

INIBIDORES DO FOTOSISTEMA II: UMA PERSPECTIVA ALELOQUÍMICA

Anthony da Silva^a, Jéssica M. de Souza^a, Geilly Mara S. de Pádua^a, Arielly Celestino Rodrigues Santos^a, Leonardo G. de Vasconcelos^a, Evandro Luiz Dall'Óglio^a, Barbara S. Bellele^b, Thiago André M. Veiga^c, Lucas C. C. Vieira^a e Olívia M. Sampaio^{a,*}

^aDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, 78060-900 Cuiabá – MT, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-900 Lavras – MG, Brasil

^cDepartamento de Química, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, 09972-270 Diadema – SP, Brasil

Recebido em 02/02/2023; aceito em 10/07/2023; publicado na web 06/09/2023

PHOTOSYSTEM II INHIBITORS: AN ALLELOCHEMICAL PERSPECTIVE. The process of photosynthesis involves the absorption of light energy by photosynthetic pigments found in the thylakoid membrane of chloroplasts in order to produce chemical energy. In the presence of photosynthetic inhibitors, plant development is affected mainly by the reduction of the electron chain, which leads to growth inhibition. In this context, chlorophyll *a* (Chl *a*) fluorescence is an important technique used to identify the effects of inhibitors on the photosynthetic apparatus employing the JIP-test, which correlates the Chl *a* fluorescence transient to biophysical parameters, providing valuable information about the efficiency of photosystems I and II. Natural products have been highlighted as photosynthesis inhibitors due to the continued use of synthetic herbicides, which leads to the development of invasive plants resistant to these pesticides, in addition to the toxicity caused to humans and the environment. Thus, this review describes the main applications of extracts and isolated secondary metabolites obtained from plants and microorganisms in the investigation of electron transport inhibition on photosystem II.

Keywords: photosynthesis inhibitors; JIP-test; allelochemicals; photosystem II; chlorophyll *a*.

FLUORESCÊNCIA DA CLOROFILA *a*: UMA COMPREENSÃO DE EVENTOS DA FOTOSÍNTESE

As clorofilas são pigmentos encontrados em plantas, cianobactérias e algas, as quais têm em sua estrutura química porfirinas conjugadas e complexadas com íons de magnésio, sendo de fundamental importância no processo da fotossíntese aeróbica. Dentre as clorofilas existentes, a clorofila *a* (Chl *a*) (Figura 1) é o cromóforo principal de sistemas de proteínas e pigmentos de organismos fotossintetizantes, encarregada de absorver fótons de luz em uma distribuição regulada de energia de excitação, o que resulta em um processo redox e um gradiente de prótons dentro do aparato fotossintético.¹

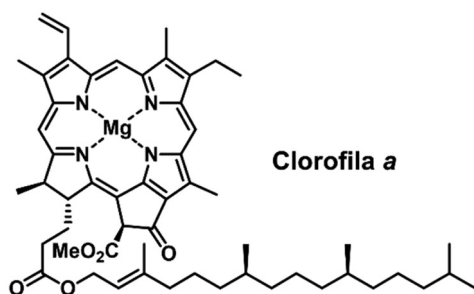


Figura 1. Representação da estrutura química da molécula da clorofila *a*

No processo de absorção de fótons pela Chl *a* tem-se uma alta eficiência quântica e uma pequena fração dos fótons absorvidos é reemitido na forma de fluorescência, a qual é dependente do metabolismo e funcionamento da fotossíntese. Nesse contexto, a Chl *a* é um composto fundamental para que a fotossíntese ocorra, e a análise

dos dados obtidos a partir da fluorescência deste composto fornece dados relevantes para o entendimento do processo fotossintético.²

A fluorescência da Chl *a* é um fenômeno físico usado como método não invasivo para o estudo do funcionamento do fotossistema II (FSII), sendo esta uma técnica comumente empregada na avaliação da fisiologia vegetal. A análise das variações no desempenho do FSII afetado por fatores abióticos e bióticos tem demonstrado ser uma técnica fundamental na compreensão dos mecanismos fotossintéticos e também usada para a investigação do comportamento das plantas às mudanças ambientais.³

Fatores bióticos e abióticos podem prejudicar a integridade fisiológica das células vegetais, afetando a fluorescência da Chl *a* e consequentemente o processo de fotossíntese.⁴ Nesse contexto, a análise cinética da fluorescência da Chl *a* tem se mostrado uma ferramenta importante no estudo da fotossíntese, pois as mudanças no rendimento quântico da fluorescência em função do tempo indicam significativas alterações no aparato fotossintético. A indução da fluorescência da Chl *a* mediada pela exposição de uma amostra à luz actínica após adaptação ao escuro, resulta em uma curva polifásica a qual tem sido empregada no estudo do FSII há várias décadas.⁵

As alterações observadas no funcionamento do aparato fotossintético podem ser empregadas como indicadores de estresses existentes em organismos fotossintetizantes, sejam estes ocasionados pela intensidade luminosa, radiação ultravioleta, deficiência de nutrientes ou redução hídrica. Desse modo, o monitoramento da cinética da fluorescência da Chl *a* representa uma importante ferramenta na avaliação de alterações nos mecanismos fisiológicos envolvidos na fotossíntese.^{6,7}

Sob condições fisiológicas normais, a fotossíntese tem início no complexo de evolução do oxigênio, do inglês *oxygen-evolving complex* (OEC), também chamado de complexo de divisão da água, local onde ocorre a foto-oxidação da água no FSII. Na reação global

*e-mail: olivia.sampaio@ufmt.br

de oxidação da água, duas moléculas de água (H_2O) geram uma molécula de oxigênio (O_2), quatro prótons (H^+) e quatro elétrons, os quais são transportados para os centros de reação localizados no complexo P680.⁸ Moléculas de Chl *a* presentes no complexo antena são responsáveis pela absorção de fótons de luz e transferência desta energia para um par de clorofilas especiais no P680, o qual transfere estes elétrons para a feofitina (Pheo), o primeiro receptor de elétrons do FSII. Consequentemente, os elétrons são transferidos para as quinonas A (Q_A) e B (Q_B) por meio de uma série de reações redox, e ao final do FSII, os elétrons presentes no citocromo b_6/f são transferidos para o fotossistema I (FSI) por meio da plastocianina (PC) (Figura 2).^{9,10}

No FSI, os elétrons presentes no complexo antena reduzem a proteína ferredoxina (Fd), e posteriormente, são transferidos para a nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP^+) levando a síntese de sua forma reduzida, o NADPH. Ao final da fase fotoquímica, a enzima ATP sintase catalisa a conversão de adenosina difosfato (ADP) em adenosina trifosfato (ATP) empregando gradiente de prótons presente entre o estroma e o lúmen dos tilacoides (Figura 2). As diversas reações químicas que ocorrem durante a fotossíntese nas plantas podem ser divididas em duas classes: as reações fotossintéticas de transferência de elétrons (reações luminosas), que ocorrem no tilacoide, e as reações de fixação de carbono (reações de escuro), que ocorrem no estroma.¹¹

Na presença de inibidores fotossintéticos ou em condições de estresse, as plantas têm o seu desenvolvimento reduzido ou até mesmo a ocorrência de morte do vegetal, devido à inibição do processo de evolução do oxigênio e a redução do fluxo de elétrons no nível do complexo das plastoquinonas Q_A e Q_B , o que consequentemente interrompe a fixação de CO_2 e a produção de ATP e NADPH, os quais são componentes essenciais para o desenvolvimento e crescimento do vegetal.¹²⁻¹⁴ Nesse contexto, a fluorescência da Chl *a* pode ser utilizada na avaliação de danos causados ao aparato fotossintético. Sob condições adversas, as plantas frequentemente apresentam uma diminuição da atividade fotossintética, caracterizada por um decréscimo significativo de rendimento quântico da fotossíntese.

Os métodos para mensurar a fluorescência da Chl *a* são baseados nos modos como a energia luminosa absorvida por moléculas de Chl é liberada, os quais ocorrem por dissipação fotoquímica (fotossíntese), dissipação não fotoquímica (emissão de calor) ou

reemissão em comprimentos de onda maiores que os absorvidos pelos pigmentos.¹⁵ Portanto, os dados de fluorescência estão correlacionados à absorção e aprisionamento de energia, transporte e fluxo de elétrons, os quais são processos bioquímicos essenciais em organismos fotossintetizantes.^{16,17}

A teoria da fluorescência da Chl *a* é baseada em princípios da mecânica quântica, na relação existente entre a energia total absorvida e a energia que não foi utilizada pelo aparato fotossintético. A emissão de fluorescência da Chl *a* corresponde a uma pequena dissipação da energia do aparato fotossintético e é amplamente aceita como informação para a compreensão e funcionalização de toda a estrutura do FSII. Nesse sentido, a análise dos transientes da fluorescência da Chl *a* pode ser realizada empregando o JIP-*test*, o qual fornece informações de parâmetros biofísicos que quantificam o desempenho dos FSI e FSII.¹⁸⁻²¹ Embora a medida da fluorescência da Chl *a* seja uma técnica poderosa, ela também é limitada. Mesmo com o fácil manuseio e o conhecimento da teoria subjacente, o entendimento do processo das medições e o ajuste do instrumento utilizado para as medidas precisam ser compreendidos, caso contrário, os dados produzidos poderão ocasionar interpretações equivocadas. Neste contexto, esta revisão traz informações relevantes das últimas décadas sobre o emprego da fluorescência da Chl *a* e na análise de compostos aleloquímicos como inibidores da fotossíntese.

PRINCÍPIOS DA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DA CLOROFILA *a* E PARÂMETROS ASSOCIADOS

Os eventos bioquímicos que ocorrem dentro da membrana dos tilacoides durante o fenômeno de fluorescência são relevantes para a compreensão da fotossíntese. A fluorescência da Chl *a* ocorre quando um tecido ou organismo fotossintetizante é iluminado no comprimento de onda na região de 680 nm, capaz de excitar moléculas de Chl *a* que ao retornarem para seu estado não-excitado, emitem luz na região vermelha do espectro eletromagnético.²²

Em condições experimentais, folhas de plantas são adaptadas ao escuro para que os centros reacionais do FSII estejam abertos e não haja nenhum processo quântico. Então, ocorre a incidência de uma luz actínica (600 W m^{-2} ($3200 \mu\text{mol fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)) de baixa intensidade para a indução do fluxo de elétrons através do FSII, e suficiente para obter um valor mínimo de fluorescência de Chl *a*,

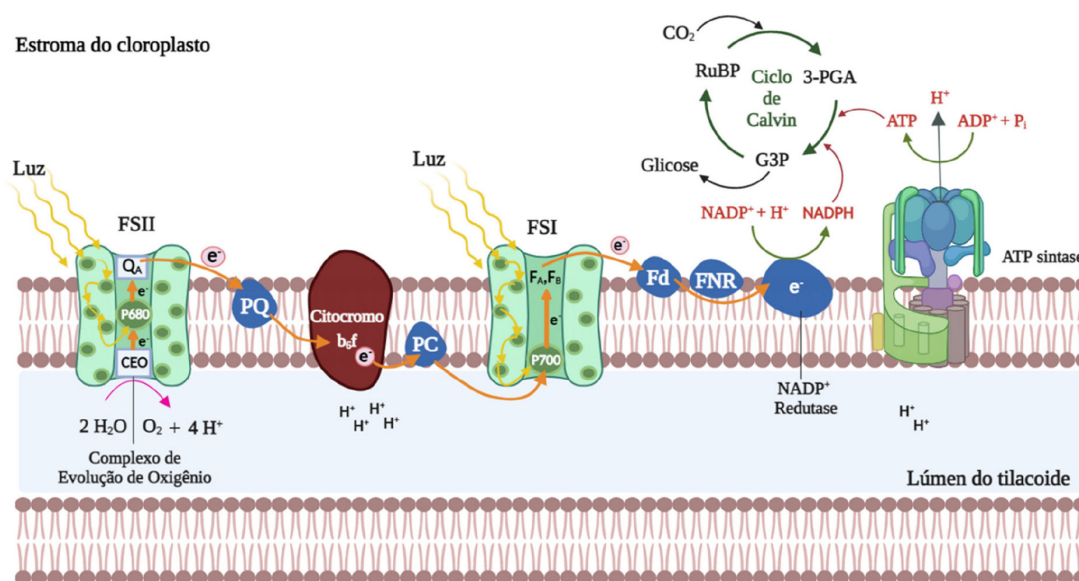


Figura 2. Representação do esquema de transferência de elétrons na fase luminosa da fotossíntese com produção de ATP e NADPH utilizados no ciclo de Calvin (fixação do CO_2)

chamado de F_0 . Após a aplicação do pulso saturado de luz, há a indução de um valor máximo de fluorescência (F_M) onde os centros reacionais estão fechados. A diferença entre os parâmetros F_0 e F_M resulta na fluorescência variável (F_V), a qual representa um importante parâmetro para o cálculo do rendimento quântico máximo de todos os centros reacionais do FSII (F_V/F_M). Uma redução do parâmetro F_V/F_M é observada quando existem danos ao FSII, ou a inativação do FSII foi ocasionada pela presença de compostos inibidores, ou mediante a alterações nas condições experimentais, pois a fluorescência transitória da Chl *a* está relacionada com as reações primárias da fotossíntese, constituindo uma ferramenta importante no estudo do aparato fotossintético das plantas.²³

A cinética de indução da fluorescência da Chl *a*, foi primeiramente descrita como monofásica, na qual a incidência de luz promove eventos fotossintéticos descritos por uma curva de transientes de origem O (0,02 ms) a P (1 s), sendo estes transientes os marcadores do fechamento dos centros reacionais, indicando a redução dos aceptores de elétrons (Q_A e Q_B).^{24,25} Strasser *et al.*,²⁶ baseados no efeito Kautsky (fluorescência transitente), demonstraram que os transientes de fluorescência da Chl *a* têm comportamento polifásico, incluindo os eventos intermediários J (2 ms) e I (30 ms), o que é atualmente caracterizado como JIP-test (Figura 3).

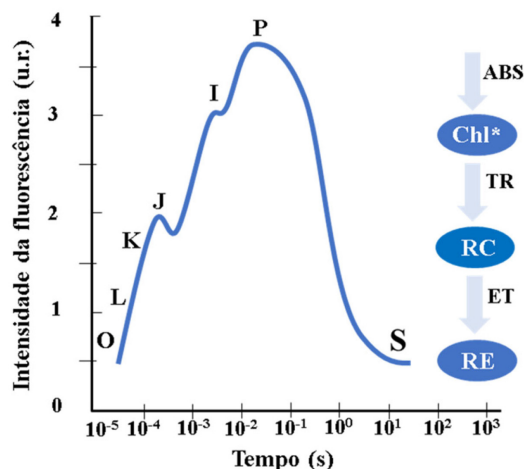


Figura 3. Representação simplificada da curva polifásica transitente OJIP (JIP-test) de indução da fluorescência da Chl *a*, com os principais eventos envolvidos no processo

A partir da análise do JIP-test é possível identificar etapas presentes entre os transientes do fluxo de energia do FSII, sendo os transientes L (100 μ s) e K (300 μ s) presentes entre os estados O e J, e o transiente G (0,3 ms) entre os estados I e P.²⁷⁻³⁰ A sequência O-(L)-(K)-J-I-(G)-P representa a sequência simplificada dos transientes referentes aos eventos biofísicos de redução das plastoquinonas A (PQ_A) e B (PQ_B) nas suas formas reduzidas PQ_A^- e PQ_B^- , respectivamente, e também a redução da plastoquinona (PQ) em plastoquinol (PQH_2).³¹⁻³³

Os transientes O-J-I-P da curva polifásica fornecem dados sobre o fluxo de energia do FSII, os quais estão relacionados a quatro efeitos principais: absorção de fótons pelo FSII (ABS), aprisionamento da energia (TR), transporte de elétrons (ET) e redução dos aceptores finais do FSII (RE). O efeito ABS ocorre no complexo antena, na qual os pigmentos fotossintéticos absorvem fótons na região de 680 nm, excitando os elétrons provenientes da oxidação da água, os quais são transportados por um resíduo de tirosina até o par de Chl especiais no centro reacional do FSII (P680).³⁴⁻³⁶ O efeito TR representa o processo de fotoquímica primária, responsável pelas reações de redução da Pheo e Q_A . Os efeitos ET e RE estão relacionados às reações que

ocorrem entre a quinona A reduzida (Q_A^-) e a PC, e a transferência de elétrons para os aceptores do FSII, respectivamente.³⁷

A associação dos dados de fluorescência da Chl *a* com os transientes permite o cálculo de parâmetros fenomenológicos, os quais relacionam informações biofísicas usadas para quantificar a eficiência do aparato fotossintético. Dentre os principais parâmetros funcionais e estruturais destacam-se o índice de desempenho (PI), os fluxos de energia por centro reacional (RC), rendimentos quânticos, fluxo de energia fenomenológica por seção transversal (CS) e a concentração de centros reacionais ativos por seção transversal (RC/CS). É importante destacar que nenhum dos parâmetros derivados do JIP-test é específico para um determinado tipo de estresse, sendo a interpretação dos danos causados ao FSII, uma combinação dos dados obtidos por um conjunto de parâmetros.³⁸ Um resumo dos principais parâmetros obtidos a partir do JIP-test e utilizados no estudo do FSII está disposto na Tabela 1.³⁹⁻⁴²

Os parâmetros fotossintéticos descritos na Tabela 1 são calculados a partir das informações primárias obtidas com as análises da fluorescência da Chl *a*. Por exemplo, os parâmetros de rendimento quântico são calculados utilizando as seguintes fórmulas:

$$TR_0/ABS = \phi_{P_0} = (1 - F_0)/F_M \quad (1)$$

$$ET_0/TR_0 = \Psi_{E_0} = 1 - V_J \quad (2)$$

$$ET_0/ABS = \phi_{E_0} = \phi_{P_0} \times \Psi_{E_0} \quad (3)$$

$$RE_0/ET_0 = \delta_{R_0} = (1 - V_I)/(1 - V_J) \quad (4)$$

Os parâmetros relacionados aos fluxos específicos por centro reacional utilizam as fórmulas:

$$ABS/RC = (M_0/V_J)/[1 - (F_0/F_M)] \quad (5)$$

$$ET_0/RC = (M_0/V_J)/(1 - V_J) \quad (6)$$

$$TR_0/RC = M_0/(1/V_J) \quad (7)$$

$$DI_0/RC = (ABS/RC) - (TR_0/RC) \quad (8)$$

Estes e outros parâmetros de fluorescência da Chl *a* podem ser obtidos utilizando o programa Biolyser HP3 (Bioenergetics Laboratory, Universidade de Geneva, Suíça). Este programa utiliza a planilha de dados registrados pelo fluorímetro Handy Pea (Hansatech Instruments Ltd., Reino Unido) para calcular automaticamente todos os parâmetros da curva OJIP, em função de quatro fenômenos principais que ocorrem durante a fluorescência da Chl *a*: fenomenológicos, específicos, rendimentos quânticos e índices de desempenho.

ATIVIDADE ALELOPÁTICA DE PRODUTOS NATURAIS NO FOTOSSISTEMA II

Compostos aleloquímicos são substâncias produzidas e liberadas por organismos vivos, as quais possuem efeitos de indução ou inibição do desenvolvimento de organismos alvo.^{43,44} Neste contexto, os aleloquímicos podem ser metabólitos secundários liberados de maneira volátil ou extraídos das plantas, com o papel de induzir o crescimento ou inibir a sobrevivência de outra planta.⁴⁵⁻⁴⁸ Estudos envolvendo a atividade aleloquímica de inibição da fotossíntese despertam o interesse de pesquisadores diante da necessidade do desenvolvimento de produtos ambientalmente sustentáveis. Produtos naturais inibidores da fotossíntese têm recebido destaque diante do uso continuado de herbicidas sintéticos, o que leva ao desenvolvimento de plantas invasoras resistentes a esses defensivos agrícolas, além da toxicidade provocada aos seres humanos e ao meio ambiente.⁴⁹⁻⁵¹ Nesse contexto, compostos aleloquímicos, por serem de origem natural e apresentarem diferentes mecanismos de ação, estão sendo estudados na inibição do transporte de elétrons do

Tabela 1. Principais parâmetros fotossintéticos calculados a partir do JIP-test e suas definições

Parâmetros técnicos da fluorescência	
F_T	Intensidade de fluorescência a qualquer momento (t) desde o início da iluminação ativa
$F_{20\ \mu s}$ ou $F_{50\ \mu s}$	Fluorescência inicial (50 μs fluorímetro PEA ou 20 μs com fluorímetro Handy-PEA)
$F_{100\ \mu s}$	Fluorescência em 100 μs
$F_{300\ \mu s}$	Fluorescência em 300 μs
$F_{2\ ms} = F_J$	Intensidade de fluorescência na etapa J (2 ms) da curva de indução
$F_{30\ ms} = F_I$	Intensidade de fluorescência na etapa I (30 ms) da curva de indução
$F_M = F_P$	Fluorescência máxima (todos os RCs do FSII estão fechados)
T_{FM}	Tempo (ms) para atingir a fluorescência máxima
Área	Área acima da curva de fluorescência. Proporcional ao tamanho do <i>pool</i> de aceptores de elétrons no lado redutor do FSII
F_0	Fluorescência mínima (todos os RCs do FSII estão abertos (t = 0))
V_T	Fluorescência variável relativa em pontos de tempo definidos (F_T)
F_V	Fluorescência variável máxima
F_V/F_M	Eficiência quântica máxima do FSII
V_K	Fluorescência variável relativa em 300 μs (banda K)
V_J	Fluorescência variável relativa em 2 ms (banda J)
V_I	Fluorescência variável relativa em 30 ms (banda I)
M_0	Inclinação inicial aproximada do transiente de fluorescência
S_M	Área complementar total normalizada acima do transiente O-J-I-P. Está relacionada a energia necessária para o fechamento de todos os centros reacionais
N	Número de vezes que a Q_A é reduzida e oxidada novamente
K_N	Constante da taxa de excitação não fotoquímica
K_P	Constante da taxa de excitação fotoquímica
Índice de desempenho	
PI_{abs}	Índice de desempenho com base na absorção
PI_{CS}	Índice de desempenho com base na seção transversal
PI_{Total}	Índice de desempenho fotossintético total
Fluxo de energia por RC	
ABS/RC	Fluxo de energia absorvida por RC
ET ₀ /RC	Transporte de elétrons por RC
TR ₀ /RC	Taxa máxima de elétrons retidos por RC
DI ₀ /RC	Fluxo de energia dissipada por RC

Rendimento quântico	
δ_{Ro}	Eficiência da transferência de elétrons entre os fotossistemas para os aceptores do FSI
φ_{E_0}	Rendimento quântico para o transporte de elétrons em t = 0
$\varphi_{P_0} = TR_0/ABS$	Rendimento quântico máximo da fotoquímica primária em t = 0
$\varphi_{E_0} = ET_0/ABS$	Rendimento quântico do transporte de elétrons em t = 0
$\varphi_{R_0} = RE_0/ABS$	Rendimento quântico da redução dos aceptores finais FSI por fóton absorvido
Ψ_{E_0}	Eficiência com que um elétron é transferido de uma Q_A^- para uma PQ no FSII
Ψ_{R_0}	Eficiência com que um elétron é transferido de Q_A^- para os aceptores finais do FSI
Fluxos de energia fenomenológica (CS)	
ABS/CS	Fluxo de fótons absorvidos por CS
TR ₀ /CS	Fluxo de energia aprisionada por CS
ET ₀ /CS	Fluxo do transporte de elétrons por CS
DI ₀ /CS	Fluxo de energia dissipada por CS
RE ₀ /CS	Fluxo do transporte de elétrons por CS até os aceptores do FSI
Densidade dos centros de reação	
RC/CS	Quantidade de RC ativos por CS (RCs do FSII redutores de Q_A)
Forças dirigentes	
DF _{ABS}	Força motriz baseada em absorção
DF _{CS}	Força motriz baseada em seção transversal
Eficiência quântica	
ET ₀ /TR ₀	Eficiência da transferência de um elétron de Q_A^- para PQ no FSII
RE ₀ /TR ₀	Eficiência da transferência de um elétron de FSII para oceptor final de FSI
RE ₀ /ET ₀	Eficiência da transferência de um elétron de PQH ₂ para os aceptores de FSI
10RC/ABS	Densidade de RCs ativos
RC/ABS	RCs redutores de Q_A por complexo antena de Chl do FSII
DI ₀ /ABS	Rendimento quântico de dissipação de energia na antena FSII
PHI(P ₀)	Rendimento quântico máximo da fotoquímica primária
PSI ₀	Probabilidade, t = 0, de um exciton aprisionado mover um elétron pela cadeia transportadora de elétrons após a Q_A^-
PHI(E ₀)	Rendimento quântico do transporte de elétrons
PHI(D ₀)	Rendimento quântico (t = 0) da energia de dissipação

FSII como uma ferramenta importante na compreensão do processo fotoquímico de plantas, algas e cianobactérias.⁵²⁻⁵⁵

Os primeiros relatos do estudo de efeitos fitotóxicos com aleloquímicos relacionados a medidas de fluorescência da Chl *a* e atividades fotossintéticas foram descritos no final do século XX. A sorgoleona (**1**), um derivado de *p*-benzoquinonas, foi descrita como um inibidor da evolução fotossintética de plantas a baixa concentração (10 $\mu\text{mol L}^{-1}$), e uma diminuição da eficiência fotossintética (F_V/F_M) foi observada como parâmetro de medida de fluorescência.⁵⁶ Nos anos seguintes, o composto **1** e derivados foram estudados como inibidores do transporte de elétrons no FSII.^{57,58} Outros metabólitos secundários,

como o ácido barbático (**2**),⁵⁹ xantorizol (**3**),⁶⁰ tricolorina A (**4**),⁶¹ odoratol (**5**),⁶² ácido tracioban-19-oico (**6**),⁶³ esquamocina (**7**)⁶⁴ e antraquinona (**8**)⁶⁵ foram analisados e seus efeitos como inibidores do transporte de elétrons no FSII confirmados em concentrações de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 4). Todas as substâncias apresentaram uma redução da taxa fotossintética demonstrada pelos parâmetros de fluorescência da Chl *a* como F_0 , F_M , F_V/F_M , e para algumas substâncias foi observado o surgimento da banda J na curva polifásica transiente OJIP, indicando efeitos no lado receptor de elétrons do FSII.

Yang *et al.*⁶⁶ investigaram o uso do óleo essencial extraído de *Artemisia ordosica* na inibição da atividade do FSII da alga

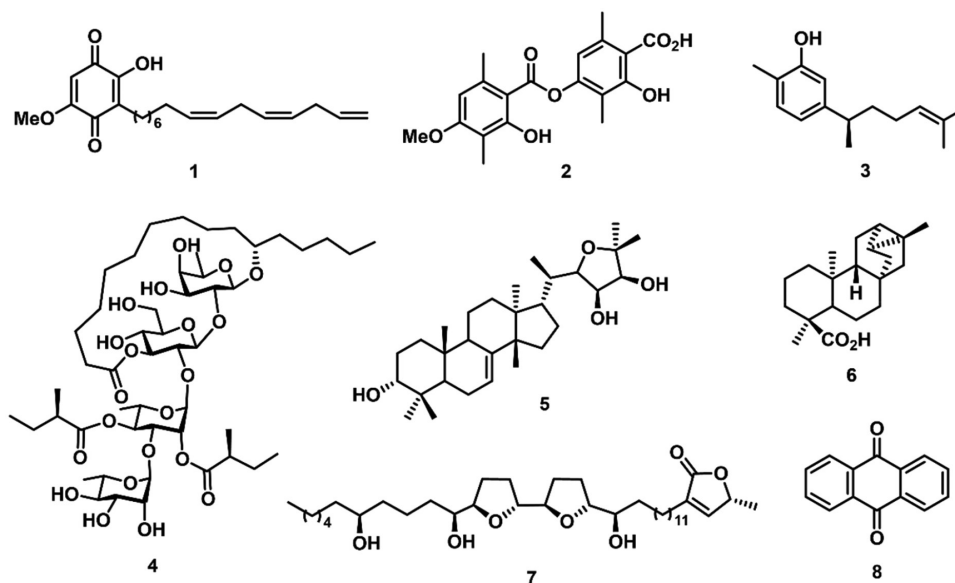


Figura 4. Metabólitos secundários inibidores do transporte de elétrons no FSII

Palmellococcus miniatus. Os resultados obtidos demonstram que o óleo essencial inibe o transporte de elétrons do FSII após 24 h do tratamento. Os parâmetros F_v/F_M , ET_0/ABS , ET_0/TR_0 e RC/CS_0 foram significativamente reduzidos, quando comparado ao controle, e houve o surgimento da banda K entre os transientes O e J, indicando a redução no fluxo de elétrons além de Q_A^- , e em danos no lado doador de elétrons do FSII.

O extrato aquoso de *Cyperus rotundus*, constituído majoritariamente por ácidos fenólicos, foi empregado no estudo da inibição da proliferação, eficiência fotossintética e alterações na microestrutura intracelular da alga *Phaeocystis globosa*. A análise das curvas de indução transitória da fluorescência da Chl *a* demonstrou uma inibição da eficiência fotossintética quantificada pela redução dos parâmetros de vitalidade F_v/F_M e PI_{abs} , e pelo aumento dos parâmetros relacionados a absorção, dissipação e aprisionamento de energia por RC (ABS/RC , DI_0/RC e TR_0/RC), e pela redução dos valores obtidos para o parâmetro ET_0/RC .⁶⁷

Yuan *et al.*⁶⁸ demonstraram o efeito alelopático algístico do extrato aquoso de *Spartina alterniflora* na redução da atividade fotossintética da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*. Os resultados obtidos utilizando o extrato aquoso de *S. alterniflora* a $0,05 \text{ g mL}^{-1}$, sugerem uma diminuição na concentração de Chl *a*, reduzindo a atividade fotossintética. Resultado semelhante foi observado no emprego do extrato aquoso de *Hordeum vulgare* (palha de cevada) na inibição do crescimento da *M. aeruginosa*, o qual levou a uma redução da fluorescência relativa da Chl *a* em relação ao tempo.⁶⁹

Nesse contexto, Wang *et al.*⁷⁰ estudaram os efeitos do extrato das folhas de *Dracontomelon duperreanum* sobre o crescimento e a atividade fotossintética da alga *M. aeruginosa*. Os resultados obtidos sugerem que o extrato de *D. duperreanum*, na concentração de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, suprime eficientemente o crescimento de *M. aeruginosa*, diminuindo a eficiência da fotossíntese, a taxa máxima relativa de transporte de elétrons e eficiência fotoquímica máxima do FSII (F_v/F_M). Wu *et al.*⁷¹ estudaram o uso do extrato aquoso das folhas de *Mikania micranta* sobre a inibição da germinação e crescimento de 26 espécies de plantas nativas da China. Dentre os indicadores utilizados para avaliação do desenvolvimento vegetal, destaca-se o parâmetro F_v/F_M , o qual teve uma redução superior a 50% para 4 espécies avaliadas em uma concentração de $0,5\% \text{ m/v}$.

Pouresmaeil *et al.*⁷² realizaram o estudo do uso do óleo essencial de *Artemisia fragrans* no controle da planta daninha

Convolvulus arvensis, com ênfase nos efeitos causados ao aparato fotossintético e estresse oxidativo. O óleo essencial da *A. fragrans*, rico em terpenos como a α -tujona (9), β -tujona (10), cânfora (11) e 1,8-cineol (12), inibiu a germinação e reduziu o crescimento de *C. arvensis*, afetando a biossíntese de pigmentos fotossintéticos, e interrompendo o fluxo de elétrons do FSII, o que levou ao estresse oxidativo da planta daninha. O óleo essencial de *A. fragrans* afetou significativamente ($p \leq 0,05$) os parâmetros de fluorescência da Chl *a* na concentração de $4,0\% \text{ v/v}$, aumentando os parâmetros F_0 e de extinção não fotoquímica de Stern-Volmer (NPQ) em 25,79% e 51,68%, respectivamente. Também foram observadas as reduções nos parâmetros F_v/F_M , $\phi PSII$ e de extinção fotoquímica (qP) em 17,30%; 50,00% e 24,12%, respectivamente, indicando uma limitação da cadeia transportadora de elétrons, a qual leva à redução da eficiência máxima do FSII (Figura 5).

O composto *N*-fenil-1-naftilamina (13) foi utilizado como aleloquímico na inibição do crescimento e da atividade fisiológica de *M. aeruginosa* em um padrão de exposição repetida de baixa dosagem (50 mg L^{-1}), simulando a liberação contínua de aleloquímicos realizada pelas plantas. O composto 13 reduziu a eficiência quântica do FSII em dependência do tempo, observadas para esse parâmetro porcentagens de 78% e 10% no segundo e nono dia do experimento, respectivamente.⁷³ O ácido *p*-cumárico (14) foi reportado com potencial efeito inibitório na atividade fotossintética, no controle do crescimento vegetal da espécie *Panax quinquefolium*, o ginseng americano. Dentre os parâmetros fotossintéticos avaliados neste trabalho, o composto 14 na concentração de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ reduziu os parâmetros relacionados a taxa fotossintética e transporte de elétrons em 64% e 41%, respectivamente.⁷⁴ Outros compostos ácidos avaliados como inibidores da fotossíntese em experimento *in vitro*, foram o ácido myrsinoico A (15) e seu derivado (16), ambos isolados da *Myrsine cuneifolia*. Esses compostos reduziram os parâmetros fotossintéticos no FSII, diminuindo a absorção de fótons pelo complexo antena e o aprisionamento de elétrons pelos RCs, assim impedindo a redução de $P680^+$, e consequentemente gerando um acúmulo de elétrons $P680^+$, $Pheo^+$ e Q_A^- .⁷⁵

Os triterpenos pentacíclicos ácidos betulínico (17), oleanólico (18) e ursólico (19) (Figura 6), isolados a partir de extratos aquosos e metanólicos de *Alstonia scholaris*, foram avaliados como inibidores do crescimento vegetal de plantas daninhas. Os parâmetros relacionados a máxima eficiência quântica do FSII (F_v/F_M), fluorescência inicial (F_0),

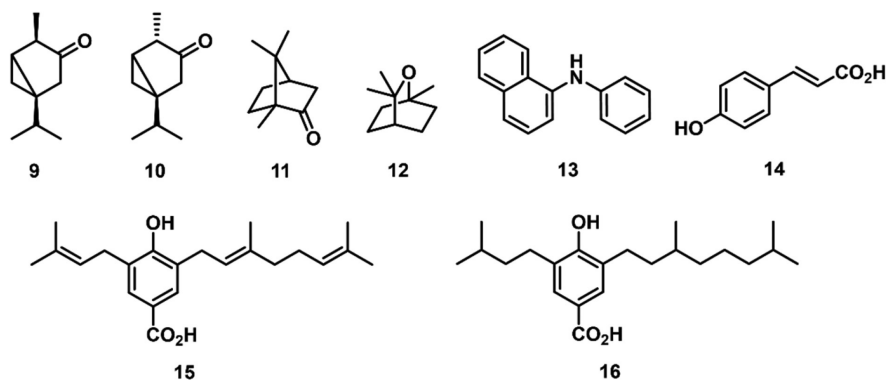


Figura 5. Monoterpenos e compostos aromáticos inibidores do transporte de elétrons no FSII

fluorescência máxima (F_M), e a taxa de transporte de elétrons (ET_R) foram usados para avaliação do crescimento vegetal. Nesse estudo, os compostos **17** e **19** na concentração de 2 mmol L^{-1} reduziram o parâmetro ET_R em 40% e 30%, respectivamente.⁷⁶ Outros triterpenos como o lupeol (**20**) e acetato de 3β -lup-20(29)-en-3-il (**21**) (Figura 6), foram isolados de *Maytenus acanthophylla* Reissek e avaliados na inibição da fotossíntese. Destes compostos, o **20** demonstrou os melhores resultados na concentração de $300 \mu\text{mol L}^{-1}$, aumentando em 30% os valores dos parâmetros ABS/RC e TR_0/RC , e reduzindo o parâmetro RC/ CS_0 em 20%. No entanto, o composto **20** não promoveu alterações significativas nos parâmetros TR_0/CS_0 , ET_0/RC , $PHI(D_0)$, $PHI(P_0)$ e ET_0/CS , sugerindo uma porcentagem do fluxo de energia sendo dissipada como calor. Portanto, o composto **20** inibe parcialmente a enzima de separação de água e também interage com os RCs do FSII, modificando a estrutura da membrana do tilacoide e afetando suas propriedades de migração de energia.⁷⁷

O diterpeno ácido $6\alpha,7\beta$ -dihidroxilouacapan-17 β -oico (**22**) (Figura 6), isolado de *Pterodon polygalaeiflorus*, e seus derivados sintéticos foram avaliados como inibidores do transporte de elétrons do FSII em concentrações de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Foi

observada a redução dos parâmetros relacionados ao índice de desempenho PI_{abs} , aos RCs (ABS/RC e ET_0/RC) e por CS (ABS/ CS_0 , TR_0/CS e ET_0/CS), indicando que a cadeia transportadora de elétrons do FSII foi afetada, assim como foi observado o surgimento da banda K em $300 \mu\text{s}$, demonstrando um desequilíbrio entre os lados doador e receptor de elétrons do FSII.^{78,79} Outro diterpeno, o labdano- $8\alpha,15$ -diol (**23**) (Figura 6), isolado de *Croton ciliatoglanduliferus*, reduziu o parâmetro ϕ_{P_0} em 0,012 unidades nas concentrações de $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $600 \mu\text{mol L}^{-1}$ em comparação ao controle. Esse resultado indica que Q_A^- não é acumulada quando o FSII é inibido pelo aleloquímico. Os decréscimos observados no tamanho do complexo antena por RC (ABS/RC), no transporte de elétrons por RC, M_0 e F_M , sugerem que o **23** afeta mais o lado doador de elétrons do FSII que os centros reacionais.⁸⁰

Os sesquiterpenos β -cariofileno (**24**) e óxido de cariofileno (**25**) (Figura 6), isolados de *Senecio salignus*, foram avaliados como inibidores fotossintéticos em experimentos de fluorescência da Chl *a* na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. O composto **24** reduziu os parâmetros ET_0/CS , $PHI(P_0)$, PSI_0 , RC/ CS_0 , TR_0/CS e ET_0/CS em 50%, e aumentou em 20% os valores dos parâmetros dV/dt_0 ,

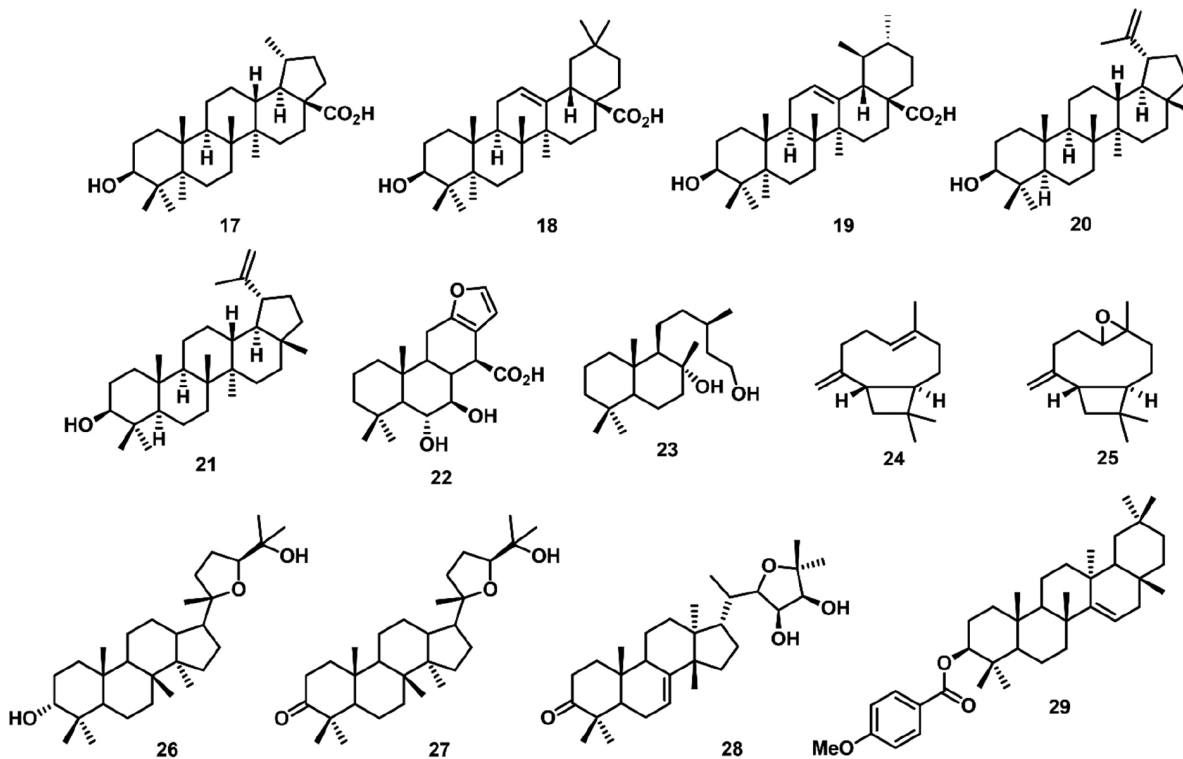


Figura 6. Terpenos inibidores do transporte de elétrons no FSII

ABS/RC e TR₀/RC. Esses resultados sugerem que os RCs do FSII foram transformados em dissipadores de calor ou centros de reação silenciosos, pois esses RCs não podem reduzir a Q_A e sua energia de excitação é dissipada na forma de calor.⁸¹

Os triterpenos cabraleadiol (**26**), ocotilona (**27**) e odoratona (**28**) isolados de *Cabralea canjerana* Mart., e 4-metóxiibenzoato de traxerol (**29**) (Figura 6) isolado *Pavonia multiflora* A. St-Hil., foram avaliados em experimentos *in vitro* como inibidores da fotossíntese. Os dados de fluorescência da Chl *a* mostram que **27** e **28** inibem parcialmente a enzima de quebra da molécula de água, e agem no transporte de elétrons de P680 a Q_A, com ação no lado doador do FSII e no complexo OEC.¹⁷ O composto **29** promoveu um aumento da intensidade da fluorescência entre 2 ms e 4 ms, indicando o surgimento da banda J, a qual fornece informações sobre reações fotoquímicas primárias, em especial, referente a redução de Q_A. Isso indica que o transporte de elétrons além de Q_A é bloqueado no nível Q_B, um aceptor de elétrons de quinona secundária de FSII.⁸² Os terpenos **22-29** têm ação aleloquímica em toda cadeia transportadora de elétrons do FSII. Estes compostos bloqueiam o transporte dos elétrons, resultando no aparecimento das bandas transientes K e J, o que indica o desequilíbrio no fluxo eletrônico nos lados doadores e aceptores de elétrons do FSII. Portanto, os terpenoides atuam no complexo enzimático responsável pela quebra da molécula de água no centro de reação silencioso incapacitando a redução de Q_A e também têm ação no intervalo P680⁺, Pheo e Q_A-Q_B, inibindo o processo redox no pool das quinonas.

Cumarinas também são uma classe de metabólitos secundários com atividade alelopática no FSII. Sampaio *et al.*⁸³ descreveram o estudo de 4 furanocumarinas isoladas da *Ruta graveolens*, psoraleno (**30**), bergapteno (**31**), chalepentina (**32**) e chalepina (**33**) (Figura 7) como inibidores da cadeia transportadora de elétrons do FSII. Dos compostos avaliados, **31** e **33** apresentaram os melhores resultados na concentração de 300 μmol L⁻¹, ambos os compostos reduzindo o parâmetro PI_{abs} em 60%, comparado com o controle. Outros

parâmetros que sofreram redução foram ET₀/CS₀, TR₀/CS₀, RC/CS₀, PSI₀ e PHI(E₀), demonstrando que a energia absorvida nessas seções e o transporte de elétrons foram limitados. A presença dos compostos **31** e **33** levou ao surgimento da banda J na curva transiente de fluorescência, indicando a ação das furanocumarinas no lado aceptor de elétrons do FSII. A siderina (**34**) (Figura 7), uma cumarina isolada do extrato metanólico de *Toona ciliata*, foi avaliada no experimento de fluorescência da Chl *a*, demonstrando uma redução dos parâmetros ΦP₀ e ET₀/RC, o que indica um decréscimo no rendimento quântico máximo da fotoquímica primária, e a redução da taxa de transporte de elétrons além da Q_A⁻. Também foi observada a redução de F_M e valores constantes para F₀, indicando a formação de centros de reação silenciosos, o que sugere que **34** atua como um inibidor dos lados doador e aceptor de elétrons entre P680 e Q_A.⁸⁴

Sampaio *et al.*⁸⁵ descreveram o isolamento de alcaloides (**35-42**) (Figura 8) do extrato etanólico de *R. graveolens* e a avaliação como inibidores da fotossíntese. Dos alcaloides estudados, o composto graveolina (**38**) apresentou os melhores resultados, aumentando dV/dt₀ e diminuindo PI_{abs} ambos em 60% na concentração de 150 μmol L⁻¹. A associação destes resultados com a redução de PSI₀, PHI(E₀), S_M, ET₀/CS₀, e ET₀/RC em 40%, demonstra que o transporte de elétrons no processo redox das quinonas foi interrompido, indicando danos ao FSII. Nesse contexto, Veiga *et al.*⁸⁶ descreveram o estudo de alcaloides furoquinolínicos (**43-47**) (Figura 8) isolados do extrato diclorometano de *Balfourodendron riedelianum*, empregando a fluorescência da Chl *a* e o JIP-test. O composto evolitrina (**43**) mostrou os melhores resultados com o aumento de δ_{Ro} e φ_{Ro} em 60% na concentração de 400 μmol L⁻¹, comparado ao controle. Além desses resultados, houve um aumento do rendimento quântico para a redução de aceptores finais do FSI por fóton absorvido, sugerindo que os aceptores finais do FSI não podem ser reduzidos porque os elétrons do FSII não estão sendo transferidos. Portanto, a evolitrina demonstra efeito inibidor nos lados doador e aceptor de elétrons do FSII.

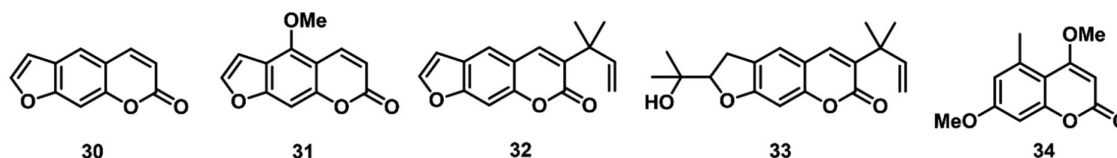


Figura 7. Cumarinas inibidoras do transporte de elétrons no FSII

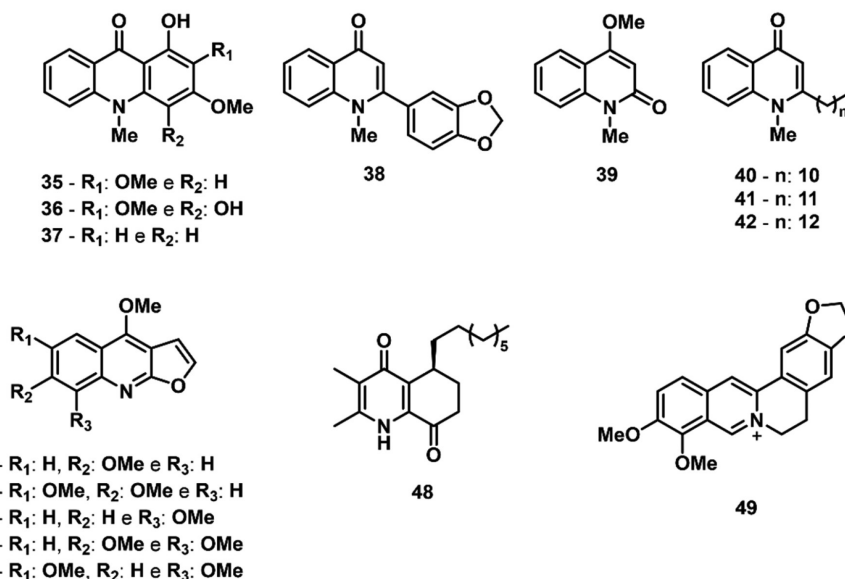


Figura 8. Alcaloides inibidores do transporte de elétrons no FSII

A antidesmona (**48**) (Figura 8), um alcaloide isolado de *Waltheria brachyepetala*, possui características químicas estruturais semelhantes a plastoquinona, e demonstrou ser um inibidor das reações de Hill, bloqueando o fluxo de elétrons no lado aceptor de elétrons do FSII, efeito semelhante ao encontrado para o herbicida comercial Diuron. Esses resultados foram evidenciados pela redução dos parâmetros ψ_0 , ϕE_0 , Sum K, K_p , ET_0/RC e PI_{abs} em 21%, 24%, 12%, 16%, 17% e 52%, respectivamente, na concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, indicando o acúmulo de Q_A^- devido ao bloqueio da passagem dos elétrons para Q_B .⁸⁷ O alcaloide berberina (**49**) (Figura 8), presente em plantas das famílias Annonaceae, Berberidaceae, Menispermaceae, Papaveraceae, Ranunculaceae e Rutaceae,⁸⁸ levou a reduções significativas na cadeia transportadora de elétrons do FSII da alga *M. aeruginosa*, diminuindo os parâmetros F_v/F_m e ETR em 28% e 57%, respectivamente, na concentração de 0,47 mg L^{-1} .⁸⁹ Dentre os parâmetros de fluorescência da Chl *a* avaliados na atividade aleloquímica das cumarinas **30-33** e dos alcaloides **34-49**, é possível identificar uma correlação na redução dos parâmetros relacionados ao índice de desempenho e transferência de elétrons, indicando um mesmo sítio de ação para essas duas classes de metabólitos secundários.

King-Díaz *et al.*⁹⁰ descreveram os efeitos dos flavonoides acetetina (**50**), crisina (**51**) e 4',7-dimetilnaringenina (**52**) (Figura 9) nas reações da fase luminosa da fotossíntese. Os dados de fluorescência da Chl *a* demonstraram que os flavonoides **51** e **52** reduzem o parâmetro F_v/F_m e promovem o surgimento da banda J, indicando a inibição no lado aceptor de elétrons do FSII. O flavonoide 3,5-dihidroxi-6,7,3',4'-tetrametóxi-flavonol (**53**) (Figura 9), isolado a partir de *Pluchea sagittalis* foi descrito por Carvalho *et al.*⁹¹ como um inibidor fotossintético. A análise dos dados obtidos indica que **53** ocupa a posição do aceptor secundário de quinona (Q_B) do sítio de ligação da proteína D1 do FSII, e o aumento da fluorescência ocorre principalmente pelo estado redox de Q_A^- , indicando que **53** interage no lado aceptor de elétrons do FSII. As acetogeninas glaucifilina (**54**), gigantetrocina (**55**), cherimolina (**56**) e gigantecina (**57**) (Figura 9), isoladas das folhas de *Annona coriacea* Mart., demonstraram atividade na inibição do fluxo de elétrons do FSII nas concentrações de 300 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 600 $\mu\text{g mL}^{-1}$, reduzindo o parâmetro PI_{abs} em 15% e 25%, respectivamente. A mistura contendo os compostos **54-57**

também levou a redução de ET_0/CS_0 e da área normalizada abaixo da curva OJIP, indicando que as acetogeninas inibem o fluxo de elétrons do FSII.⁹² Nos dados de fluorescência da Chl *a* obtidos para os flavonoides e as acetogeninas, foi possível identificar a presença da banda J, indicando um evento de rotatividade das reações primárias, principalmente, o que demonstra o bloqueio do transporte de elétrons entre Q_A e Q_B .

Lopes *et al.*⁸² descreveram o isolamento e avaliação da atividade fotossintética dos derivados fenólicos: ácidos vanílico (**58**), ferúlico (**59**), *p*-hidróxibenzoico (**60**) e *p*-cumárico (**61**); e dos norisoprenoides: lolilide (**62**), vomifoliol (**63**), 3-oxo- α -ionol (**64**), 4,5-dihidroblumenol A (**65**) e blumenol C (**66**) (Figura 10). Dos metabólitos avaliados, o composto **62** mostrou os melhores resultados, reduzindo os parâmetros relacionados a CS_0 , ET_0/CS_0 , RC/CS_0 e TR_0/CS_0 em aproximadamente 90%, e $PHI(P_0)$ foi reduzido em 30%. Estas informações sugerem que alguns RCs do FSII foram transformados em centros de reação silenciosos, os quais não reduzem a Q_A e sua energia de excitação é dissipada na forma de calor.

Além dos extratos e substâncias isoladas de plantas, os microrganismos têm demonstrado ser uma fonte promissora na descoberta de novos compostos com ação alelopática na inibição da fotossíntese. Moura *et al.*⁹³ reportaram o uso de extratos metanólicos dos fungos endofíticos *Diaporthe phaseolorum*, *Penicillium simplicissimum* e *Trichoderma spirale* na inibição da fotossíntese e do crescimento vegetal de *Senna occidentalis* e *Ipomoea grandifolia*. O fungo *T. spirale* mostrou os melhores resultados frente a *S. occidentalis*, reduzindo os parâmetros PI_{abs} , ET_0/CS_0 , $PHI(E_0)$ e PSI_0 em 64%, 28%, 40% e 38%, respectivamente, indicando a inibição do transporte de elétrons no lado aceptor do FSII.

Os fungos endofíticos também representam fontes naturais de metabólitos secundários para a atividade alelopática inibitória da fotossíntese, por exemplo, Medeiros *et al.*⁹⁴ reportaram a avaliação dos efeitos na fluorescência da Chl *a* provocados por depsídeos (**67** e **68**) (Figura 11) produzidos pelo fungo *Cladosporium uredinicola*. Os resultados obtidos mostram que **67** e **68** inibem o transporte de elétrons nos lados doador e aceptor de elétrons do FSII, na concentração de 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O ácido tenuazônico (**69**) (Figura 11), um metabólito secundário isolado a partir do extrato etanólico de

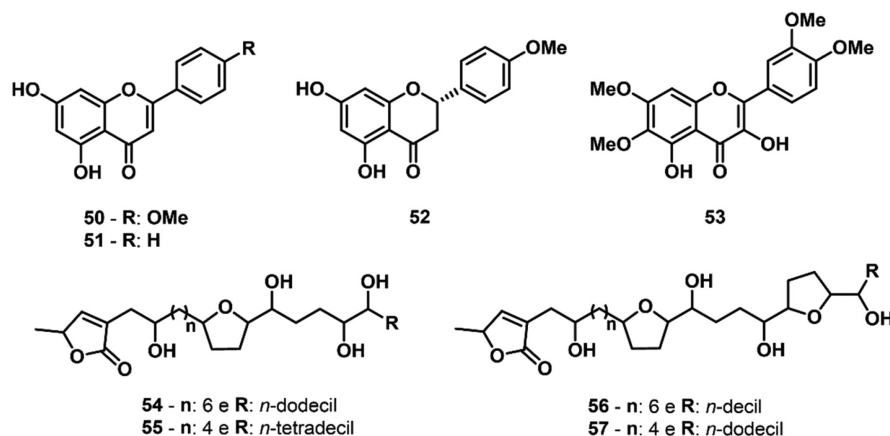


Figura 9. Flavonoides e acetogeninas inibidores do transporte de elétrons no FSII

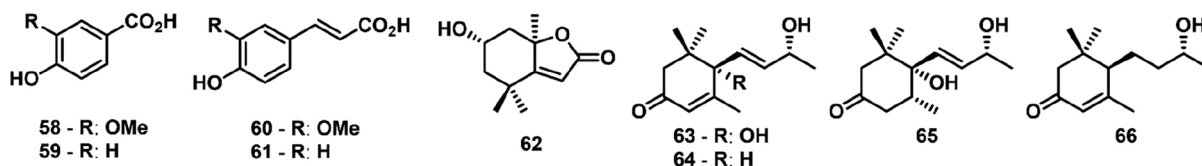


Figura 10. Derivados fenólicos e norisoprenoides inibidores do transporte de elétrons no FSII

Alternaria alternata, foi avaliado na inibição do FSII. Os dados de fluorescência da Chl *a* mostraram que **69** interrompe o transporte de elétrons entre Q_A e Q_B no lado aceptor do FSII, com um valor de I_{50} de $48 \mu\text{g mL}^{-1}$. O bloqueio da transferência de elétrons foi evidenciado pelo acúmulo de Q_A^- , observado pelo aumento de F_0 e F_M , e um decréscimo dos parâmetros ET_0/RC , ET_0/CS_M , ϕ_{E_0} e ψ_0 .⁹⁵

Em outro trabalho envolvendo metabólitos secundários isolados de microrganismos, Quian *et al.*⁹⁶ realizaram o estudo da atividade alelopática do ácido linoleico (**70**) (Figura 11) na inibição da fotossíntese da alga *Chlorella pyrenoidosa*. O parâmetro F_V/F_M foi utilizado como indicador da inibição do FSII, e após o tratamento com **70** em concentrações de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ a $120 \mu\text{g L}^{-1}$, F_V/F_M foi reduzido de 20,5% a 34,1%, demonstrando um decréscimo no rendimento quântico máximo do FSII.

Ye *et al.*⁹⁷ reportaram o uso do JIP-test como ferramenta de análise da atividade alelopática da macroalga *Gracilaria lemaneiformis* no controle da microalga *Chaetoceros curvisetus*. A inibição do FSII foi identificada pela redução dos parâmetros F_V/F_M , RC/CS_0 , RC/CS_M , ABS/CS_0 e ψ_0 , indicando que a *G. lemaneiformis* reduz o número de RCs ativos, danificando a cadeia de transportadora de elétrons e comprometendo o funcionamento do complexo de evolução de oxigênio de *C. curvisetus*. Outro estudo de alelopatia empregando macro e microalgas foi realizado por Ma *et al.*,⁹⁸ onde foi avaliado o uso do extrato diclorometano:metanol (3:1, v/v) de *Prorocentrum donghaiense* na inibição da fotossíntese de *Sargassum fusiformis*. Os resultados obtidos no JIP-test demonstraram uma redução dos parâmetros V_j , M_0 , ϕ_{P_0} , ϕ_0 , ϕ_{E_0} e PI, e aumento de DI_0/RC , indicando danos aos aceptores de elétrons, a inativação dos RCs e bloqueio do transporte de elétrons.

A fluorescência da Chl *a* também tem sido empregada na avaliação das interações alelopáticas existentes entre as macroalgas *Ulva linza* e *Gracilaria lemaneiformis*. Neste estudo, os resultados obtidos demonstram que a alga *U. linza* afeta o crescimento e a fotossíntese de *G. lemaneiformis*, sendo a eficiência fotossintética reduzida em 27,2%, 39,2%, e 84,7% nas concentrações de $1,25 \text{ g L}^{-1}$, $3,75 \text{ g L}^{-1}$ e $6,25 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.⁹⁹ Laue *et al.*¹⁰⁰ reportaram os efeitos dos xenobióticos ácido tânico (**71**), ácido gálico (**72**) e gramina (**73**) (Figura 12) nas taxas de crescimento, volume celular, rendimento quântico máximo do FSII ($\Phi_{FSII_{\text{máx}}} = F_V/F_M$) das algas *Desmodesmus armatus* e *M. aeruginosa*. Os resultados demonstraram que os xenobióticos reduziram o parâmetro $\Phi_{FSII_{\text{máx}}}$ depois de 2 dias de tratamento, tendo efeitos mais significativos na alga *M. aeruginosa* com a presença dos polifenóis que em *D. armatus*.

CONCLUSÕES

Essa revisão apresenta os principais estudos sobre o emprego de extratos e metabólitos secundários obtidos a partir de plantas e microrganismos, em estudos envolvendo a técnica de fluorescência da Chl *a* na compreensão dos eventos relacionados ao transporte de elétrons do FSII. Diversas classes de metabólitos secundários identificados e/ou isolados de extratos de plantas, fungos e em óleos essenciais demonstram bioatividade como aleloquímicos inibidores da fotossíntese, tais como os alcaloides, cumarinas, depisídeos, flavonoides, acetogeninas, terpenoides, bis-nor-sesquiterpenos, derivados do ácido fenilpropanoico e ácidos fenólicos. Dentre os metabólitos já estudados empregando a fluorescência da Chl *a*,

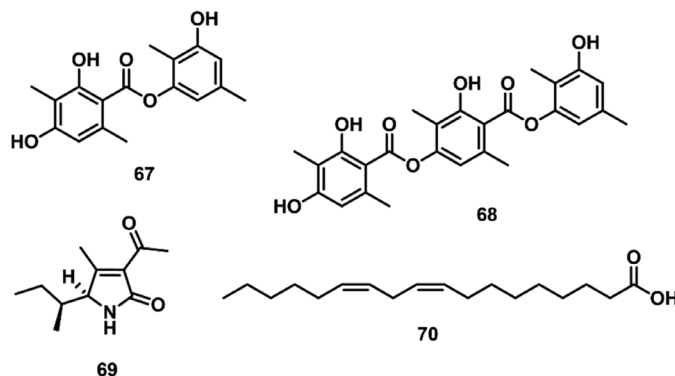


Figura 11. Metabólitos secundários isolados de fungos com atividade inibitória do fluxo de elétrons no FSII

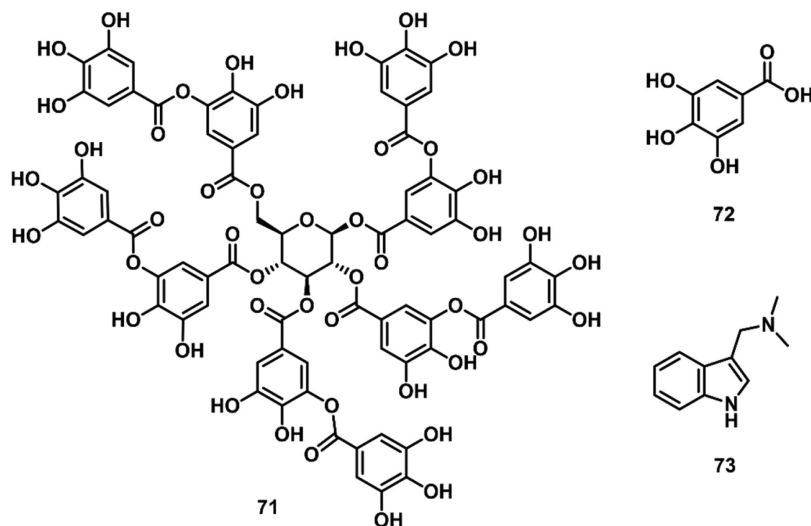


Figura 12. Compostos xenobióticos com atividade inibitória do fluxo de elétrons no FSII

é possível destacar a atividade aleloquímica de cumarinas e alcaloides, os quais reduziram parâmetros relacionados à índice de desempenho e transferência de elétrons em 50% a 60% e 40% a 57%, respectivamente.

A pesquisa em produtos naturais na busca de inibidores da fotossíntese representa uma importante área de pesquisa no desenvolvimento de novas tecnologias para uma agricultura ambientalmente sustentável, uma vez que esses compostos são uma alternativa interessante para a substituição dos herbicidas comerciais devido à sua baixa toxicidade ao ambiente e seres humanos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- Chen, M.; *Annu. Rev. Biochem.* **2014**, *83*, 317. [Crossref]
- Mohammed, G. H.; Binder, W. D.; Gillies, S. L.; *Scandinavian Journal of Forest Research* **1995**, *10*, 383. [Crossref]
- Murchie, E. H.; Lawson, T.; *J. Exp. Bot.* **2013**, *64*, 3983. [Crossref]
- Dayan, F. E.; Zaccaro, M. L. M.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2012**, *102*, 189. [Crossref]
- Stirbet, A.; Lazár, D.; Kromdijk, J.; Govindjee, G.; *Photosynthetica* **2018**, *56*, 86. [Crossref]
- Küpper, H.; Benedikty, Z.; Morina, F.; Andresen, E.; Mishra, A.; Trtílek, M.; *Plant Physiol.* **2019**, *179*, 369. [Crossref]
- Kareya, M. S.; Mariam, I.; Nesamma, A. A.; Jutur, P. P.; *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 420. [Crossref]
- Bao, H.; Burnap, R. L.; *Front. Plant Sci.* **2016**, *7*, 578. [Crossref]
- Kramer, M.; Rodriguez-Heredia, M.; Saccon, F.; Mosebach, L.; Twachtmann, M.; Krieger-Liszka, A.; Duffy, C.; Knell, R. J.; Finazzi, G.; Hanke, G. T.; *eLife* **2021**, *10*, e56088. [Crossref]
- Minges, A.; Groth, G. Em *Advances in Botanical Research*; Callow, J. A., ed.; Elsevier: London, 2020.
- Mandal, R.; Dutta, G.; *Sensors International* **2020**, *1*, 100058. [Crossref]
- Kummerová, M.; Krulová, J.; Zezulka, Š.; Tříska, J.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 489. [Crossref]
- Zhu, J.; Patzoldt, W. L.; Radwan, O.; Tranel, P. J.; Clough, S. J.; *Plant Genome* **2009**, *2*, 191. [Crossref]
- Guo, Y.; Liu, W.; Wang, H.; Wang, X.; Qiang, S.; Kalaji, H. M.; Strasser, R. J.; Chen, S.; *J. Agric. Food Chem.* **2021**, *69*, 7313. [Crossref]
- van Bezouw, R. F. H. M.; Keurentjes, J. J. B.; Harbinson, J.; Aarts, M. G. M.; *The Plant Journal* **2019**, *97*, 112. [Crossref]
- Hassannejad, S.; Ghafarbi, S. P.; Lotfi, R.; *Environmental and Sustainability Indicators* **2020**, *6*, 100026. [Crossref]
- King-Díaz, B.; Soares, M. S.; da Silva, M. F. G. F.; Lotina-Hennsen, B.; Veiga, T. A. M.; *Am. J. Plant Sci.* **2014**, *05*, 2528. [Crossref]
- Strasser, R. J.; Srivastava, A.; Govindjee; *Photochem. Photobiol.* **1995**, *61*, 32. [Crossref]
- Oukarroum, A.; Strasser, R. J.; *S. Afr. J. Bot.* **2004**, *70*, 277. [Crossref]
- Tsimilli-Michael, M.; Eggenberg, P.; Biro, B.; Köves-Pechy, K.; Vörös, I.; Strasser, R. J.; *Applied Soil Ecology* **2000**, *15*, 169. [Crossref]
- Schansker, G.; Strasser, R. J.; *Photosynth. Res.* **2005**, *84*, 145. [Crossref]
- Kalaji, H. M.; Schansker, G.; Brestic, M.; Bussotti, F.; Calatayud, A.; Ferroni, L.; Goltsev, V.; Guidi, L.; Jajoo, A.; Li, P.; Losciale, P.; Mishra, V. K.; Misra, A. N.; Nebauer, S. G.; Pancaldi, S.; Penella, C.; Pollastrini, M.; Suresh, K.; Tambussi, E.; Yannicari, M.; Zivcak, M.; Cetner, M. D.; Samborska, I. A.; Stirbet, A.; Olsovska, K.; Kunderlikova, K.; Shelonzek, H.; Rusinowski, S.; Bąba, W.; *Photosynth. Res.* **2017**, *132*, 13. [Crossref]
- van Rooijen, R.; Aarts, M. G. M.; Harbinson, J.; *Plant Physiol.* **2015**, *167*, 1412. [Crossref]
- Tsimilli-Michael, M.; *Photosynthetica* **2020**, *58*, 275. [Crossref]
- Bussotti, F.; Desotgiu, R.; Pollastrini, M.; Cascio, C.; *Scandinavian Journal of Forest Research* **2010**, *25*, 43. [Crossref]
- Strasser, R. J.; Tsimilli-Michael, M.; Srivastava, A. Em *Advances in Photosynthesis and Respiration*; Govindjee; Papageorgiou, G. C., eds.; Springer: Dordrecht, 2004.
- Bednarikova, M.; Folgar-Camean, Y.; Kucerova, Z.; Lazar, D.; Špundova, M.; Hajek, J.; Bartak, M.; *Photosynthetica* **2020**, *58*, 646. [Crossref]
- de Souza, C. C. B.; Borella, J.; Leal, J. F. L.; Tornisielo, V. L.; Pimpinato, R. F.; Monquero, P. A.; de Pinho, C. F.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2020**, *104*, 114. [Crossref]
- Morales-Flores, F.; Aguilar, M. I.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2013**, *125*, 42. [Crossref]
- Teng, K.; Tan, P.; Guan, J.; Dong, D.; Liu, L.; Guo, Y.; Guo, W.; Yuesen, Y.; Fan, X.; Wu, J.; *Environ. Exp. Bot.* **2021**, *191*, 104607. [Crossref]
- Strasser, R. J.; Tsimilli-Michael, M.; Dangre, D.; Rai, M. Em *Advanced Techniques in Soil Microbiology*; Varma, A.; Oelmüller, R., eds.; Springer: Heidelberg, 2007.
- Macías-Rubalcava, M. L.; García-Méndez, M. C.; King-Díaz, B.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2017**, *166*, 35. [Crossref]
- Varejão, J. O. S.; Barbosa, L. C. A.; Ramos, G. A.; Varejão, E. V. V.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2015**, *145*, 11. [Crossref]
- Vinyard, D. J.; Ananyev, G. M.; Charles Dismukes, G.; *Annu. Rev. Biochem.* **2013**, *82*, 577. [Crossref]
- Vass, I.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2012**, *1817*, 209. [Crossref]
- Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Artero, V.; *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 946. [Crossref]
- Strasser, R. J.; Tsimilli-Michael, M.; Qiang, S.; Goltsev, V.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2010**, *1797*, 1313. [Crossref]
- Ripoll, J.; Bertin, N.; Bidel, L. P. R.; Urban, L.; *Front. Plant Sci.* **2016**, *7*, 1679. [Crossref]
- Souza, J. M.; Fazolo, B. R.; Lacerda, J. W. F.; Moura, M. S.; Santos, A. C. R.; Vasconcelos, L. G.; Sousa Junior, P. T.; Dall'Oglio, E. L.; Ali, A.; Sampaio, O. M.; Vieira, L. C. C.; *Photochem. Photobiol.* **2020**, *96*, 1233. [Crossref]
- Mendes, M. C. S.; Fazolo, B. R.; de Souza, J. M.; de Vasconcelos, L. G.; de Sousa, P. T.; Dall'Oglio, E. L.; Soares, M. A.; Sampaio, O. M.; Vieira, L. C. C.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1350. [Crossref]
- Tsimilli-Michael, M.; Strasser, R. J. Em *Mycorrhiza*; Varma, A., ed.; Springer: Heidelberg, 2008.
- Pádua, G. M. S.; de Souza, J. M.; Sales, M. C. M.; de Vasconcelos, L. G.; Dall'Oglio, E. L.; Faraggi, T. M.; Sampaio, O. M.; Vieira, L.; *Chem. Biodiversity* **2021**, *18*, e2100226. [Crossref]
- Leal, W. S. Em *Comprehensive Natural Products III*; Liu, H.; Begley, T., eds.; Elsevier: London, 2020.
- Zarbin, P. H. G.; Rodrigues, M. A. C. M.; Lima, E. R.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 722. [Crossref]
- Singh, A. A.; Rajeswari, G.; Nirmal, L. A.; Jacob, S.; *Rev. Anal. Chem.* **2021**, *40*, 293. [Crossref]
- Xu, D.; Gao, Z.; Zhang, X.; Fan, X.; Wang, Y.; Li, D.; Wang, W.; Zhuang, Z.; Ye, N.; *PLoS One* **2012**, *7*, e33648. [Crossref]
- Peng, X.; *Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Napoca* **2018**, *47*, 194. [Crossref]
- Liang, G. T.; Zhang, S. Y.; Guo, J.; Yang, R.; Li, H.; Fang, X. C.; Zhang, G. C.; *Photosynthetica* **2018**, *56*, 505. [Crossref]
- Yang, X. F.; Lei, K.; Kong, C. H.; Xu, X. H.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2017**, *143*, 224. [Crossref]

50. Cheng, F.; Cheng, Z.; *Front. Plant Sci.* **2015**, *6*, 1020. [Crossref]
51. Radhakrishnan, R.; Alqarawi, A. A.; Abd_Allah, E. F.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *158*, 131. [Crossref]
52. Zhu, W.; Liu, J.; Ye, J.; Li, G.; *Sci. Hortic.* **2017**, *215*, 49. [Crossref]
53. Zhang, Z.; Liu, Y.; Yuan, L.; Weber, E.; van Kleunen, M.; *Ecology Letters* **2021**, *24*, 348. [Crossref]
54. Zimdahl, R.; *Fundamentals of Weed Science*, 5th ed.; Elsevier: London, 2018.
55. Long, M.; Peltekis, A.; González-Fernández, C.; Hégarret, H.; Bailleul, B.; *Harmful Algae* **2021**, *103*, 101997. [Crossref]
56. Nimbal, C. I.; Yerkes, C. N.; Weston, L. A.; Weller, S. C.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **1996**, *54*, 73. [Crossref]
57. Gonzalez, V. M.; Kazimir, J.; Nimbal, C.; Weston, L. A.; Cheniae, G. M.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 1415. [Crossref]
58. Rimando, A. M.; Dayan, F. E.; Czarnota, M. A.; Weston, L. A.; Duke, S. O.; *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 927. [Crossref]
59. Endo, T.; Takahagi, T.; Kinoshita, Y.; Yamamoto, Y.; Sato, F.; *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1998**, *62*, 2023. [Crossref]
60. Gonzalez-Bernardo, E.; Aguilar, M. I.; Delgado, G.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *Physiol. Plant.* **2003**, *119*, 598. [Crossref]
61. Achnine, L.; Pereda-Miranda, R.; Iglesias-Prieto, R.; Moreno-Sánchez, R.; Lotina-Hennsen, B.; *Physiol. Plant.* **1999**, *106*, 246. [Crossref]
62. Achnine, L.; Mata, R.; Iglesias-Prieto, R.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 5313. [Crossref]
63. Hernández-Terrones, M. G.; Aguilar, M. I.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2003**, *77*, 12. [Crossref]
64. Chàvez, D.; Mata, R.; Iglesias-Prieto, R.; Lotina-Hennsen, B.; *Physiol. Plant.* **2001**, *111*, 262. [Crossref]
65. Schrader, K. K.; Dayan, F. E.; Allen, S. N.; de Regt, M. Q.; Tucker, C. S.; Paul Junior, R. N.; *Int. J. Plant Sci.* **2000**, *161*, 265. [Crossref]
66. Yang, X.; Deng, S.; de Philippis, R.; Chen, L.; Hu, C.; Zhang, W.; *Plant Physiol. Biochem.* **2012**, *51*, 153. [Crossref]
67. Lan, Y.; Chen, Q.; Gou, T.; Sun, K.; Zhang, J.; Sun, D.; Duan, S.; *Water* **2020**, *12*, 3256. [Crossref]
68. Yuan, R.; Li, Y.; Li, J.; Ji, S.; Wang, S.; Kong, F.; *Sci. Total Environ.* **2020**, *712*, 136332. [Crossref]
69. Waybright, T. J.; Terlizzi, D. E.; Ferrier, M. D.; *J. Appl. Phycol.* **2009**, *21*, 333. [Crossref]
70. Wang, X.; Szeto, Y. T.; Jiang, C.; Wang, X.; Tao, Y.; Tu, J.; Chen, J.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2018**, *100*, 690. [Crossref]
71. Wu, A. P.; Li, Z. L.; He, F. F.; Wang, Y. H.; Dong, M.; *PLoS One* **2015**, *10*, e0132967. [Crossref]
72. Pouresmaeil, M.; Nojaded, M. S.; Movafeghi, A.; Maggi, F.; *Ind. Crops Prod.* **2020**, *155*, 112785. [Crossref]
73. Gao, Y. N.; Ge, F. J.; Zhang, L. P.; He, Y.; Lu, Z. Y.; Zhang, Y. Y.; Liu, B. Y.; Zhou, Q. H.; Wu, Z. B.; *Chemosphere* **2017**, *174*, 732. [Crossref]
74. Jiao, X.; Bi, X.; Gao, W.; *Acta Ecologica Sinica* **2015**, *35*, 3006. [Crossref]
75. Burger, M. C. M.; de Oliveira, G. S.; Menezes, A. C. S.; Vieira, P. C.; da Silva, M. F. G. F.; Veiga, T. A. M.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1395. [Crossref]
76. Wang, C. M.; Chen, H. T.; Li, T. C.; Weng, J. H.; Jhan, Y. L.; Lin, S. X.; Chou, C. H.; *J. Chem. Ecol.* **2014**, *40*, 90. [Crossref]
77. Menezes-de-Oliveira, D.; Aguilar, M. I.; King-Díaz, B.; Vieira-Filho, S. A.; Pains-Duarte, L.; Silva, G. D. F.; Lotina-Hennsen, B.; *Molecules* **2011**, *16*, 9939. [Crossref]
78. King-Díaz, B.; dos Santos, F. J. L.; Rubinger, M. M. M.; Piló-Veloso, D.; Lotina-Hennsen, B.; *Zeitschrift für Naturforschung C* **2006**, *61*, 227. [Crossref]
79. King-Díaz, B.; Pérez-Reyes, A.; dos Santos, F. J. L.; Ferreira-Alves, D. L.; Piló-Veloso, D.; Carvajal, S. U.; Lotina-Hennsen, B.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2006**, *84*, 109. [Crossref]
80. Morales-Flores, F.; Aguilar, M. I.; King-Díaz, B.; de Santiago-Gómez, J. R.; Lotina-Hennsen, B.; *Photosynth. Res.* **2007**, *91*, 71. [Crossref]
81. Sánchez-Muñoz, B. A.; Aguilar, M. I.; King-Díaz, B.; Rivero, J. F.; Lotina-Hennsen, B.; *Molecules* **2012**, *17*, 1437. [Crossref]
82. Lopes, L. G.; Tavares, G. L.; Thomaz, L. D.; Sabino, J. R.; Borges, K. B.; Vieira, P. C.; Veiga, T. A. M.; Borges, W. S.; *Chem. Biodiversity* **2016**, *13*, 284. [Crossref]
83. Sampaio, O. M.; da Silva, M. F. G. F.; Veiga, T. A. M.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 2115. [Crossref]
84. Veiga, T. A. M.; González-Vázquez, R.; Oiano Neto, J.; da Silva, M. F. G. F.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; *Arch. Biochem. Biophys.* **2007**, *465*, 38. [Crossref]
85. Sampaio, O. M.; Vieira, L. C. C.; Bellete, B. S.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; da Silva, M. F. G. F.; Veiga, T. A. M.; *Molecules* **2018**, *23*, 2693. [Crossref]
86. Veiga, T. A. M.; King-Díaz, B.; Marques, A. S. F.; Sampaio, O. M.; Vieira, P. C.; da Silva, M. F. G. F.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2013**, *120*, 36. [Crossref]
87. Sampaio, O. M.; Lima, M. M. C.; Veiga, T. A. M.; King-Díaz, B.; da Silva, M. F. G. F.; Lotina-Hennsen, B.; *Pestic. Biochem. Physiol.* **2016**, *134*, 55. [Crossref]
88. Neag, M. A.; Mocan, A.; Echeverría, J.; Pop, R. M.; Bocsan, C. I.; Crişan, G.; Buzoianu, A. D.; *Front. Pharmacol.* **2018**, *9*, 557. [Crossref]
89. Liu, L.; Zhang, S.; Dai, W.; Bi, X.; Zhang, D.; *Water Sci. Technol.* **2019**, *80*, 1155. [Crossref]
90. King-Díaz, B.; Granados-Pineda, J.; Bah, M.; Rivero-Cruz, J. F.; Lotina-Hennsen, B.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2015**, *151*, 213. [Crossref]
91. Carvalho, A. C.; Lira, J. C. S.; Pereira, T. M.; Silva, S. C.; Simote-Silva, S. Y.; Oliveira, F. K. D.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; Veiga, T. A. M.; *Nat. Prod. Res.* **2019**, *33*, 557. [Crossref]
92. Severino, V. G. P.; Simão, J. L. S.; Junqueira, J. G. M.; de Carvalho, A. C.; King-Díaz, B.; Lotina-Hennsen, B.; Terezan, A. P.; Veiga, T. A. M.; *Chem. Biodiversity* **2020**, *17*, e2000484. [Crossref]
93. Moura, M. S.; Lacerda, J. W. F.; Siqueira, K. A.; Bellete, B. S.; Sousa, P. T.; Dall'Óglio, E. L.; Soares, M. A.; Vieira, L. C. C.; Sampaio, O. M.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2020**, *55*, 470. [Crossref]
94. de Medeiros, L. S.; Sampaio, O. M.; da Silva, M. F. G. F.; Rodrigues Filho, E.; Veiga, T. A. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1551. [Crossref]
95. Chen, S.; Yin, C.; Dai, X.; Qiang, S.; Xu, X.; *Environ. Exp. Bot.* **2008**, *62*, 279. [Crossref]
96. Qian, H.; Xu, J.; Lu, T.; Zhang, Q.; Qu, Q.; Yang, Z.; Pan, X.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *625*, 1415. [Crossref]
97. Ye, C.; Zhang, M.; Yang, Y.; *Chin. J. Oceanol. Limnol.* **2013**, *31*, 1174. [Crossref]
98. Ma, Z.; Wang, C.; Qin, W.; Wang, M.; Chen, B.; Jia, Y.; Qin, Z.; Dai, C.; Yu, H.; Li, G.; Li, R.; Thring, R. W.; Zhao, M.; *Mar. Environ. Res.* **2021**, *170*, 105453. [Crossref]
99. Gao, Z.; Xu, D.; Meng, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Li, D.; Zou, J.; Zhuang, Z.; Ye, N.; *Aquat. Ecol.* **2014**, *48*, 53. [Crossref]
100. Laue, P.; Bährs, H.; Chakrabarti, S.; Steinberg, C. E. W.; *Chemosphere* **2014**, *104*, 212. [Crossref]