

4 – Combustão e Fotossíntese

No Cap. 2 discutimos como a maior parte das fontes de energia depende fundamentalmente do Sol. Há que se destacar a relação entre toda a biomassa e o Sol por meio da fotossíntese, como mostra a Fig. 2.8. No Cap. 3 entendemos melhor os processos nucleares que acontecem no Sol e como é a atuação solar na Terra, principalmente por meio da radiação térmica emitida. Sob o ponto de vista da energia, para entendermos os processos que ocorrem na Terra devemos compreender a relação que existe entre a fotossíntese e a combustão.

De certa forma, a fotossíntese e a combustão podem ser consideradas como processos antagônicos e complementares. Utilizando-se da energia da radiação solar, a fotossíntese é responsável por transformar água, dióxido de carbono e uma pequena quantidade de outros elementos em todas as substâncias orgânicas que compõem a biomassa. Por outro lado, a combustão é o processo responsável por transformar a matéria orgânica, juntamente com o oxigênio, em água e dióxido de carbono liberando uma quantidade de energia (Fig. 4.1). Isso grosseiramente. Ao analisarmos esses dois processos, percebemos que a relação não é caracterizada por um antagonismo propriamente simétrico. Primeiramente, para que tal ponto de vista tenha certo sentido, devemos aceitar a respiração como uma forma de combustão, ou seja, aceitar que a queima da gasolina em um motor seja classificado da mesma forma que a queima de calorias em nosso corpo. Ao mesmo tempo em que há justificativas para isso, também podem ser levantadas diversas diferenças para classificar a queima da gasolina como um processo bem diferente da respiração celular.

Apesar das diferenças evidentes, é importante destacar aqui as semelhanças entre a combustão e a respiração. Ambas são reações que fornecem energia e que partem dos mesmos reagentes (matéria orgânica e oxigênio) e geram os mesmos produtos (dióxido de carbono e água). As diferenças principais são: a respiração é um processo fisiológico e complexo, que ocorre com uma taxa mais controlada. A energia resultante é essencialmente química na forma de uma molécula complexa denominada adenosina trifosfato (ATP), sendo mais tarde convertida em calor conforme usada pelos organismos vivos em seu metabolismo, enquanto que a energia liberada na combustão é diretamente manifestada na forma de calor.

Mesmo considerando a respiração como uma forma de combustão, ainda assim os processos que interconectam as esferas orgânicas e inorgânicas não se manifestam de forma antagonicamente simétrica. Isso porque a decomposição ou degradação das substâncias orgânicas não são feitas exclusivamente pela respiração e a combustão, mas também por outros processos, como a fermentação. Esta última também é realizada por seres vivos, mas sem a presença de oxigênio. Sendo assim, enquanto que a ponte da esfera inorgânica para a esfera orgânica é feita de forma praticamente exclusiva pela fotossíntese, a ponte no sentido contrário pode ser feita pelo menos três processos claramente distintos: respiração, combustão e fermentação.

Uma regra geral é: todos os elementos orgânicos são gerados a partir de organismos vivos que apresentam um conjunto de processos fisiológicos bastante complexos. Por esse motivo, a questão da origem da vida é difícil. No contexto da busca por respostas a essa

questão, cientistas já demonstraram que é possível obter moléculas orgânicas razoavelmente complexas a partir de processos que não são atrelados a seres vivos. Trata-se de processos que vieram na esteira dos experimentos de Stanley L. Miller e Harold C. Urey realizados em 1953, que procuraram demonstrar a hipótese de Alexander Ivanovic Oparin. Em suma, moléculas orgânicas foram obtidas em condições de laboratório simulando possíveis ambientes da Terra há bilhões de anos, com atividades vulcânicas mais intensas e uma atmosfera mais dinâmica. Essa atmosfera seria rica em hidrogênio, vapor d'água (calor), amônia e metano, além da presença de descargas elétricas simulando raios. Vale ressaltar que moléculas orgânicas já foram detectadas em cometas e meteoritos e cientistas acreditam que tenham sido geradas por processos físico-químicos análogos aos testados por Miller e Urey¹.

Dito isso, é importante e ressaltar que processos de formação de moléculas orgânicas como descritos por Miller e Urey são possíveis, porém sua ocorrência no ambiente terrestre é estatisticamente insignificante diante da intensa atividade biológica apresentada na Terra.

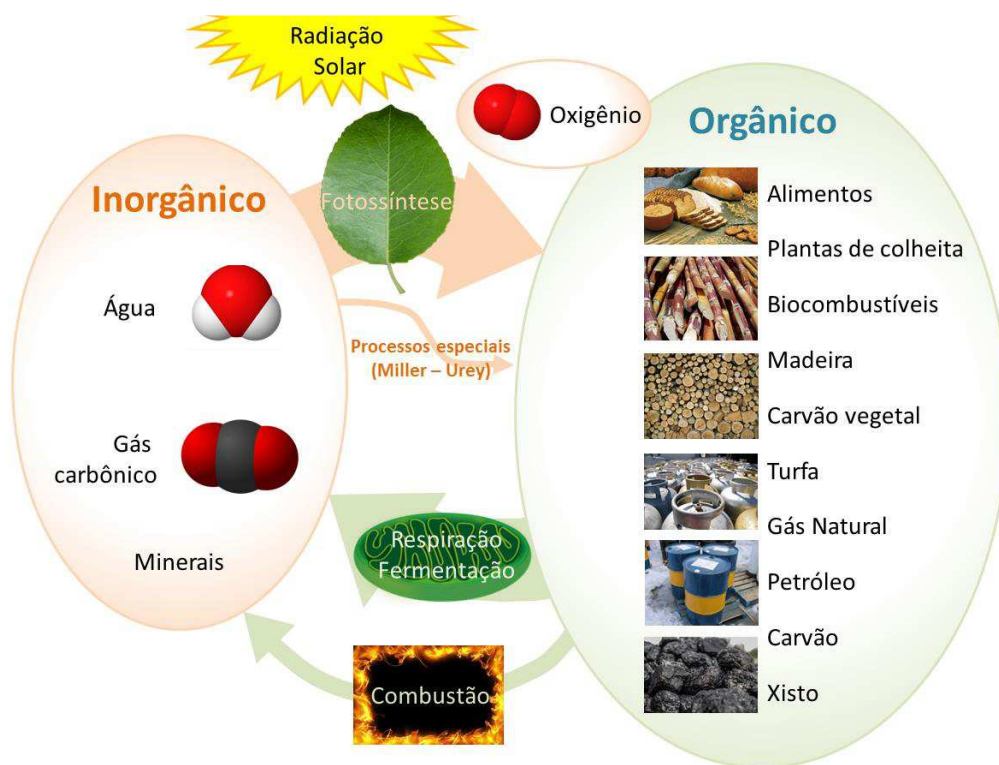


Fig. 4.1: Diagrama ilustrativo da relação entre fotossíntese e combustão e sua importância na relação entre química orgânica e inorgânica. Nesse contexto, a respiração celular é considerada uma forma de combustão. A fermentação também é mencionada como outro processo celular responsável por decompor a matéria orgânica sem a presença de oxigênio. Os processos especiais como o do experimento de Miller-Urey são mencionados para evidenciar que a fotossíntese não é em princípio, a única forma de se obter elementos orgânicos a partir de substâncias inorgânicas, explicando como essas moléculas mais complexas podem ser encontradas em cometas e outros planetas. Porém esses processos especiais são estatisticamente desprezíveis. Figura montada a partir de imagens de uso livre obtidas no wikimedia commons e pixabay.

¹ Sob esse ponto de vista, há elementos que são difíceis de classificar. Por exemplo, o metano é normalmente classificado como orgânico, embora sua ocorrência em ambientes fora da Terra não seja raro. Além disso, nos experimentos de Miller-Urey, o metano é um “bloco de construção” da matéria orgânica, assim como a água e o dióxido de carbono.

Sendo assim, vemos que a ponte entre a esfera inorgânica para a orgânica é feita, na prática, de forma exclusiva pelos organismos vivos que efetuam alguma forma de fotossíntese. Por outro lado, a transformação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água não ocorre exclusivamente nos seres vivos na forma de respiração e fermentação, mas pode ocorrer de forma independente destes por meio da combustão. Essa assimetria é destacada na Fig. 4.1 e dá uma pista importante para a questão da relação entre a matéria orgânica e inorgânica: dos processos independentes dos seres vivos, porque a combustão é um fenômeno comum enquanto que a taxa de processos especiais do tipo Miller-Urey é estatisticamente desprezível? A resposta para isso é crucial para o entendimento da vida e é fortemente relacionado à termodinâmica, mais especificamente à questão da entropia, que veremos com mais detalhes no Cap. 6.

4.1 – Combustão

Trataremos a combustão antes da fotossíntese, pois de certa forma a combustão é mais aderente à abordagem da energia dada nesse livro. A queima do carvão e do gás natural está relacionada com a maior parte da produção de energia elétrica mundial, é o princípio de funcionamento dos motores dos automóveis e aviões, além de outros usos que nos são bastante familiares.

No ensino médio já nos é ensinado que a combustão é uma reação química exotérmica, ou seja, libera energia ao meio na forma de calor. Discutimos no Cap. 2 que essa energia tem sua origem fundamental na energia solar, cujo mecanismo discutiremos em mais detalhes na seção 4.2. Mas de acordo com as discussões feitas no Cap. 3 temos condições de compreender muitas outras questões sobre a combustão, que são aderentes à radiação térmica. Além disso, discutiremos aspectos que nos permitirão compreender melhor as máquinas térmicas e as leis da termodinâmica nos Caps. 5 e 6 respectivamente.

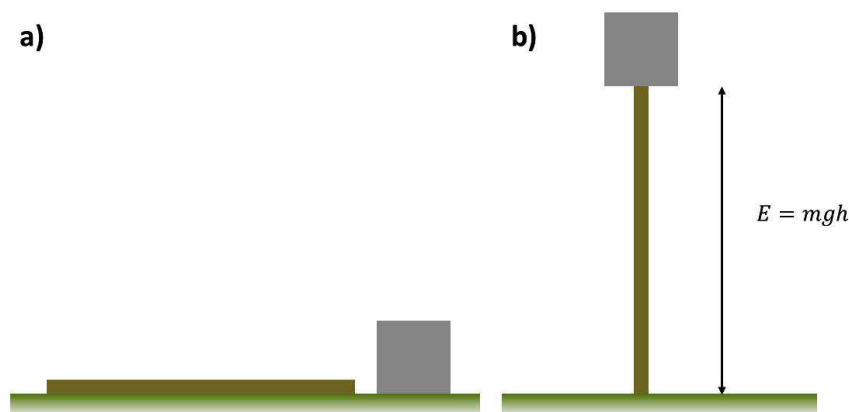


Fig. 4.2: Sistema formado por um bastão e um bloco em duas configurações: **a)** os dois objetos no chão (mais provável e menos energética) e **b)** o bloco apoiado sobre o bastão, com este na posição vertical (mais energética e menos provável).

Antes de falarmos sobre combustão (e fotossíntese) propriamente, vamos apresentar uma analogia simples. Imagine um sistema formado por um bastão comprido e um bloco. O bloco possui massa consideravelmente maior do que a do bastão. Esse sistema pode se

apresentar em diferentes configurações sendo duas delas apresentadas na Fig. 4.2. Na primeira (Fig. 4.2a), os dois objetos se encontram no solo. Trata-se de uma configuração bastante provável e que apresenta baixa energia associada. A Fig. 4.2b apresenta uma configuração em que se pode associar uma energia potencial gravitacional ao sistema, onde o bloco se encontra apoiado sobre o bastão enquanto este último se encontra na posição vertical. Esta configuração, por sua vez, é menos provável. Ao ver o sistema nessa configuração, é natural que o observador assuma que alguém foi responsável pelo ajuste, uma vez que é pouco provável que tal configuração seja resultado do acaso. Uma pequena perturbação é suficiente para que o sistema volte para a configuração (a) resultando na dissipação da energia potencial gravitacional, podendo esta até ser utilizada para algum fim útil.

Note que o sistema da Fig. 4.2b é análogo ao sistema da bola de boliche sobre o prédio do Bloco B na Fig. 2.1 quando discutimos a questão “de onde vem a energia?”. Nos Caps. 1 e 2 procuramos deixar claro que um mesmo sistema pode ser analisado de diferentes pontos de vista. Nem seria preciso mencionar que é bem provável que a energia potencial gravitacional associada ao sistema da Fig. 4.2b vem fundamentalmente do Sol, da mesma forma que a bola de boliche na Fig. 2.1. Agora, podemos fazer uma pergunta ligeiramente diferente com relação ao sistema da Fig. 4.2: a qual elemento podemos associar a energia do sistema? Alguns podem argumentar que, como a energia potencial gravitacional é dada pelo produto mgh , logo a energia é associada ao bloco, uma vez que é o bloco que detém boa parte da massa do sistema (m) e ele que está posicionado na altura h . Por outro lado, outros podem argumentar que a diferença fundamental entre a configuração da Fig. 4.2a e da Fig. 4.2b é a altura do bloco e que isto é proporcionado pelo bastão que sustenta o bloco na altura h . Assim, o elemento essencial para a energia potencial do sistema é o bastão. Ambas as visões são válidas e contribuem de forma complementar para a compreensão do sistema². Veremos que algo semelhante pode ser discutido sobre a combustão.

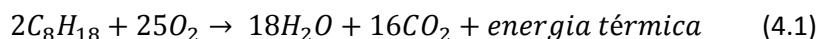
Normalmente quando falamos de combustão, falamos de queima. Busque pela memória os materiais que você costuma ver pegando fogo: madeira, carvão, vela, o gás do fogão, o álcool do churrasco etc. As vezes passamos por terrenos baldios onde há queima de móveis velhos, objetos de plástico, pneus, etc. Além disso, quais são os materiais que devemos tomar muito cuidado dentro de casa, para que não peguem fogo? São roupas, cortinas, tapetes, revistas etc. O que estes materiais têm em comum? São materiais orgânicos. Nós não vemos pedra, concreto ou barras de aço pegando fogo.

Dizemos que os reagentes da combustão são o oxigênio e o combustível sendo este último um material orgânico com algumas exceções³. Um dos principais usos da combustão é o motor de automóvel, que queima a gasolina para obter energia. Para ilustrar o processo da combustão, a eq. 1 representa a combustão do principal componente da gasolina, o octano⁴:

² Essa discussão sobre o elemento essencial já estava implícito na discussão da Fig. 2.1 no Cap. 2 quando deixamos claro que a energia do sistema depende de uma configuração específica.

³ Discutiremos adiante algumas exceções, como a hidrazina e o hidrogênio.

⁴ A gasolina é uma mistura de substâncias, sendo a principal delas o octano. A qualidade da gasolina depende da variedade dessa mistura e das quantidades de cada componente.



A energia térmica liberada pela reação é de aproximadamente 5,4 MJ por mol de octano. A Fig. 4.3 representa essa reação de forma pictórica, onde fica evidente que se trata de um rearranjo drástico, uma vez que todas as ligações dos reagentes são desfeitas para a total recombinação na forma dos produtos. Note também que de um lado, temos 27 elementos e que resultam em 34 elementos do outro lado mostrando que o conjunto dos reagentes possui uma estrutura mais fragmentada.

Sabemos que o oxigênio é bastante reativo. Nossos problemas diários com a ferrugem e outros óxidos não nos deixam esquecer esse fato. Isso é o equivalente a dizer que, ao invés de estar ligado a seu par, na maior parte dos casos o átomo de oxigênio prefere se ligar a outro elemento. No caso da combustão do octano, os produtos formados são dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), onde a molécula de oxigênio se desfaz para se ligar a átomos de hidrogênio e carbono, gerando substâncias mais estáveis quimicamente. Note que nesse caso, um hidrocarboneto é um fornecedor ideal de elementos químicos para que o oxigênio deixe de existir na forma de gás e sejam formados dióxido de carbono e água. Ou seja, os hidrocarbonetos fazem uma contrapartida perfeita para que o oxigênio gasoso seja recombinado na forma de substâncias energeticamente mais favoráveis. Tendo muitos hidrogênios e carbonos em uma única molécula, a combustão de hidrocarbonetos permite uma reação bastante concentrada espacialmente gerando grande quantidade de energia térmica mesmo em volumes diminutos.

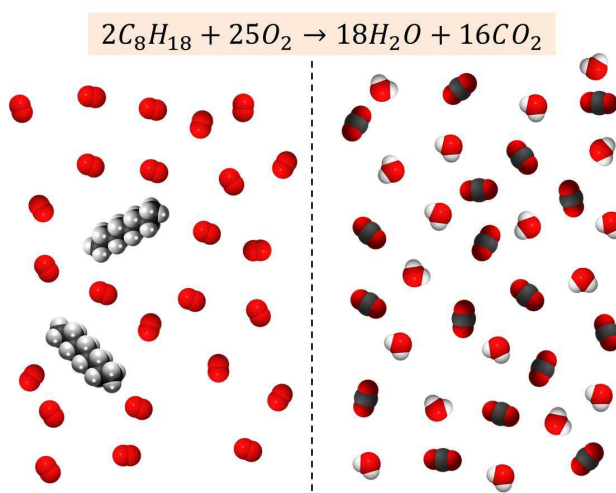


Fig. 4.3: Representação pictórica da combustão completa do octano procurando evidenciar a alteração estrutural ocorrida na reação. Note que todas as ligações químicas dos reagentes são desfeitas para resultar em total reestruturação de ligações nos produtos.

As reações de combustão são sempre exotérmicas, o que ajuda a entender porque todas as chamas são quentes. Porém umas chamas são mais quentes que outras. A temperatura de uma chama depende de vários fatores, pois a dinâmica de um processo de combustão é complexa dependendo da distribuição e qualidade do combustível, além da dinâmica de suprimento de oxigênio, apenas para citar três fatores importantes. Porém, das reações químicas da combustão, há reações mais energéticas do que outras. Por exemplo, enquanto o

octano gera ~5400 KJ de energia térmica por mol, a queima de um mol de metano gera 890 KJ e um mol de etanol gera 1366 KJ. Isso quando estamos comparando a energia obtida com o mesmo número de moléculas para combustíveis diferentes. Poderíamos fazer uma comparação da energia obtida por peso de combustível conforme mostra a Tab. 4.1:

Tab. 4.1: comparação entre a energia liberada por peso de diferentes combustíveis.

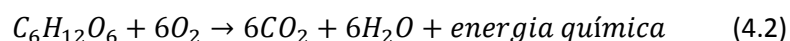
Combustível	Energia liberada na combustão completa (MJ/kg)
Octano	44,3
Metano	50
Carvão (antracito)	32,5
Etanol	28,9

Observando a Tab. 4.1 é possível entender porque se diz que o octano, e por consequência a gasolina, possui densidade energética maior que o etanol. Essa é a principal razão que faz com que um carro *flex* consuma menos combustível quando abastecido com gasolina do que com etanol.

Uma sociedade fortemente dependente da energia faz com que grandes investimentos sejam feitos em busca de petróleo, gás, carvão, além do desenvolvimento de biocombustíveis. Os hidrocarbonetos são considerados fontes valiosas de energia. As reservas destes produtos são tão importantes que impulsionam conflitos entre nações. Isso reforça a ideia de que a energia da combustão esteja contida no combustível, e, de fato, esse conceito justifica muitos modelos usados para escolhas de combustíveis para diferentes aplicações.

O que se busca é uma reação eficientemente exotérmica. Como vimos, os hidrocarbonetos formam uma contrapartida perfeita com o oxigênio para uma reação exotérmica eficiente. Mas estes precisam ser produzidos ou extraídos de jazidas. A visão de que a energia está no combustível está relacionada com a logística da disponibilidade dos reagentes da combustão. O oxigênio está sempre disponível, distribuído “democraticamente” na atmosfera. Tomamos o oxigênio como certo, mas não podemos nos esquecer de seu valor intrínseco.

Quando discutimos sobre a importância do oxigênio para a energia, é inevitável não associarmos ao nosso próprio metabolismo. Precisamos de oxigênio para as nossas atividades e quando nos exercitamos, ficamos ofegantes, pois consumimos uma taxa maior desse gás. E o que exalamos? Dióxido de carbono e água, o que nos remete à combustão. Como já foi mencionado, a respiração celular pode ser considerada uma forma especial de combustão (da glicose) e pode ser expressa pela reação simplificada:

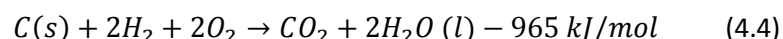
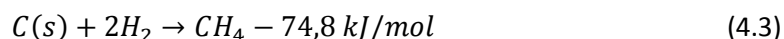


O caráter especial da respiração como combustão se dá pela complexidade das reações químicas envolvidas e pela forma de energia obtida, que podemos denominar de energia química. Isso porque o principal produto da respiração celular é a produção de ATPs que é considerada como a “moeda energética” dos organismos vivos. Conforme estes organismos usam essa energia química em seu metabolismo, a energia é ultimamente transformada em

calor, cujo efeito também podemos sentir em nossos corpos quando nos exercitamos. Ou seja, a respiração possui toda uma complexidade química que permite que os organismos utilizem a energia em uma etapa intermediária antes de ser ultimamente transformada em calor. Por motivos didáticos, deixaremos o caráter metabólico da discussão de tais reações químicas para seção da fotossíntese.

Classificando a respiração celular como uma forma especial de combustão, vamos voltar a discutir a combustão de forma geral e o papel do combustível e do oxigênio. Voltando ao exemplo da Fig. 4.2 onde a energia do sistema depende tanto do bloco como do bastão, na combustão, não podemos nos esquecer de que a reação sempre envolve o combustível e o comburente (geralmente o oxigênio). No jargão da química, “entalpia” pode ser entendida como energia no contexto de processos químicos. A entalpia de uma substância é fortemente dependente de suas ligações químicas. Em relação às outras substâncias envolvidas na combustão, o oxigênio é uma molécula que possui alta entalpia. O oxigênio é o equivalente do bloco sobre o bastão. Alguém colocou ele lá. No caso do oxigênio, quem o colocou no ambiente foi a fotossíntese. É seguro dizer que todas as moléculas de oxigênio que encontramos na atmosfera foram produzidas por meio da fotossíntese. Devido a sua alta entalpia, é improvável que possamos encontrar moléculas de oxigênio que não tenham sido geradas por organismos vivos.

Uma das evidências experimentais que sustenta o ponto de vista de que o oxigênio é o grande responsável pela característica fortemente exotérmica da combustão é o fato de que, como regra geral, todas as reações de combustão geram aproximadamente 418 kJ de energia térmica por mol de O₂ consumido, seja qual for o combustível⁵. Várias exceções a essa regra são explicadas dentro desse modelo. Por exemplo, o etanol cuja formação química é dada por C₂H₆O possui uma densidade energética menor, pois ele já possui um átomo de oxigênio ligado ao hidrocarboneto, “queimando” uma das possibilidades de recombinação durante o processo de combustão. A mesma explicação pode ser dada para a queima da glicose (C₆H₁₂O₆), que apresenta apenas 72% do calor de combustão do cicloexano (C₆H₁₂). Além disso, outras formas de reações químicas exotérmicas envolvendo hidrocarbonetos, que não envolvem oxigênio, em geral são menos energéticas. Nos seres vivos, por exemplo, a fermentação é uma alternativa anaeróbica à respiração celular, mas possui uma eficiência consideravelmente menor. Ou considere, por exemplo, as duas reações a seguir, ambas envolvendo o antracito (carvão mineral) e o hidrogênio (um combustível de foguete) com a única diferença de que uma envolve oxigênio e a outra não:



A eq. 4.3 tem como resultado o metano, que é outro combustível. No caso da eq. 4.4, a presença do oxigênio faz com que o produto seja o dióxido de carbono e a água, que, como discutimos, são elementos bastante estáveis e resulta em uma reação mais exotérmica em uma ordem de grandeza.

⁵ Veja o artigo de Klaus Schmidt-Rohr publicado no *J. Chem. Educ.* **2015**, 92 (2094-2099).

Quando discutimos fontes de energia no Cap. 2, chamamos a atenção para o fato de que a obtenção de energia é fortemente dependente da configuração específica do sistema usado. No caso dos combustíveis fósseis, argumentamos que tais jazidas representam energia solar armazenada, mas também podemos dizer que as fontes de energia associadas à fotossíntese decorrem da separação do carbono e hidrogênio, na forma de matéria orgânica, do oxigênio liberado para a atmosfera. Uma grande quantidade de biomassa e uma atmosfera rica em oxigênio representa uma configuração específica e altamente improvável para um planeta. Como já mencionamos, traços de matéria orgânica já foram detectados fora de nosso planeta, mas acredita-se que foram produzidos por processos não relacionados à vida. Além disso, a atmosfera de outros planetas é, em geral, rica em dióxido de carbono (planetas menores) e hidrogênio (planetas gigantes).

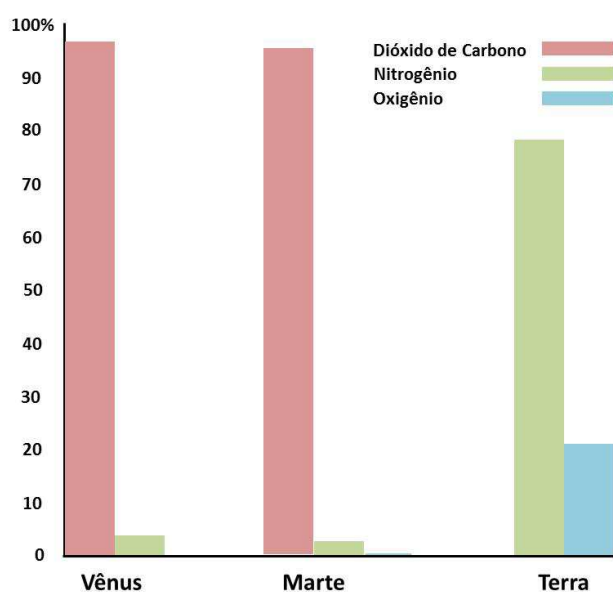
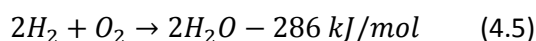


Fig. 4.4: Composição das atmosferas da Terra e de seus vizinhos mais próximos, Vênus e Marte.

De fato a grande maioria dos combustíveis são materiais orgânicos. Podemos mencionar aqui duas exceções importantes: o hidrogênio e a hidrazina.

No contexto energético, muito se fala sobre a tecnologia do hidrogênio. A reação de combustão do hidrogênio é dada por:



Em comparação com a tabela 4.1, o hidrogênio gera 142 MJ/kg⁶, ou seja, possui mais do que 3 vezes a densidade energética da gasolina. Há ainda outra vantagem muito importante: o produto da reação é água, não gerando dióxido de carbono e, portanto, não tendo o impacto ambiental tão largamente discutido sobre a utilização de outras formas de combustível. Porém a natureza não dispõe de quantidades significativas de hidrogênio e este deve ser produzido. Nesse sentido, o hidrogênio não é considerado uma fonte de energia, mas um portador de energia, uma vez que outra fonte de energia deve ser usada para viabilizar o processo de sua produção. Os hidrocarbonetos por sua vez são considerados como fontes de energia, pois

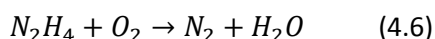
⁶ Quando armazenado em pressão de 691 atmosferas.

estão disponíveis nas várias formas da biomassa, embora sob outro ponto de vista, possam ser considerados como portadores de energia solar, sendo a fotossíntese o processo que transforma a energia solar em biomassa. Nesse contexto, há muita pesquisa sendo feita de forma que fontes de energia sustentáveis possam ser portabilizadas na forma do hidrogênio. Deve se tomar o cuidado para que esse processo de produção não torne inócuas as vantagens descritas sobre o hidrogênio, ou seja, o método de sua produção deve ser eficiente e não poluente. Isso pode ser desafiador. Por exemplo, o método de maior rendimento para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano, o que resulta em grandes quantidades de monóxido e dióxido de carbono. De nada adianta utilizar um combustível limpo, obtido a partir de um processo poluente. Até agora, os métodos sustentáveis de produção não apresentam rendimentos economicamente viáveis.

O hidrogênio não é considerado orgânico, mas de certo modo essa exclusão é limítrofe, da mesma forma que o grafite, cuja composição é 100% carbono, também é considerado inorgânico. A definição de composto orgânico é arbitrária e possui forte componente histórica. Por exemplo, não está claro porque o dióxido de carbono é considerado inorgânico, uma vez que é composto de carbono e oxigênio. Note que, dentre os materiais orgânicos, o conjunto dos hidrocarbonetos, juntamente com todas as formas de manifestação do carvão, se apresenta das mais diferentes formas de combinação dos elementos de carbono e hidrogênio nas mais diferentes proporções, excluindo apenas os materiais que são 100% hidrogênio (o gás H_2) e 100% carbono (grafite e diamante). Não é de todo estranho que possamos obter uma reação exotérmica somente envolvendo o hidrogênio e gerando água e outra reação somente usando o grafite e obtendo dióxido de carbono. Porém esta última reação, apesar de exotérmica não é viável como processo de combustão.

Devido às suas características, o hidrogênio vem sendo usado principalmente como combustível de foguete assim como a hidrazina.

A hidrazina é outro exemplo de combustível inorgânico. Sua reação de combustão gera 19,41 MJ/kg e é dada por:



De maneira análoga podemos argumentar que a hidrazina é quase um material orgânico. Ela faz parte de inúmeros processos orgânicos e há seres vivos que a produzem em seu metabolismo. Embora a molécula da hidrazina não contenha carbono, é evidente a importância de moléculas orgânicas que contêm nitrogênio no metabolismo da maior parte dos seres vivos. Note que o nitrogênio é um dos principais nutrientes para o crescimento das plantas, juntamente com o potássio, fósforo, enxofre, cálcio e magnésio. Além disso, o nitrogênio é abundante em nossa atmosfera o que representa outra particularidade de nosso planeta. As razões para esse fato ainda não estão esclarecidas.

4.2 – O fogo

Focaremos agora a discussão em uma das manifestações mais fascinantes da combustão: o fogo. Quem nunca permaneceu com amigos por horas sentado ao redor de uma fogueira observando sua movimentação quase hipnótica? Já notaram como, em geral, todas as

fogueiras tem aspecto parecido, apresentando como coloração dominante diferentes tonalidades entre o amarelo e o vermelho, passando pelo alaranjado e o marrom? Já notaram que por vezes, quando algo não usual está sendo queimado, a chama pode conter tonalidades incomuns, como o esverdeado? E porque a chama do fogão de cozinha apresenta uma chama azulada, sendo bastante distinta da chama que normalmente observamos nas velas, lareiras e fogueiras de acampamento? Procuraremos aqui responder a essas perguntas e veremos como as respostas nos ajudam a usar a combustão de forma mais eficiente.

A Fig. 4.5 mostra duas chamas com aspectos bem diferentes. Ambas são fotografias de uma vela queimando no ar, mas com uma única diferença. Na segunda imagem a foto foi feita na estação espacial internacional (ISS), ou seja, sem a presença de gravidade. Esse exemplo ilustra como o aspecto de uma chama pode mudar completamente devido a alteração de um parâmetro, que poderíamos ingenuamente classificar como secundário.

O fogo é um processo dinâmico que depende de vários fatores para ocorrer. A alteração de qualquer fator, mesmo que indireto, pode alterar bastante a evolução do processo. Para que haja fogo são necessários três fatores principais: combustível, o comburente (normalmente o oxigênio do ar) e calor. Mesmo um combustível poderoso como a gasolina exposta ao ar precisa de um fósforo para iniciar o fogo. Essa pequena quantidade de energia térmica inicial é suficiente para que certa quantidade de moléculas de combustível e oxigênio se recombinem. A partir daí, a própria energia liberada pela combustão das moléculas iniciais provoca a recombinação de outras moléculas, em um processo que chamamos de reação em cadeia⁷. É por isso que, uma vez acesa, a vela permanece acesa até que a apaguemos.

Para se apagar um incêndio, a estratégia é sempre voltada para retirar um dos três componentes principais da chama. Ou se retira o combustível, ou o oxigênio, ou o calor.



Fig. 4.5: Diferença entre uma vela sendo queimada normalmente, e em um ambiente de gravidade zero.

Porque as chamas são em geral amareladas? A resposta para isso está relacionada com a dinâmica do processo de combustão. A situação mostrada na Fig. 4.2 ilustra o caso da combustão completa do octano. Mas dada a complexidade da dinâmica de uma chama, é bastante improvável que, na região onde ocorre a combustão, haja um equilíbrio perfeito na

⁷ O termo “reação em cadeia” é normalmente associado às reações nucleares das bombas atômicas, mas elas existem também em reações mais ordinárias.

disponibilidade de combustível e comburente de forma que a combustão seja completa continuamente. O desequilíbrio dessas proporções e a presença de outras impurezas na combustão faz com que inúmeras variações das reações de combustão possam ocorrer. Nesse cenário, um processo importante é chamado de pirólise. Imagine que um pedaço de madeira esteja em processo de combustão. É fácil de imaginar que haja uma porção significativa desse material que está submetida à alta temperatura, mas não está na presença de oxigênio para ocorrer combustão. Nesse caso, o material orgânico, rico em carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos, passa a se decompor, formando novos elementos como hidrogênio gasoso, metano, monóxido de carbono, enquanto a massa orgânica sofre um processo de carbonização. Em outras palavras, a pirólise é a decomposição do material orgânico devido a efeitos térmicos. Interessante notar que formas de pirólise estão presentes em diversos processos de cozinha, como a caramelização, fritura, tostamento, assadura etc.

Um dos principais produtos da queima incompleta é a fuligem, também conhecida como negro de fumo. A fuligem é formada por partículas de tamanhos variados compostas principalmente por carbono, contendo impurezas. O tamanho, bem como a composição das partículas de fuligem, depende fortemente do combustível e do processo de queima, mas é tipicamente da ordem de 100 nm. Esse tamanho é suficiente para que uma partícula de fuligem presente na combustão se comporte como um corpo aquecido, cuja radiação emitida estudamos com cuidado no Cap. 3 sobre a radiação térmica.

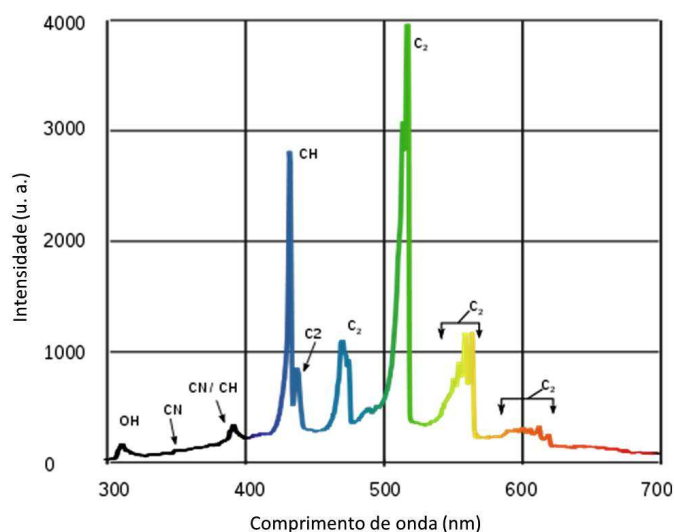


Fig. 4.6: Espectro de emissão óptica da chama de combustão completa do butano (fogão de cozinha e bico de Bunsen). A coloração da curva procura correlacionar o comprimento de onda à percepção de cor ao olho humano. Por exemplo, a radiação eletromagnética no comprimento de onda de 520 nm é percebido normalmente como verde. Adaptado de wikimedia commons. Spectrum of a blue flame from a pocket butane torch.

Vale ressaltar que um corpo aquecido apresenta um espectro de emissão de forma distinta ao de uma molécula aquecida. Uma molécula é um sistema essencialmente quântico, e este comportamento é percebido em seu espectro de emissão. A Fig. 4.6 mostra o espectro de emissão óptico do butano em sua combustão completa. Nesse processo, na região da chama temos a presença apenas de moléculas de butano (em fragmentação), oxigênio, água e dióxido de carbono e o nitrogênio do ar. Note, como mostra o espectro, que as emissões ocorrem principalmente em comprimentos de onda específicos, que definem as linhas

espectrais⁸ e que no Cap. 3 discutimos que correspondem a níveis de energia determinados. Ou seja, as emissões ocorrem para níveis de energia bem definidos, o que evidencia o caráter quântico do processo. Na Fig. 4.6, o espectro apresentado se concentra na região de luz visível. Por motivação pedagógica, a cor da linha do espectro procura corresponder com a cor percebida pelo olho humano no comprimento de onda correspondente. Por exemplo, note que os picos em torno de 450 nm estão representados em azul e o pico em 520 é representado em verde. Observe que os picos de emissão mais intensos estão na região de menores comprimentos de onda, principalmente na região do azul e do verde. Como resultado, a maioria das pessoas enxerga na combustão completa do butano uma chama azulada, como a chama de um fogão e de um bico de Bunsen bem regulado.

Como vimos, a chama da vela é resultado de uma combustão incompleta, onde fuligem é formada. As partículas de fuligem são aquecidas pela energia da combustão e passam a emitir radiação de acordo com o comportamento da radiação térmica de corpo negro descrito no Cap. 3. A Fig. 4.7 mostra a comparação entre os espectros de emissão em diferentes regiões da chama de uma vela. Na parte superior da chama, predomina a radiação térmica das partículas de fuligem, gerando a cor amarelada característica das chamas que conhecemos. Note que há pequena sobreposição das linhas espectrais dos elementos sódio (Na) e potássio (K) que fazem parte da composição da cera da vela. Nas situações de queima de nosso cotidiano, como lareiras e fogueiras, é esperado que haja combustão incompleta. Sendo assim a coloração característica que observamos é dominada pela radiação térmica da fuligem produzida, como vemos nesse exemplo da vela. Já o espectro obtido com a emissão da base da vela, vemos na região do visível (destacada no eixo do comprimento de onda) o predomínio das emissões espectrais das ligações dos hidrocarbonetos (parafina) que compõe a cera da vela, resultando da coloração azulada da chama, de maneira análoga ao explicado para a combustão do butano na Fig. 4.6.

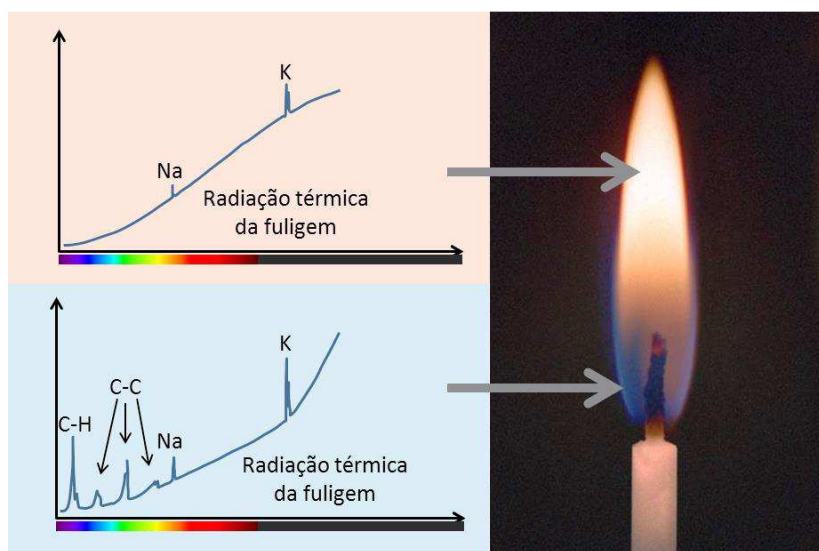


Fig. 4.7: Comparação entre os espectros de emissão em diferentes porções da chama de uma vela.

⁸ No Cap. 1, no contexto da Fig. 1.4 discutimos de forma geral como níveis de energia quânticos determinam a energia de fótons emitidos.

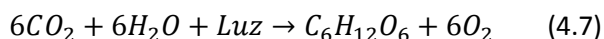
E como podemos explicar chamas com cores incomuns, como as esverdeadas? Estamos acostumados a ver chamas azuladas, pois estamos acostumados a observar a queima de hidrocarbonetos e, como vimos na Fig. 4.7, as linhas espectrais de emissão referentes às ligações C-H e C-C costumam coincidir com radiação no comprimento de onda na faixa azulada do espectro óptico. Mas nas impede de adicionarmos outros elementos ou substâncias químicas que tenham linhas espectrais em outras faixas do espectro eletromagnético resultando em chamas com coloração distinta. Por exemplo, se o elemento químico cobre (Cu) for introduzido na chama do bico de Bunsen, suas linhas espectrais contribuirão para que a chama tenha uma coloração esverdeada, como mostra a Fig. 4.8.



Fig. 4.8: Teste de chama para o cobre. Note como as linhas espectrais do cobre contribuem para que a chama no bico de Bunsen adquira uma cor esverdeada. Adaptado de Søren Wedel Nielsen - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=185063>

4.3 – A Fotossíntese

O processo de fotossíntese é comumente representado por uma simples equação:



na qual, de forma análoga às equações que representam a combustão, apresentam os reagentes e os produtos finais do processo. Porém no caso da combustão, o processo pode ocorrer diretamente. Por outro lado, a eq. 4.7 pode levar um leigo a crer que basta haver um ambiente com água e dióxido de carbono na presença de luz e obteremos açúcar e oxigênio, o que não ocorre na prática. Nesse sentido, a eq. 4.7 não deve ser considerada uma equação de uma reação química, mas preferivelmente uma expressão que simboliza o processo de

fotossíntese⁹ ou apenas como uma equação global do processo. Este é um processo fisiológico complexo, apresentando diversas variações dependendo do tipo de organismo que o executa.

Essa seção não tem como objetivo descrever extensivamente a fotossíntese sob o ponto de vista fisiológico, pois o tema é vasto, assim como é a quantidade de outras fontes de consulta para isso. Abordaremos a fotossíntese mais sob o ponto de vista energético, procurando esclarecer seu papel na cadeia energética e complementando nosso conhecimento sobre os importantes processos que determinam o nosso modo de vida.

Como discutimos no contexto da Fig. 4.2, se encontramos um bloco equilibrado sobre um bastão, é sensato acreditarmos que tal configuração não é devido ao acaso, mas devido à ação deliberada de alguém. Isso porque tal configuração é altamente improvável. Também vimos que a abundância de material orgânico e uma atmosfera rica em oxigênio também faz de nosso planeta algo bastante peculiar. A fotossíntese tem papel fundamental nisso e, sendo assim, não chega a ser surpreendente que seja tão complexa.

Antes de seguirmos, recordemos as noções básicas da fotossíntese que temos no ensino médio. Ao analisarmos as plantas, sabemos que a fotossíntese ocorre nos cloroplastos, onde diferentes partes do processo da fotossíntese ocorrem em diferentes estruturas: membrana tilacoide, lúmen, estroma etc.

Tendo recordado essas noções básicas, seguimos com nossa narrativa.

O conjunto das reações químicas que ocorrem nos organismos vivos é chamado de metabolismo. A fotossíntese é um processo metabólico. Nesse sentido, pode-se dizer que o entendimento da fotossíntese se baseia na compreensão das reações químicas envolvidas. De nosso conhecimento do ensino médio podemos dizer que, a grosso modo, as reações químicas são determinadas por influências de cargas elétricas (elétrons, íons etc) e na estranha propriedade dos elementos químicos de apresentarem tendência de perderem ou ganharem elétrons (a regra do octeto e assim por diante). Sob esse ponto de vista simples, mas fundamental, podemos fazer uma análise interessante, especialmente de uma parte da fotossíntese que costuma ser denominada de “fase luminosa” ou “reações dependentes da luz”. Nessa fase há um conjunto de processos que pode ser representada pela fórmula:



na qual um observador atento pode se perguntar¹⁰ “onde foram parar os hidrogênios da molécula de água?” Lembre-se que o hidrogênio é constituído de um elétron orbitando um próton. Observando a eq. 4.8 novamente percebemos que os quatro hidrogênios foram separados em suas cargas fundamentais. Ou seja, pode se dizer que a fotossíntese usa a molécula de água pois está “interessada” nas cargas elétricas que ela pode oferecer, isto é, elétrons e prótons. Tanto é assim que as reações da fotossíntese seguem usando apenas os

⁹ É evidente que pode se argumentar que a equação de uma reação química sempre “simboliza” o processo. Mas o argumento aqui é que no caso da fotossíntese, o grau de afastamento entre o processo e a reação que o simboliza é maior.

¹⁰ Já o leitor atento e perspicaz em química entenderia a equação com naturalidade. Parabéns se você é um deles!

elétrons e prótons (este último pode ser interpretado como um íon especial) e liberam o oxigênio para a atmosfera. Note que a molécula de oxigênio possui valor energético, uma vez que é usada como reagente nas reações de combustão e respiração. Mesmo assim, a fotossíntese é um processo tão poderoso que se dá o “luxo” de rejeitar tal molécula¹¹. Isso porque ela ganha cargas elétricas cujo potencial químico é incorporado nas macromoléculas de seu processo metabólico.

É importante ressaltar aqui que, analogamente o que dissemos sobre a eq. 4.7, a eq. 4.8 simboliza um processo complexo que se utiliza da energia dos fótons para a dissociação do oxigênio dos prótons e elétrons (que ora formavam os átomos de hidrogênio). Para termos ideia da complexidade do processo, iniciaremos uma pequena jornada que começa com a Fig. 4.9, que traz uma representação do fotossistema II (PSII). Nas cianobactérias e nas plantas verdes, o PSII é responsável pela dissociação da água fazendo uso da luz.

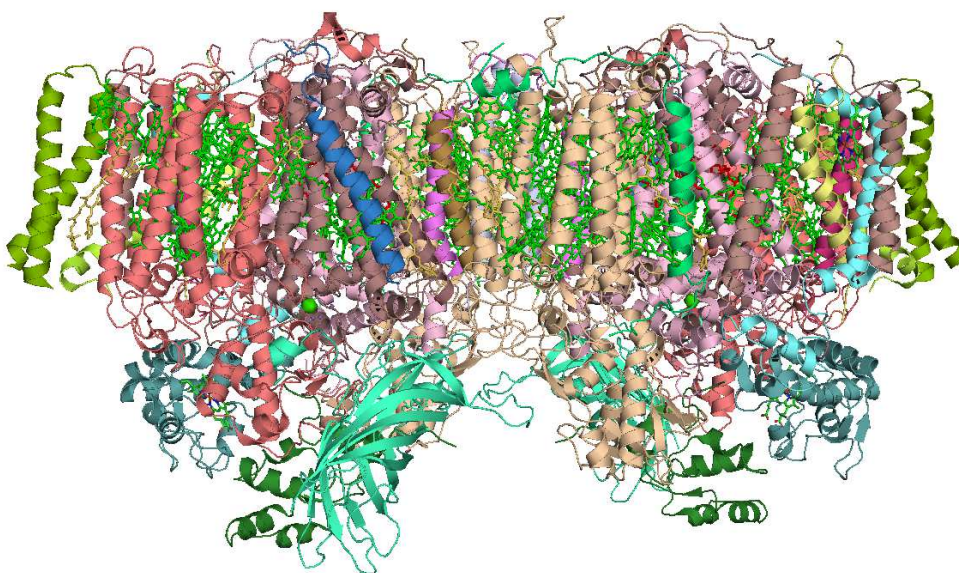


Fig. 4.9: Representação esquemática do fotossistema II (PSII). Cada PSII contém pelo menos 99 componentes, dentre eles 35 clorofilas a, 12 betacarotenos, além de feofitinas, plastoquinonas, bicarbonato, lipídios, o núcleo de Mn_4CaO_5 , dentre outros elementos. Existem outras formas estruturais do PSII. O objetivo dessa figura é que o leitor perceba a complexidade do sistema. <https://en.wikipedia.org/wiki/File:PhotosystemII.PNG> - by Curtis Neveu.

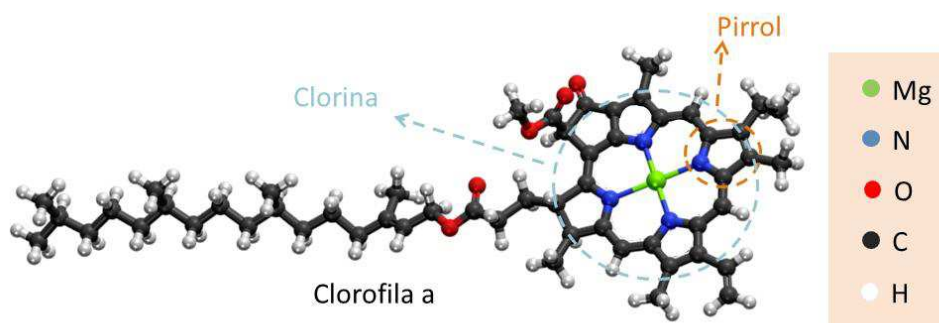


Fig. 4.10: Representação da estrutura de uma das 35 clorofilas a presentes na estrutura do PSII ilustrado na Fig. 4.9. Adaptado de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chlorophyll-a-3D-balls.png>

¹¹ Os organismos que realizam fotossíntese também respiram e, portanto, fazem uso do oxigênio, como veremos adiante quando discutimos a eficiência da fotossíntese.

Imbuídas na estrutura do PSII estão 35 moléculas de clorofila a, cuja função é absorver fótons de luz e transformar a energia luminosa em química na forma de elétrons excitados. Podemos verificar na Fig. 4.10 que a clorofila, por sua vez, também apresenta uma estrutura razoavelmente complexa, cuja parte central da porção mais encorpada é composta por um íon de magnésio cercado por 4 nitrogênios. Mas veja como a fotossíntese pode ser um bom tema para nos familiarizarmos com conceitos em bioquímica. Muito provavelmente um bioquímico não diria que no centro há um magnésio cercado por nitrogênios. Observe a Fig. 4.10 novamente. Note que cada nitrogênio, juntamente com outros 4 carbonos formam um pequeno anel pentagonal (semelhante ao anel benzênico). Destes 4 pequenos anéis, 3 são pirróis e sendo que o outro é uma pirrolina (o pirrol e a pirrolina diferem apenas por uma ligação dupla entre carbonos). Estes três pirróis e a pirrolina, juntamente com mais carbonos e hidrogênios formam um macrociclo denominado clorina (Figs. 4.10 e 4.11). Pequenas alterações estruturais nesse macrociclo alteram as propriedades e funções destas grandes moléculas. Uma ligação dupla entre carbonos difere a clorina da porfina, como pode ser observada na Fig 4.11.

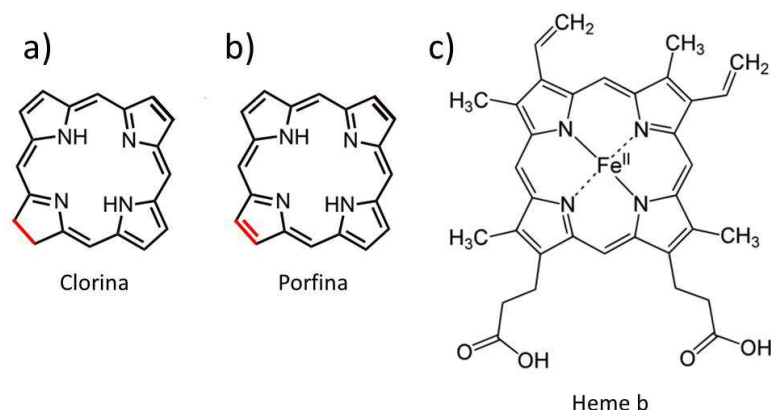


Fig. 4.11: Representações esquemáticas da **a)** clorina e **b)** porfina. A diferença entre as estruturas é uma ligação dupla entre carbonos destacada em vermelho. Em **c)** vemos a estrutura do heme b. Note que a estrutura básica do heme é a porfina com um íon de ferro no centro do anel heterocíclico com mais elementos orgânicos agregados. O heme faz parte da estrutura da hemoglobina e é responsável adesão do oxigênio em nossas hemácias. Baseado em elementos da [wikimedia commons](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1812151). By NEUROtiker, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1812151>, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1019005>, By Yikrazuul, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=11081791>

Isso é importante, pois a porfina é da família das porfirinas, e assim como as clorinas, são onipresentes na bioquímica fisiológica na forma da grande família de tetrapirróis, e participam do metabolismo de grande parte dos seres vivos. Por exemplo, a Fig. 4.11c mostra a estrutura do heme b, que consiste em um átomo de ferro contido na porfina e é o pigmento vermelho da hemoglobina de nosso sangue (outra proteína complexa de fórmula $C_{2952}H_{4664}O_{832}N_{812}S_8Fe_4$ cuja representação em vários aspectos lembra a Fig. 4.9) responsável pelo transporte de oxigênio no organismo. Ou seja, a presença de ferro ou magnésio, além de pequenas alterações estruturais no tetrapirrol, permite processos complexos dos seres vivos, como a captação da luz pela fotossíntese ou o transporte do oxigênio na respiração.

Note que aqui estamos mostrando apenas recortes bem específicos de cada processo, que apresentam grande complexidade. Por exemplo, a Fig. 4.12 mostra a estrutura da clorofila

b, destacando com um círculo pontilhado onde ela difere da clorofila a. Basicamente, a diferença consiste em um aldeído (CHO) ao invés de um metil (CH₃) ligado ao anel da clorina. Essa pequena diferença na estrutura faz com que o espectro de absorção da clorofila b seja distinto da clorofila a. A clorofila b, isoladamente, possui uma cor amarelada. Ela se encontra em estruturas ao redor do PSII e auxilia na absorção de fótons para uso nas reações da fotossíntese dependentes da luz, principalmente em plantas terrestres que vivem em ambientes com pouca intensidade luminosa. Além das clorofilas a e b, existem muitos outros tipos de clorofila presentes em diferentes organismos. Adicionalmente, a absorção da luz depende de outros elementos além das clorofilas as quais podemos destacar os carotenoides.

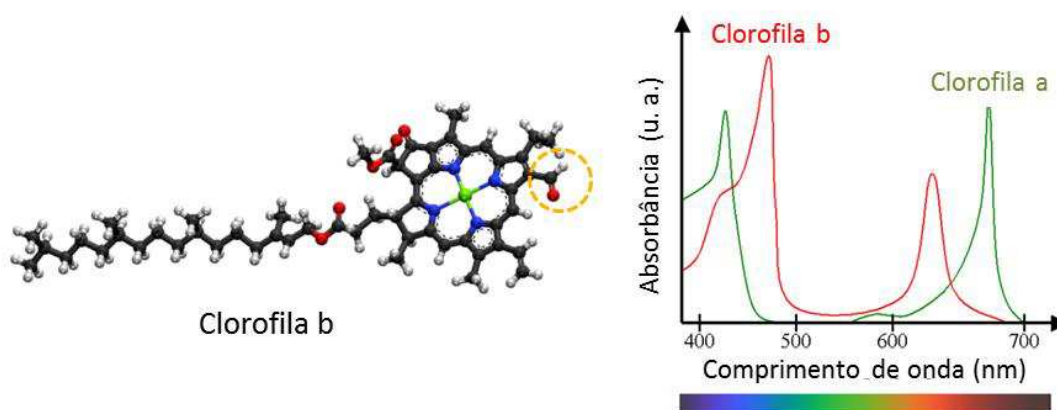


Fig. 4.12: Estrutura da clorofila b e comparação entre os gráficos de absorção das clorofilas a e b. Como acontece também com os carotenoides, o espectro de absorção concentra-se nas faixas do vermelho e do azul. Portanto, a radiação eletromagnética na região do verde não é absorvida, explicando a tonalidade esverdeada das folhas. Adaptado de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AChlorophyll-b-3D-balls.png>, By Jynto [CC0], via Wikimedia Commons e https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AChlorophyll_ab_spectra2.PNG by Daniele Pugliesi [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) or CC BY-SA 3.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)] Wikimedia Commons

As clorofilas e outras enzimas sensíveis à luz formam uma estrutura que funciona como uma antena para captação da energia luminosa. Uma vez que a interação com o fóton de luz ocorre, um elétron é excitado e transferido por mecanismos ressonantes até uma estrutura específica do PSII denominado P680. Basicamente, o P680 é composto de duas clorofilas a acopladas de forma especial. A denominação “680” se deve ao fato de que seu espectro de absorção possui um máximo no comprimento de onda de 680 nm. A partir daí, dois processos importantes acontecem:

1. esse elétron excitado é transferido para além do PSII, em etapas, até o PSI
2. a falta deste elétron é repostada por um elétron da molécula de água, colocando em curso a dissociação da água

O processo 2 é comumente chamado de oxidação da água, onde ela acaba perdendo também seus prótons restando a molécula de oxigênio, como descrito na eq. 4.8. Esse processo é feito com uma enzima denominada OEC (do inglês *oxygen-evolving complex*), que é parte integrante do PSII e se localiza lateralmente centralizada e na parte inferior (conforme perspectiva da Fig. 4.9 – veja também na Fig. 4.14). Seu funcionamento e estrutura ainda são temas de pesquisa e acredita-se que seu núcleo possua, da mesma forma que a clorofila e o heme, a presença de elementos metálicos, desta vez representados pelo manganês e o cálcio

conforme ilustrado na Fig. 4.13. O modelo mais aceito afirma que o núcleo do OEC atinge estados excitados instáveis em quatro níveis diferentes, o que provoca a dissociação da água. Desse processo de dissociação, os hidrogênios são dissociados do oxigênio, e elétrons são separados dos prótons. Os elétrons são usados para repor os elétrons excitados do processo 1 e, assim como estes últimos, os prótons também são transferidos para além do sistema PSII para serem utilizados em outros processos importantes da fotossíntese como veremos adiante.

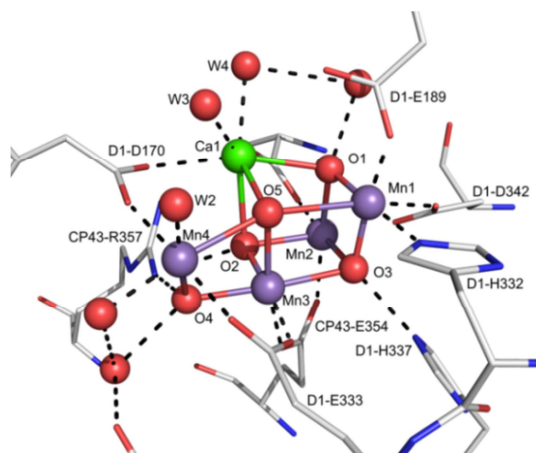


Fig. 4.13: Representação de uma estrutura cristalográfica proposta para o núcleo do OEC. A estrutura e o funcionamento do OEC ainda é tema de debate na comunidade científica.

By Pwnsey - Pymol from PDB 2wu2, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=47294160>

Já o processo 1, que dá conta da transferência do elétron excitado pelo fóton no P680 para o PSI é ilustrado do ponto de vista energético na Fig. 4.14, também conhecida como “diagrama Z”, cuja localização na célula das partes envolvidas podem ser observada na Fig. 4.15. Do P680 excitado (que representamos na figura como P680*) o elétron é transferido para a feofitina, depois para a plastoquinona, para o complexo b6f, para a plastocianina e para o PSI. Esse processo de transferência eletrônica fornece energia para a síntese de APTs.

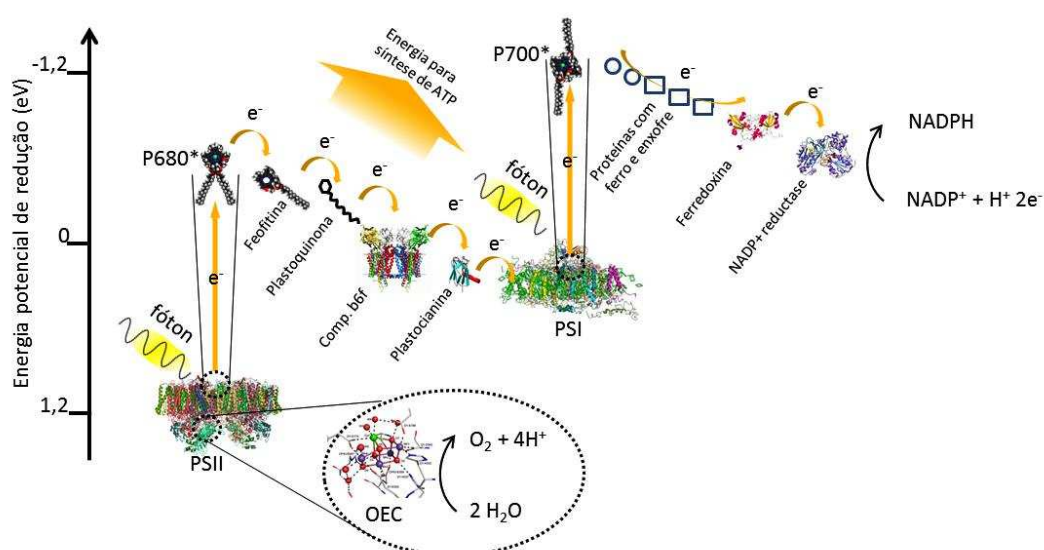


Fig. 4.14: Diagrama ilustrando as reações dependentes da luz da fotossíntese. Com exceção da dissociação da água destacada na elipse pontilhada e da NADP⁺ reductase, a posição vertical de cada processo reflete seu estado energético conforme escala em elétrons-volt à esquerda. Arte própria. Baseado em elementos da wikimedia commons.

Chegando no PSI, o elétron é novamente excitado por um fóton, chegando à um dímero semelhante ao P680 denominado P700 (que possui o máximo no espectro de absorção no comprimento de onda de 700 nm e cuja estrutura ainda é tema de estudos). A partir daí, em um processo análogo ao que descrevemos para o caso do PSII, o elétron excitado do P700* é capturado por uma sequência de proteínas que contém ferro e enxofre, passa pela ferredoxina e chega até a enzima NADP+reductase. Esta catalisa a reação de transformação de NADP⁺ (Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina) em NADPH (a forma reduzida da coenzima), cuja reação envolve também prótons livres no estroma. A produção de NADPH é importante, pois este é utilizado como agente redutor em diversas reações fisiológicas dos organismos vivos, como veremos adiante em outros processos da fotossíntese.

Há um fato interessante pode ser ressaltado em relação aos dímeros P680 e P700 presentes no PSII e PSI. Em seus estados excitados, o P680* e o P700* são, respectivamente, o agente biológico de oxidação e o agente biológico de redução mais poderosos que se tem conhecimento, o que denota como o processo evolucionário se desenrolou na direção da conversão eficiente de energia luminosa em energia química.

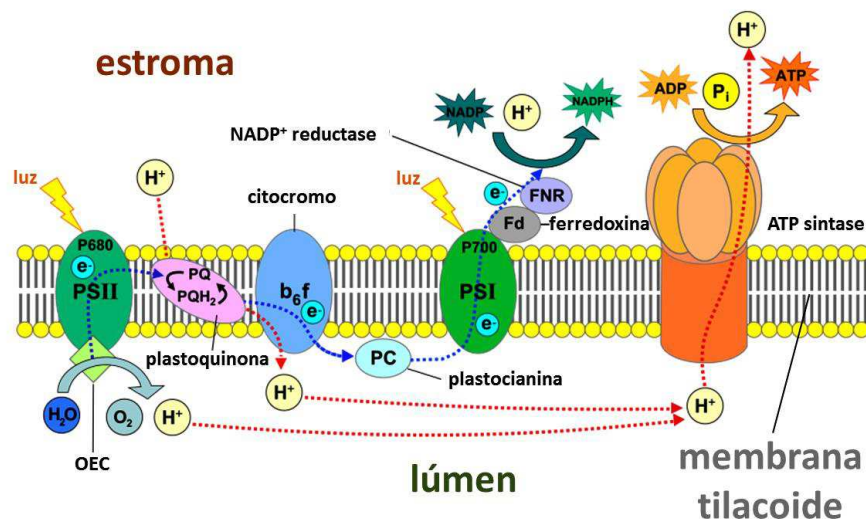


Fig. 4.15: Representação esquemática das reações da fotossíntese dependentes da luz e sua relativa posição referente à estrutura do cloroplasto.

Adaptado de Somepics - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=38088695>

Como vimos, da sequência de transferência eletrônica do PSII até o PSI é extraída a energia para a produção de ATPs. Esta ocorre por meio de uma máquina enzimática denominada ATP sintase (Fig. 4.15), que se utiliza dessa energia e dos prótons obtidos a partir das reações que ocorrem no OEC. No início deste capítulo já mencionamos que o ATP é considerado a moeda energética da fisiologia dos seres vivos, desde os unicelulares até os mais complexos. Para se ter uma ideia, o corpo humano sintetiza seu próprio peso em ATPs todos os dias, o que equivale energeticamente à sua dieta diária (~2000 kcal).

Temos então que as reações dependentes da luz, descritas no contexto das Figs. 4.14 e 4.15, transformam energia luminosa em energia química na forma de NADPHs e ATPs. Estes são dois dos principais agentes impulsionadores de reações metabólicas, e é natural que compartilhem de subestruturas em comum. A Fig. 4.16 destaca a presença da adenosina e do

grupo fosfato em todas as estruturas, além de denotar a posição do hidrogênio quando da redução do NADP^+ .

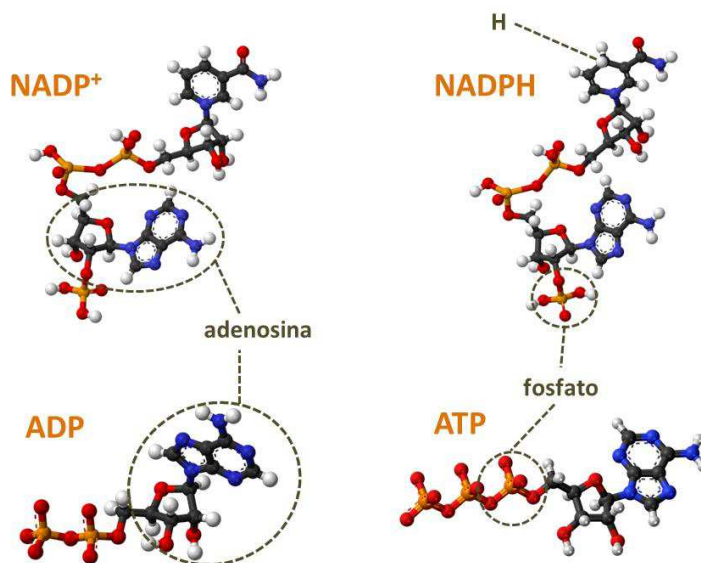


Fig. 4.16: Comparação entre as estruturas do NADP^+ , NADPH, ADP e ATP, evidenciando a presença das adenosinas e dos grupos fosfatos.

Baseado em elementos da Wikimedia commons. By Benjah-bmm27 - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1884538>, Own work Jynto <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adenosine-triphosphate-anion-3D-balls.png>, http://wiki.chemprime.chemeddl.org/articles/a/d/p/File~ADP_BallandStick.png_aa03.html

Focamos aqui um pouco mais na complexidade do processo de absorção da luz pela fotossíntese, pois esse é o fundamento da conversão da energia luminosa em energia química. Porém energia química não se resume a ATPs e NADPHs. Lembre-se que no Cap. 2 atribuímos à fotossíntese todas as formas de energia relacionadas à biomassa. Nesse sentido, temos que buscar entender a origem das mais variadas formas de carboidratos, desde os presentes nos seres vivos (açúcares, proteínas, gorduras, etc) até os combustíveis (gasolina, diesel, etanol etc). Novamente, estamos falando de processos de alta complexidade. Mas o principal processo nesse sentido é a produção de glicose pela fotossíntese, nas chamadas reações independentes da luz.

É importante salientar que as reações independentes da luz são muitas vezes chamadas de reações “escuras”. Essa denominação é contraproducente, pois estas reações não ocorrem sem a presença de luz. Porém elas são classificadas separadamente das chamadas reações dependentes da luz por não dependerem diretamente da energia dos fótons. As reações independentes da luz são as responsáveis por absorver CO_2 da atmosfera e formar as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos. Por isso, usa-se também o termo de “fixação de carbono”. Elas ocorrem no estroma dos cloroplastos.

A fixação de carbono ocorre por meio de uma sequência de reações químicas denominada ciclo de Calvin, que se utiliza dos ATPs e NADPHs produzidos pelas reações dependentes da luz. Essa reação é catalisada pela enzima mais abundante no planeta, denominada ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase, também conhecida como RuBisCO. Na Fig. 4.17 representamos o ciclo de Calvin de forma bastante simplificada. Sendo um processo cíclico, as reações começam e terminam com uma molécula denominada ribulose

1,5-bifosfato ($C_5H_{12}O_{11}P_2$)¹². O produto do ciclo é uma molécula de 3-fosfoglicerato ($C_3H_7O_7P$), considerada o bloco construtor de outras moléculas orgânicas, como a glicose. Catalisada pela RuBisCO, a molécula de CO_2 é anexada à ribulose 1,5-bifosfato, tornando-a uma molécula com 6 carbonos. Em seguida essa molécula é quebrada em duas moléculas de 3-fosfoglicerato. Uma delas é produto do ciclo e segue para outras rotas metabólicas. A outra passa por um processo de recuperação, absorvendo mais duas moléculas de CO_2 até tornar-se ribulose 1,5-bifosfato e voltar ao início do ciclo. Todo o processo consome ATPs e NADPHs, tanto energeticamente, quanto usando seus blocos constituintes, como o fósforo.

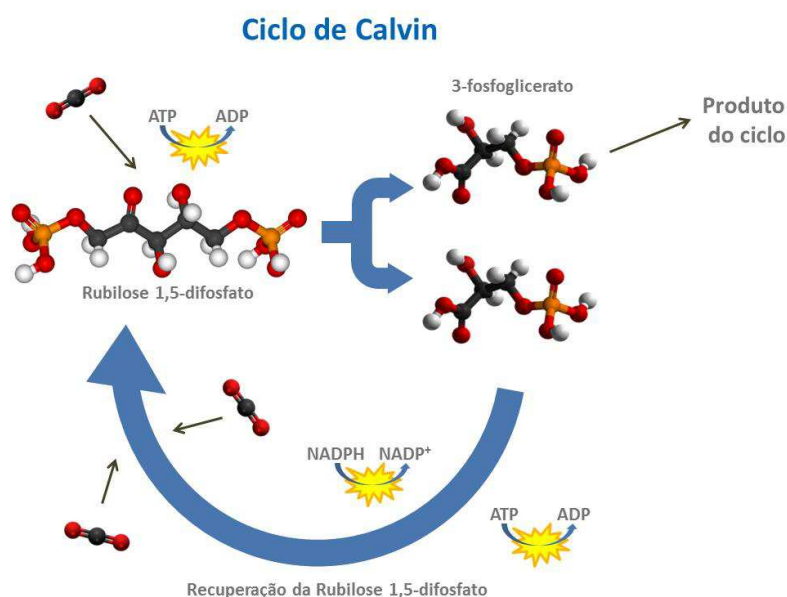


Fig. 4.17: Representação simples do ciclo de Calvin, parte principal das reações independentes da luz da fotossíntese. Baseado em elementos da wikimedia commons. Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1206736>

Por ser um ciclo que gera uma molécula com 3 carbonos (3-fosfoglicerato), as plantas que se utilizam do ciclo de Calvin são chamadas de “plantas do tipo C_3 ”, ou em outras palavras, “plantas que usam o processo de fixação de carbono C_3 ”.

Devido às características do RuBisCO, nem sempre as reações ocorrem da forma descrita pelo ciclo de Calvin, resultando na fixação de dióxido de carbono. Em 25% dos casos há fixação de oxigênio e liberação de gás carbônico em processo denominado fotorrespiração. É como se fosse uma máquina que pode girar de duas formas, sendo que a maior parte do tempo gira de uma forma, mas de forma aleatória, às vezes gira de outra forma. A proporção entre as taxas das reações que seguem de acordo com o ciclo de Calvin e a fotorrespiração é fortemente dependente das concentrações destes dois gases na atmosfera. Isso diminui a eficiência fotossintética das plantas do tipo C_3 , pois o processo de fotorrespiração produz uma taxa menor de 3-fosfoglicerato a um custo metabólico maior. Algumas plantas desenvolveram formas especiais de fixação de carbono, denominadas C_4 , pois geram ácido málico ($C_4H_6O_5$) ou

¹² Sendo um processo cíclico, poderíamos fazer a mesma análise partindo de qualquer outro ponto do ciclo.

ácido aspártico ($C_4H_7NO_4$). Existem diferentes formas de fixação C4 e em geral se baseiam na adição de um processo anterior ao ciclo de Calvin, aumentando a concentração de dióxido de carbono no RuBisCO, evitando a possibilidade de fotorrespiração. Como resultado, as plantas do tipo C4 são mais eficientes no processo de fixação de carbono (transformação de energia luminosa em biomassa), principalmente em climas mais quentes, secos, e com restrições de nitrogênio e dióxido de carbono. Em diversas outras condições, o modo de fixação C3 se torna mais interessante. Vale ressaltar que as principais culturas usadas para produção de etanol são do tipo C4: a cana-de-açúcar e o milho. As plantas C4 representam cerca de 3% das espécies conhecidas, mas correspondem a 5% da biomassa e são responsáveis por 23% da fixação de carbono no planeta. Podemos agora até compreender melhor parte da pesquisa em biotecnologia sendo desenvolvida no momento. Por exemplo, o arroz é uma planta do tipo C3. Há muita pesquisa tentando desenvolver uma variedade de arroz que realiza fixação do tipo C4.

Até agora, procuramos entender como a energia luminosa é transformada em energia química por meio da fotossíntese. Mas, afinal, qual é a eficiência da fotossíntese? Como isso se compara a outros processos de transformação de energia luminosa, como os painéis fotovoltaicos? As plantas são bastante distintas entre si. De acordo com a espécie, a eficiência da fotossíntese pode variar de 0,1% até 8%. De forma geral, pode-se dizer que a eficiência de uma planta típica é da ordem de 0,1 a 1%. Plantas de colheita, como o arroz, possuem uma eficiência entre 1 e 2%. Plantas do tipo C4 podem atingir eficiências maiores, entre 6 e 8% sendo a mais eficiente de todas a cana-de-açúcar. Já os painéis fotovoltaicos comerciais convertem energia luminosa em elétrica com eficiência da ordem de 20%. Há demonstrações em laboratório de painéis fotovoltaicos com eficiência da ordem de 40%.

É evidente que nem todos os fótons que atingem as folhas das plantas são convertidos em energia química. Só o fato de enxergarmos as folhas com a tonalidade verde já demonstra que estas refletem parte da luz solar, na faixa do espectro que percebemos com o tom verde. Mas a ineficiência não se resume só a isso. As perdas da fotossíntese são justificadas da seguinte forma:

- 47% dos fótons são perdidos pois seus comprimentos de onda não correspondem ao espectro de absorção da clorofila da planta. Veja dois desses espectros na Fig. 4.12. Lembre-se que muitos fótons estão nas faixas do infravermelho e do ultravioleta (além do intervalo de absorção entre o azul e o vermelho dando a tonalidade verde da folha).
- Dos 53% dos fótons que sobram, 30% são perdidos por não atingirem de forma eficiente as antenas dos cloroplastos.
- Dos 28,2% que são absorvidos, apenas 32% da energia correspondente é convertida em glicose.
- Dos 9% de energia resultante, já convertidos em glicose, 35 a 40% desse açúcar é reusado ou consumido pelo metabolismo da planta (respiração ou fotorrespiração).
- Sobrando por volta de 5% para a eficiência da fotossíntese.

Os números acima podem variar de acordo com o tipo de planta.

Chegamos ao fim de nossa incursão pela fotossíntese onde procuramos esclarecer a transformação da energia luminosa em biomassa. Tivemos também a intenção de mostrar que processos metabólicos são, em geral, complexos, sofisticados, cheios de nuances e com muitas questões a serem resolvidas. Se sua curiosidade sobre o assunto foi maior do que o sentimento de sobrecarga devido à densidade do texto, há grandes oportunidades na área para estudantes interessados e talentosos. Lembrem-se, o Brasil é uma potência agrícola.

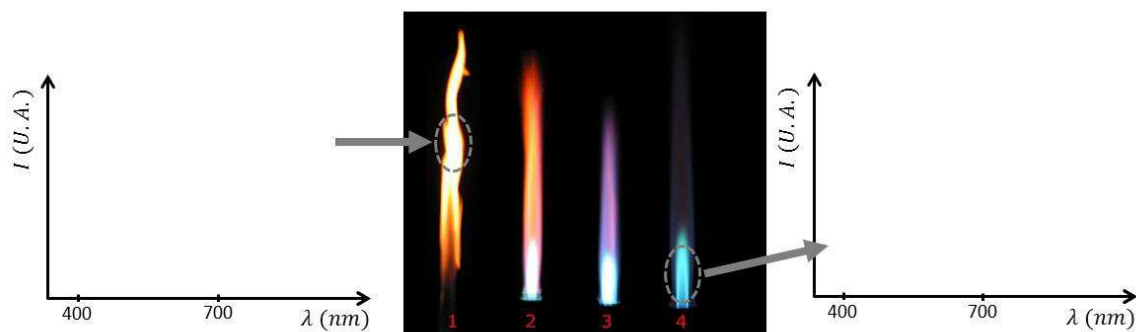
Questionário

Combustão

1 – No texto foi dito que “Para se apagar um incêndio, a estratégia é sempre voltada para retirar um dos três componentes principais da chama. Ou se retira o combustível, ou o oxigênio, ou o calor.” Nos casos abaixo, identifique qual foi a estratégia usada para extinguir a chama justificando sua resposta:

- a) Sopramos uma vela
- b) Abafamos uma chama com uma coberta
- c) Afastamos os pedaços de madeira de uma fogueira, deixando os longe uns dos outros.
- d) Jogamos água em uma chama.

2 – A Figura abaixo mostra um bico de Bunsen em 4 regulagens diferentes: 1- válvula de ar fechada, 2 – válvula quase totalmente fechada, 3 válvula quase totalmente aberta, 4 – válvula totalmente aberta. Desenhe esquematicamente os espectros esperados para as regiões das chamas indicadas para os casos do bico de Bunsen nas situações 1 e 4. Justifique seu desenho e identifique as regiões do visível, infravermelho e ultravioleta nos gráficos. (figura adaptada de Arthur Jan Fijałkowski - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=279768>)



3 – No texto é dito que “Uma das evidências experimentais que sustenta o ponto de vista de que o oxigênio é o grande responsável pela característica fortemente exotérmica da combustão é o fato de que, como regra geral, todas as reações de combustão geram aproximadamente 418 kJ de energia térmica por mol de O_2 consumido, seja qual for o combustível”. Verifique tal hipótese para o metano, butano, octano, ciclohexano e a glicose usando os dados da tabela abaixo, usando as seguintes etapas.

- a) Escreva e faça o balanceamento da reação de combustão para cada combustível.
- b) Calcule a energia liberada pela reação de combustão para 1 mol de O_2 consumido.
- c) Compare o valor com o indicado no enunciado e discuta com seus colegas o resultado.

Combustível	Fórmula	Entalpia de combustão por mol de combustível
Metano	CH ₄	- 890 kJ/mol
Butano	C ₄ H ₁₀	- 2877 kJ/mol
Octano	C ₈ H ₁₈	- 5430 kJ/mol
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	- 3930 kJ/mol
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	- 2880 kJ/mol

4 – Quais são os usos práticos da pirólise?

5 - Quais são os principais componentes e os usos práticos da fuligem?

6 – Se um fogão de cozinha apresenta uma chama amarelada é sinal de que necessita de manutenção. Por quê?

Fotossíntese

7 – Qual é a diferença entre a química orgânica e a química inorgânica? Como a fotossíntese se relaciona com essa divisão?

8 – Por que a maior parte dos vegetais possui folhas com coloração verde?

9 – Quantos tipos de clorofilas há? Onde ocorrem e quais são as suas funções específicas?

10 – Por que a cana de açúcar é a cultura mais utilizada para a produção de etanol?

11 – Em que região se concentra a produção de cana-de-açúcar no mundo? Qual a relação disso com sua eficiência energética?

12 – Procure pela estrutura da vitamina B12. Você é capaz de reconhecer parte da estrutura? O que você pode dizer sobre a estrutura?

13 - Você possui animal de estimação? Estime quantos gramas de ATP seu animal sintetiza por mês.

14 – Como dito no texto, há muita pesquisa tentando desenvolver uma variedade de arroz que realiza fixação de carbono do tipo C4. Você sabe dizer por quê?