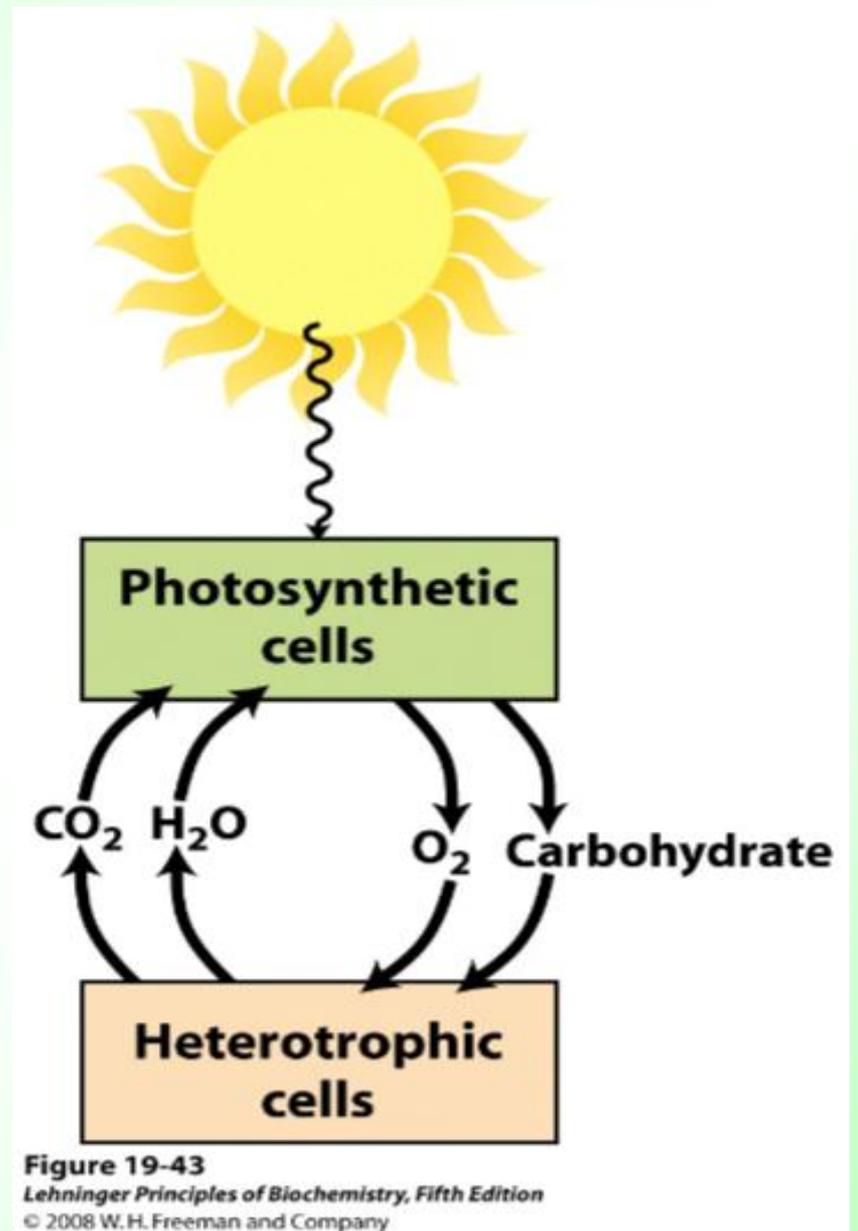


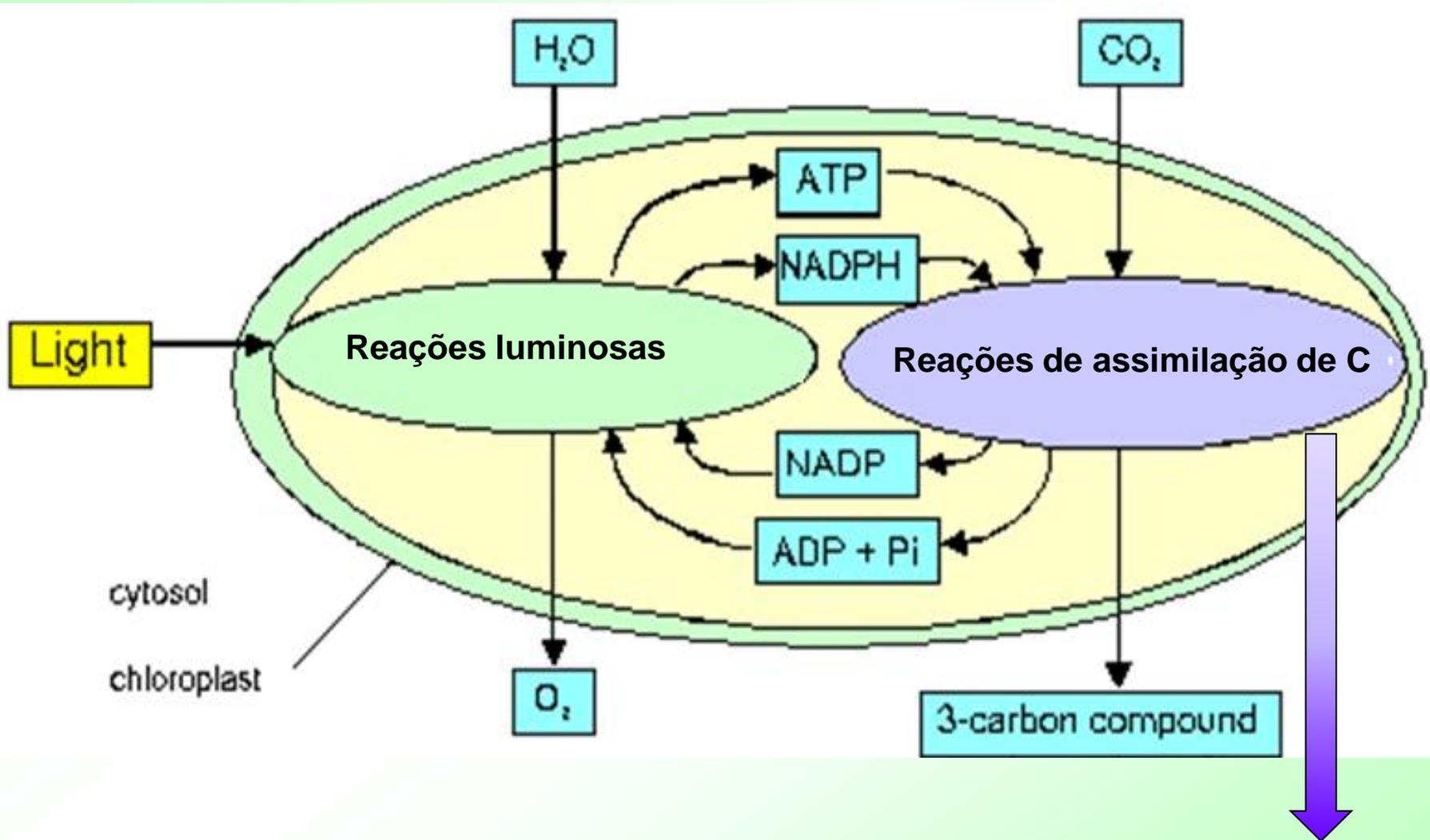
REAÇÕES DE ASSIMILAÇÃO DE CARBONO

Radiação solar fornece energia para a realização dos processos de obtenção de energia entre os seres vivos

Fotossíntese formação das reservas de C orgânico (carboidratos) que são usados como moléculas energéticas em outros organismos (**Fosforilação Oxidativa**)



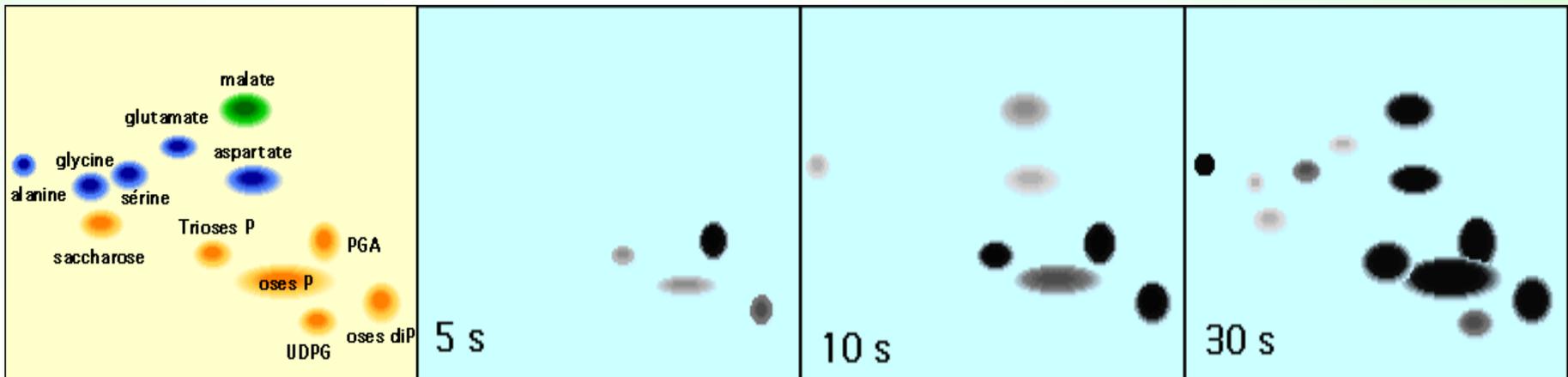
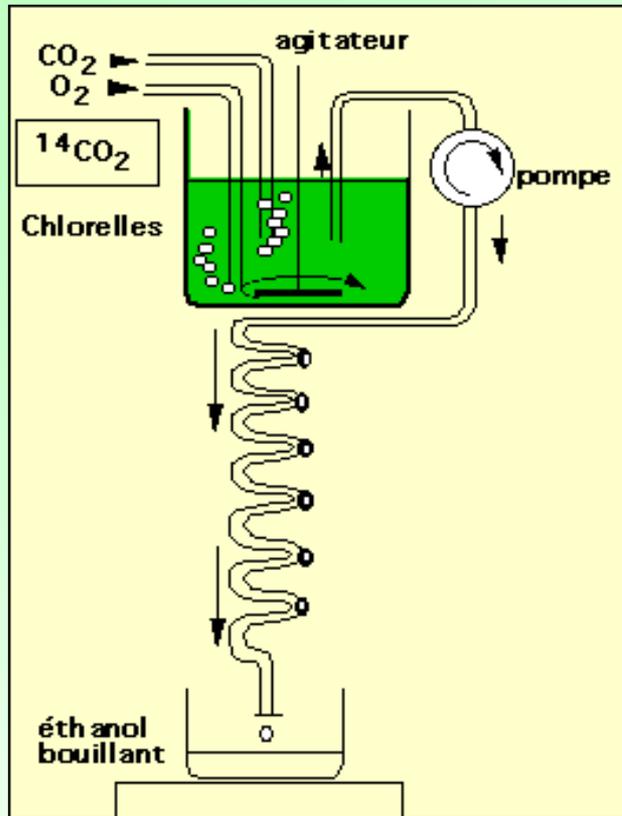
Reações luminosas e de assimilação de Carbono são duas fases da fotossíntese



Ciclo de Calvin = Ciclo Redutivo das Pentoses Fosfato

Estudos de Melvin Calvin e colaboradores – década 1950 (Nobel Química, 1961)

- Cultivo de *Chlorella* em presença de $^{14}\text{CO}_2$ e retirada de amostras em vários tempos
- Determinação por cromatografia dos compostos marcados com radioatividade.



Determinou a sequência de reações de fixação de carbono na fotossíntese

Reação de fixação do carbono (Ciclo de Calvin)

3 etapas

Carboxilação ou Fixação do carbono

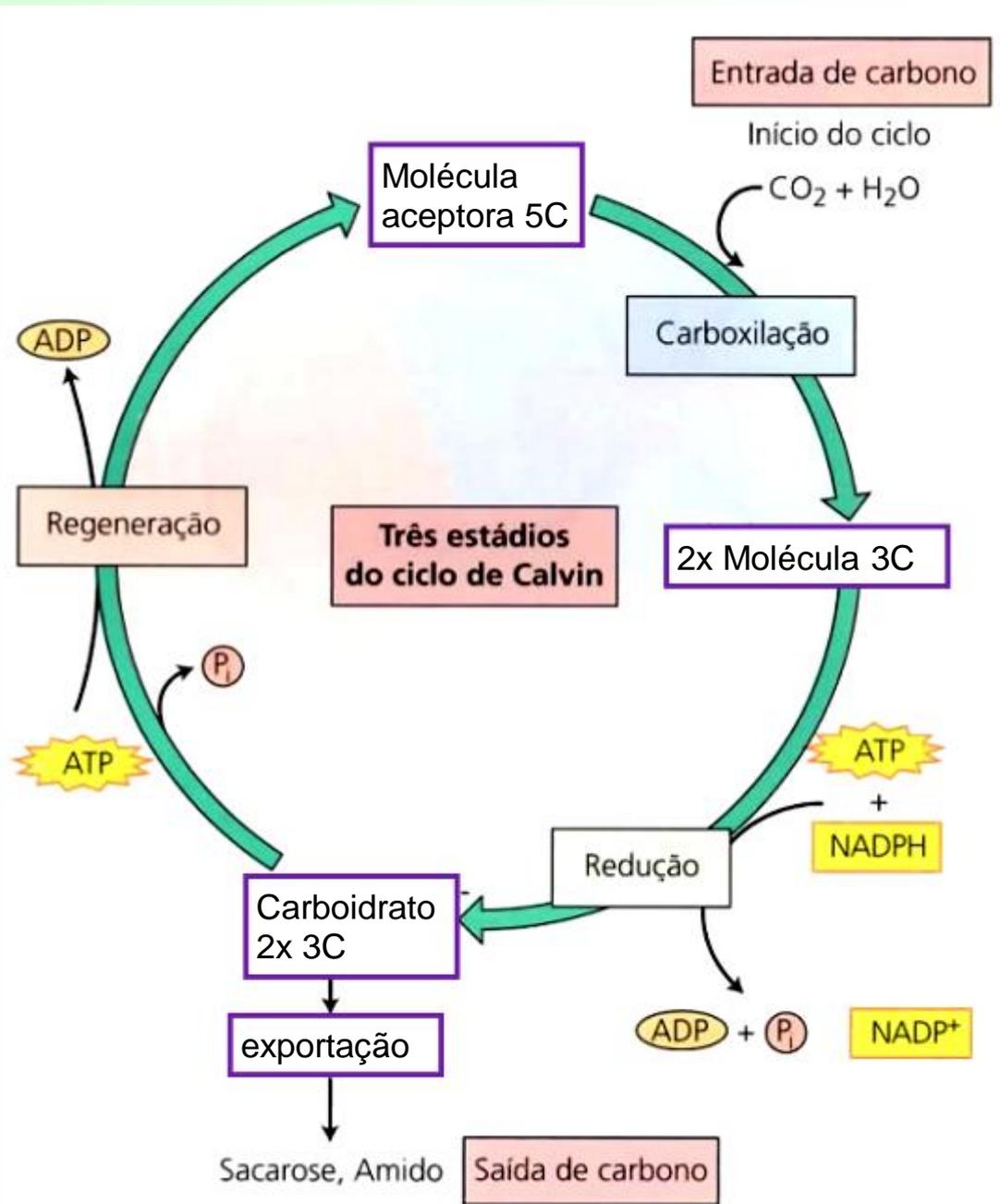
Redução

Regeneração

Carboxilação ou Fixação – CO_2 e H_2O são combinados com 1 **molécula aceptora** com 5 C originando 2 moléculas com 3C

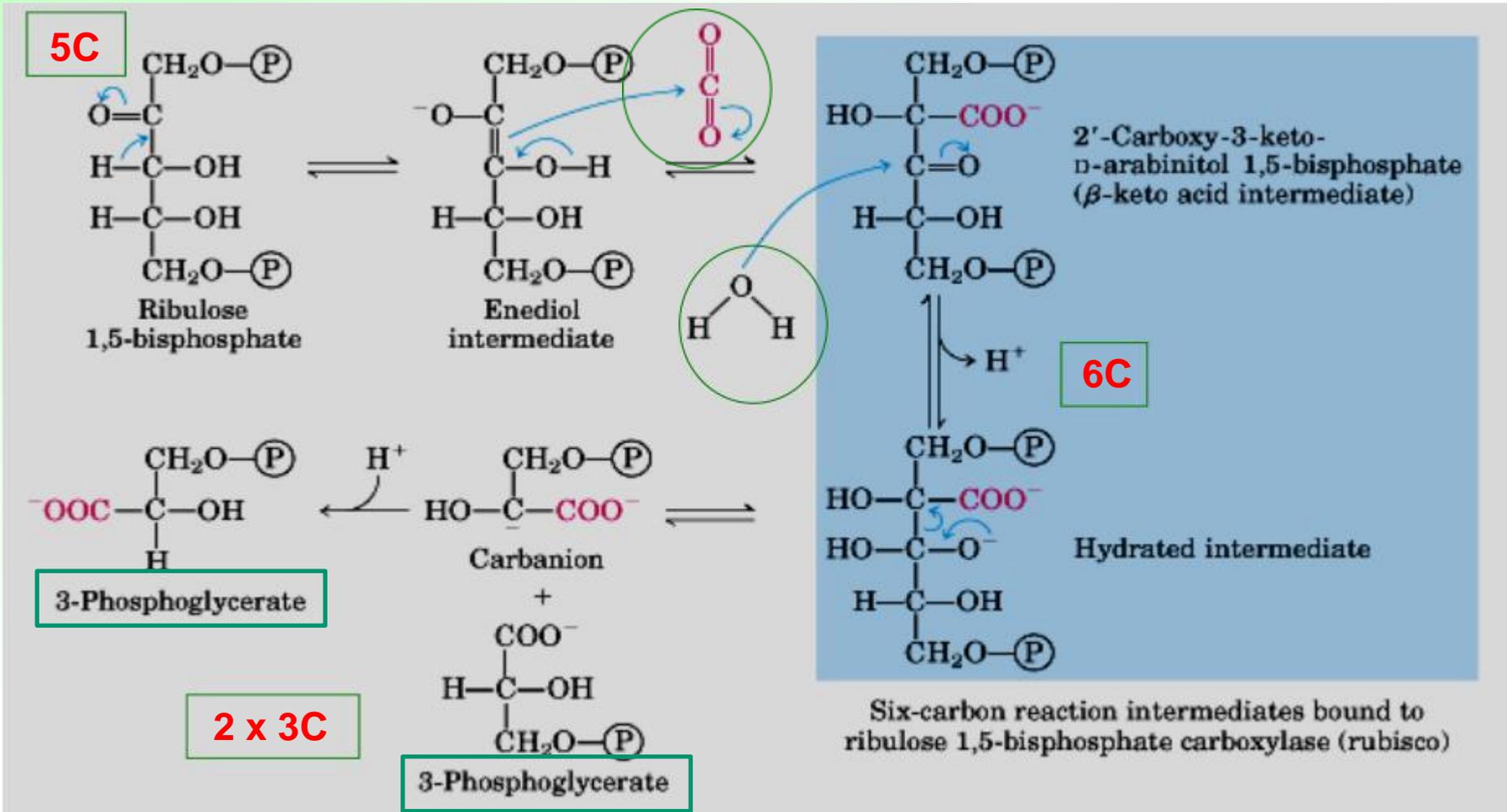
Redução – 2 moléculas com 3C são reduzidas a carboidratos usando ATP e NADPH

Regeneração – A **molécula aceptora** é regenerada e uma molécula de carboidrato é exportada



1 - Carboxilação

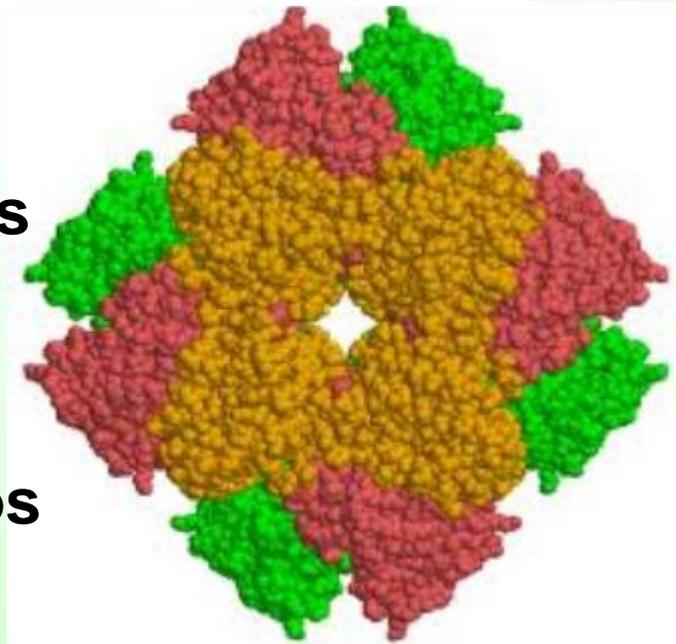
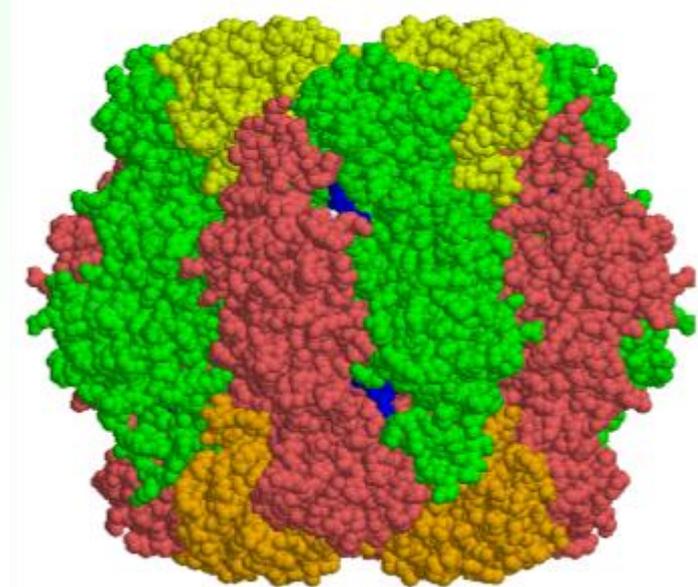
Incorporação de um CO_2 em uma molécula de ribulose-1,5-bifosfato (aceptor de 5C) e a hidrólise desta em duas moléculas de 3-fosfoglicerato (3C)



Reação catalisada pela enzima Ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase/oxigenase

Enzima: Ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase/oxigenase (Rubisco)

- PM 560.000Da
- 8 SU grandes (56.000Da)
- 8 SU pequenas (14.000Da)
- Estroma dos cloroplastos
- 50% total de proteínas
- Não ocorre em animais
- SU pequenas são sintetizadas nos ribossomos do citosol e entram nos cloroplastos
- SU grandes são sintetizadas nos ribossomos dos cloroplastos
- Rubisco é finalizada no estroma dos cloroplastos

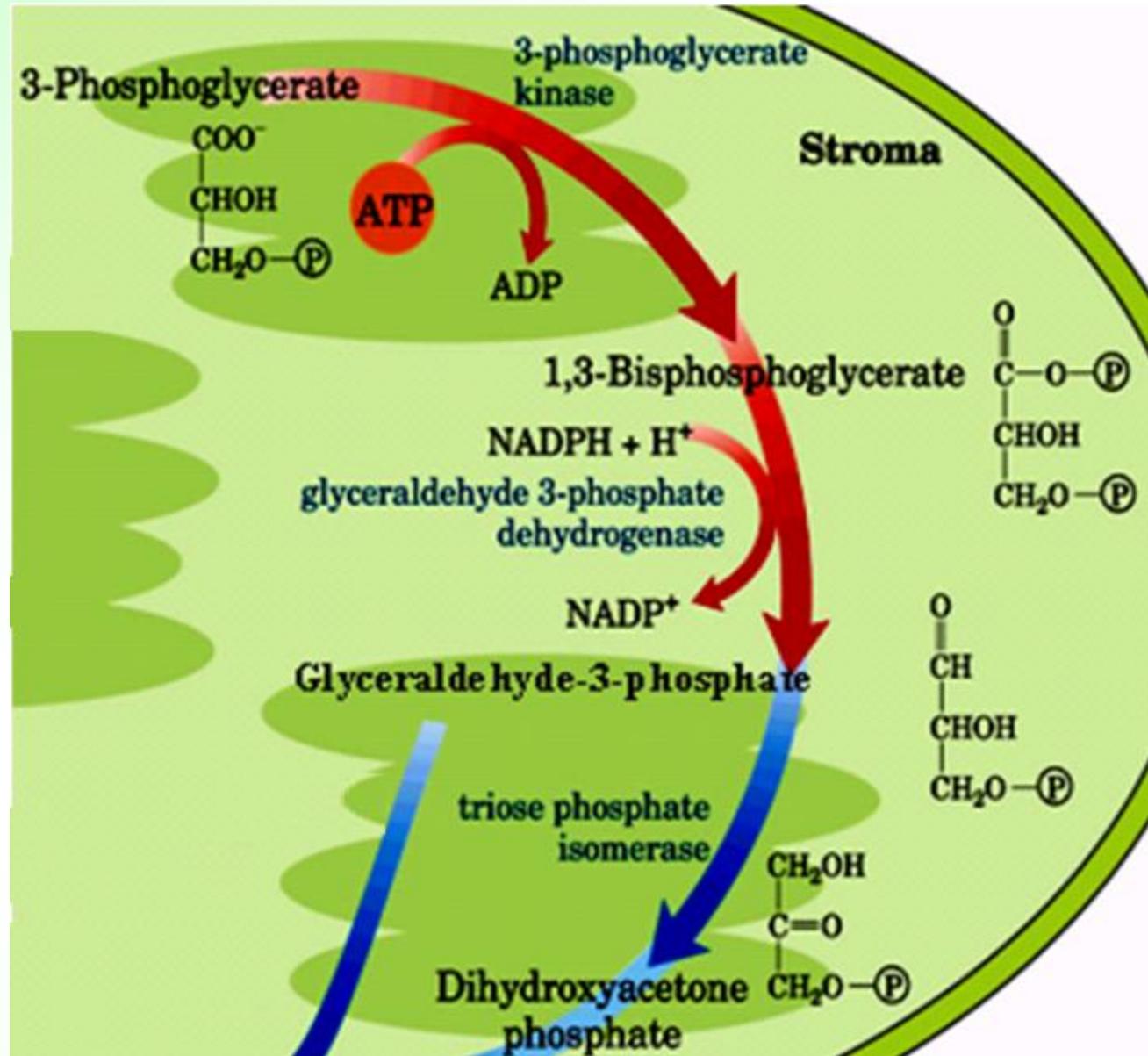


2 - Redução

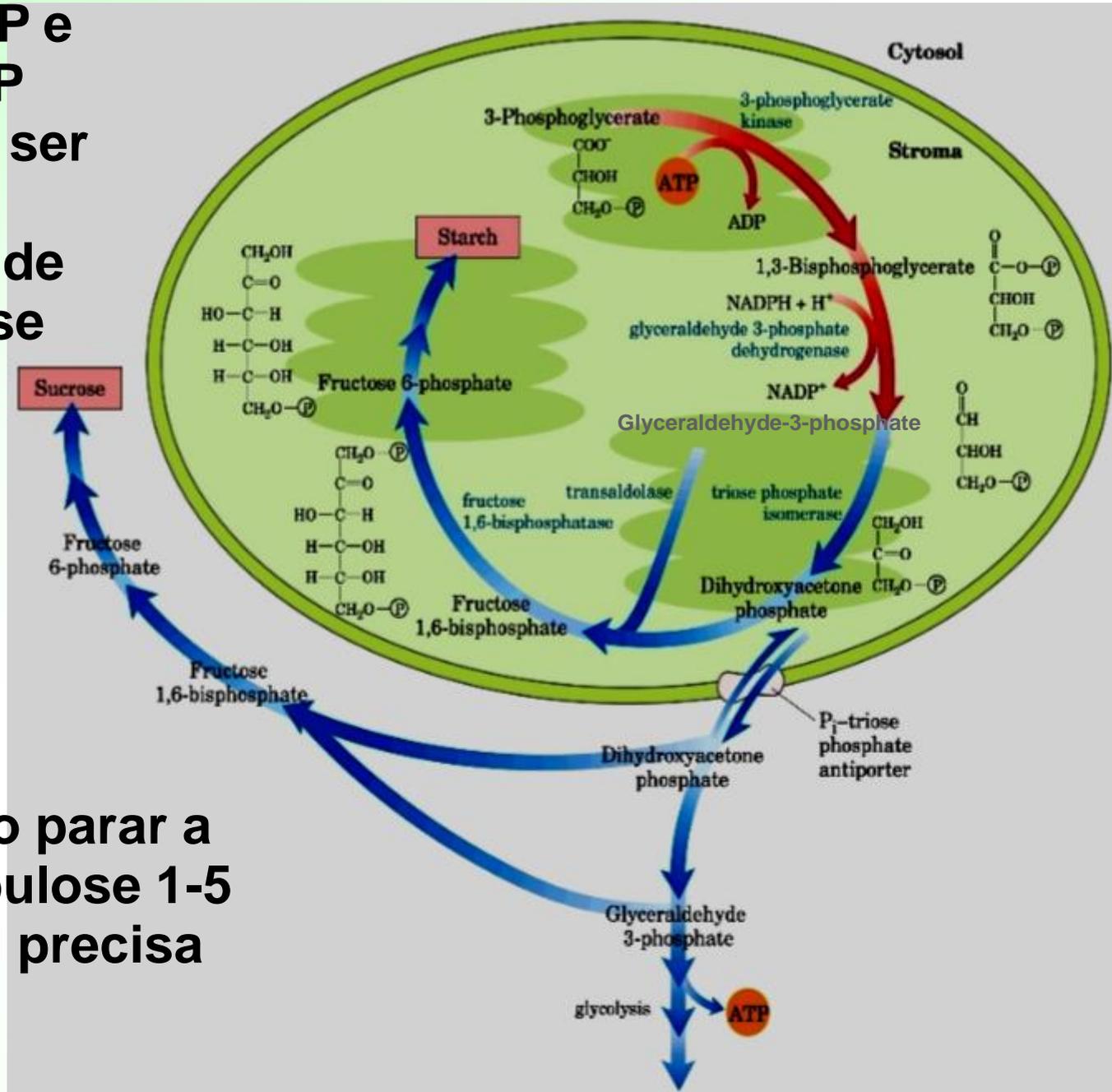
Conversão do 3-fosfoglicerato em gliceraldeído-3P e diidroxicetona -P

Ocorre gasto de 1 ATP para cada molécula formada

Agente redutor é o NADPH



O gliceraldeído-3P e a diidroxicetona-P formados podem ser usados para a glicólise, síntese de amido ou sacarose



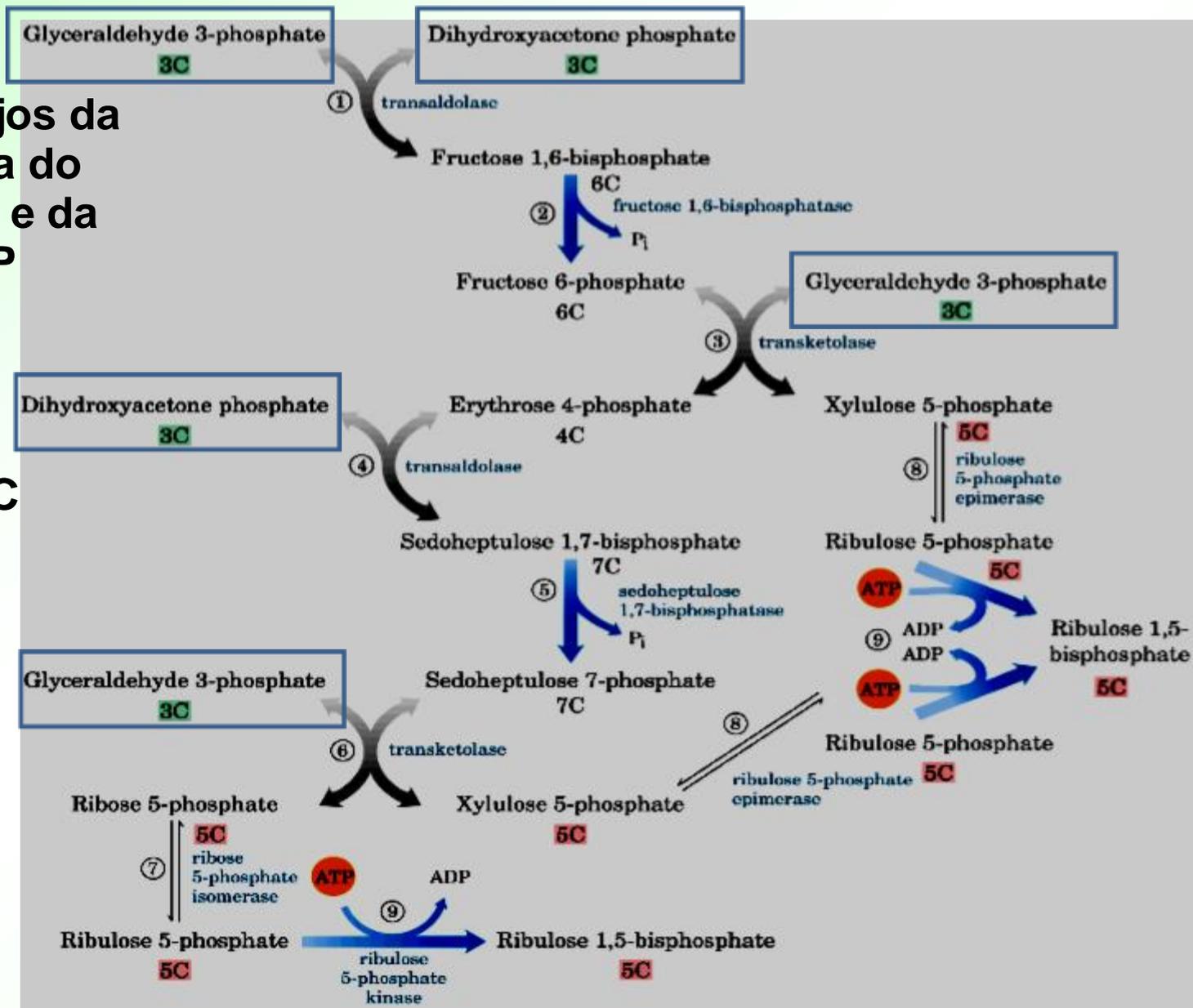
Para o ciclo não parar a molécula de ribulose 1-5 bifosfato inicial precisa ser regenerada

3 – Regeneração da ribulose -1,5-bifosfato

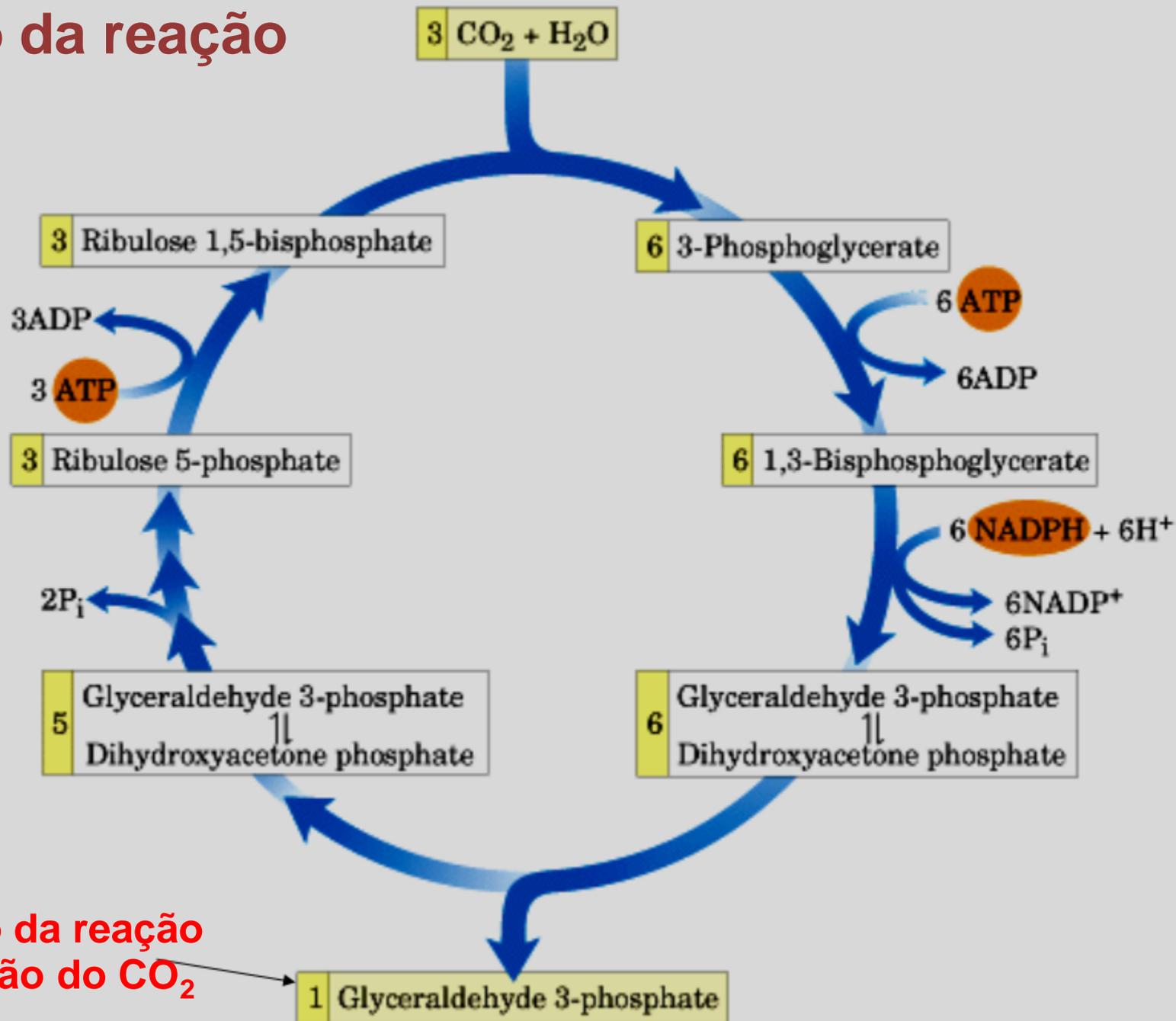
Série de rearranjos da cadeia carbônica do gliceraldeído-3P e da diidroxicetona -P

Produção de intermediários com 3,4,5,6 e 7 C

Transcetolases
Transaldolases
Epimerases
Quinases e Fosfatases

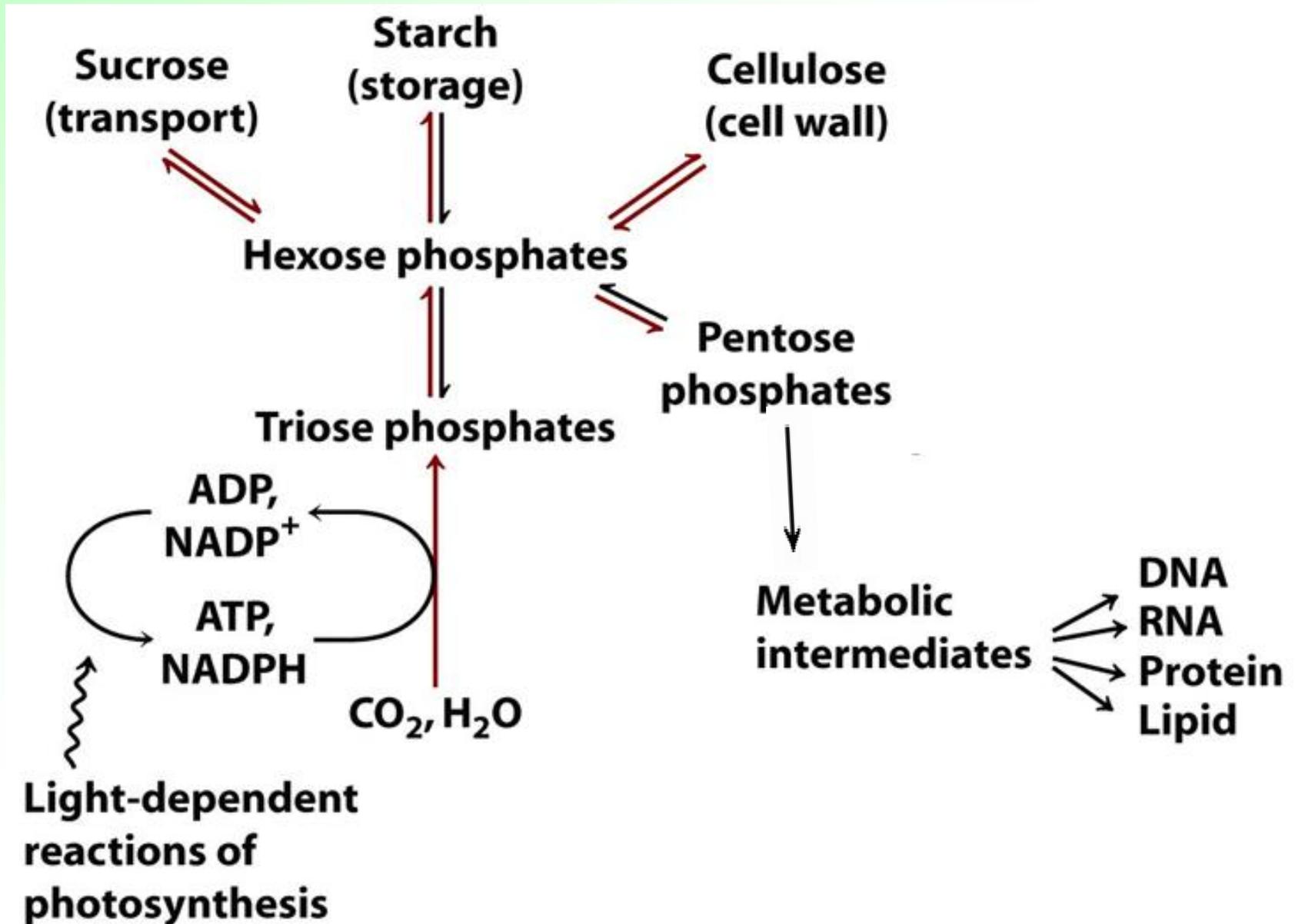


Balanço da reação



Ganho líquido da reação de incorporação do CO₂

Qual o destino das trioses formadas???



Ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase/oxigenase

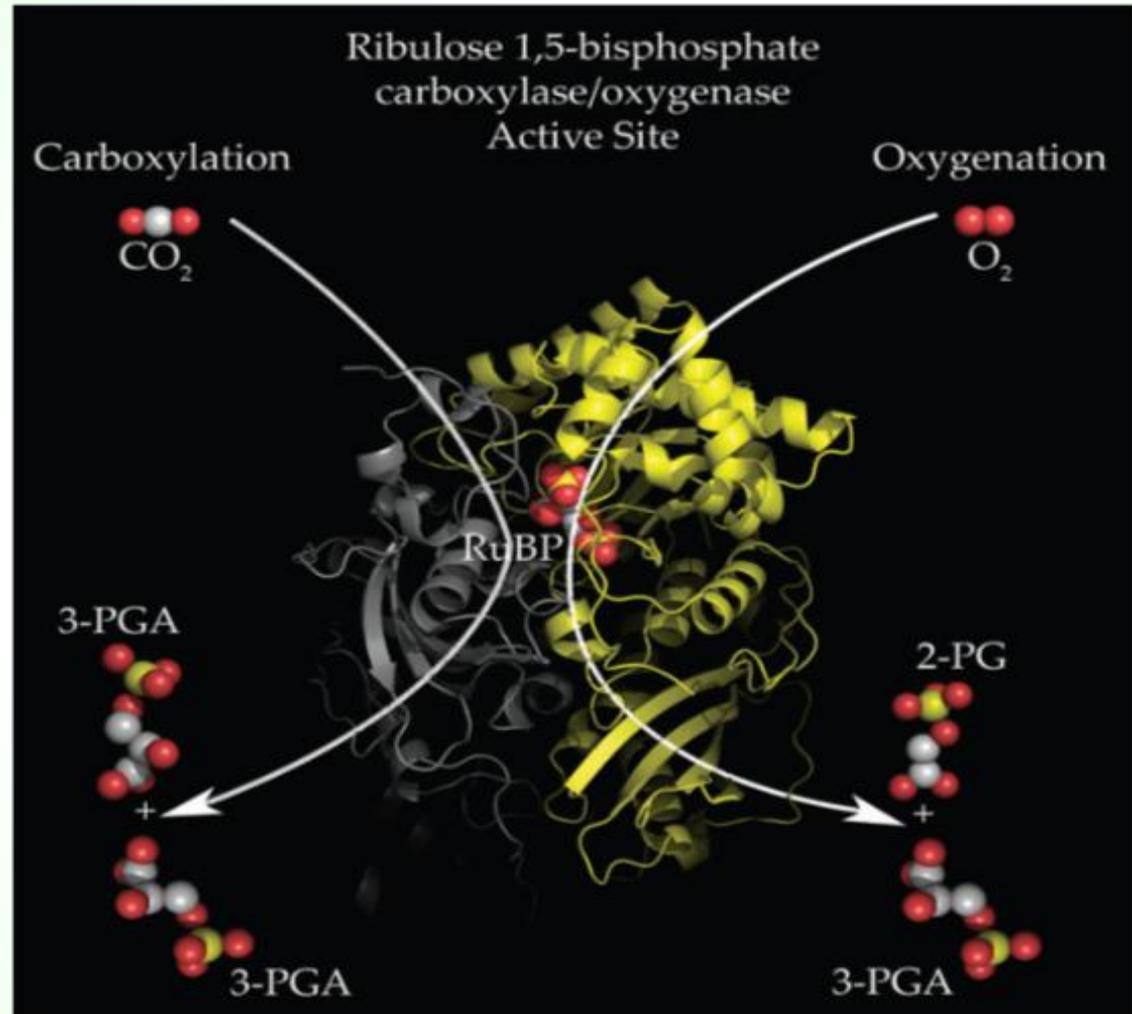
Especificidade para o CO_2 não é absoluta, pode assimilar O_2

Fotorrespiração: processo de fixação do oxigênio e perda de Carbono

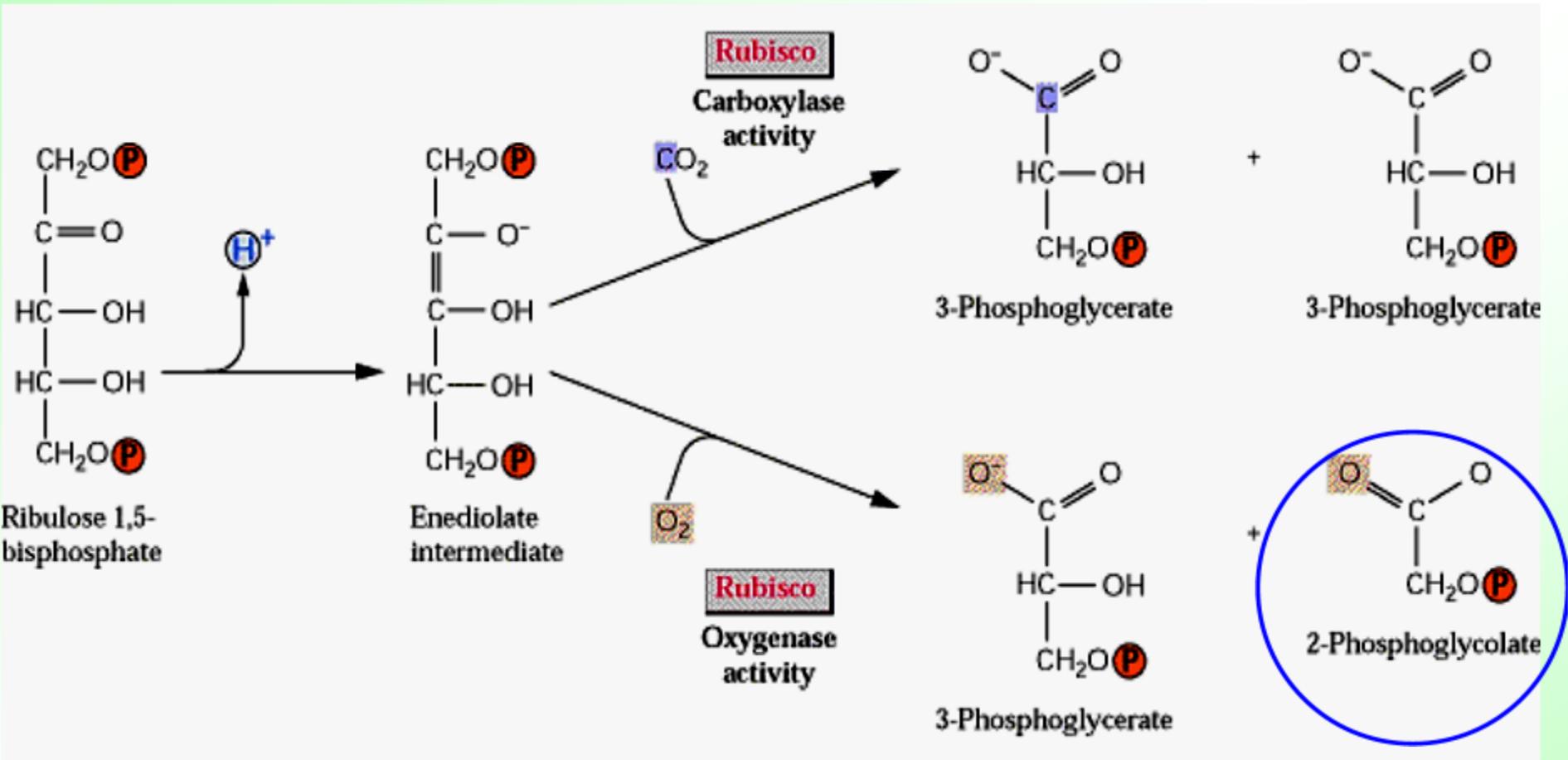
Fotorrespiração e o ciclo de Calvin são reações competidoras

Todas as rubiscos realizam a oxigenação da Ribulose1,5BP independente da origem taxonômica

Reações ocorrem no mesmo sítio ativo



Assimilação de O₂ pela Rubisco = Fotorrespiração



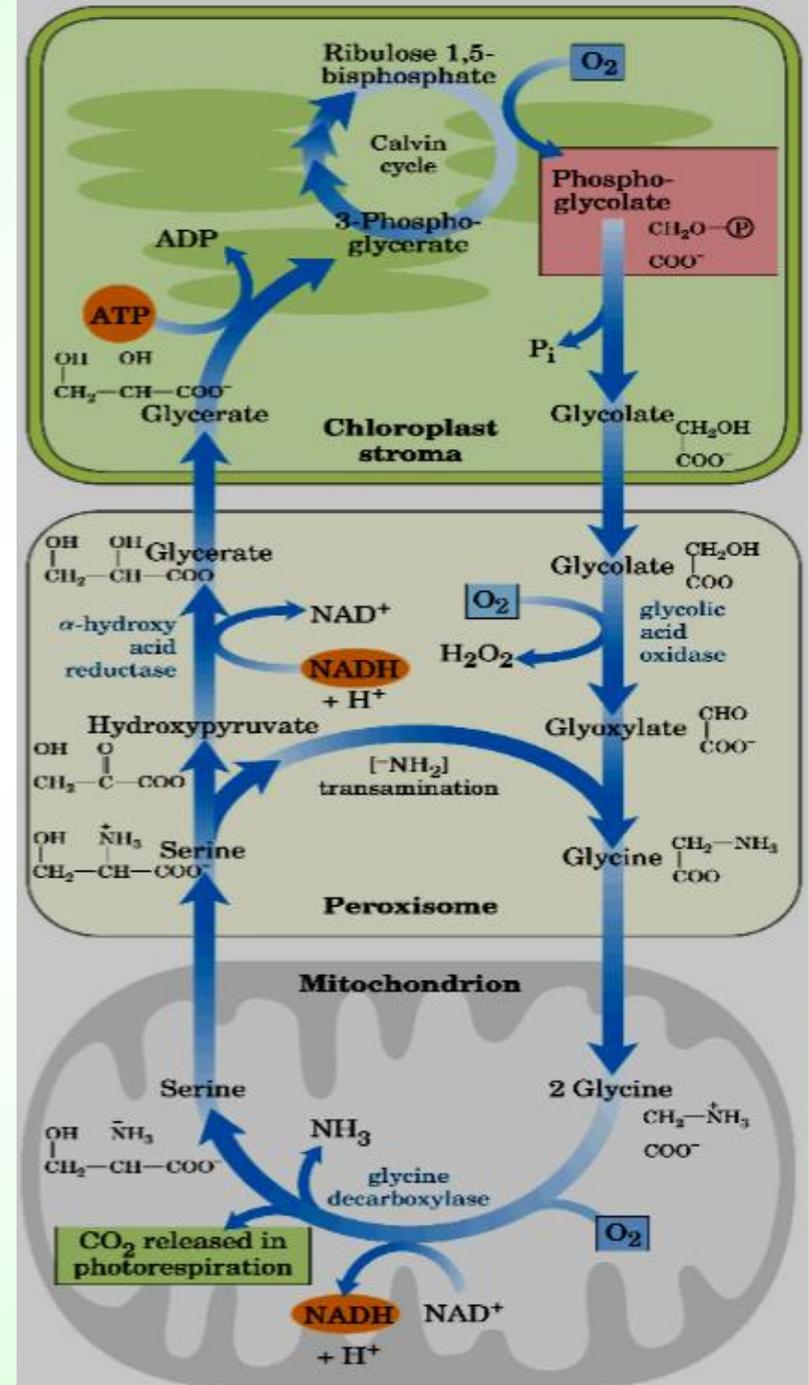
Forma **fosfoglucolato** que é metabolicamente inútil –
C precisa ser recuperado considerando-se o gasto energético da incorporação de C pela células

Ciclo oxidativo fotossintético C₂ do carbono

- Sequência de reações para recuperar os carbonos perdidos durante a fotorrespiração
- Envolve gasto de energia metabólica (2 ATPs e 2NADH)
- Reações ocorrem em 3 organelas:
 - ✓ Cloroplastos
 - ✓ Peroxissomos
 - ✓ Mitocôndrias
- Participam moléculas do ciclo no nitrogênio e do oxigênio (H₂O₂)

FOTORRESPIRAÇÃO e Ciclo C_2

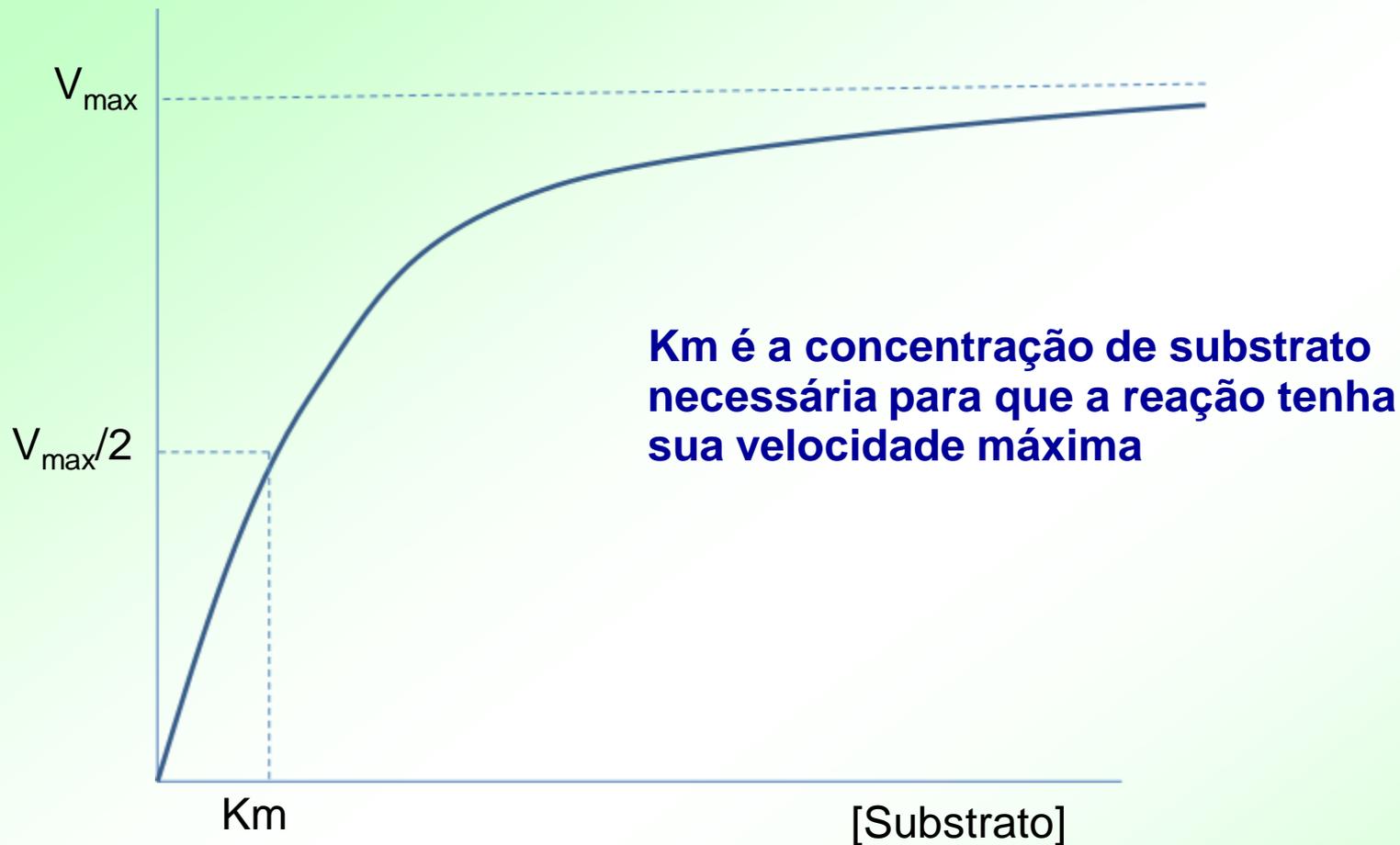
- Fosfoglicolato é metabolicamente inútil e tem 2C que não podem ser perdidos
- Precisa gastar ATP para recuperar esses carbonos
- Envolve 3 organelas
- Moléculas do ciclo do nitrogênio e do oxigênio
- Esse ciclo recupera parte do C perdido do ciclo de Calvin como 2-fosfogluconato



Três fatores são importantes no balanço entre o Ciclo de Calvin e a Fotorrespiração

Rubisco

- **Km para o CO_2 e para o O_2**
- **Concentração CO_2 e O_2**
- **Temperatura**



Rubisco

- $K_m \text{ CO}_2$ - $9\mu\text{M}$
- $K_m \text{ O}_2$ - $350 \mu\text{M}$

Mesmo com essa diferença em termos do K_m ainda ocorre a incorporação de oxigênio pela Rubisco em determinadas condições

- ❖ Atmosfera atual proporção $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 0,04/20$ (500 vezes mais) portanto a assimilação O_2 é favorecida
- ❖ Ao redor de folhas, durante a fotossíntese ocorre consumo de CO_2 e portanto a atmosfera fica alterada em favor do O_2
- ❖ Além disso, a afinidade rubisco ao CO_2 diminui com o aumento da temperatura

Plantas tropicais ou de regiões temperadas mas originárias dos trópicos desenvolveram mecanismos para diminuir gastos com fotorrespiração

Concentração de CO_2 no sítio de carboxilação

Classificação das plantas quanto aos mecanismos de assimilação de C

C₃ - Plantas que só executam o Ciclo de Calvin para a assimilação de C – rubisco incorpora CO₂ em uma molécula de ribulose-1,5-bifosfato (5C) gerando duas moléculas de 3-fosfoglicerato (3C)

C₄ - Plantas com uma prévia fixação de CO₂ em um composto com 4C (fosfoenolpiruvato)
Plantas que crescem com alta intensidade de luz e temperatura

CAM - Plantas com uma prévia fixação de CO₂ em um composto com 4C (Malato) e utilização dele em tempo diferente
Plantas que crescem em ambientes com pouca água

15 minutos de intervalo

before coffee



after coffee

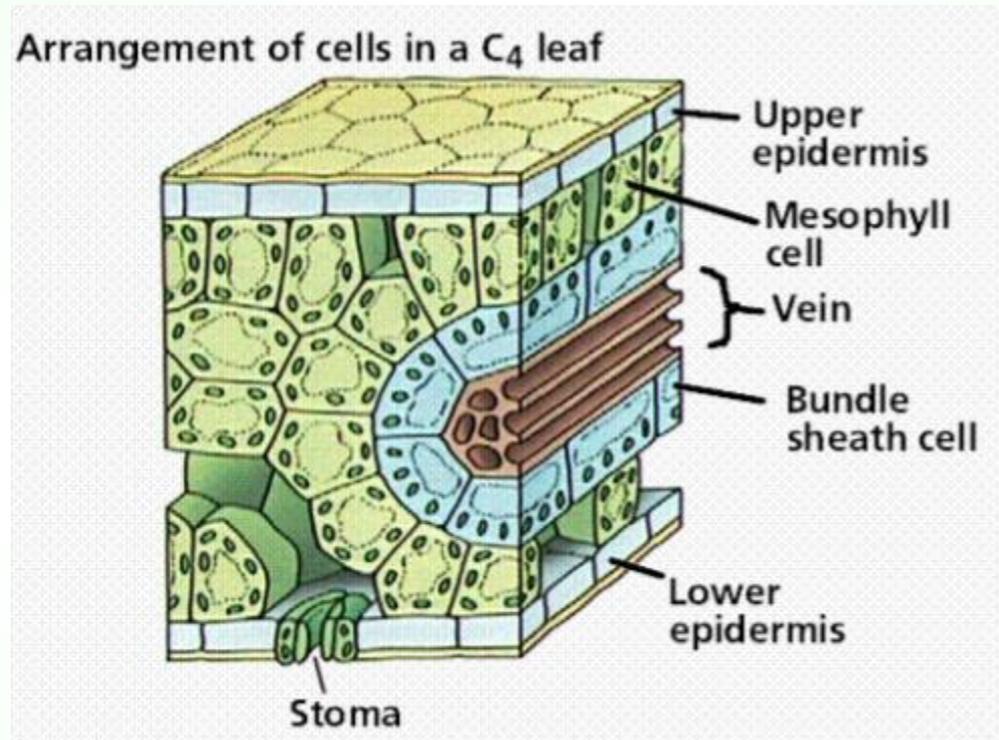


Fixação fotossintética do carbono via C_4

Evolução das plantas vasculares que crescem em ambiente com temperaturas mais altas para compensar a concentração menor de CO_2 atmosférico.

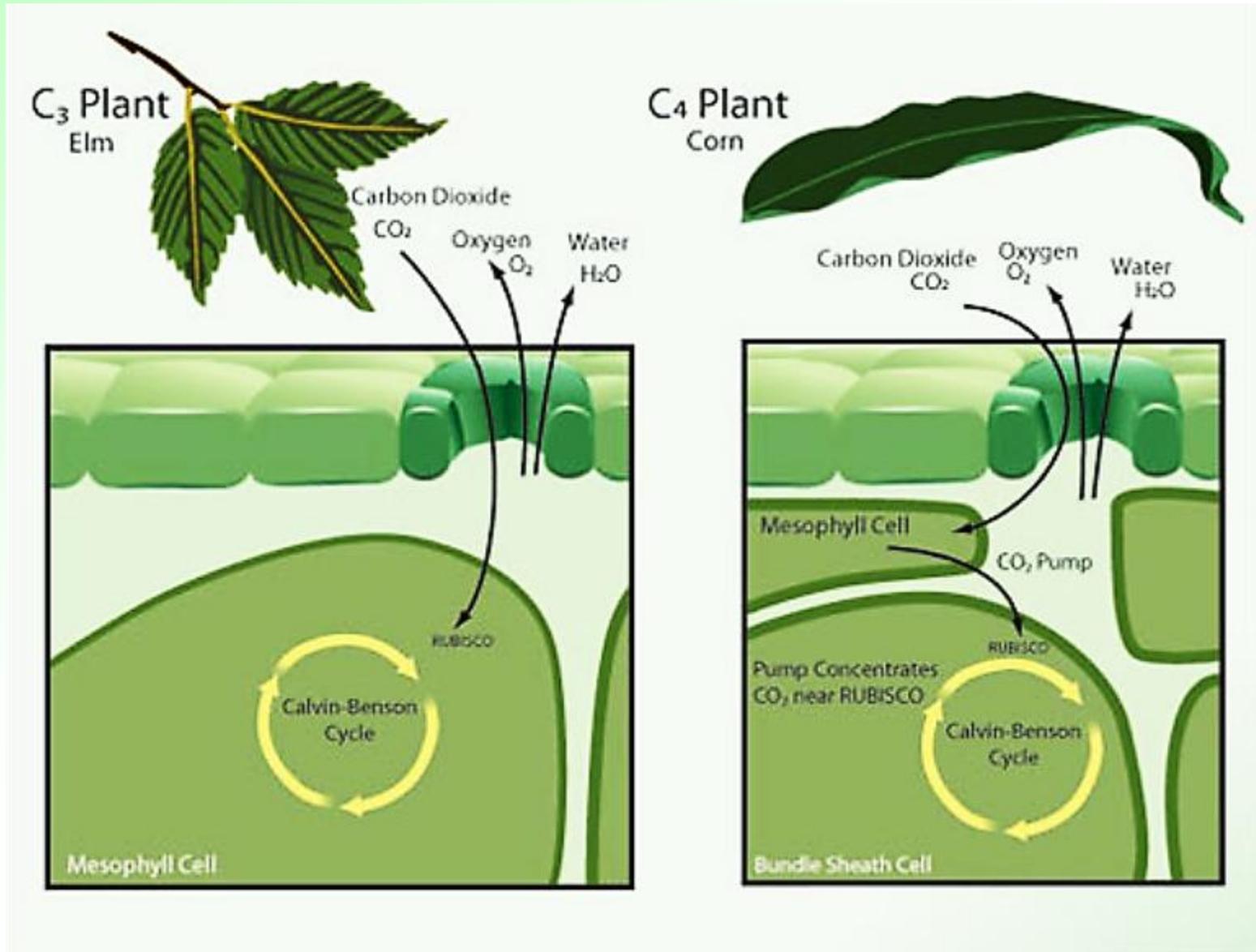
Dois tipos celulares diferentes participam

- células mesofílicas
- células do envoltório do feixe (anatomia Kranz)



Anatomia assegura compartimentalização das enzimas para fornecer CO_2 para a rota C_4

Concentração de CO₂ no sítio de carboxilação

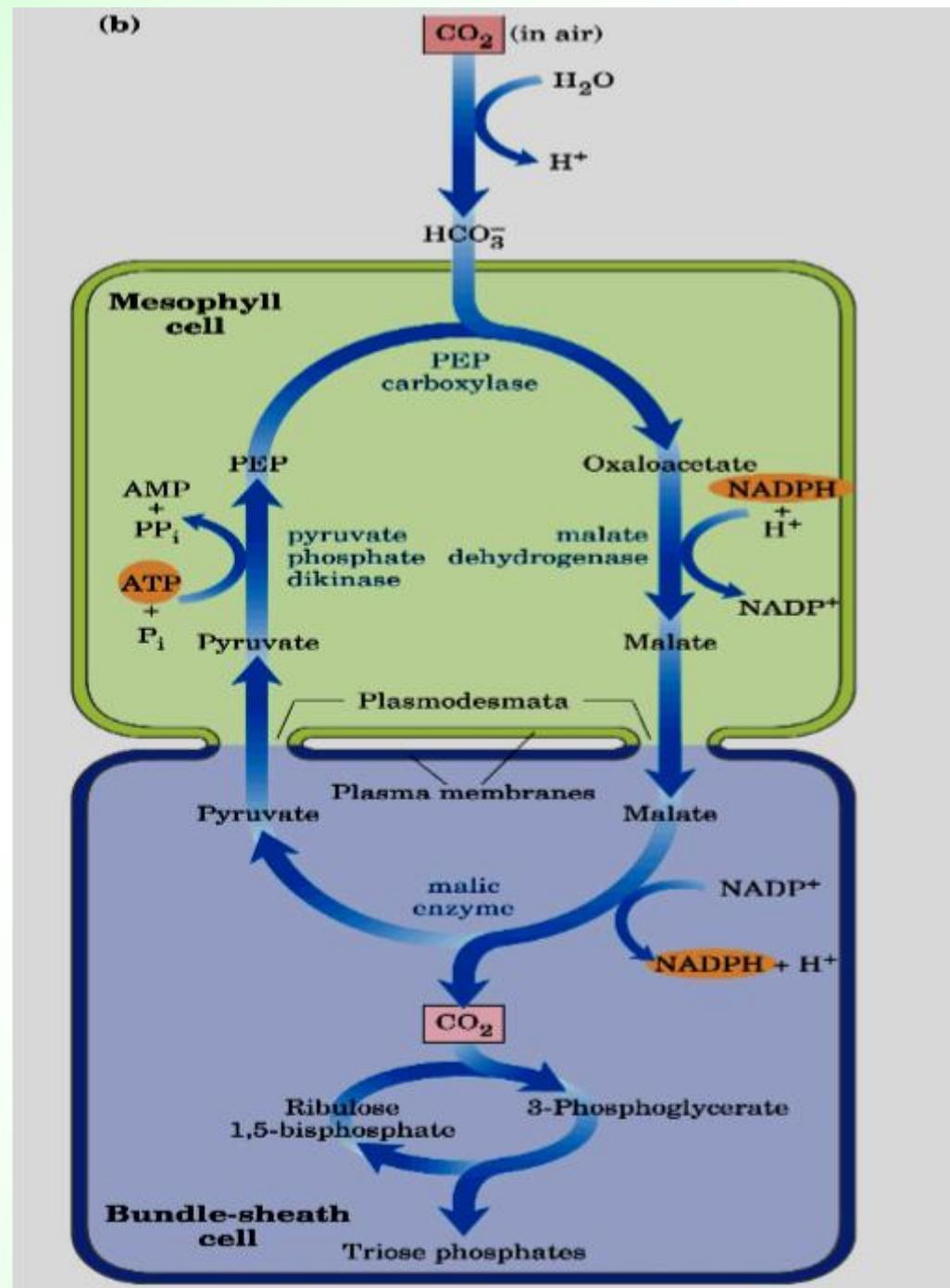


Assimilação é por intermédio de uma molécula com 4 átomos de C - fosfoenolpiruvato

Formando:
Oxalacetato, malato ou aspartato

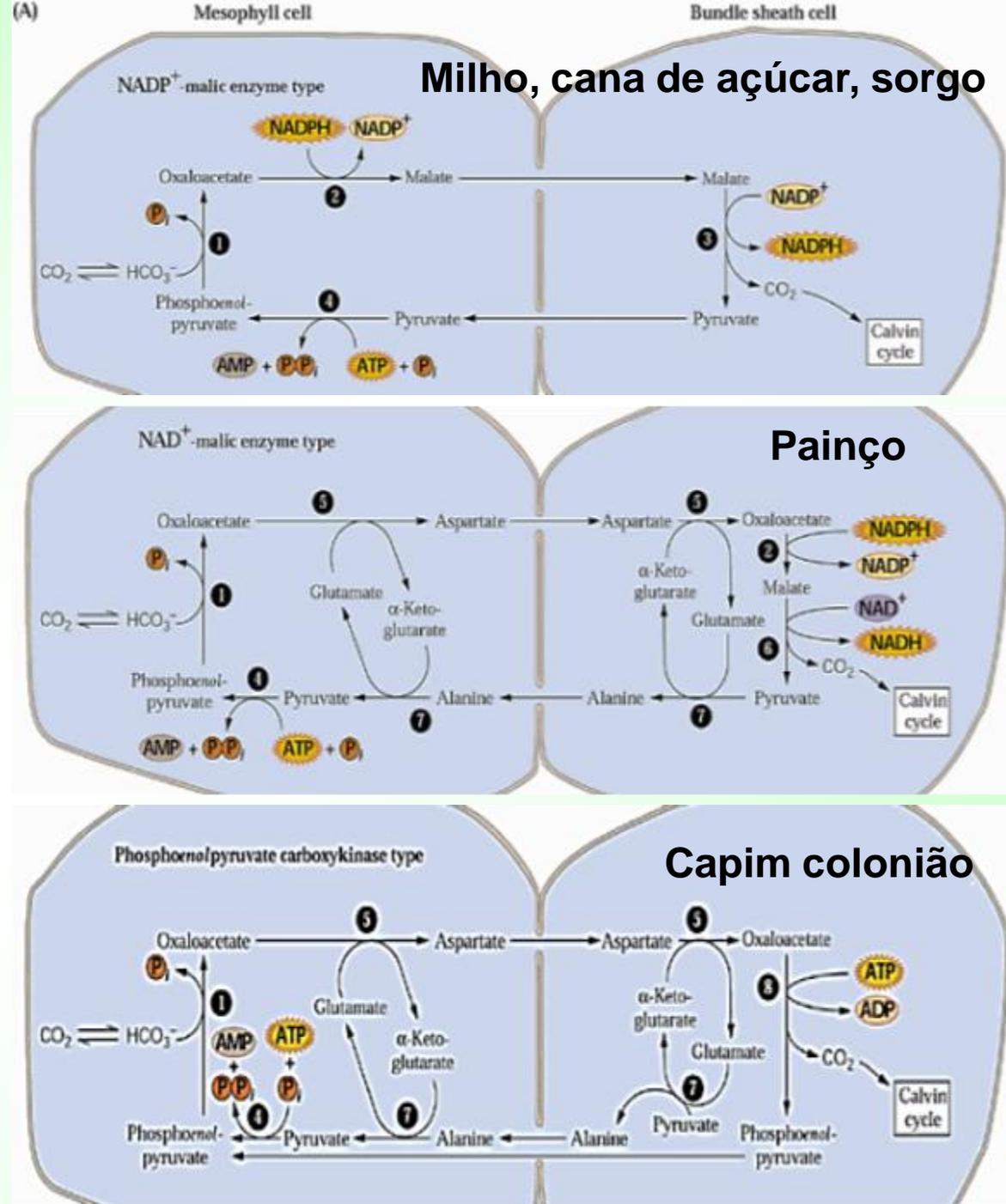
Passa para as células do envoltório do feixe onde é descarboxilado

Concentra CO_2 perto da rubisco

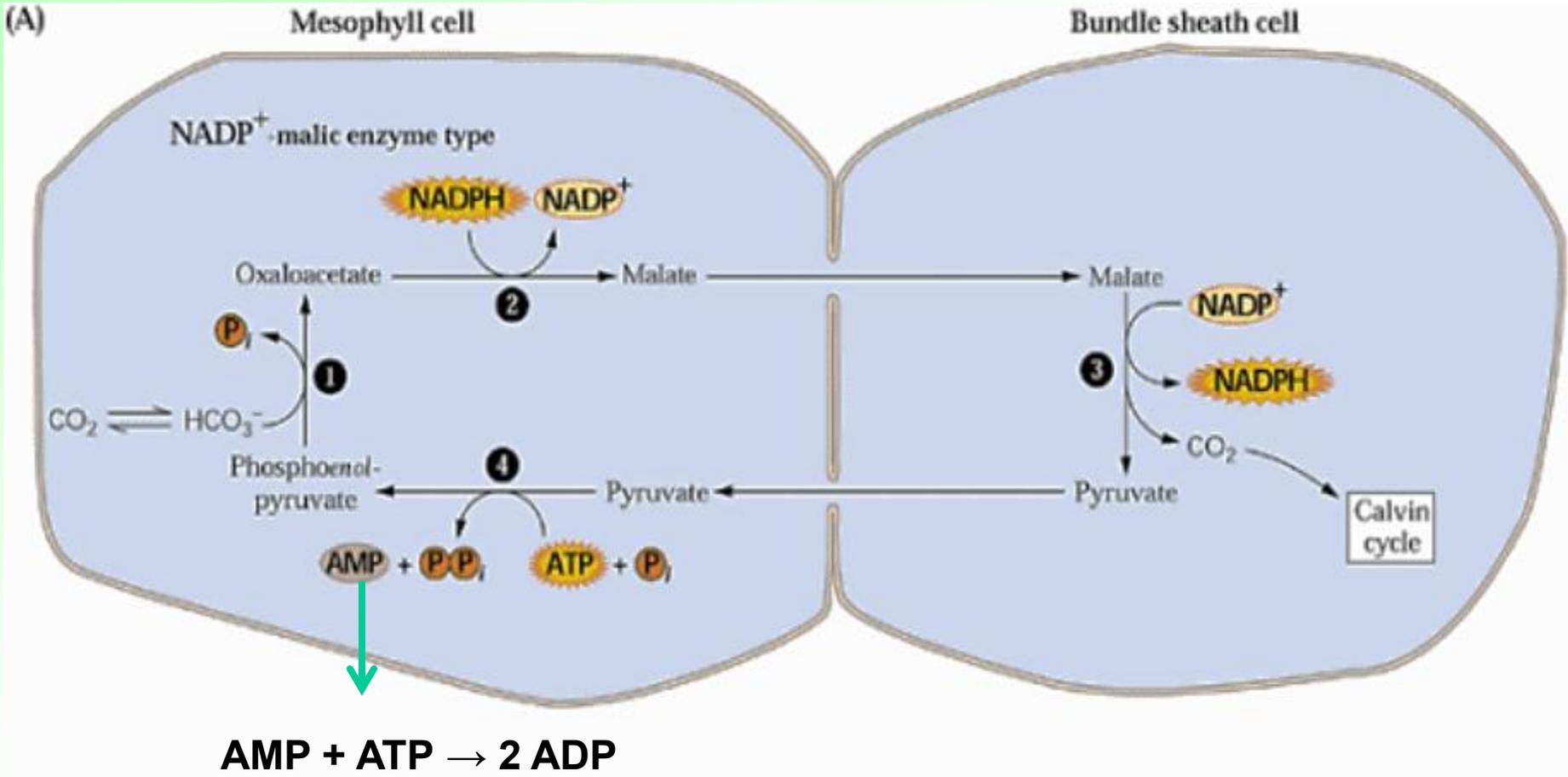


Existem variações no ciclo de incorporação de C via C4

Diferenças com relação à molécula transportado da célula mesofílica (malato ou aspartato) ou para a célula mesofílica (alanina ou piruvato)



A via C₄ gasta mais energia que a assimilação de C pelo Ciclo de Calvin (2 ATP/CO₂)



Plantas C₃ – 3 ATP e 2 NADPH
Plantas C₄ – 5 ATP e 2 NADPH

Metabolismo ácido das Crassuláceas (CAM)

Plantas de ambientes áridos incluindo algumas de importância comercial



abacaxi

agave



cactos

Orquídeas rupícolas



Esse tipo de mecanismo de concentração de CO₂ para posterior incorporação foi descrito em 2001 (Cushman) em um membro da família Crassulaceae

Briophyllum calycinum

Metabolismo associado a características anatômicas que impedem perda de água

- Cutículas espessas
- Baixa razão superfície/volume
- Vacúolos grandes
- Estômatos com tamanho e frequência de abertura reduzidos

CAM – 50 a 100g água/g CO₂ obtido

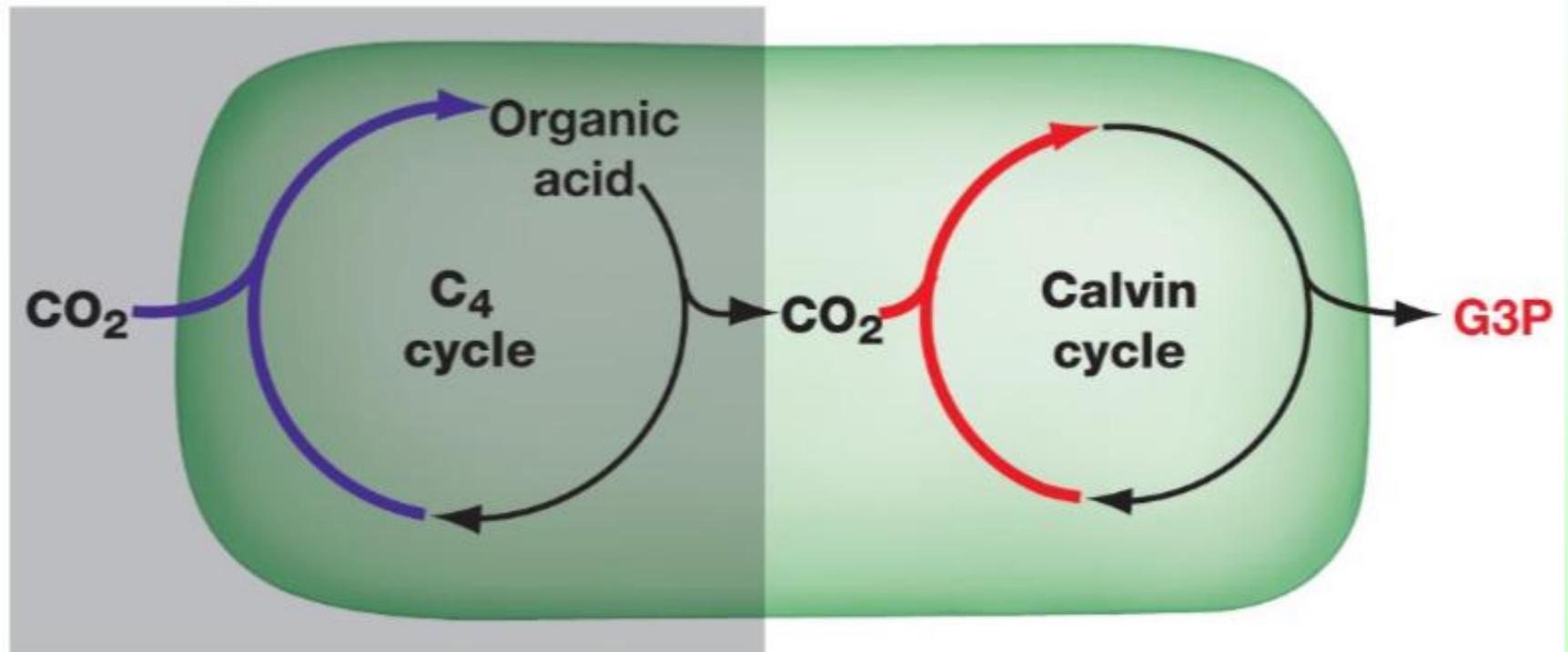
C4 - 250 a 300g água/g CO₂ obtido

C3 – 400 a 500g água/g CO₂ obtido



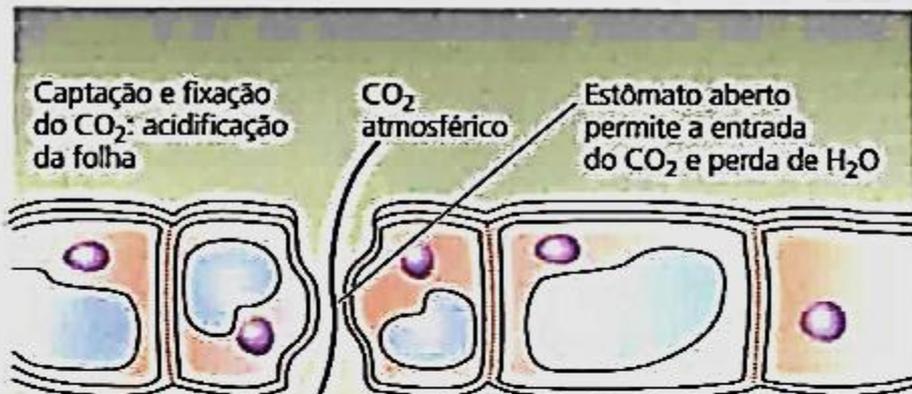
Mecanismos espaciais e temporais de concentração de CO_2 para a ação da rubisco

CO_2 is stored at night and used during the day.

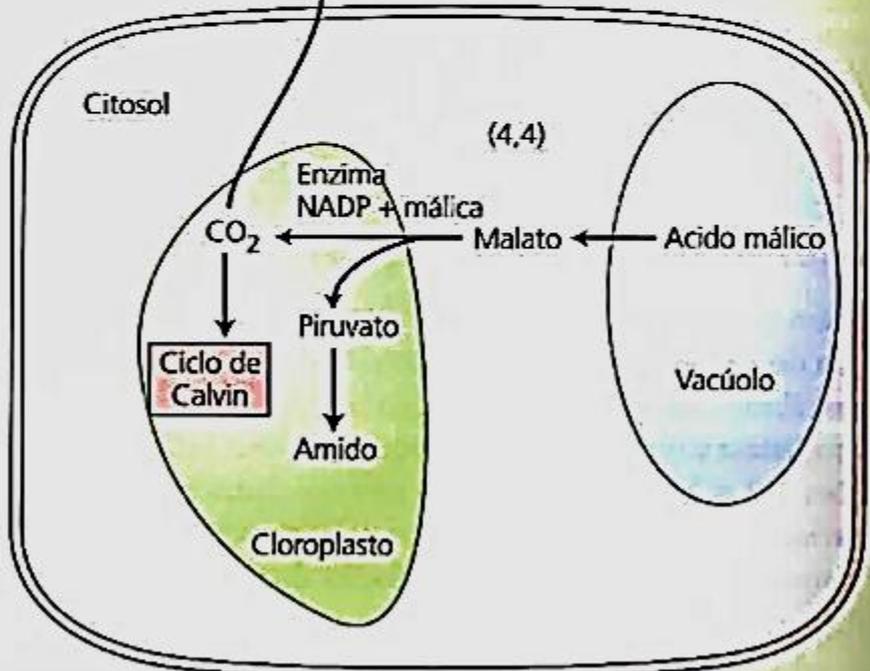
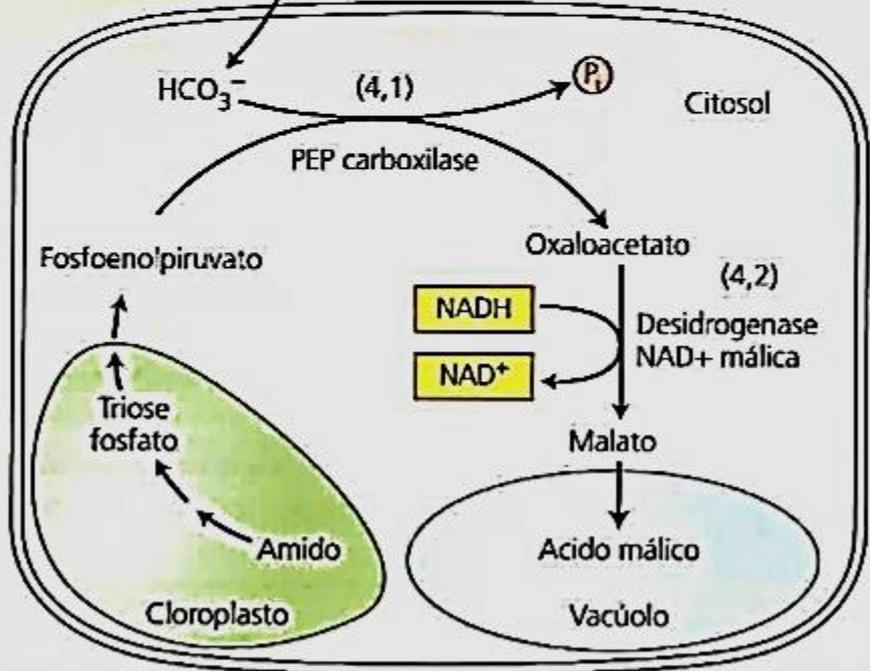
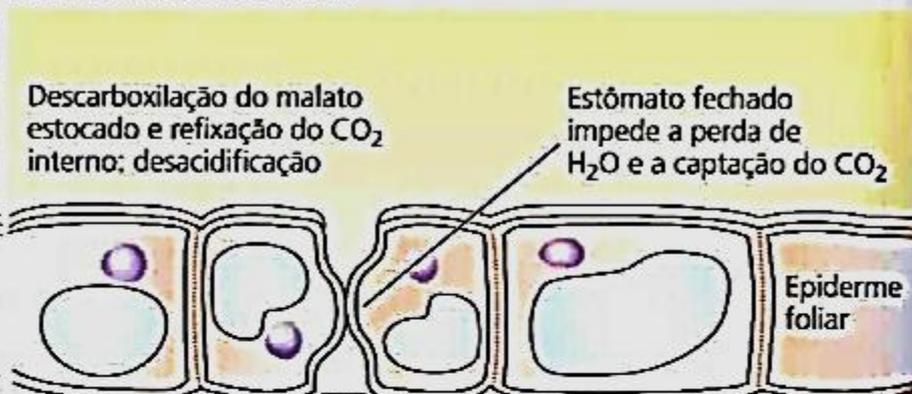


Plantas CAM abrem estômatos à noite e fecham de dia – minimiza perda de água e permite a entrada de CO₂ à noite

Escuro: Estômatos abertos



Luz: estômatos fechados



Biossíntese de Carboidratos

**De onde os seres
vivos conseguem
os carboidratos?**

Existem 3 formas de obtenção de carboidratos pelos diferentes organismos superiores

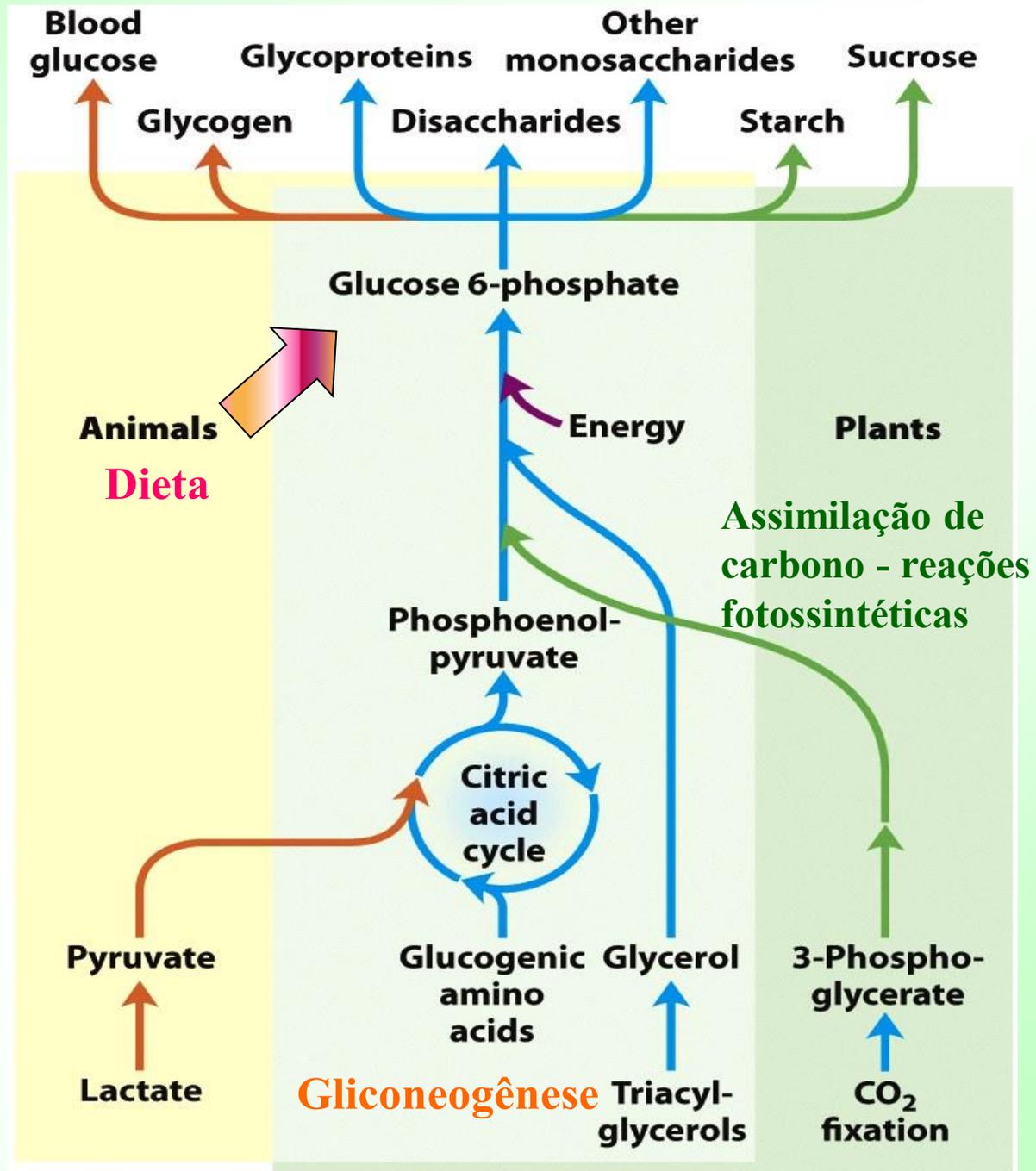


Figure 14-15
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

Gliconeogênese

Definição: É a formação de glicose a partir de precursores diferentes das hexoses (ex: lactato, piruvato, glicerol, e a maioria dos aminoácidos)

Ocorrência: nos animais, vegetais, fungos e microrganismos através de reações das mesmas reações

Locais de ocorrência:

Animais - Fígado (principal) e córtex renal (menor ocorrência)
a glicose produzida vai pelo sangue a outros tecidos

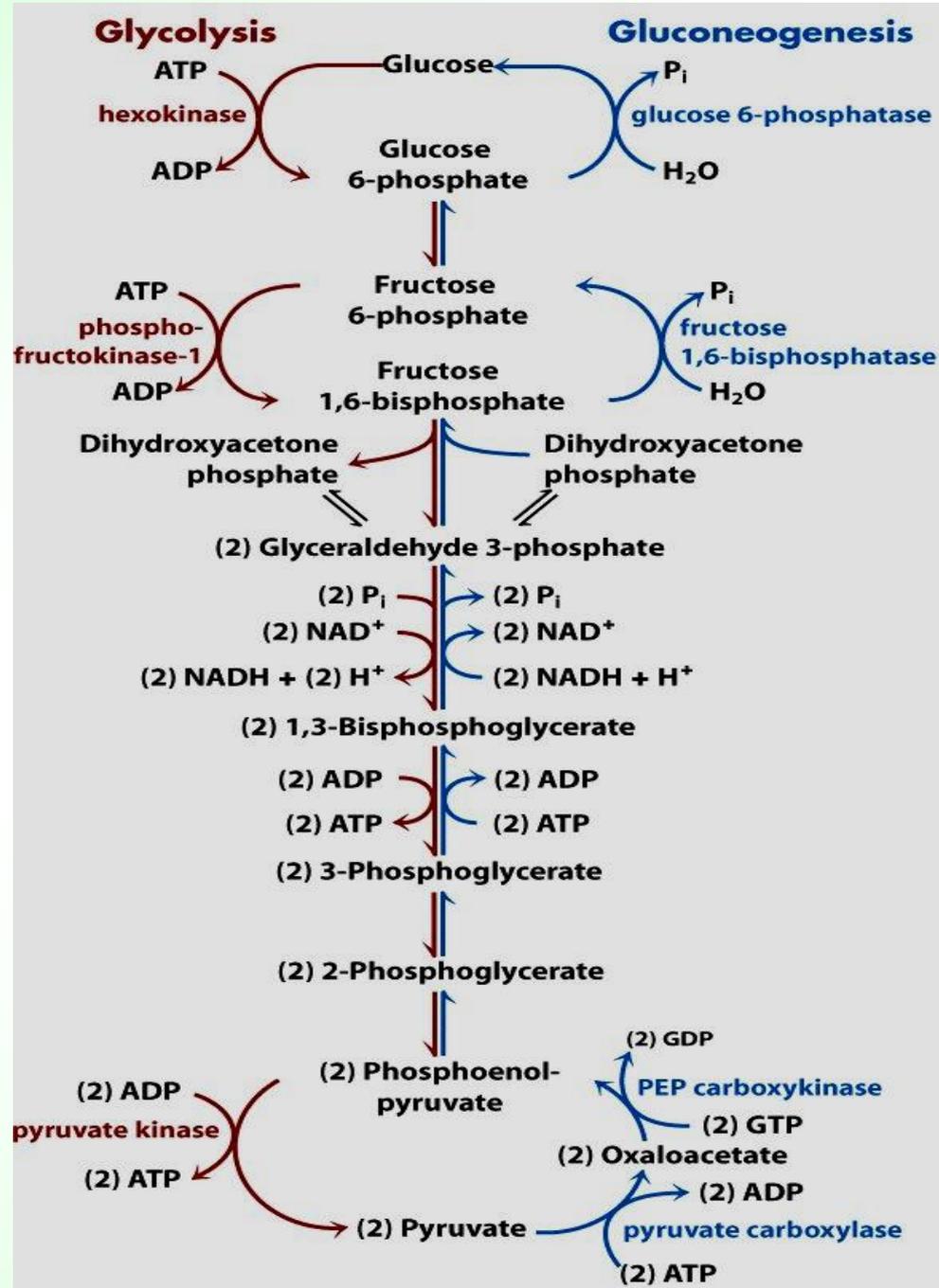
Vegetais – sementes em germinação

@ **GLICONEOGÊNESE**
apresenta vias opostas à
glicólise mas não
idênticas

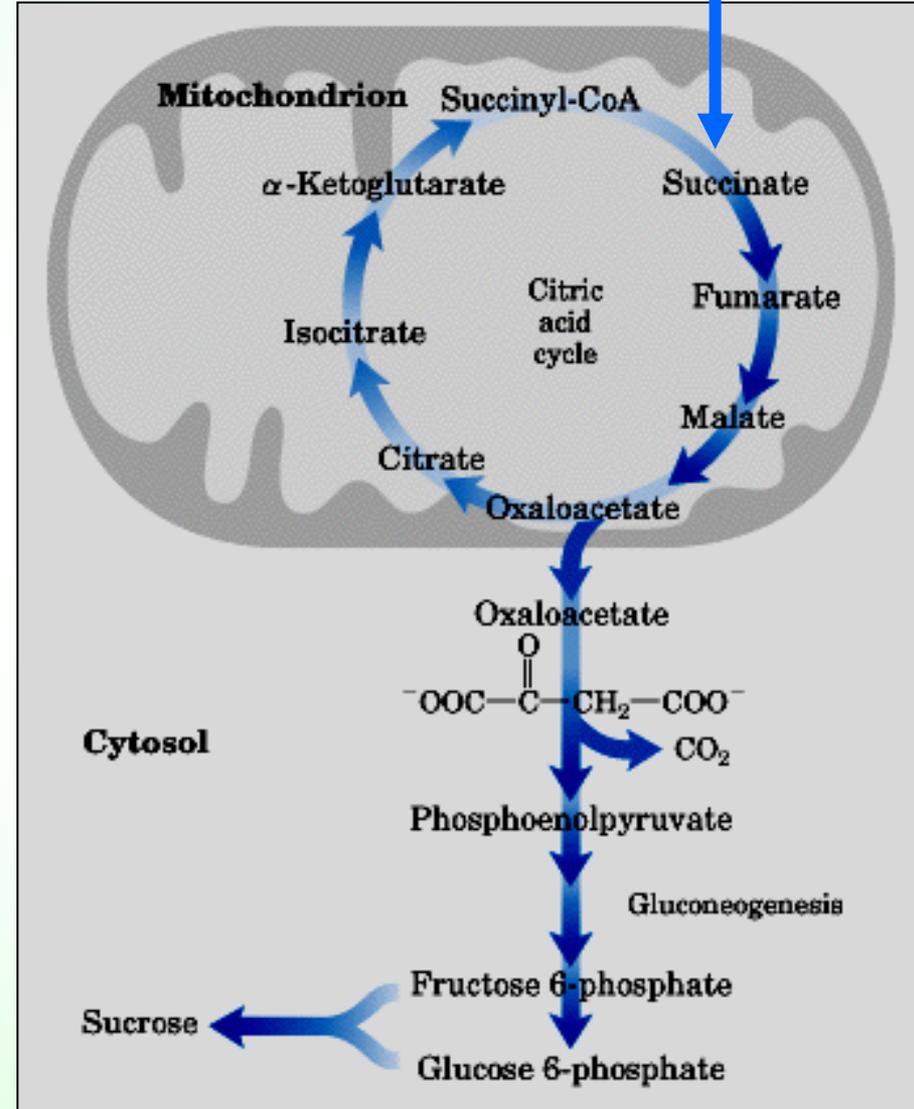
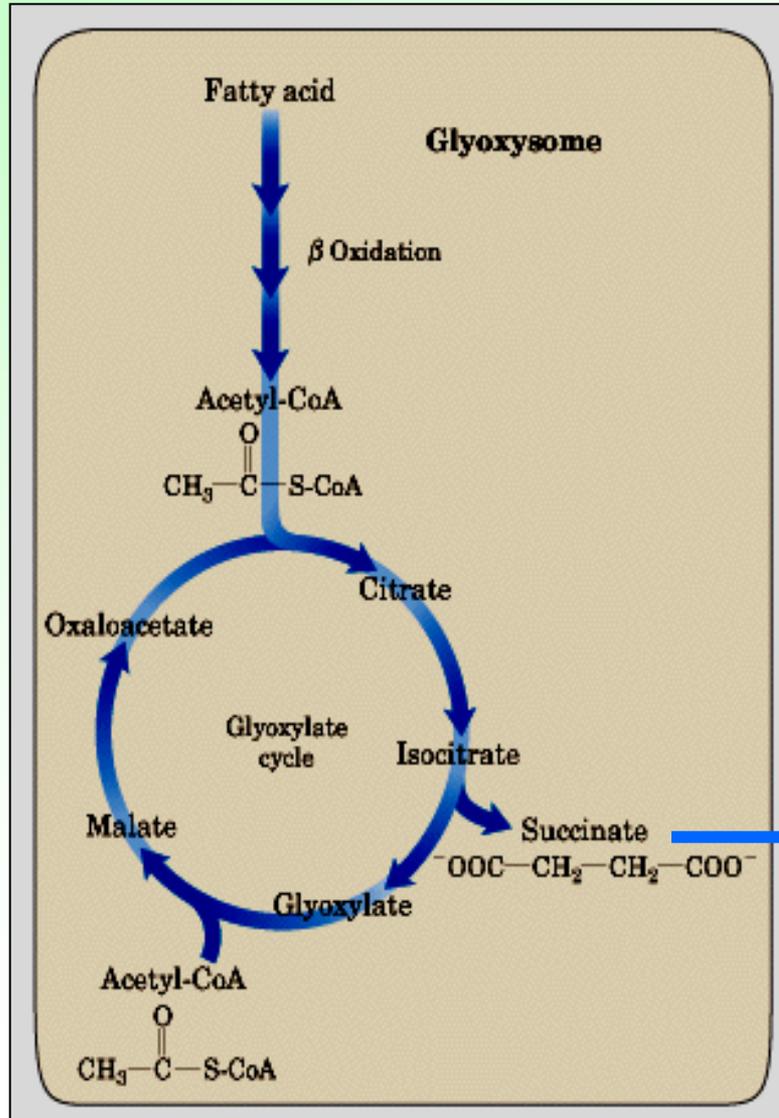
@ Sete das 10 reações da
glicólise são reações
reversas na
gliconeogênese

@ Três reações que são
irreversíveis na glicólise
precisam ser contornadas
na gliconeogênese

@ Ocorre gasto de energia



Nas sementes em germinação a glicose pode se originar da oxidação dos ácidos graxos



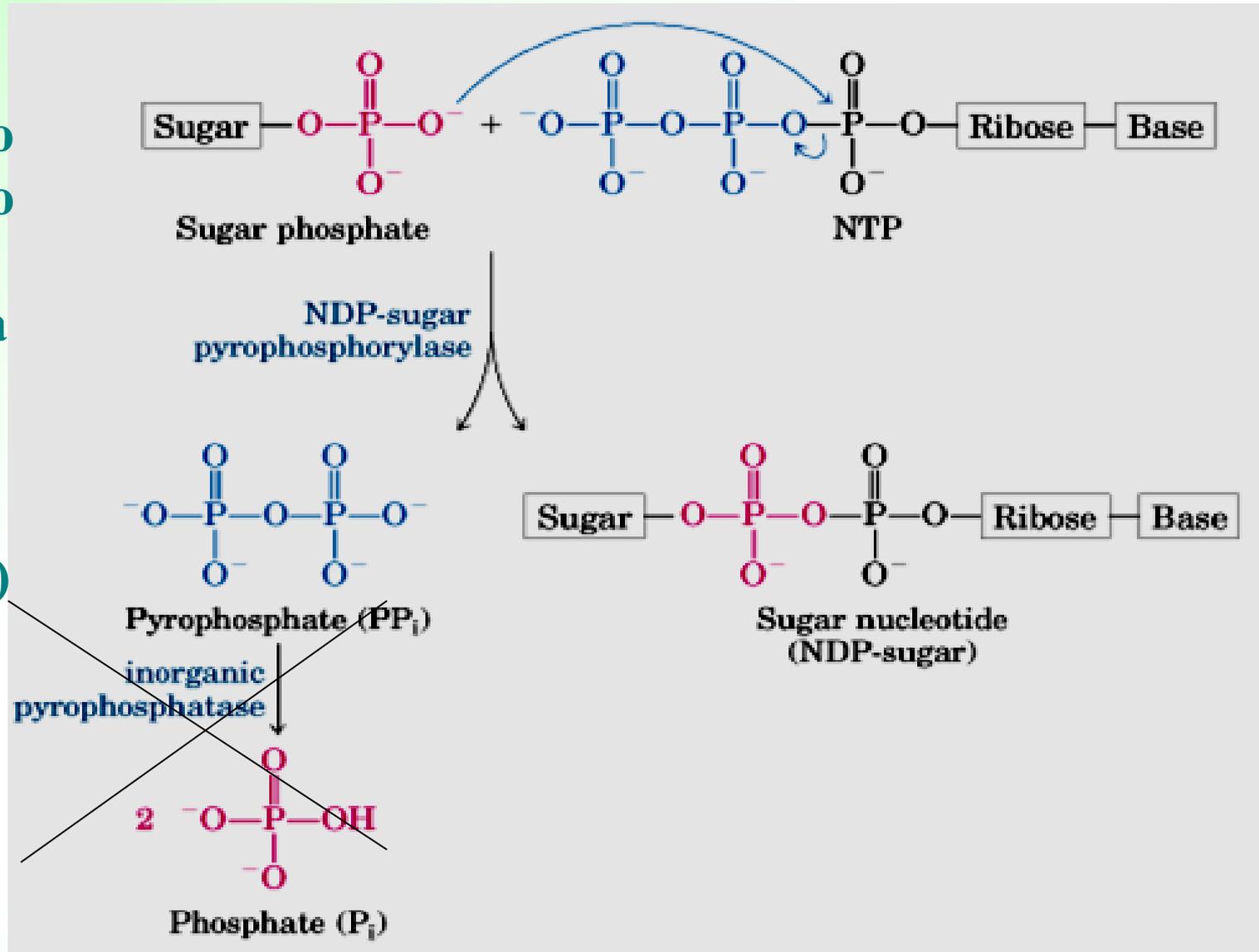
Biossíntese de sacarose, amido e celulose

Nucleotídeos de açúcares

Precursores das reações biossintéticas dos carboidratos

Compostos pelos quais o C anomérico do açúcar é ativado pela união a um nucleotídeo (reação fosfodiéster)

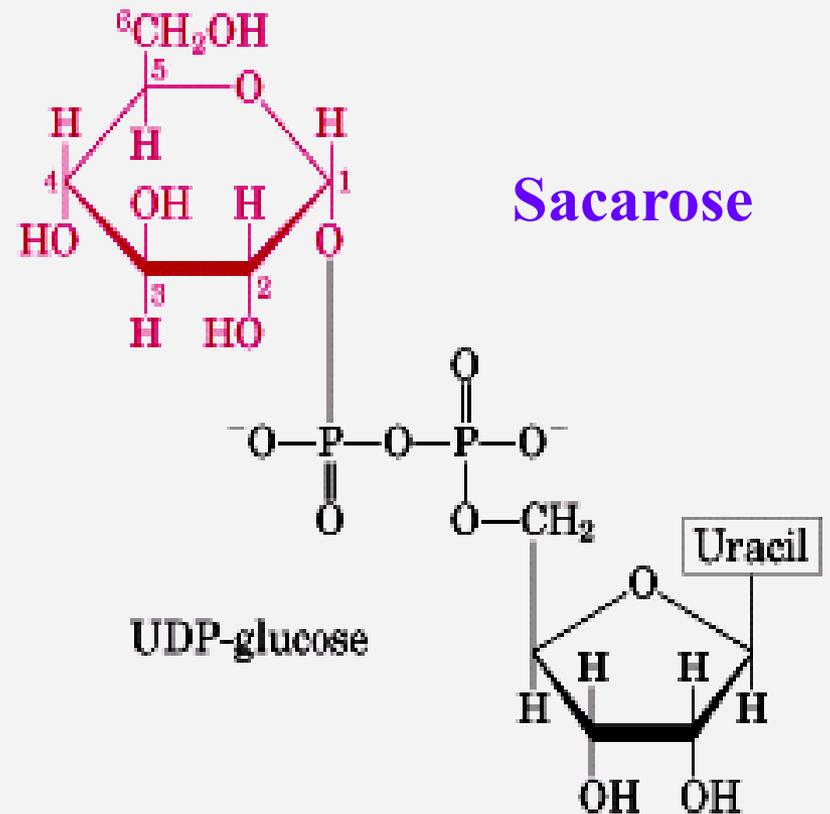
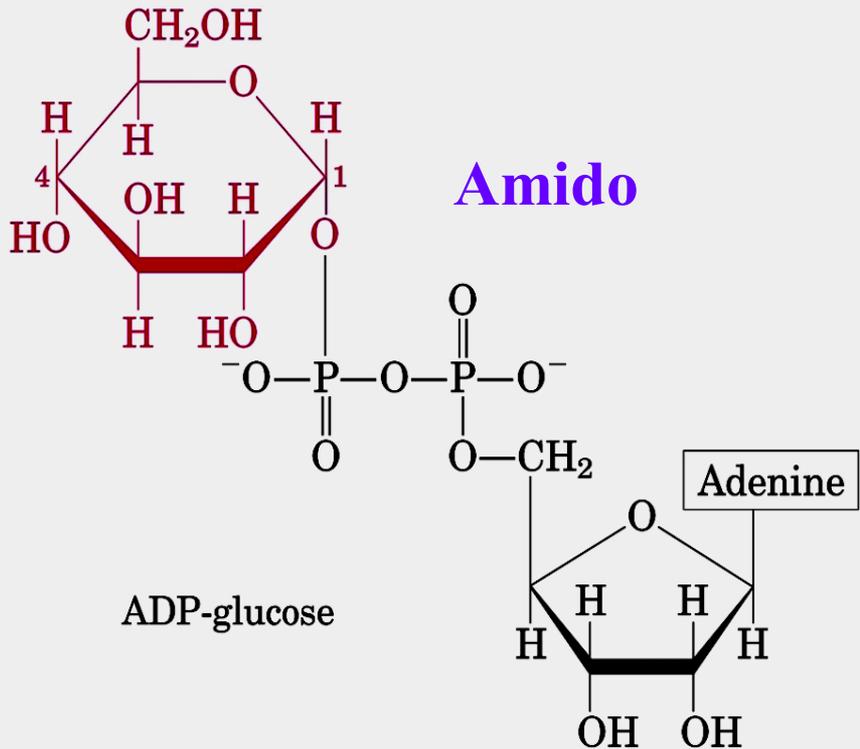
Citossol de células das folhas de vegetais



Por que os açúcares devem ser unidos a nucleotídeos para as reações de síntese???

- **Tem liberação de um PPI (que não é hidrolisado no citossol das plantas). Isso aumenta a concentração de PPI faz a reação ser reversível**
- **Nucleotídeo de açúcar apresenta muitos grupos para interações com enzimas.**
- **O UMP e o AMP ativa o C do açúcar de forma a facilitar a reação química**
- **Para separar os açúcares a serem utilizados na produção de energia (P) dos precursores biossintéticos de outras moléculas.**

Nucleotídeos de açúcares para a síntese de amido (plastídeos) e de sacarose (citossol de folhas)

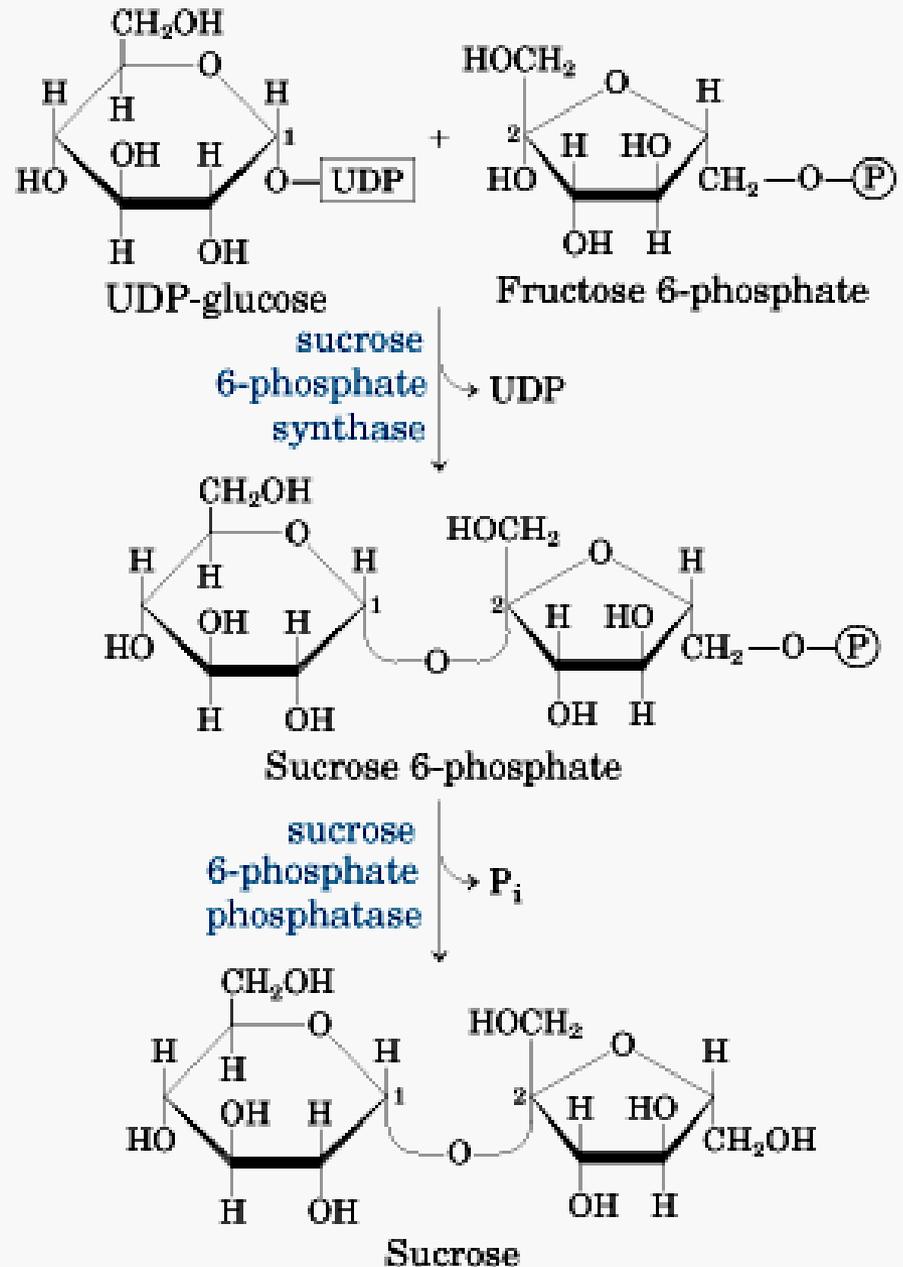


Síntese da sacarose

Precursor da sacarose é a UDP-glicose que é ligada com uma frutose 6-P

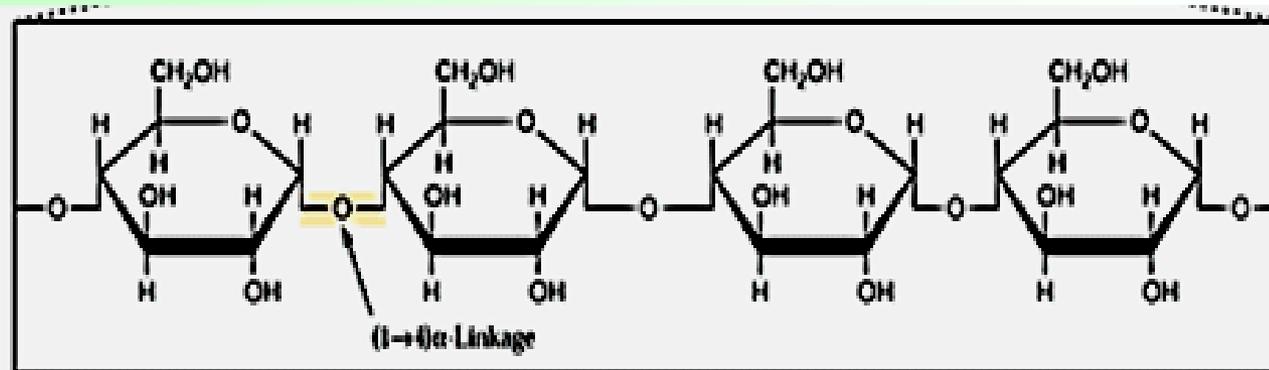
Ocorre no citoplasma depois da síntese do gliceraldeído 3-P nos cloroplastos

Sacarose é o transportador de carbono nos vegetais pela sua ligação não usual com a frutose (α 1-2)

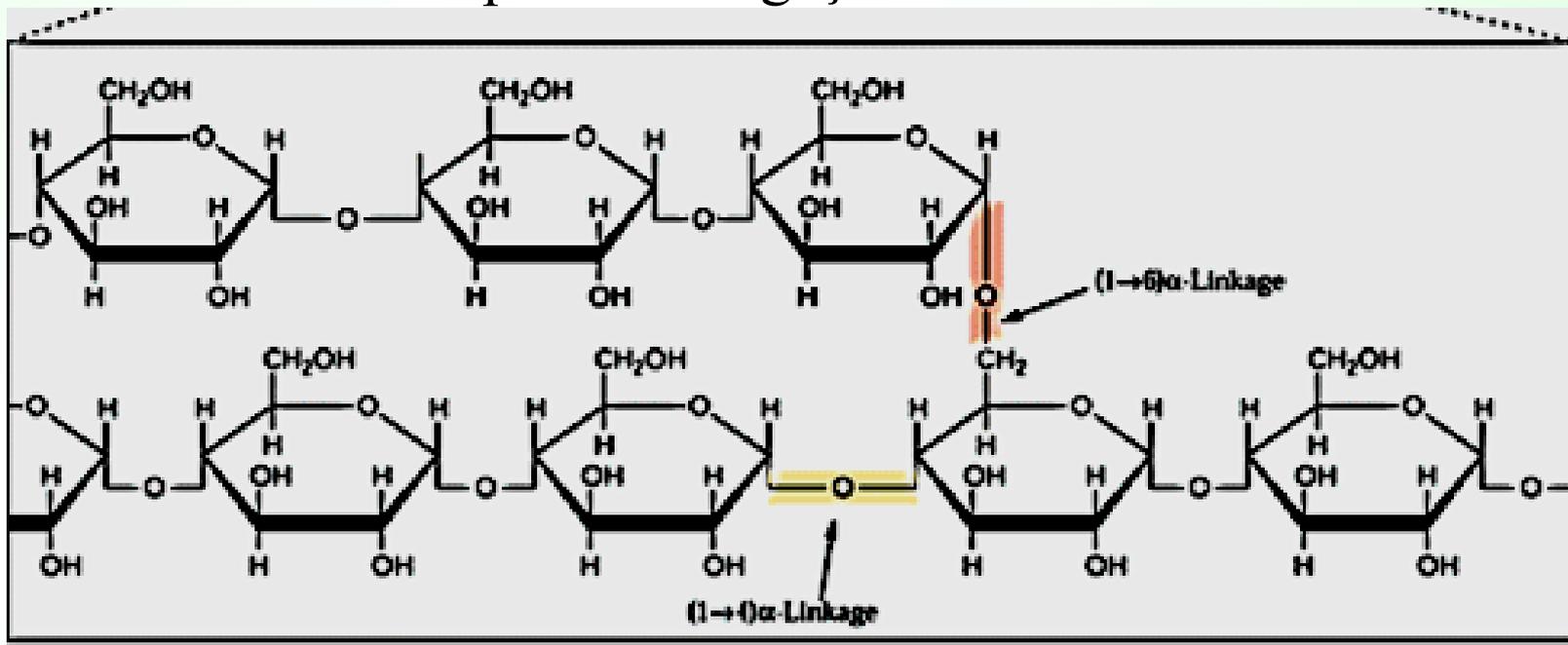


O amido é composto de dois tipos de cadeias

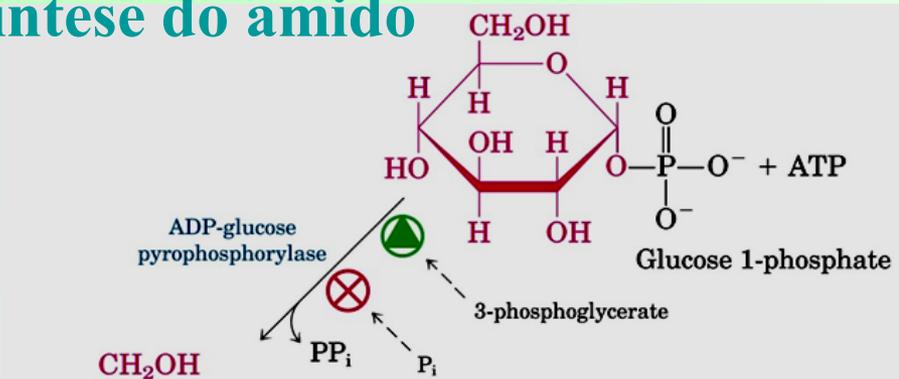
Amilose – ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$



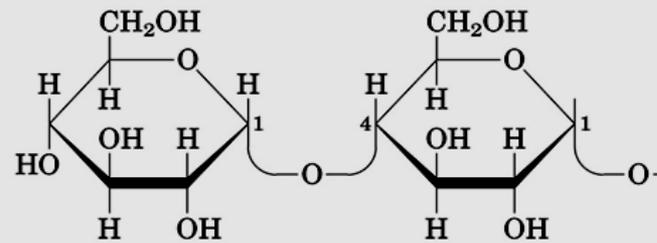
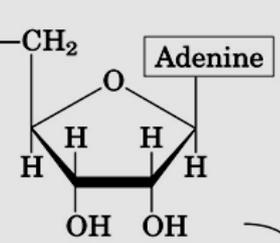
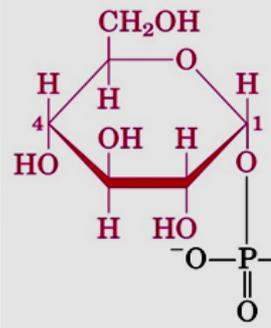
Amilopectina – ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$ e $\alpha 1 \rightarrow 6$



Síntese do amido

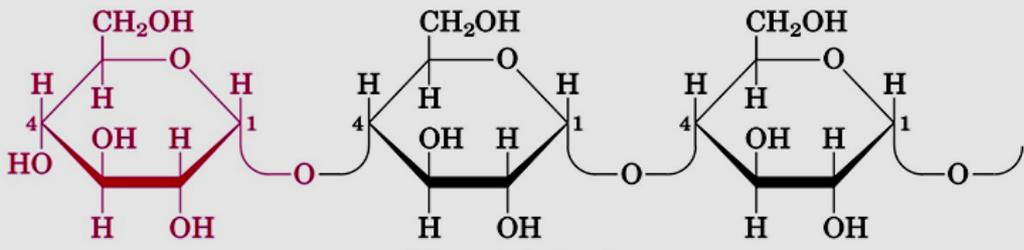


Irreversível – tem pirofosfatase



starch synthase \rightarrow ADP

New nonreducing end

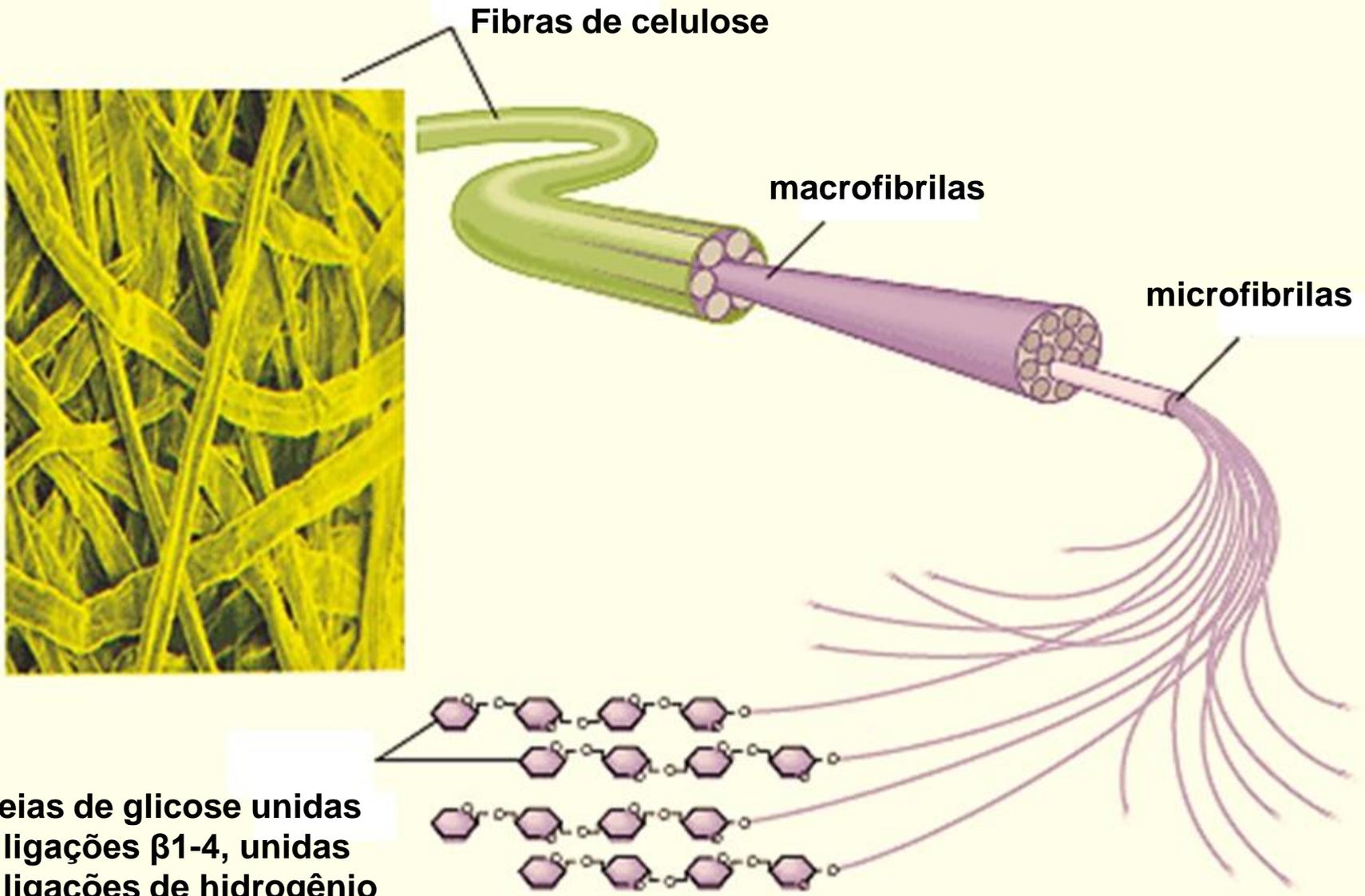


➤ ADP-glicose é o precursor e ocorre nos amiloplastos de células de tecidos não fotossintetizadores

➤ Amido sintase faz a ligação $\alpha 1 \rightarrow 4$ entre as moléculas de glicose no terminal não redutor

➤ Enzima ramificadora faz as ligações $\alpha 1 \rightarrow 6$

Celulose



cadeias de glicose unidas por ligações β 1-4, unidas por ligações de hidrogênio intercadeias

Síntese de celulose

Rosettes, viewed by freeze-fracture electron microscopy of the plant cell plasma membrane. Each of the six units of the rosette is a cellulose synthase complex.

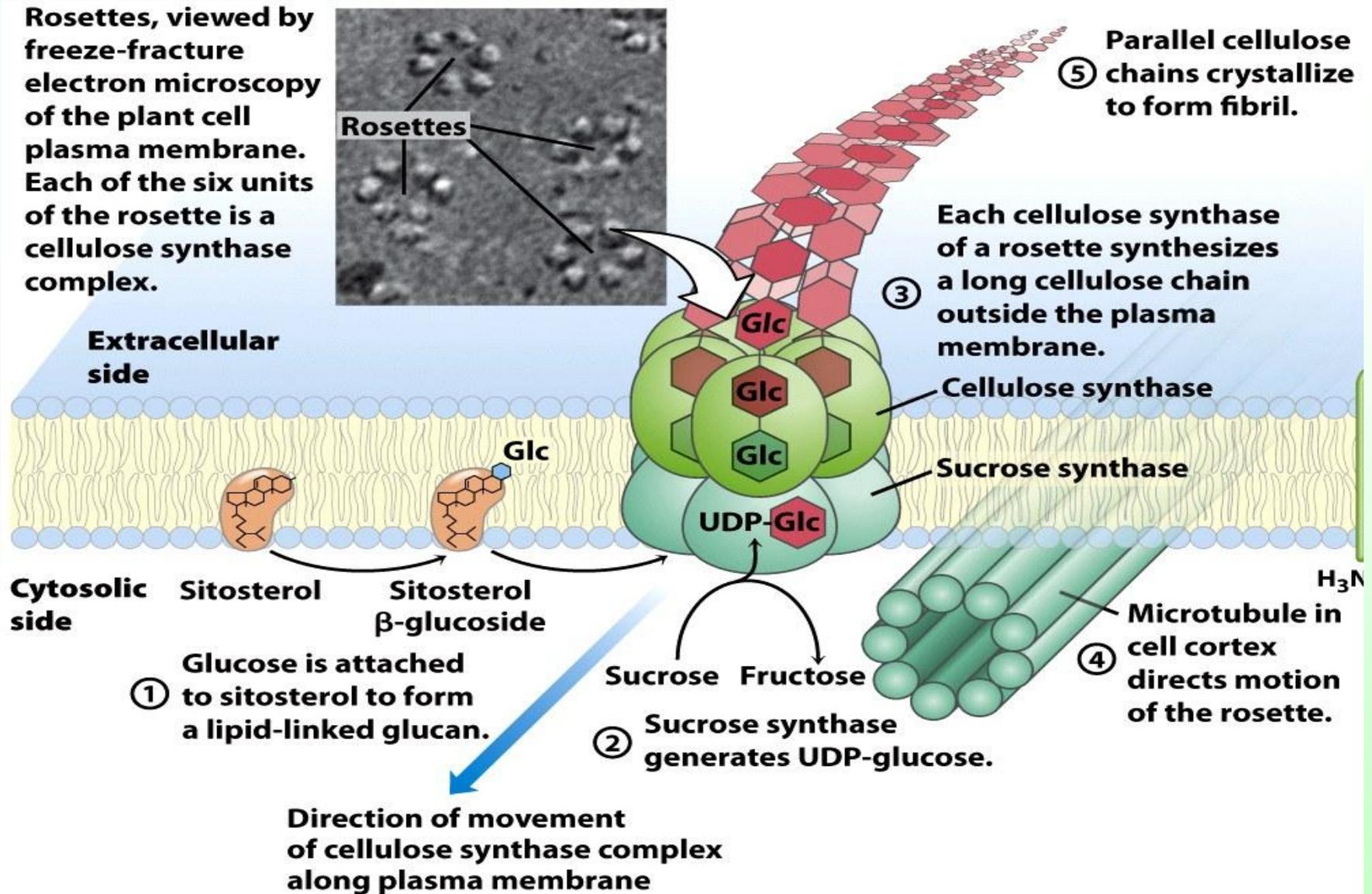
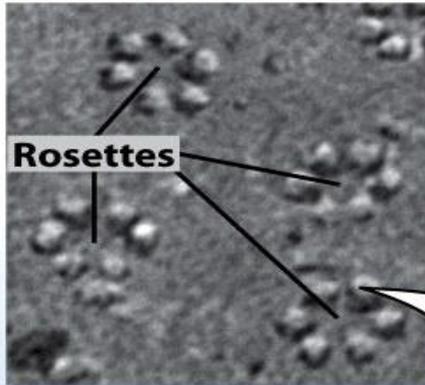


Figure 20-30

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W. H. Freeman and Company