariposa-do-repolho cuja lagarta (<i>Mamestra brassicae</i>) provoca uma praga na planta denominada no Brasil como “Rosca”. |
|  <p>Glicerol</p> | 92,09 | 1.58×10^{-4} (= 0,000158) | Formiga-enegrecida (<i>Crematogaster siostedi</i>) espécie africana que constrói os formigueiros em um tipo de acácia. Para evitar invasões poda a árvore de modo que a copa de uma não roce em outra: a acácia com formigueiro só “cresce para cima”. |

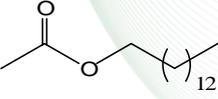
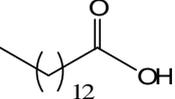
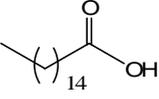
| | | | |
|---|--------|--|---|
|  <p>Acetato de tetradecila</p> | 256,43 | $5,94 \times 10^{-4}$ (= 0,000594) | Mariposa da Lagarta-do-cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>) – a lagarta provoca uma praga no milho considerada como a que mais afeta a produção deste vegetal no Brasil. |
|  <p>Ácido merístico</p> | 228,38 | $1,4 \times 10^{-6}$ (= 0,0000014) | Feromônio sexual de contacto da mariposa (<i>Heliothis virescens</i>) da Lagarta-da-maçã, que apesar do nome também é praga do cacau e da soja. |
|  <p>Ácido palmítico</p> | 256,43 | $3,8 \times 10^{-7}$ (= 0,00000038) | Borboleta-do-maracujá, cuja lagarta (<i>Heliconius melpomene</i>) se alimenta das folhas do maracujazeiro. |

Tabela 5: Componentes principais dos feromônios sexuais de algumas espécies

Para tal, vamos estudar o bombicol, que é o feromônio de atração da espécie *Bombyx mori* (daí o nome do composto) ou, como é mais conhecido, o bicho-da-seda, o inseto que em sua fase de larva (lagarta) produz a fibra para a fabricação do tecido.

A criação do bicho-da-seda, ou sericultura, originou-se no norte da China, e segundo a tradição, há cerca de 5.000 anos. No Brasil, concentra-se nos estados de São Paulo e Paraná. No primeiro, em municípios como Bastos, Gália, Duartina e Fernão, entre outros, e no Paraná, na região de Maringá. O Brasil é o 5º produtor mundial da fibra.

É um inseto pertencente à ordem dos lepidópteros, que é constituída pelas mariposas e borboletas, sendo o bicho-da-seda uma mariposa. Como a maior grande parte dos insetos, seu ciclo de vida engloba quatro fases e três mutações: ovo, depois larva, depois pupa e, finalmente, fase adulta. A fase de larva nos lepidópteros é o que denominamos de lagartas, e é nessa fase que eles se alimentam ferozmente e se constituem como pragas em lavouras (vide exemplos tabela acima), ou no caso do bicho-da-seda, transformam-se em grandes “comedores” de folhas e mais folhas de amoreira que lhes são fornecidas por seus criadores (o *Bombyx mori* é uma espécie domesticada que não sobrevive por

conta própria). Isto porque para efetuar as próximas mutações, passar de larva para pulpa e de pulpa para a fase adulta, os lepidópteros necessitam de muita matéria e energia (os fetos nos mamíferos também, só que a mãe fornece), as quais vão ter que buscar no próprio organismo. No caso das mariposas, a fase de pulpa é constituída de uma parte interna, a crisálida, e de uma parte externa que a envolve, o casulo. Podemos ter uma idéia da demanda de energia e matéria necessária nessas mutações do bicho-da-seda se considerarmos a extensão do fio único que compõe o casulo: cerca de 900 metros (a espessura média é de 12 micrômetro – 1 micrômetro = 1/1000 do milímetro)! É do casulo do bicho-da-seda que se extrai, então, a fibra para a fabricação do tecido. Nas figuras a seguir temos, respectivamente, um diagrama do ciclo de vida do bicho-da-seda (Figura 19), as fotos de um casulo e do macho e da fêmea da espécie.

O bombicol foi o primeiro feromônio sexual isolado e identificado, e que inaugurou este campo de pesquisa da Química Orgânica. Isso foi feito em 1959 por Adolf Friedrich Johann Butenandt, um químico alemão que fora agraciado, em 1939, com o Prêmio Nobel de Química por seus trabalhos em hormônios sexuais humanos. Suas pesquisas demoraram 17 anos, e ele necessitou de cerca de 500.000 (quinhentas mil!!!!) fêmeas para isolar aproximadamente 6,4 mg de feromônio.

Nota 10 – Para você ter uma idéia do que são 6,4 mg, pegue a tampa de uma caneta esferográfica tipo BIC®, em seguida retire um pouco de açúcar de um açucareiro com a ponta que a gente prende a caneta na roupa. Use a parte interna da ponta toda. Depois, retire a metade do açúcar que você conseguiu pegar. Pronto! O que sobrou é mais ou menos 50–60 mg. Pois é, o que foi isolado de Bombicol pela primeira vez foi 1/10 disso!

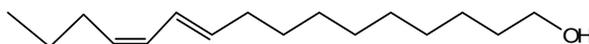
Hoje em dia, com o desenvolvimento dos instrumentos utilizados nos laboratórios de Química, tais tipos de pesquisas são feitas em muito menos tempo (semanas, e não mais anos) e se necessita de muito menos material. Assim, de 1959 para cá, instrumentos com nomes estranhos como o cromatógrafo a gás, o espectrômetro de massa, o espectrômetro de ressonância magnética nuclear, etc. foram incorporados aos laboratórios de Química Orgânica permitindo essa enorme redução de tempo nas pesquisas, entre outras coisas. Por exemplo, um instrumento utilizado pelos pesquisadores atuais no campo dos feromônios é o eletroantenógrafo, cujo diagrama simplificado é apresentado na figura 19:



Figura 19

Basicamente, o instrumento consiste na antena do inseto que o pesquisador quer estudar, ligada a um circuito elétrico através de dois eletrodos finíssimos de ouro, o qual, por sua vez, está conectado a um registrador. Inicialmente, o pesquisador calibra o circuito elétrico pela passagem só de ar puro pela antena, “zerando” com isso o registrador. Depois, faz passar uma mistura de ar e feromônio, ou o que desconfia que seja, pela antena. Com isso, o circuito é desbalanceado e o registrador acusa a presença de alguma coisa no ar. Como a sensibilidade e a especificidade do aparelho são ditadas inicialmente pela sensibilidade e especificidade da antena (antena de mosquito só detecta feromônio de mosquito, de bicho-da-seda só feromônio de bicho-da-seda, etc.), quantidades muito menores de material são necessárias. Por exemplo, uma pesquisa no Brasil, efetuada por Ângela Alves de Almeida em sua tese de doutorado na Universidade Federal de Viçosa, em 2007, necessitou apenas do extrato hexânico (mistura em que o hexano é o solvente) das glândulas emissoras de 35 fêmeas para se descobrir os componentes do feromônio sexual da mariposa da lagarta-do-trigo, ou lagarta-da-aveia (*Pseudaletia sequax*), que é praga em plantações do Rio Grande do Sul.

Bem, o bombicol é um álcool primário (apresenta o grupamento OH ligado a um CH₂) de 16 átomos de carbono, duas insaturações (isto é, duas ligações duplas carbono-carbono), respectivamente, nos carbonos 10 (E) e 12 (Z), e cuja estrutura é apresentada a seguir (32).



32

Bombicol ou (E,Z)-10,12-
Hexadecadienol-1

Figura 20

Graças ao desenvolvimento de tais instrumentos, possuímos informações hoje que mostram como a antena da mariposa do bicho-da-seda é sensível. Assim, por exemplo, os cientistas já descobriram que são necessárias 300 moléculas de bombicol para provocar a frenética agitação das asas do macho e que a antena é capaz de detectar uma molécula desse álcool em presença de 10^{17} moléculas de ar.

Nota 11 – Para você ter uma ideia do significado da proporção 1:10¹⁷ (leia-se 1 para 10¹⁷): *Imagine toda a areia contida até 1 metro de profundidade numa praia de 100 metros de largura e 932 km de extensão (litoral da Bahia). Imaginou? Pois é, a quantidade de grãos das areias dessa praia pode ser estimada em torno de 10¹⁷ (para estimativa veja “Pontos para Reflexões 18”). Agora pegue um grão de areia em uma outra praia e misture com a areia desse “praião” e depois tente achá-lo. É mais ou menos esse tipo de dificuldade que a antena do bicho-da-seda consegue contornar e detectar o bombicol.*

A forma com que os seres vivos percebem ou detectam um estímulo químico é denominado de quimiorrecepção (ou recepção química), e ocorre através de estruturas especializadas, os quimiorreceptores, os quais transformam esse estímulo, direta ou indiretamente, em impulso nervoso. É um processo sensorial geral, que se verifica em todos os seres vivos e nas mais variadas funções. Por exemplo, as bactérias, um dos tipos de ser vivo mais simples que existem, pois é unicelular e procarionte (não apresenta núcleo celular), podem perceber se um determinado meio químico é hostil (por ex. se é muito ácido ou muito básico) através de quimiorreceptores especializados; o gosto que sentimos quanto ingerimos alimentos também se deve ao fenômeno da quimiorrecepção que se verifica nos papilos da língua; em vertebrados superiores (mamíferos, por exemplo) são quimiorreceptores que monitoram e controlam os níveis de oxigênio, dióxido de carbono e a concentração de íons H⁺ (acidez) no sangue arterial.

O mecanismo básico da quimiorrecepção consiste na interação de uma entidade química (pode ser, por exemplo, uma molécula de um feromônio, ou um íon como o H⁺, o Cl⁻, o Na⁺, etc.) com uma molécula receptora situada na parede de uma célula (a membrana celular). Essas moléculas receptoras são proteínas e têm uma parte delas que fica do lado externo da célula e outra que fica na parte interna (Figura 21).

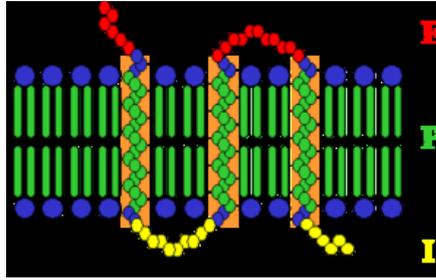


Figura 21 – Esquema básico da disposição de uma molécula receptora na quimiorrecepção. E = Exterior da célula; P = parede celular; I = Interior da célula

A imagem digital está disponível para uso público segundo licença GNU Free Documentation License, versão 1.2 ou toda versão posterior publicada por Free Software Foundation e para licença Creative Commons, em http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Transmembrane_receptor.png.

Os dados do autor da imagem encontra-se em http://commons.wikimedia.org/wiki/User:Magnus_Manske.

Quando um estímulo químico provocado por uma molécula ou íon atinge a parte do receptor que está do lado de fora, a parte dele que está do lado de dentro “sente” isso, e dispara mecanismos que vão provocar alterações na permeabilidade da parede celular. Essa mudança de permeabilidade causa migrações diferenciadas de dentro para fora, e/ou de fora para dentro, de íons (Na^+ , e/ou K^+ , e/ou Ca^{+2} , e/ou Cl^{-1}) que antes da “chegada” do estímulo químico mantinham a célula eletricamente estável, mas que, todavia, têm as suas concentrações afetadas com essa mudança de permeabilidade. Esses íons são constituintes químicos normais encontrados na composição celular.

A consequência é um desbalanceamento elétrico da célula (fica “faltando” a carga elétrica do íon que “saiu”, e/ou “sobrando” a carga do que “entrou”), e o aparecimento de uma corrente (elétrica) de membrana. Em organismos unicelulares, essa corrente é suficiente para induzir respostas tais como a diminuição ou o aumento, dos movimentos dos flagelos, ou dos pilis (ambas estruturas proteicas usadas em muitas espécies de bactérias para movimentos e ancoragem, respectivamente). Já em organismos multicelulares pode, por exemplo, no caso de células produtoras de hormônios, influenciar na liberação desses; e no caso dos neurônios, células componentes do sistema nervoso, provocar a propagação do sinal elétrico até o cérebro (ou órgão assemelhado do sistema nervoso central em animais inferiores) onde é decodificado e “tomada as devidas providências” (“tipo assim”: um sinal elétrico com intensidade x , amperagem y e frequência z significa comida nas proximidades; já um sinal com intensidade x' , amperagem y' e frequência t quer dizer fêmea a 2 km; etc.).

Com isso, podemos avançar um pouco mais no nosso conhecimento sobre o “funcionamento” químico da antena, esse órgão onde ocorre a interação dos feromônios e semioquímicos em geral, com os insetos.

A antena é composta de 3 segmentos, e é o terceiro deles que é considerado o órgão olfativo propriamente dito (os demais segmentos também apresentam sensores com outras finalidades), onde estão os sensiliuns olfativos. Esses sensiliuns, que parecem uma penugem muito fina, são filamentos em que estão localizados os neurônios receptores olfativos (NROs), ou simplesmente neurônios olfativos, que são os responsáveis pela quimiorrecepção dos feromônios. Existem milhares de NROs em cada antena: por exemplo, os mosquitos e as *Drosophilas* (gênero ao qual pertence a mosca-da-fruta, *Drosophila melanogaster*, aquele inseto minúsculo que aparece quando tem frutas podres) apresentam cerca de 1.200 NROs. Uma esquematização básica de um sensilium é apresentada na Figura 24, e, por ela, podemos perceber que ele é composto de uma cutícula com poros, que é a parte em contato direto com o ar, os neurônios olfativos, propriamente ditos, e que é o local da quimiorrecepção; e, entre os dois, um muco, ou linfa, que é essencialmente uma mistura aquosa que, entre outras coisas, permite que os sensiluns não fiquem ressecados. Convém frisar que esse é um esquema simplificado: a morfologia do sensilium varia com as espécies: assim, por exemplo, em algumas, a cutícula apresenta parede dupla; outras, ao invés de poros, apresentam canais; outras, inclusive, não possuem sensiliuns, mas placas. Varia também o número de NROs por sensilium, de acordo com a espécie, podendo ir de 3 a 10. No esquema também não estão apresentados alguns outros componentes do sensilium, mas que não estão diretamente relacionados à quimiorrecepção propriamente dita, como a cília, as células tricogênicas, a membrana pregueada, etc.

Os neurônios receptores olfativos atuam da mesma forma que todo e qualquer neurônio de toda e qualquer espécie multicelular, dentre os quais os nossos. Como já foi dito, os neurônios são as células constituintes do sistema nervoso e apresentam características morfológicas próprias para tal: são constituídas de uma parte central onde se localiza o núcleo e apresentam extensos filamentos que partem daí. Esses filamentos são de dois tipos: o primeiro é responsável pela captação de estímulos e é denominado de dendrito; o segundo, denominado de axônio, é responsável pela emissão de estímulos. São vários dendritos e axônios por célula e os dendritos de uma célula ou são terminais, ou se entrelaçam com os axônios de uma outra. Esse entrelaçamento é que é responsável pela sinapse, a forma da propagação do sinal elétrico de uma célula para outra até o cérebro. A coisa é mais ou menos assim: através da quimiorrecepção de um feromônio, por exemplo, um desbalanceamento elétrico é gerado no interior do primeiro neurônio a partir de um dendrito.

Para compensar o desbalanceamento, esse neurônio recorre a um segundo neurônio com o qual seus axônios estão entrelaçados e provoca uma migração de íons (Na^+ , e/ou K^+ , e/ou Ca^{+2} , e/ou Cl^{-1}) em sua direção para recuperar a estabilidade elétrica. Ou seja, para recuperar sua estabilidade elétrica, o primeiro neurônio “rouba” e/ou “descarrega” os íons que estão “faltando” e/ou “sobrando”. O segundo neurônio passa a ficar desequilibrado e faz, então, a mesma coisa com o terceiro, e assim sucessivamente até o cérebro. Nessa altura das explicações, você já deve então estar entendendo como se dá a percepção pelo macho do bicho-da-seda do sinal químico emitido pela fêmea. Como você é esperto, deve também estar formulando algumas conjecturas sobre isso:

- *A fêmea emite o bombicol pelas glândulas apropriadas;*
- *O composto é carregado pelo ar até as antenas do macho;*
- *Como as antenas são grandes, devem ter um número muito alto de sensiliuns, conseqüentemente, de NROs, o que explica sua alta sensibilidade;*
- *Ao chegar nos sensiliuns, o bombicol penetra pelos poros e atinge os dentritos dos NROs;*
- *Ao atingir o dentrito de um NRO, o bombicol provoca uma quimiorrecepção, que gera um desbalanceamento elétrico no neurônio;*
- *O neurônio desbalanceado através da sinapse compensa seu excesso e/ou falta de carga no neurônio vizinho;*
- *O neurônio vizinho faz a mesma coisa com um terceiro neurônio;*
- *O terceiro faz com um quarto, que faz com um quinto, e assim sucessivamente, até que o sinal chegue no “cérebro” do macho que o decodifica;*
- *O macho agita as asas freneticamente e se põe a caminho.*

Certo?

Quase.

Pois, como dizia o poeta Carlos Drummond de Andrade “tem uma pedra no meio do caminho, no meio do caminho tem uma pedra”. E essa “pedra”, no caso, é o muco ou linfa, que se situa entre os poros e o dentrito de um NRO. O que acontece é que o bombicol tem, na sua molécula, uma parte extremamente apolar (em linguagem química: tem uma fração hidrocarbônica elevada), e o meio

aquoso da linfa é extremamente polar, ou seja, fica difícil para o bombicol atravessar essa barreira aquosa (em linguagem química: o bombicol é hidrofóbico).

Mas não são apenas as fêmeas das moscas que são “espertas”. O macho do bicho-da-seda também tem lá a sua “esperteza”. Assim, seu metabolismo sintetiza uma proteína, que se agrega ao bombicol para poder contornar esse problema. Essa proteína, denominada de “proteína de ligação feromônio” (PLF), como todas as outras, é tridimensional e apresenta uma cavidade por onde o bombicol penetra e se aloja no interior dela. Esse complexo bombicol-PLF é que atravessa a barreira aquosa e vai provocar a quimiorrecepção.

Vamos entender um pouco mais da química disso.

Proteínas são polímeros. E como são produtos encontrados na natureza (seres vivos), são designados como biopolímeros (existem outros, como a celulose, o amido, as fitas do DNA, etc.), e esse nome é para diferenciá-los daqueles produzidos artificialmente, os polímeros sintéticos.

A principal característica de qualquer polímero é o seu altíssimo peso molecular – no caso de proteínas podem variar desde 1.000 até 100.000 (ordem de grandeza), o que significa uma estrutura com cadeias carbônicas muito extensas.

Estruturalmente, os polímeros se caracterizam por apresentarem unidades que se repetem regularmente ao longo da cadeia. Tipo assim:

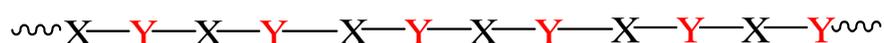


Figura 22

Por exemplo, as garrafas plásticas de refrigerantes denominadas de garrafas PET, são feitas de um polímero sintético que apresenta a seguinte estrutura **(33)**:

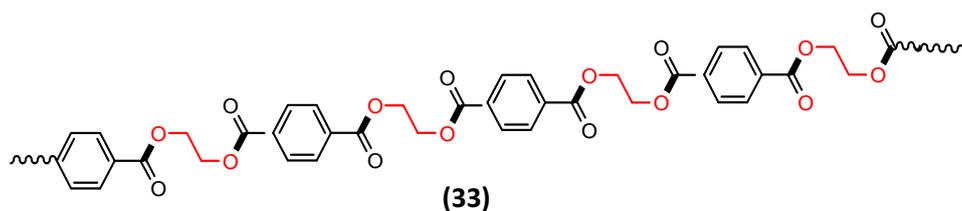
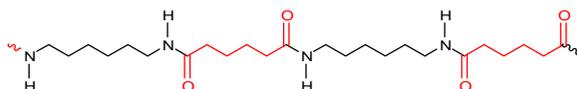


Figura 23

A estrutura acima é de um éster, já que apresenta o grupo $R-(C=O)-R'$. Genericamente, todo polímero que é um éster é denominado de poliéster.

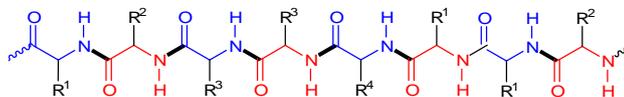
Já o náilon, como apresenta a estrutura $R-(C=O)-NH$, é uma poliamida. Por exemplo, o Nylon 66 tem a estrutura **(34)** a seguir:



(34)

Figura 24

Proteínas também são poliamidas, como você pode ver abaixo pela representação **(35)** da estrutura de uma (abaixo, das unidades repetitivas X e Y, X está em azul, e os Rs não fazem parte dessa estrutura repetitiva):



(35)

Figura 25

As estruturas das proteínas podem ser obtidas por condensações sucessivas entre estruturas mais simples, os α -aminoácidos (leia-se alfa aminoácidos). Assim, por exemplo, os três primeiros “pedaços” da estrutura **(35)** podem ser obtidos através das seguintes duas etapas:

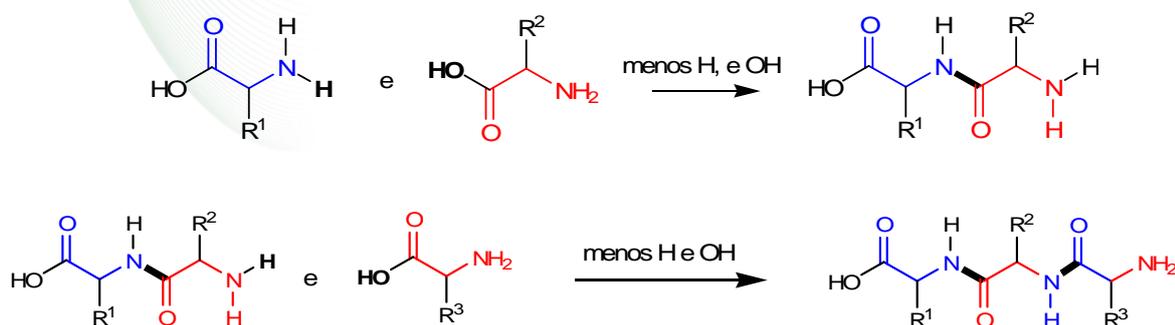
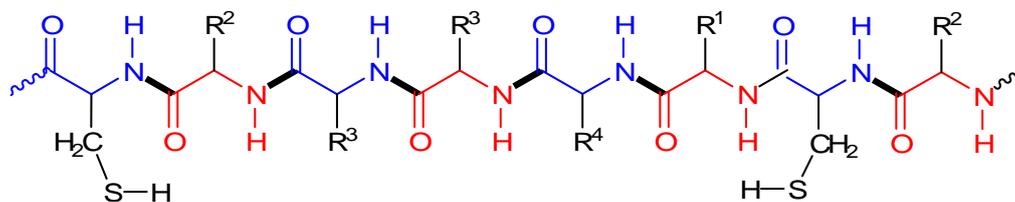


Figura 26

E assim sucessivamente. A sequência ou ordem dos aminoácidos é denominada de “estrutura primária” de uma proteína, e é determinada pelo código genético da espécie. Ou seja, no DNA do bicho-da-seda tem um gen específico responsável pela síntese da proteína que captura o bombicol e que comanda que essa proteína deve ter tal e tal sequência de aminoácidos.

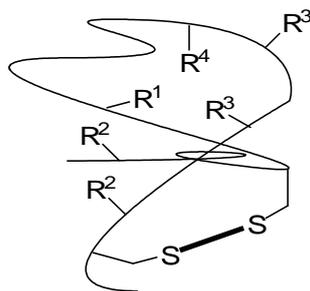
Em última análise, o que vai determinar as propriedades de uma proteína são os vários Rs (R¹, R², R³, R⁴...) que estão pendurados na extensa cadeia. Acontece que por ser a cadeia muito “comprida”, ela tende a enovelar-se, tendência natural e energeticamente favorecida em quaisquer polímeros; com isso, os vários grupos Rs ficam próximos e passam a interagir quimicamente um com o outro. Por exemplo, as ligações S-S são formados a partir da formação de uma ligação química entre os enxofres de um R = HS-CH₂-. Para entender melhor, vamos então substituir o primeiro e o último R¹ da estrutura (35) por um grupo HS-CH₂-, e obter a estrutura (36):



(36)

Figura 27

Mas a proteína está enovelada, portanto pode acontecer desses dois grupos ficarem próximos um do outro, reagirem, e formarem uma ligação S-S, dando um pedaço de proteína com o “jeitão” (37):



37

Figura 28

É o que acontece com a proteína que captura o bombicol. Na Tabela 6 são apresentadas algumas estruturas desses Rs, bem como a estrutura e os nomes dos aminoácidos que os contêm, e que são usados na síntese de uma proteína.

| Estruturas do Rs | Aminoácidos correspondentes | Nomenclaturas aminoácidos |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | | Cisteína |
| | | Fenilalanina |
| | | Alanina |
| | | Triptofano |

Tabela 6: Alguns grupos Rs possíveis de serem encontrados em proteínas:

Para finalizar essa parte da comunicação química por feromônios, convém ressaltar que os mecanismos químicos explicados acima, no caso do bicho-da-seda, são sempre os mesmos para todo e qualquer sistema olfativo envolvido em processos de comunicação, seja no caso de feromônios sexuais, de trilha, de alarme, de predadores em busca das presas, de perfumes para impressionar o(a) namorado(a), ou do cachorro cheirando o poste (por onde toda essa história começou). Por mais diferentes que sejam um nariz, um focinho e uma antena. As diferenças residem em aspectos morfológicos e especificidades características de cada espécie. Dentro da mesma antena, inclusive, há sensiliuns, proteínas receptoras, e proteínas de ligações diferentes envolvidos em comunicações diferentes. Por exemplo, os sensiliuns que em uma *Drosophila melanogaster* captam a presença de bananas em putrefação são diferentes dos sensiliuns que fazem os machos correrem atrás das fêmeas: se localizam em outro local da antena, usam outros neurônios, outras proteínas de ligação, etc. Há também diferenças morfológicas de localização e disposição de neurônios: nós ou os cachorros não apresentamos neurônios alocados em sensiliuns, mas sim nas paredes das cavidades nasais (no nosso caso, na parte superior posterior do nariz), mas também revestidos com muco. Todavia, com todas essas diferenças citadas, há um consenso entre os pesquisadores sobre a participação de uma proteína de ligação que captura o estímulo químico, transportando-o até o neurônio, onde ocorre a quimiorrecepção, e a consequente produção de um sinal elétrico que é conduzido até o cérebro (ou órgão assemelhado) graças à sinapse em todos esses casos. Ou seja, no fundo, no fundo, nós humanos e os cachorros, moscas, baratas, carrapatos, formigas, abelhas, etc. apresentamos profundas semelhanças.

PARTE B: MECANISMOS DE DEFESA

A vida das várias espécies biológicas que habitam a Terra é uma luta longa, constante e permanente pela sobrevivência dos indivíduos e da própria espécie. Isso envolve uma participação fundamental de compostos químicos, seja nos casos exemplificados na Parte A desse texto, em que se tratou dos casos de comunicações intraespécies (indivíduos da mesma espécie, também denominadas de intraespecíficas), seja em muitos casos de interações interespcies (ocorre entre espécies diferentes, também denominadas de interespcies).

As relações interespcies podem ser classificadas em relações harmônicas e não-harmônicas (as intraespcies também, mas não nos interessam aqui). As harmônicas são aquelas em que ou há vantagens para ambas as espécies, ou há vantagem para uma delas, mas não causa prejuízo para outra. Um exemplo interessante do primeiro tipo é a denominada flora intestinal que ocorre em nossos intestinos. Apesar do nome, na verdade são colônias de bactérias e executam uma série de funções úteis ao nosso organismo, tais como, por exemplo: não permitir o desenvolvimento de espécies patogênicas por competição; produzir energia por fermentação de substratos que nosso metabolismo não consegue degradar; estimular o tecido linfóide associado com a mucosa intestinal a produzir antibióticos

específicos contra bactérias patogênicas; produzir ácido propiônico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), que pode ser utilizado no fígado para a produção de ATP; etc.

Nota 12 – ATP é a abreviatura do termo em inglês de **Adenosine-5'-triphosphate**, em

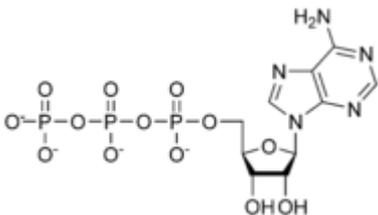


Figura 29 - Representação da molécula de ATP

português Trifosfato de 5'-Adenosina, uma das moléculas mais importantes do metabolismo dos seres vivos, pois é através das reações biológicas em que ele participa que se obtém a energia necessária para os demais processos metabólicos. Você já se perguntou de onde vem o calor necessário para manter a temperatura do seu corpo a 35-37°C?

Como pode ser visto na figura acima, o ATP é um tri-ânion, o que o torna solúvel no meio aquoso das células.

Como pode ser visto na figura acima, o ATP é um tri-ânion, o que o torna solúvel no meio aquoso das células.

Todavia, apesar do vastíssimo campo de Química envolvido nos estudos de tais relações, vamos apresentar aqui apenas o caso específico das relações não-harmoniosas em que os compostos químicos estão envolvidos em mecanismos de defesas de uma espécie contra a outra. É importante ressaltar que tais relações de defesa podem acontecer, e acontecem, entre os mais diversos reinos dos seres vivos, sejam animal-animal, animal-planta, planta-planta, monera-planta, monera-animal, etc. Vamos, porém, limitar-nos às discussões de alguns poucos exemplos, dada à extensão do tema. E mesmo porque o objetivo não é torná-lo especialista em Química Biológica.

Tais compostos consistem de estruturas químicas que são produzidas pelo metabolismo de uma espécie, para a qual é inócua, e que são contatadas/lançadas/injetadas em outras, para as quais são letais. Se bem que tem alguns casos que não funcionam: a espécie atacante pode também apresentar inocuidade. Mas serve, para “sorte” da espécie atacada, à maioria dos casos.

Estruturalmente podem ser divididos em duas classes: de estruturas simples, e de pesos moleculares não elevados, que, conseqüentemente, na maioria das vezes, atuam por aeração, contato ou lançamento pela espécie sob ataque; e uma segunda classe, de estruturas mais complexas, normalmente proteínas, portanto, de pesos moleculares (PMs) muito elevados, e que devem ser injetados para fazer efeito.

B.1 – Compostos de PMs não elevados

B.1.1. Ação por contato (opiliões e crisântemos)

- Opiliões

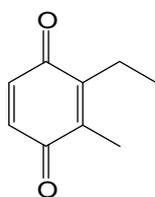
Os **opiliões** são invertebrados de oito patas (portanto, não são insetos) pertencentes à classe dos artrópodes e ao filo dos aracnídeos (os insetos têm seis patas, pertencem também à classe dos artrópodes, mas são do filo *insecta*), e popularmente denominados no Brasil por diversos nomes: **aranha-alho, aranha-bode, aranha-fedorenta, aranha-cafofa, aranha-de-chão, bodum, fede-fede, giramundo, temenjoá** ou **tabijuá**. Apesar dessas designações, não são aranhas propriamente ditas, já que pertencem a outra ordem. Existem aproximadamente 7.000 espécies estudadas, o que torna o opilião o terceiro aracnídeo de maior incidência do filo, sendo que 950 dessas espécies ocorrem no Brasil, o país com maior ocorrência no mundo, estando a maior parte da população concentrada nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro. Apesar disso, são muito pouco conhecidos, devido talvez a seus hábitos noturnos e locais onde vivem: sob pedras e troncos ou enterrados no solo, ou em bromélias, ou em cavernas, entre outros.

Uma característica morfológica que chama a atenção para quem vê um são as patas finas e desproporcionalmente compridas em relação ao corpo: em algumas espécies o corpo mede 0,5-0,8 cm, enquanto as patas podem chegar de 4,0-5,0 cm. Outra característica, e que é utilizada para distingui-los das aranhas, é que, diferentemente dessas, não possuem cintura: o tórax e o abdômen se fundem, formando uma peça única. Na figura 27 abaixo são apresentadas fotos de algumas espécies desses aracnídeos.

Seus predadores são formigas, aranhas, sapos, e gambás (por ter hábitos noturnos, os opiliões estão protegidos contra as aves, o que não acontece contra os sapos e gambás, os quais caçam à noite). Como você pode inferir por alguns dos nomes populares (aranha-fedorenta, aranha-bode, bodum, fede-fede) um dos seus mecanismos de defesa, e o que aqui nos interessa, é a produção de um líquido viscoso amarelo, de odor desagradável, por glândulas situadas no tórax-abdômen, e expelido pela parte lateral do corpo .

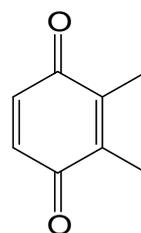
A composição do líquido varia de espécie para espécie, mas é comum serem encontrados principalmente quinonas, como, por exemplo, no caso da espécie *Goniosoma longipes*, em que um grupo de pesquisadores da Universidade de São Paulo (USP) encontrou as estruturas quinônicas **(37)** e **(38)**:

Seus predadores são formigas, aranhas, sapos, e gambás (por ter hábitos noturnos, os opiliões estão protegidos contra as aves, o que não acontece contra os sapos e gambás, os quais caçam à noite). Como você pode inferir por alguns dos nomes populares (aranha-fedorenta, aranha-bode, bodum, fede-fede) um dos seus mecanismos de defesa, e o que aqui nos interessa, é a produção de um líquido viscoso amarelo, de odor desagradável, por glândulas situadas no tórax-abdômen, e expelido pela parte lateral do corpo.



(37)

2-ethyl-3-methyl-
1,4-benzoquinone

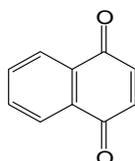


(38)

2,3-dimetill-1,4-
benzoquinona

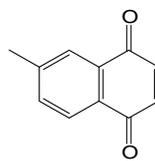
Figura 30

Da mesma forma, a espécie *Phalangium opilio*, opilião encontrado nos Estados Unidos, produz também quinonas como substâncias defensivas, no caso naftoquinonas – Estruturas (39) e (40):



(39)

1,4-naftoquinona

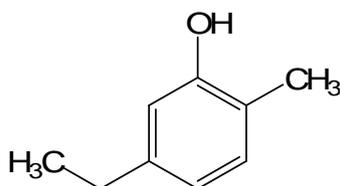


(40)

6-metil-1,4-
naftoquinona

Figura 31

Todavia, um grupo de pesquisa da Universidade de Campinas encontrou somente um único composto ao pesquisar *Camarana flavipalpi*, espécie nativa do litoral paulista, o fenol **(41)**:



(41)

2-metil-5-etilfenol

Figura 32

Nota 12 – Fenóis e quinonas são funções muito importantes na natureza, sendo encontradas em diversos metabólitos secundários de seres vivos. Por exemplo, fenóis são muito importantes como capturadores de radicais livres em nosso organismo. O que caracteriza um composto como um fenol é a presença de um 'OH' diretamente ligado a um anel aromático, como na estrutura **(41)** acima. As quinonas, por sua vez, podem ser consideradas uma classe especial de cetonas (apresentam o grupo $R,R-C=O$). Como fenóis, se oxidam com facilidade a quinonas, suas caracterizações como benzoquinonas, naftoquinonas, antroquinonas, etc. se correlaciona com isso. Por exemplo, a 1,4-benzoquinona é produto da oxidação do fenol, o qual estruturalmente é um benzeno ligado a um "OH"; naftoquinonas se originam dos naftóis, um sistema aromático com 10 átomos de carbono, 2 anéis fundidos (de 6 átomos num anel, com 4 no outro), e um 'OH' ligado a eles, etc.

Como mecanismo de defesa, tais compostos atuam por contato, no caso de aranhas, sapos, e gambás. Já para formigas, por dispersão aérea. Como mecanismo de defesa para o indivíduo, a ação por contato pode não ser muito eficiente, pois vai depender do estado em que se encontra o emissor, no caso o opilião, ao ser abandonado pelo predador após o primeiro embate. Assim, por exemplo, os pesquisadores da USP observaram que os sapos utilizados nos experimentos engoliam prontamente a presa, mas após algum tempo manifestavam fortes contrações do abdômen e, em seguida, o opilião era regurgitado. Às vezes vivo, às vezes morto. Já no caso das formigas, eles constataram que elas não se aproximam da "vítima", como se essas estivessem protegidas por um "escudo químico".

A hipótese (não testada) levantada pelos pesquisadores foi a de que o mecanismo, no caso da ação por contato, é que as substâncias de defesa atuariam também como feromônios de alarme, avisando do ataque aos demais opiliões das proximidades, permitindo assim a evasão dos mesmos. Ou seja: atua para defesa da espécie, não do indivíduo.

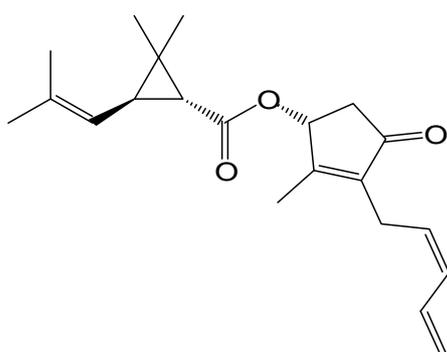
Para as formigas, atuariam como um “aerossol repelente” mesmo. Considerando-se que 1,4-benzoquinonas são compostos de baixo peso molecular e não podem formar ligações hidrogênio entre suas moléculas, é de se esperar que tenham uma pressão de vapor relativamente elevada (o que é o caso: a 1,4-benzoquinona propriamente dita tem uma pressão de vapor de 0,09 mm Hg a 25 °C), sendo, por isso, boas candidatas à composições de “aerossóis repelentes”. Uma hipótese adicional que se pode formular é que, em sendo as formigas um dos animais de maior distribuição e população sobre a Terra, seriam elas os predadores mais significativos dos opiliões, daí esse mecanismo de defesa poderia ter sido desenvolvido pelos ancestrais dos atuais opiliões visando especificamente as formigas. A se pesquisar.

- Crisântemos

Crisântemos, botanicamente, pertencem a um gênero (*Chrysanthemum*) com 30 espécies de plantas floríferas perenes da família *Asteraceae*. São flores de grande efeito ornamental originárias da Ásia e já eram cultivada na China há mais de 2.500 anos, onde foram consideradas umas das plantas nobres chinesas (as outras são o bambu, a ameixeira, a orquídea). Foi levado ao Japão pelos budistas, em torno do séc. 8 d.C., e por sua semelhança com o sol nascente acabou por se tornar um símbolo do país, sendo inclusive o trono do imperador conhecido como o “Trono de Crisântemo”. Seu cultivo foi levado para a Europa no séc. 17, onde, então, as espécies foram manipuladas e diversos híbridos e variedades foram obtidos.

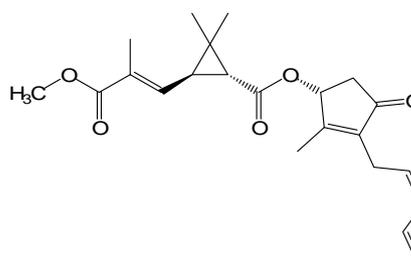
Apesar do grande valor econômico como plantas ornamentais e do alto índice de comercialização, principalmente da variedade híbrida *dendranthema x grandiflorum*, duas outras espécies apresentam valor econômico adicional maior ainda: a *Chrysanthemum coccineum*, e a *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Isso porque são fontes de inseticidas naturais, delas extraídos e comercializados com muito sucesso, pois têm a grande vantagem de serem degradados facilmente em presença de luz solar. Essas duas são designadas em nosso país como “margaridas”, todavia, o nome engloba também uma série de outras flores pertencentes a gêneros e famílias diferentes, de modo que não vá achar que a margarida da esquina contém inseticidas.

As substâncias ativas na ação inseticida são produzidas nas bolsas de semente e denominadas de piretrinas. São de dois tipos, designados como Piretrina I e Piretrina II, e representados pelas estruturas **(41)** e **(42)**.



(41)

Piretrina I



(42)

Piretrina II

Figura 33

As piretrinas são inseticidas que atuam sobre o sistema nervoso dos insetos, mais especificamente sobre os axônios neuronais (ver discussão anterior sobre bombicol). Elas provocam a abertura dos canais que controlam a passagem do íon Na^+ do exterior para o interior da célula (provavelmente se ligam com as proteínas receptoras) e, com isso, os neurônios ficam com um excesso de carga da qual não conseguem se livrar, já que os canais que permitiriam a migração dos íons no sentido oposto (de dentro para fora) não foram afetados. Isso impede a sinapse. O resultado final depende da concentração ao qual o inseto é exposto: em concentrações mínimas, como as existentes na superfície das plantas, provavelmente o inseto sente um choque elétrico muito pequeno quando pousa na flor e “cai fora”; já em concentrações maiores, no caso da comercialização, ele morre.

B.1.2. Ação por dispersão aérea (algodoeiro)

Um dos mecanismos de defesas mais interessante entre os seres vivos é aquele desenvolvido por algumas espécies de plantas como, por exemplo, o algodoeiro e o milho, diante de alguns tipos de pragas provocadas por herbívoros: elas “chamam para socorrê-las” um predador de quem as estão depredando. Explicando melhor: no caso do exemplo das plantas em questão, quando elas são atacadas por larvas (lagartas) de determinados lepidópteros, são “socorridas” por fêmeas de vespas parasitóides, que atacam as lagartas para depositar ovos no interior do corpo delas (o nome das vespas vem daí, pois elas são, quando no estágio de larvas, parasitas das larvas das mariposas). Quando os ovos das vespas eclodem, as “larvinhas” que saem deles se alimentam do hospedeiro. Em outras palavras, a lagarta morre de dentro pra fora.

“Chama”? Como assim? Na Química a planta tem boca?

Pronto! Lá vem você de novo.

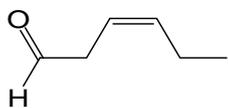
Para entendermos como a planta “chama” por socorro para se defender, vamos ver aqui experimentos efetuados por pesquisadores do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos com o algodoeiro *Gossypium hirsutum*, popularmente conhecido pelos nomes algodão-bonito, algodão-de-malta, algodoeiro-americano, entre outros (espécie também cultivada no Brasil).

Plantas liberam constante e normalmente compostos químicos no meio ambiente. Você pode constatar isso facilmente simplesmente cheirando flores.

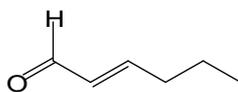
Na Tabela 7 estão relacionados 12 desses compostos.

| Compostos Detectados | Estruturas | Quantidades emitidas em 3h (ng) (Controle) | Quantidades emitidas em 3h (ng) (Teste) |
|--|-------------|--|---|
| (Z)-3-hexenal | (43) | 1 034 | 1 597 |
| (E)-2- hexenal | (44) | 1 577 | 2 066 |
| (Z)-3-hexenol | (45) | 9 922 | 16 981 |
| Mircene | (46) | 2 269 | 6 860 |
| Acetato de (Z)-3-hexenila | (47) | 13 302 | 86 907 |
| β -Ocimeno | (48) | 107 | 3 878 |
| Linalol | (49) | 18 | 188 |
| (E)-4,8-dimetil-1,3,7-nonatrieno | (50) | 49 | 709 |
| Butirato de (Z)-3-hexenila | (51) | Não detectado | 1 326 |
| Butirato de (E)-2-hexenila | (52) | Não detectado | 886 |
| (E)- β -Farneseno | (53) | Não detectado | 1 077 |
| (E,E)-4,8,12-trimetil-1,3,7,11 - tridecatetraeno | (54) | 103 | 168 |

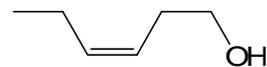
Tabela 7: Composição dos compostos (doze) emitidos pelo algodoeiro



(43)



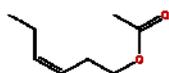
(44)



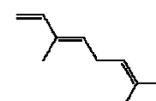
(45)



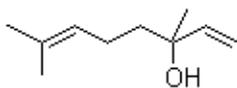
(46)



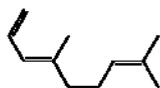
(47)



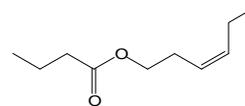
(48)



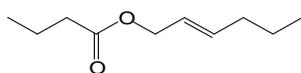
(49)



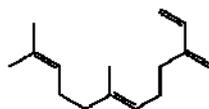
(50)



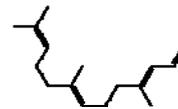
(51)



(52)



(53)



(54)

Figura 34

Outra observação verificada foi a de que cortes feitos com uma lâmina fina nas folhas dos algodoeiros não provocam mudanças significativas no padrão de emissão. Ou seja, essa não é causada por ferimentos nas plantas, mas pelo “reconhecimento” da larva pela planta.

A pesquisa acima parou por aí, mas a coisa fica mais interessante se olharmos para os feromônios apresentados pela vespa parasitoide *Cotesia marginiventris* (outra, que apesar de ocorrer no Brasil, não ganhou apelido), que “socorre” o algodoeiro e ataca a praga. Isso pode ser visto na Tabela 8, onde estão colocados todos os feromônios encontrados em duas pesquisas distintas:

| | |
|----------------------------------|--|
| Mircene | (Z)-3-hexenol |
| Acetato de (Z)-3-hexenila | (Z)-3-hexenal |
| β -Ocimeno | (E)-2-hexenal |
| Linalol | (E,E)-4,8,12-trimetil-1,3,7,11-tridecatetraeno ¹⁹ |
| (E)-4,8-dimetil-1,3,7-nonatrieno | Indol-1 |
| (E)- β -Farneseno | <i>trans</i> -nerolidol |

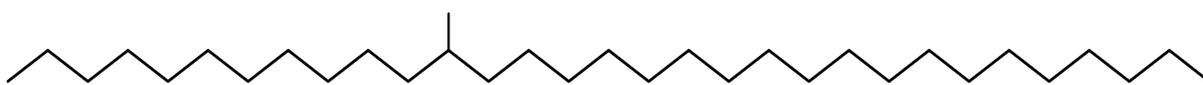
Tabela 8: Feromônios do *Cotesia marginiventris*

Se compararmos as Tabelas 7 e 8, veremos que, exceto o Indol-1 e o *trans*-nerolidol, todos os demais compostos que compõem o feromônio são encontrados também na emissão da planta atacada. É assim que o algodoeiro “chama” sua amiga vespa.

Agora, amigo que é amigo mesmo é amigo pra tudo. Essa não é a única praga dos algodoeiros que é atacada pela vespa *Cotesia marginiventris*. Ela parasita também outras, como por exemplo a lagarta-das-maçãs (*Heliothis virescens*), a lagarta-do-cartucho-do-milho (*Spodoptera frugiperda*), a lagarta-das-folhas ou lagarta-das-vagens (*Spodoptera eridania*), etc.

A lagarta-das-maçãs, por sua vez, não é atacada só pela *Cotesia marginiventris*, mas pode também ser parasitada por outras vespas, como a *Cardiochiles neigriceps*, mas só se ela, lagarta, estiver depredando plantações de hortaliças como couve, repolho, etc. Em outras palavras, a *Cardiochiles neigriceps* não mantém relações com o algodoeiro. Nada pessoal, ela apenas pode não entender o que o algodoeiro “diz”: os feromônios dessa vespa não têm nada a ver com a emissão do algodoeiro.

Eles são constituídos de hidrocarbonetos alifáticos (apresentam só ligações simples entre os carbonos) ramificados de 27 a 33 átomos na cadeia carbônica principal – exemplo, estrutura (55) – que não são encontrados na emissão do algodoeiro. Mas atenção! Isso não implica que as couves e repolhos emitam necessariamente esses hidrocarbonetos enormes. Elas podem emitir outros tipos de compostos não emitidos pelo algodoeiro, mas apenas pelas hortaliças, e que durante o processo evolutivo as vespas *Cardiochiles nicricepes* aprenderam que tais compostos significam que tem *Heliothis virescens* na área para se depositar ovos. Até termos acesso aos dados de emissão das couves e repolhos temos que considerar as duas hipóteses.



(55)

12-Metilentriacontano

Figura 35

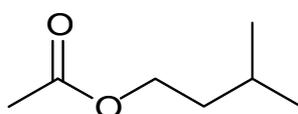
B.2 - Compostos de PMs elevados

Algumas espécies utilizam como mecanismos de defesa composto com peso molecular muito elevado e, além disso, com muitos elementos na estrutura que permitem formações de diversas ligações hidrogênio, interações dipolo-dipolo, etc., seguindo-se daí que apresentam pressões de vapor de valores extremamente baixos e insignificantes. Ou seja, tais compostos não se prestam a comunicações químicas que dependam dessa propriedade. Tais compostos, portanto, têm que ser injetados. Especificamente, proteínas.

- Abelhas

O órgão responsável pelas ferroadas das abelhas operárias é extremamente sofisticado. O veneno é produzido em glândulas emparelhadas na cavidade abdominal e estocados em sacos expandidos. Esses se comunicam com um canal central do ferrão, o qual é estreito, alongado, microscerrilhado, afiado e contendo válvulas de escoamento de líquidos que permitem o fluxo só no sentido saco-ponta do ferrão.

Quando atacada, inicialmente crava o ferrão na vítima e depois, imediatamente, levanta voo. Isso faz com que o órgão responsável pela defesa – logo, parte do abdome – seja deixado para trás, na vítima, o que irá causar a morte do inseto. O órgão então passa a funcionar como um sistema de bombeamento autônomo que esvazia os sacos de veneno na vítima. Também é liberado um feromônio de alarme, o acetato de 3-metilbutila (ou acetato de isoamila) **(56)**, que avisa às demais abelhas da colmeia a presença do inimigo e induz novos ataques.

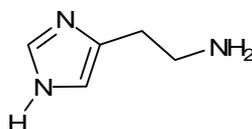


(56)

Figura 36

A composição química do veneno é extremamente complexa, sendo formado por uma mistura de histamina, feromônios, peptídeos, aminoácidos e outros ácidos, num total de 63 componentes. É citotóxico (destrói células), e apresenta o efeito contraditório de ao mesmo tempo inibir o sistema nervoso e estimular o coração. Ao contrário de venenos de cobras – que é coagulante –, é hemorrágico.

A histamina, Estrutura **(57)**, é a substância envolvida em processos alérgicos que provoca as coceiras, o nariz vermelho, coriza, inchaço, etc. Além disso, causa vaso dilatação, e aumento da permeabilidade dos vasos sanguíneos. Constitui cerca de 0,9 % da composição do veneno.



(57)

Figura 37

Peptídeos são, tais e quais as proteínas, sequências de α -aminoácidos, só que de peso molecular muito mais baixo, ou seja, apresentam cadeias menores.

O principal peptídeo presente no veneno das abelhas é a melitina, que tem uma sequência de 26 aminoácidos e constitui cerca de 50% do peso do material seco. Ela destrói as células sanguíneas, quebrando suas membranas, baixa a pressão e provoca também a liberação de histamina pelo organismo da vítima picada. Além disso, também atua sobre os neurônios, mexendo com os canais que regulam entrada/saída de íons, provocando dores.

Já as enzimas que estão presentes são: a fosfolipase A, a lecitinase, e a hialuronidase. Enzimas também são proteínas, só que atuam especificamente como catalisadores das reações que ocorrem nos organismos, permitindo que elas aconteçam a temperaturas ambientais (lembra-se no começo da história da comparação entre transformação do açúcar em CO_2 e H_2O em nosso organismo e na panela?). A nomenclatura delas termina sempre por “ase”, e o resto do nome se refere à reação que atua (ou substrato). Assim, a fosfolipase A, que forma cerca de 12 % do veneno, atua sobre os fosfolípidios, que são compostos com o elemento fósforo na estrutura e formam a parede da membrana celular. A lecitinase é outra enzima constitutiva do veneno que ajuda a quebrar a parede celular, pois atua sobre a lecitina, um dos seus componentes. Finalmente, a terceira enzima, a hialuronidase, uma proteína formada a partir do sequenciamento de 350 aminoácidos, mostra a sofisticação empregada pelas abelhas em sua defesa química. Ela atua sobre o ácido hialurônico, um polímero de um derivado da glicose, que existe no líquido que recobre a célula como uma barreira protetora. Para aumentar o poder de ação das demais outras duas enzimas, da histamina, dos peptídeos, etc., vai junto ao pacote, então, a hialuronidase para se livrar desse mecanismo de defesa. Sinistro, não?!

PONTOS PARA REFLEXÕES (discuta com seu professor, com seus colegas e amigos, e principalmente, com você mesmo, e depois explique):

1. Além de líquidos moleculares e iônicos, existem também outros tipos de líquidos como sais fundidos (sais inorgânicos ou mistura de, aquecidos a altas temperaturas), e misturas eutéticas. Você acha que tais compostos terão pressão de vapor alta ou baixa?
2. O modelo que utilizamos para as explicações sobre líquidos moleculares se aplicaria também sem restrições para os líquidos iônicos, sais fundidos e misturas eutéticas? Dica: leia, nesta série, “Teoria cinética dos gases” e veja quais as características do modelo, principalmente o tópico “Onde a coisa falha”.
3. Os cheiros de sabonetes perduram por mais tempo se entre um banho e outro guardarmos os mesmos em saboneteiras fechadas.

4. Muita gente guarda açúcar na geladeira para protegê-lo de formigas e observa que o açúcar fica mais "soltinho". Dica: 1. para onde vão as moléculas de água quando a roupa seca? 2. Qual a relação entre pressão e temperatura?.
5. Faça o seguinte experimento: coloque 2 a 3 colheres de sopa de sal em uma panela seca e leve ao fogo (médio). Com uma colher de pau fique mexendo o sal na panela por 5 a 10 minutos. (o que você observou?). Espere esfriar até ficar morno. Arranje dois vidros iguais e coloque metade do sal em cada um. Depois coloque um vidro com o sal em cima da geladeira e o outro dentro. No dia seguinte compare os dois.
6. Por que no experimento imaginário utilizamos o mesmo n° de mols de cada um dos líquidos?
7. Se aumentarmos a temperatura nos experimentos das figuras 4 e 5, o que deve acontecer com o número de átomos de carbono-14 no recipiente menor?
8. O Mar Morto tem esse nome porque sua concentração de sal é tão alta (cerca de 10 vezes a de outros mares e oceanos) que não é possível o desenvolvimento de seres vivos. Fica na fronteira entre Jordânia e Israel, numa depressão situada a 420 m abaixo do nível do mar. O que você espera do ponto de ebulição da água em Nahal Kalya, uma localidade israelense situada às margens do Mar Morto?
9. Discuta, a partir dos conceitos de pressão de vapor e de equilíbrio dinâmico, em qual dos dois varais as toalhas devem secar primeiro: no da Figura 10, normalmente utilizados em lugares cobertos ou no da figura abaixo.
10. Além das fêmeas descerem dos hospedeiros para depositar os ovos, formule algumas outras hipóteses para os carrapatos "descerem" dos hospedeiros.
11. Que tal uma estimativa da ordem de grandeza mínima do número de formigas existentes no Brasil a partir da quantidade de dois vertebrados: nós, humanos, e os bois? Para tal, considere que a população brasileira é de 190 milhões (projeção do IBGE para 2008, a partir do recenseamento de 2000: 187.885.996), com um peso médio de 50 kg (tem muito gordo por aí, mas tem também os bebês, as crianças, os velhinhos, as anoréxicas...), e que a população de gado bovino é de 200 milhões (censo do IBGE em 2007: 199.752.014), com um peso médio de 250 kg (tempos de vacas magras: em matadouros, o peso médio de abate é na faixa de 350 – 400 kg). Finalmente, considere o peso médio das formigas como de 1 g. (preste atenção que o peso médio dos vertebrados está em quilograma e o dos insetos em grama).

12. Por que se você passar os dedos nas formiguinhas, e não no caminho, você não estará comprovando a existência de feromônio de trilha?

13. Desenhe o isômero S do Neocembreno A.

14. Se der um problema no metabolismo de uma formiga rainha da formiga- faraó (na realidade isso seria impossível), e ele produzir o isômero S do Neocembreno A, ela vai, no mínimo, ser expulsa do formigueiro.

15. Compostos com as nomenclaturas E e Z apareceram muito ao longo do texto para designar isômeros geométricos. Vejamos, então, como ela é construída. Vamos apresentar apenas parte das regras: 1. Primeiro pegue os dois átomos que estão ligados a cada um dos carbonos da dupla (C1 e C2) e veja qual tem maior Peso Atômico (PA) - se "empatar", vá para o Ponto para Reflexão 16. Com isso você vai obter o mais pesado do carbono 1, que vamos chamar de X, e o mais pesado do C2, que vamos chamar de Y. 2. Agora, compare os PAs de X e Y: se os dois estiverem do mesmo lado ligação dupla, então é o isômero Z, (de "Zunto", digo, junto). Sendo mais claro: se você desenhou a ligação dupla na horizontal, o Z seria aquele em que X e Y ficam para baixo (ou para cima) e o E, o outro. Com base nisso diga qual é o isômero geométrico Z e qual o E dos dois compostos da Nota 9.

16. Todavia, pode acontecer que 2 dos átomos ligados à dupla ligação sejam os mesmos, como é o caso de todos os isômeros geométricos que apresentamos aqui. Aí vai "empatar" quando se aplicar a regra 1 do ponto de reflexão 15. Para resolver esse problema, comparam-se, então, os pesos atômicos dos átomos imediatamente seguintes. Vira X (ou Y) o átomo que apresentar um "vizinho mais gordo" (maior PA). Aí se aplica a regra 2 do ponto de reflexão 15. Com base nesses dados, diga "quem é quem" das estruturas a seguir:

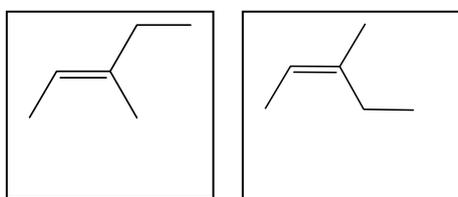


Figura 38

17. Formule algumas alternativas à estratégia de reprodução da espécie da mosca via reservatório de esperma, uma relação sexual a vida toda, etc. e depois discuta e compare as possíveis vantagens e desvantagens de tais alternativas.

18. Estimativa do número de grãos de areia de uma praia. Calcule o volume ocupado pela areia (é só multiplicar o comprimento pela largura e o resultado pela profundidade. Não se esqueça de usar as mesmas unidades), depois divida o resultado final pelo volume ocupado por um grão de areia (considere o grão como um cubo de 1 mm de aresta). Assinale os 3 carbonos quirais apresentados pelas piretrinas I e II.
19. O número de isômeros espaciais (denominados também por estereoisômeros) de uma molécula é dado por 2^n , onde "n" é o número de carbonos quirais. Calcule o número de estereoisômeros das piretrinas I e II.
20. De todos os isômeros espaciais possíveis, só as estruturas **(38)** e **(39)** são produzidas pelos dois tipos de crisântemos. Desenhe os outros.