

Metabolismo Vegetal

- Prof. Paulo Henrique P. Peixoto (Departamento de Botânica):
 - Metabolismo Primário
- Profa. Elita Scio Fontes (Departamento de Bioquímica):
 - Metabolismo Secundário
- **EMENTA DA DISCIPLINA:**
 - **Introdução Conceitual e Histórico:**
 - **Processos Metabólicos Primários:** Fotossíntese e Metabolismo dos Açúcares; Metabolismo de lipídios.
 - **Processos Metabólicos Secundários:** As Vias Metabólicas do Acetato, Mevalonato e Chiquimato; Biossíntese Mista.
- **PROGRAMA DA DISCIPLINA:**
 - **Metabolismo primário:** Respiração: Glicólise e Rota das pentoses, Ciclo do ácido cítrico, cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP. Fotossíntese: Conceitos gerais e etapas fotoquímica e bioquímica. Síntese de amido e sacarose; quebra de carboidratos; Metabolismo de lipídios;
 - **Metabolismo secundário:** Biossíntese de Terpenos. Biossíntese do ácido mevalônico e as unidades isoprênicas ativas. Biossíntese de Esteróides e de Carotenos. Biossíntese do Ácido Chiquímico e de seus derivados. Biossíntese de Alcalóides.

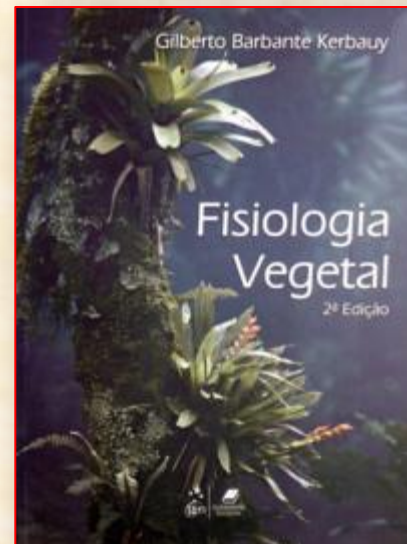
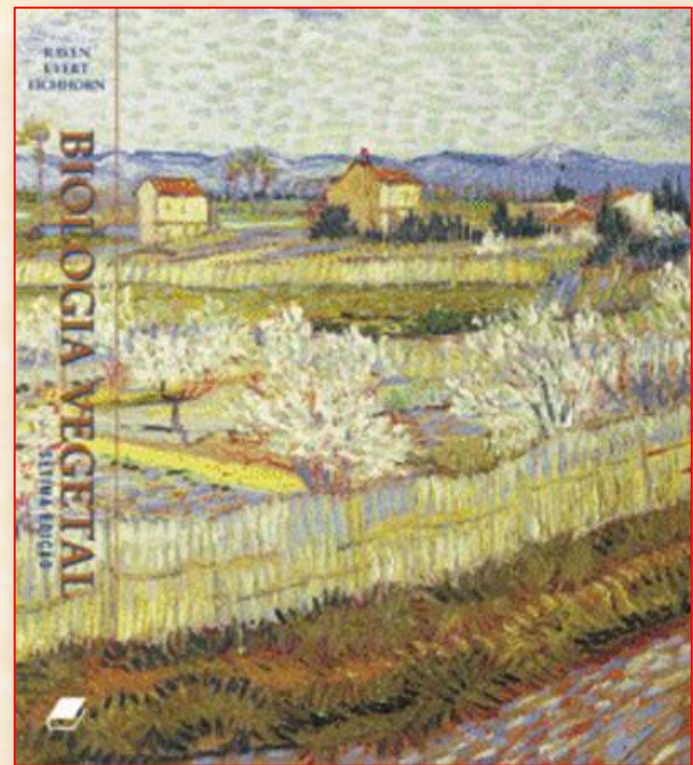
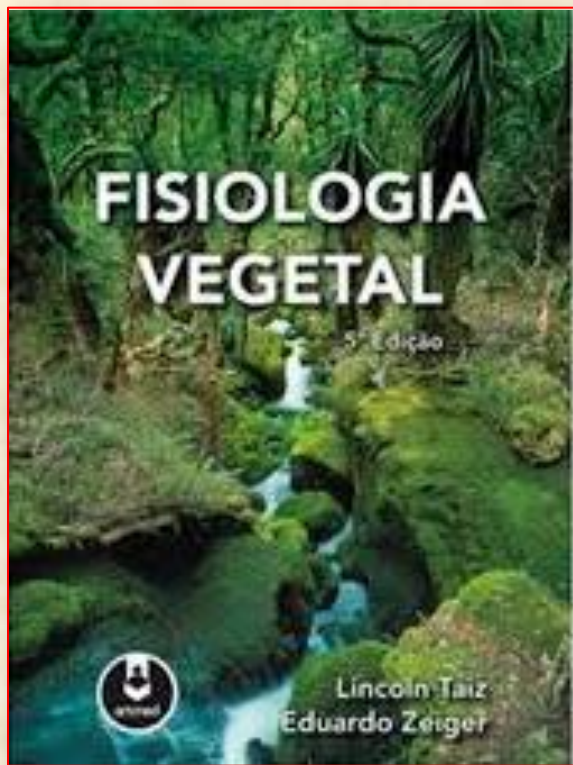
- **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

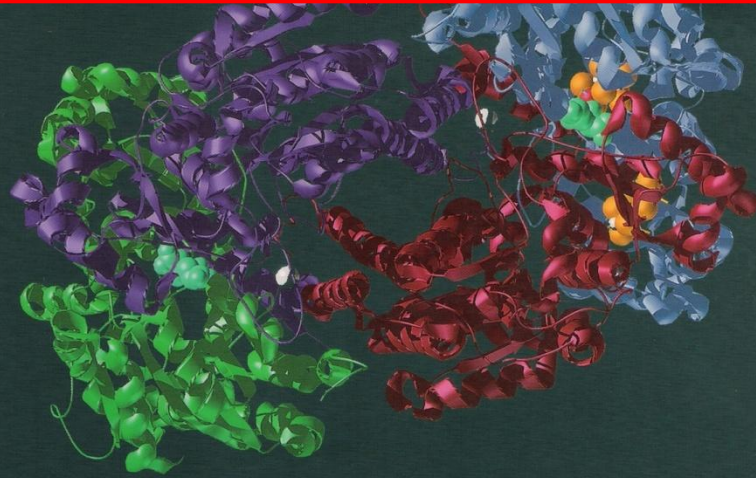
- **Metabolismo primário:**

- Taiz, L. & Zeiger, E. ***Fisiologia Vegetal***. 5ª. Ed. 2013. Artmed. 918 p.
- Buchanan, B.B, Gruissem, W. & Jones, R.L. ***Biochemistry & Molecular Biology of Plants*** 2000. ASPB. 1367 p.

- **Metabolismo secundário:**

- Torssell, K. B.G. ***Natural Product Chemistry: A Mechanistic and Biosynthetic Approach***.1997
- Dewick, P.M. ***Medicinal Natural Products: A biosynthetic approach***. 1997





BIOCHEMISTRY & MOLECULAR BIOLOGY OF PLANTS

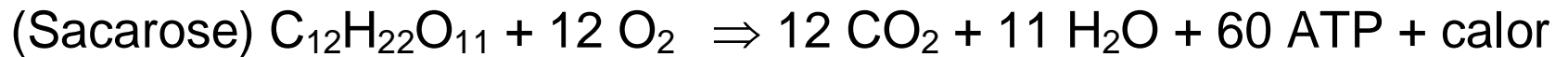
BUCHANAN • GRUISSEM • JONES



American Society of Plant Physiologists
15501 Monona Drive
Rockville, Maryland 20855-2768 USA
aspp.org/biotext



1. Respiração Aeróbia:



“Processo em que compostos orgânicos reduzidos são oxidados de maneira controlada e a energia livre liberada é utilizada para síntese de energia (ATP e calor)”

- **Principais substratos respiratórios:**
 - carboidratos (açúcares solúveis ou não-solúveis)
 - lipídios (gordura e óleos)
 - proteínas
- Substratos imediatos da respiração vegetal:
 - **açúcares solúveis:**
 - glicose
 - frutose
 - sacarose
 - gliceraldeído-3-fosfato
 - dihidroxiacetona-fosfato, etc

- **Demais substratos:**

- amido
- lipídios
- proteínas
 - devem ser quebrados e/ou transformados em açúcares solúveis

- **Em plantas:**

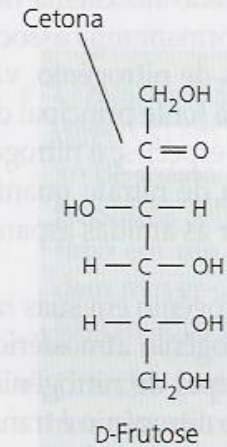
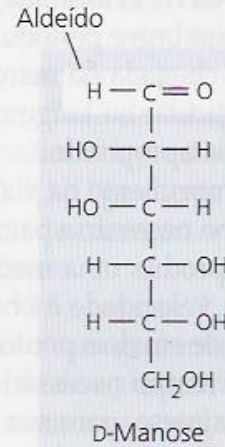
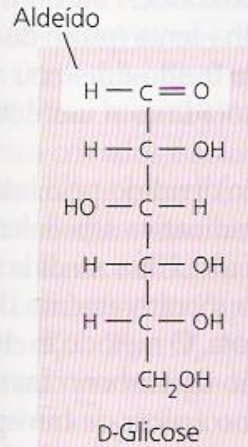
- substratos produzidos direta ou indiretamente pela fotossíntese
- produtos da fotossíntese \Rightarrow “combustíveis” para a respiração
 - inicialmente trioses-fosfatadas:
 - *gliceraldeído-3-fosfato* (3PGAlD)
 - *dihidroxi-acetona-fosfato* (DHAP)
 - não é necessário produzir glicose ou sacarose para início do processo
- **respiração:**
 - consome cerca de 50% dos produtos (açúcares) diários da fotossíntese

- **A respiração aeróbia:**
 - oxigênio (O_2) é o agente oxidante dos substratos
- **Principais subprodutos da Respiração:**
 - dióxido de carbono (CO_2)
 - água (H_2O)
- **Principal substrato Respiratório:**
 - sacarose (dissacarídeo):
 - obtida a partir da fotossíntese ou a quebra do amido
 - glicose:
 - não é o principal substrato para as plantas

Substratos:

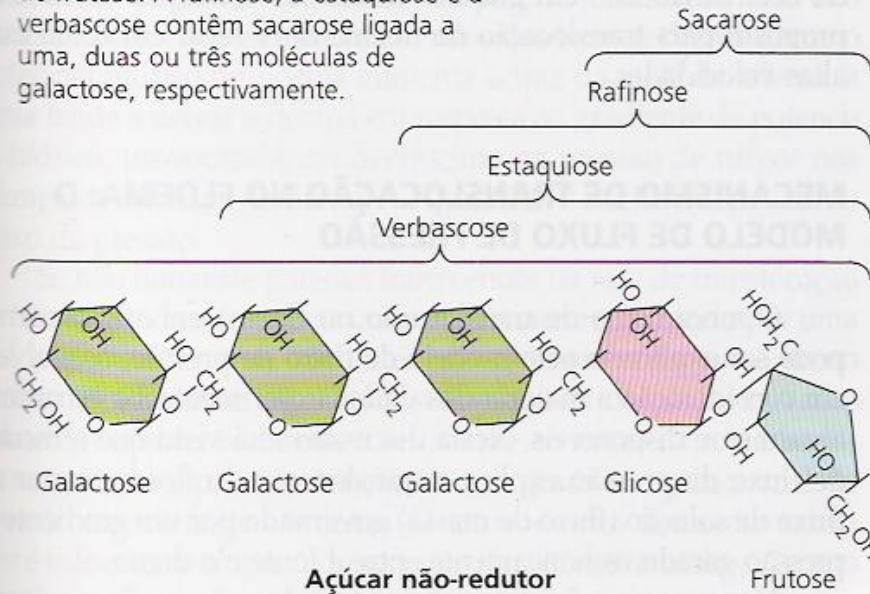
(A) Açúcares redutores, que não são normalmente translocados no floema

Os grupos redutores são os grupos aldeídos (glicose ou manose) e os grupos cetona (frutose).

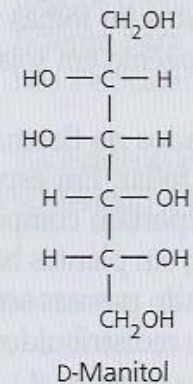


(B) Compostos comumente translocados no floema

A sacarose é o dissacarídeo formado a partir de uma molécula de glicose e uma de frutose. A rafinose, a estaquiose e a verbascose contêm sacarose ligada a uma, duas ou três moléculas de galactose, respectivamente.

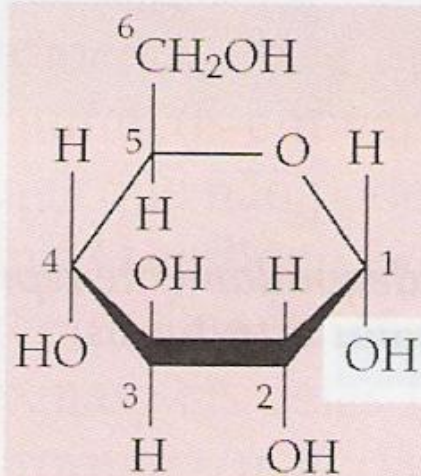


Manitol é um açúcar-álcool formado da redução do grupo aldeído da manose.

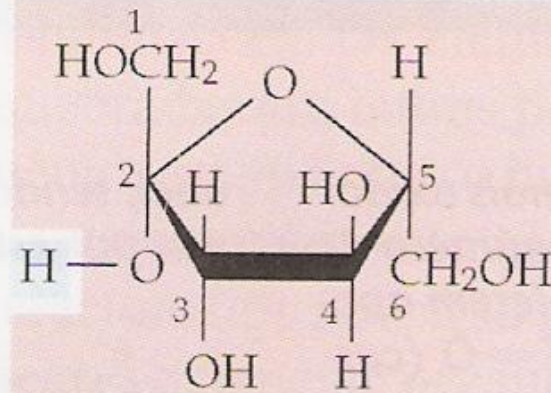


Açúcar-álcool

alfa-Glicose



beta-Frutose

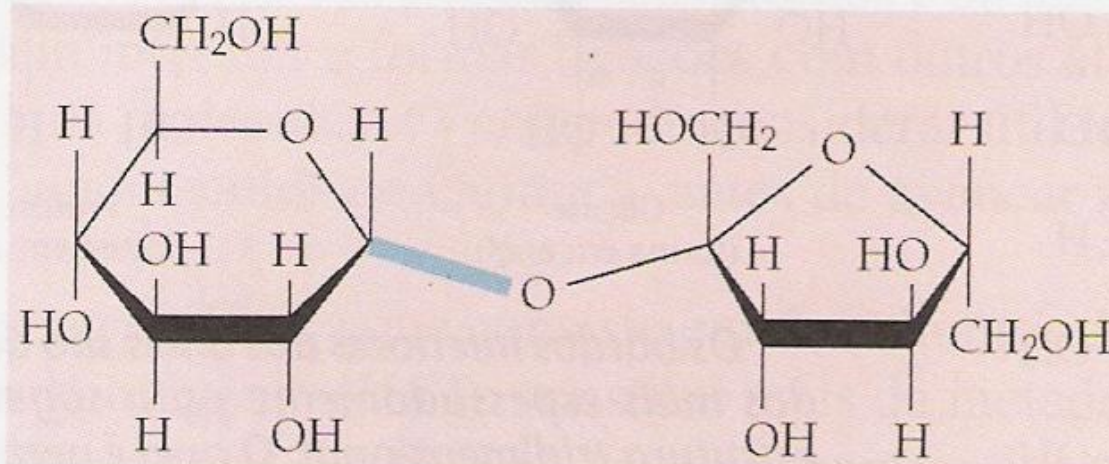
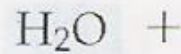


+

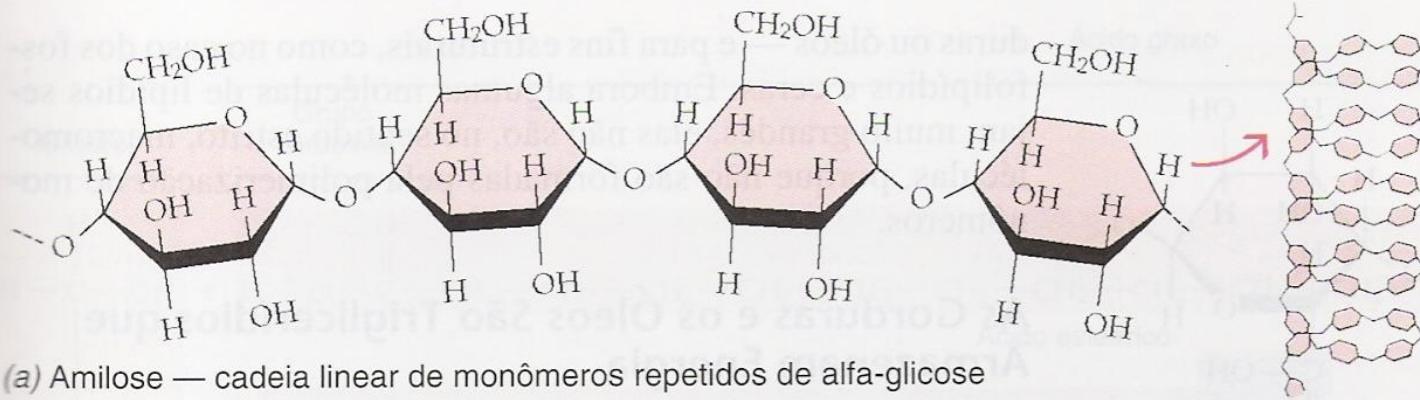
Síntese por desidratação



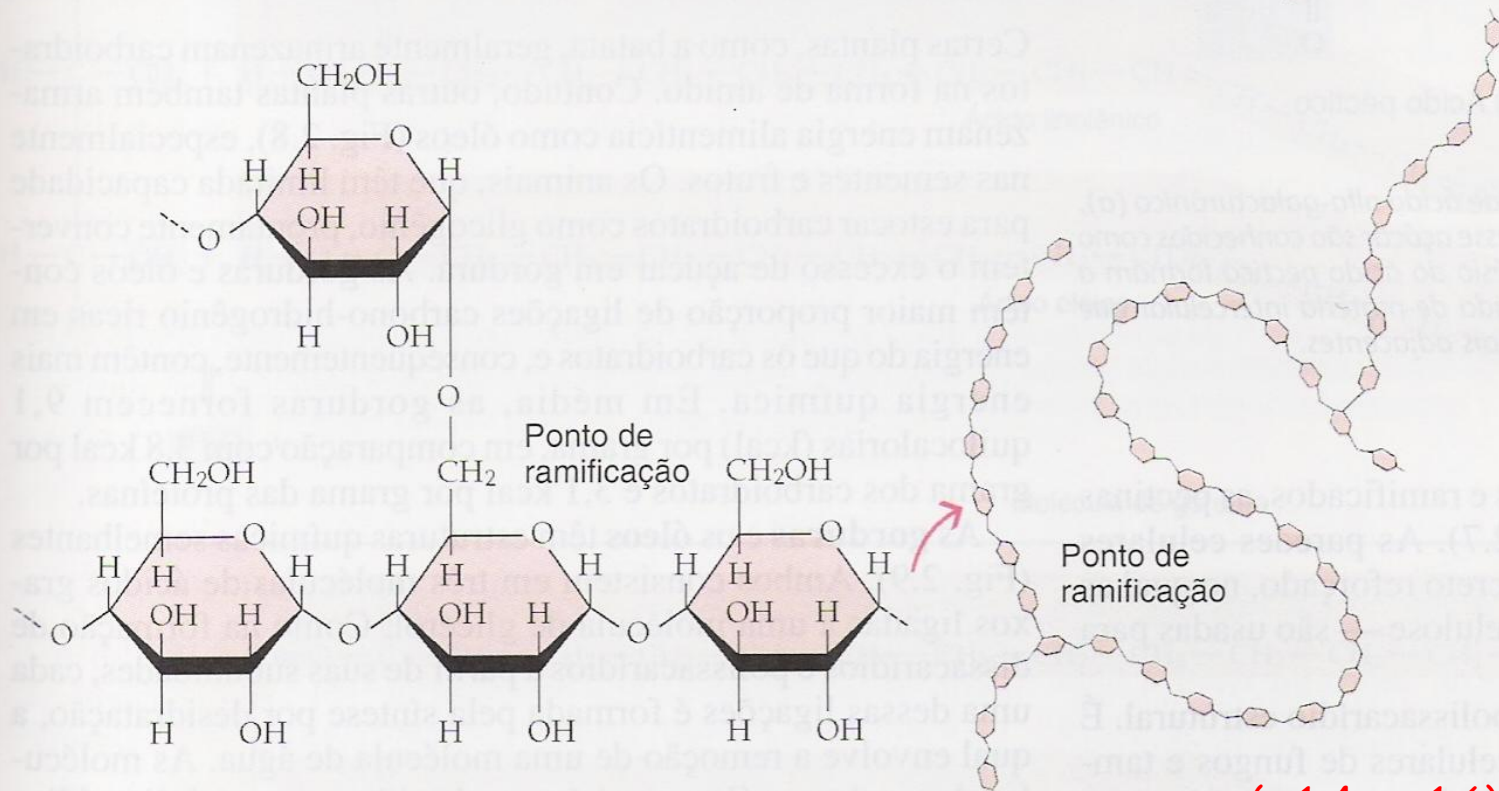
Hidrólise



Sacarose ($\alpha 1 \beta 2$)

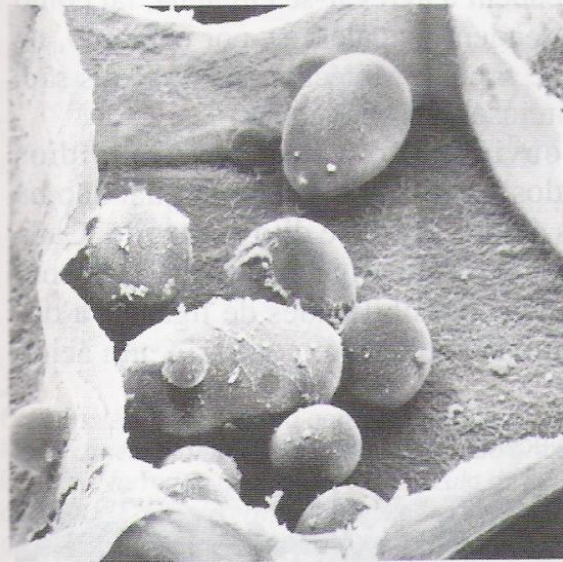


(a) Amilose — cadeia linear de monômeros repetidos de alfa-glicose



(b) Amilopectina — cadeia ramificada de monômeros repetidos de alfa-glicose

($\alpha 1-4$ e $\alpha 1-6$)



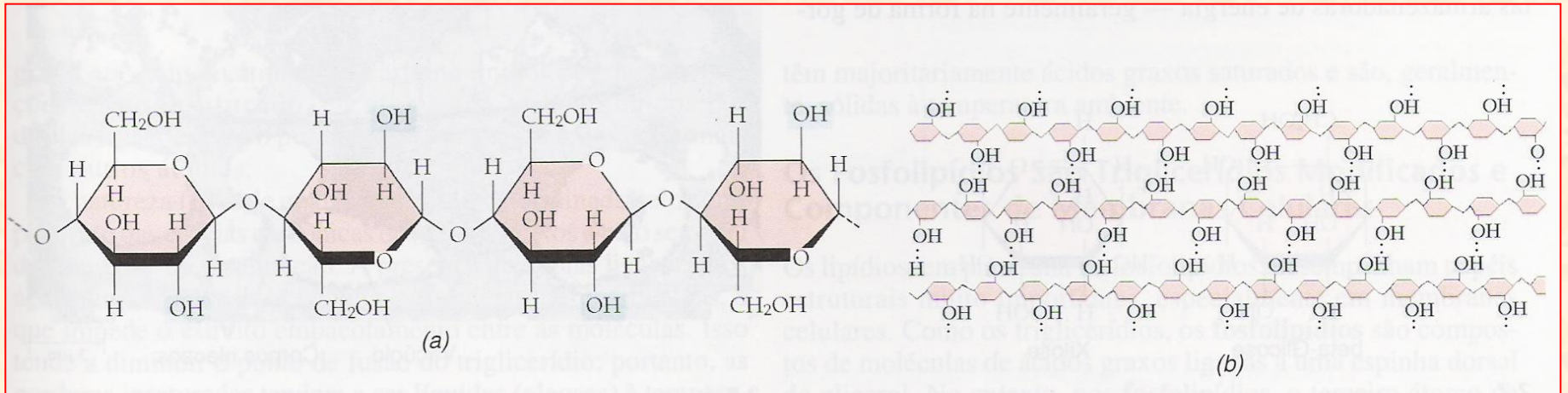
(c)

20 μm

2.4

Na maioria das plantas, os açúcares acumulados são armazenados na forma de amido. O amido ocorre em duas formas: não-ramificada (amilose) e ramificada (amilopectina). (a) Uma única molécula de amilose pode conter 1.000 ou mais monômeros de alfa-glicose, com o carbono 1 de uma glicose ligado ao carbono 4 da seguinte (ligação conhecida como 1,4), numa longa cadeia, não-ramificada, que se enrola, formando uma espiral uniforme. (b) Uma molécula de amilopectina pode conter de 1.000 a 6.000 ou mais monômeros de alfa-glicose; cadeias curtas de cerca de 8 a 12 monômeros de alfa-glicose divergem da cadeia principal, formando ramificações, mais ou menos em intervalos de 12 a 25 monômeros de alfa-glicose. (c) Talvez devido à sua natureza espiralada, as moléculas de amido tendem a se agregar em grãos. Nessa elétron-micrografia de uma única célula de armazenamento de batata (*Solanum tuberosum*), as estruturas esféricas são grãos de amido.

Estrutura da Celulose



(β 1-4)

- **Oxidação da sacarose e/ou glicose:**

- moléculas são quebradas
- átomos de hidrogênio removidos
- combinados com o oxigênio
- oxigênio é reduzido à água
- elétrons
 - ⇒ níveis mais altos de energia para níveis mais baixos
 - ⇒ liberação de energia para a produção de ATP

- **Respiração aeróbia:**

- rendimento energético é maior (36 ATPs/molécula de glicose)

- **Respiração anaeróbia:**

- respiração celular em ausência/baixas tensões de oxigênio
- rendimento energético reduzido (2 ATPs/molécula de glicose)

- **Respiração Aeróbia:**

- ciclo importante do metabolismo primário
- três etapas:
 - Glicólise
 - Ciclo de Krebs
 - Cadeia de Transporte de Elétrons (CTE)

- ***Glicólise:***

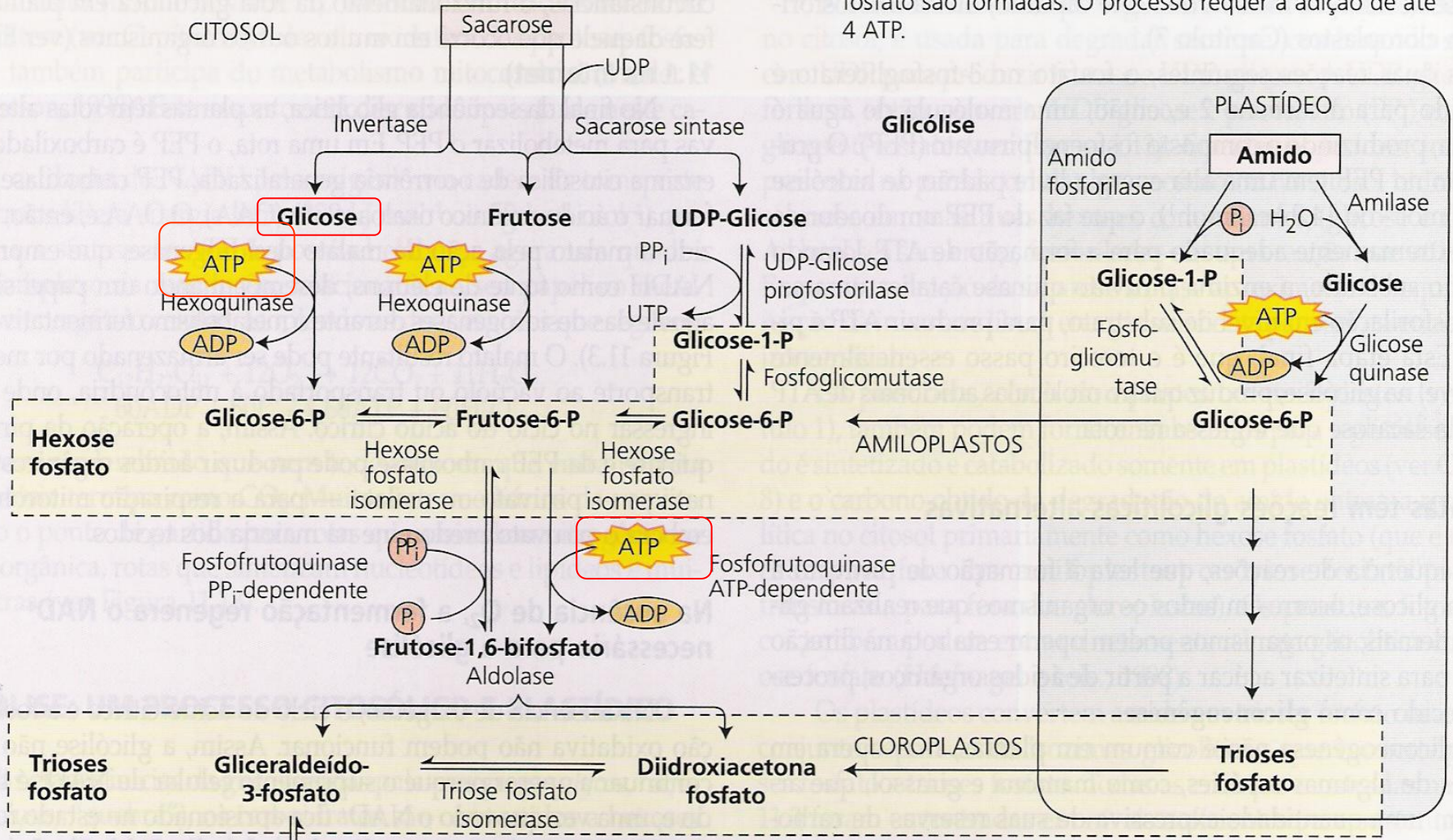
- primeira etapa do processo respiratório
- processo oxidativo tipicamente citoplasmático e cloroplastídico
- não depende diretamente do oxigênio
- corresponde a cerca de 80% da respiração citossólica
- 20% restantes ⇨ **Rota das Pentoses Fosfato (RPF)**

- **Substratos da glicólise:**
 - canalizados para a produção de trioses fosfato
 - cada molécula de sacarose metabolizada:
 - quatro moléculas trioses-fosfato (3PGAlD)
 - processo requer a adição de até 4 moléculas de ATP
 - substrato glicose:
 - rendimentos e consumo de ATP caem pela metade
- **primeira fase da glicólise:**
 - não há produção de ATP (consumo de 2 ATP)
 - ao final dessa etapa:
 - produção 2 moléculas **3PGAlD** / molécula de glicose oxidada

Glicólise:

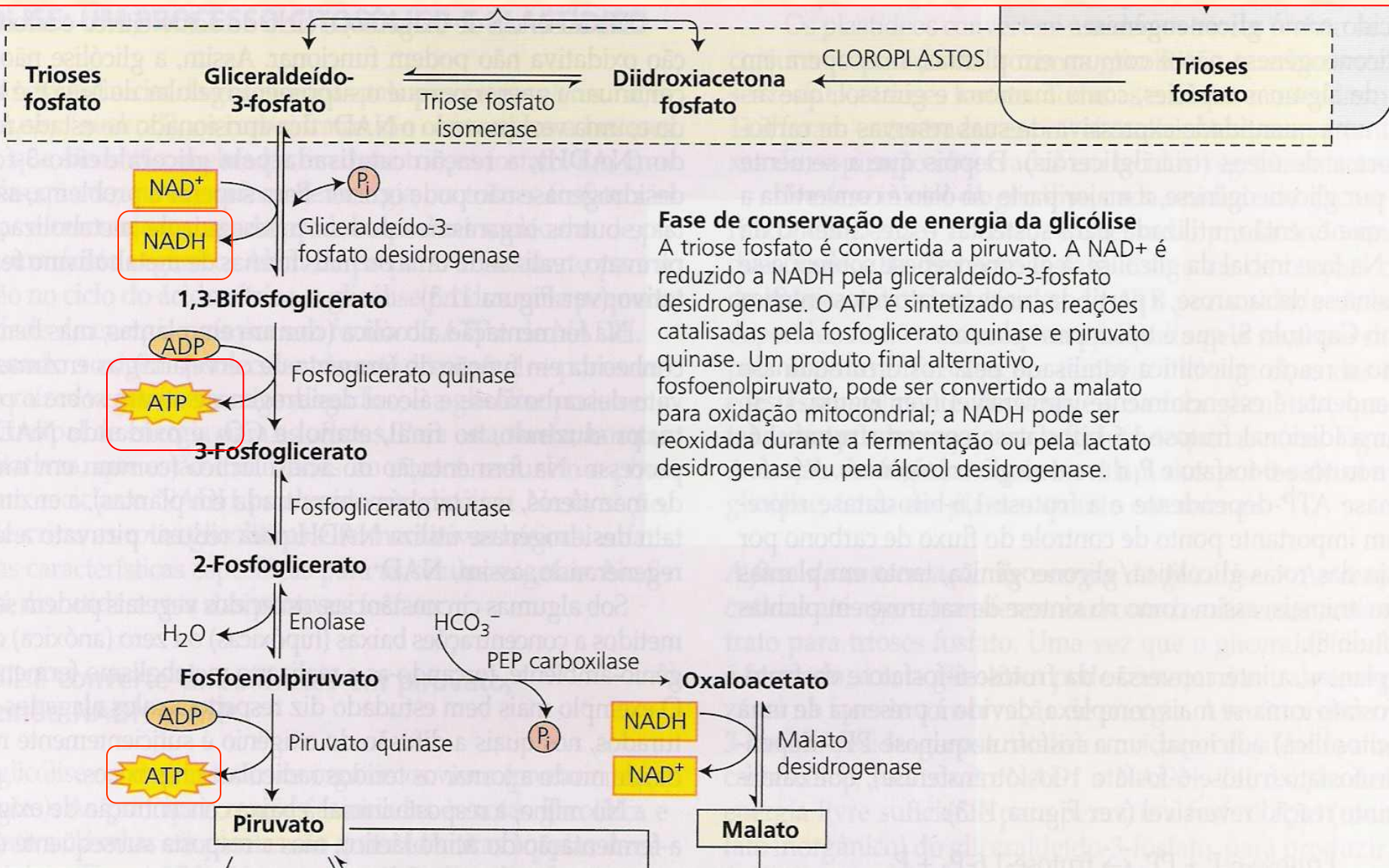
(A)

Fase inicial da glicólise Substratos de diferentes origens são canalizados para triose fosfato. Para cada molécula de sacarose que é metabolizada, quatro moléculas de triose fosfato são formadas. O processo requer a adição de até 4 ATP.



- **Fase de conservação de energia da glicólise:**
 - moléculas de **3PGA***ld*:
 - convertidas, em uma sequência de reações, em duas moléculas de **piruvato**
- **Piruvato:**
 - principal substrato do Ciclo de Krebs
 - para cada molécula de **3PGA***ld* oxidada:
 - 2 moléculas de ATP são produzidas
 - rendimento final de 4 moléculas de ATP / molécula de glicose oxidada
 - são formadas 2 moléculas de **NADH**
 - cofator reduzido envolvido na bioenergética da respiração (agente redutor na CTE)
- **Rendimento líquido (produção de ATP):**
 - 2 moléculas de ATP por molécula de glicose oxidada
 - produção de ATP na glicólise é denominada *fosforilação ao nível de substrato*
 - processo ocorre por meio da transferência enzimática de um grupo fosfato, retirado de um intermediário metabólico, para o ADP
 - difere da *fosforilação oxidativa*:
 - » envolve funcionamento de Cadeias de Transporte de Elétrons

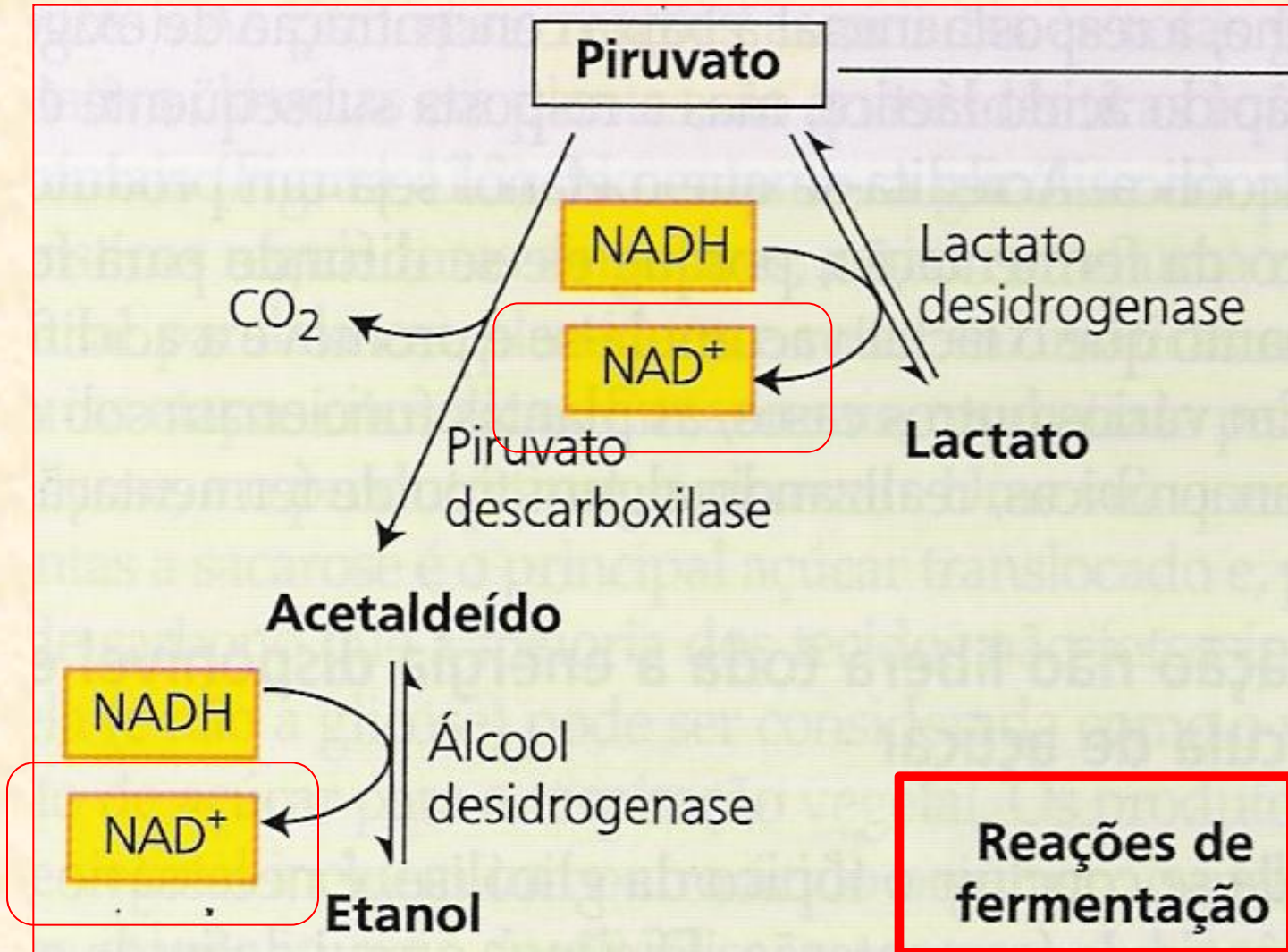
- **Fosfoenol-piruvato (PEP):**
 - molécula importante formada na glicólise
 - duas unidades por molécula de glicose oxidada
 - pode ser convertido \Rightarrow oxalacetato \Rightarrow malato
- **malato:**
 - substrato alternativo e/ou complementar Ciclo de Krebs
- **PEP + Eritrose-4-fosfato (Eritrose - 4P):**
 - moléculas precursoras de substâncias do metabolismo especial (secundário):
 - lignina
 - taninos
 - alcalóides
 - terpenóides
 - fitoalexinas
 - etc.



Fase de conservação de energia da glicólise
 A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD⁺ é reduzido a NADH pela gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. O ATP é sintetizado nas reações catalisadas pela fosfoglicerato quinase e piruvato quinase. Um produto final alternativo, fosfoenolpiruvato, pode ser convertido a malato para oxidação mitocondrial; a NADH pode ser reoxidada durante a fermentação ou pela álcool desidrogenase.

- **Ao término da glicólise:**
 - Piruvato:
 - presença de oxigênio (O_2):
 - mitocôndrias \Rightarrow Ciclo de Krebs
 - atmosfera terrestre:
 - » concentração de O_2 encontra-se próxima a 21%
 - » nos ambientes aquáticos e no solo concentração é menor
- **Concentração de oxigênio:**
 - abaixo de 2% (hipoxia)
 - 0% (anoxia)
 - processo respiratório normal é interrompido
 - respiração torna-se restrita à glicólise
 - ativação do metabolismo **fermentativo**

- **A fermentação (respiração anaeróbia):**
 - mecanismo pouco eficiente para as plantas
 - produção ATP / molécula de glicose oxidada cai \Rightarrow 36 para 2
 - processo gera substâncias tóxicas para o metabolismo celular
 - senescência e morte dos tecidos afetados em indivíduos não adaptados aos ambientes com baixas tensões ou ausência de oxigênio
- **No processo fermentativo:**
 - duas moléculas de piruvato formadas:
 - lactato (fermentação láctica)
 - acetaldeído sendo esse convertido em etanol (fermentação alcoólica)
- **Em plantas:**
 - fermentação alcoólica é mais comum que a láctica
 - etanol e, principalmente, o lactato são tóxicos às células
 - devem ser rapidamente “varridos” do metabolismo



- **Fermentação:**

- fase de conservação de energia da glicólise:

- produção de ATP, piruvato e NADH
 - Sem O₂ no meio:
 - piruvato não é transferido para a mitocôndria
 - glicólise fermentativa ⇨ alternativa para produção de ATP
 - rendimento energético extremamente baixo
 - produção de substâncias tóxicas (etanol e/ou lactato)

- **Funções da Fermentação:**

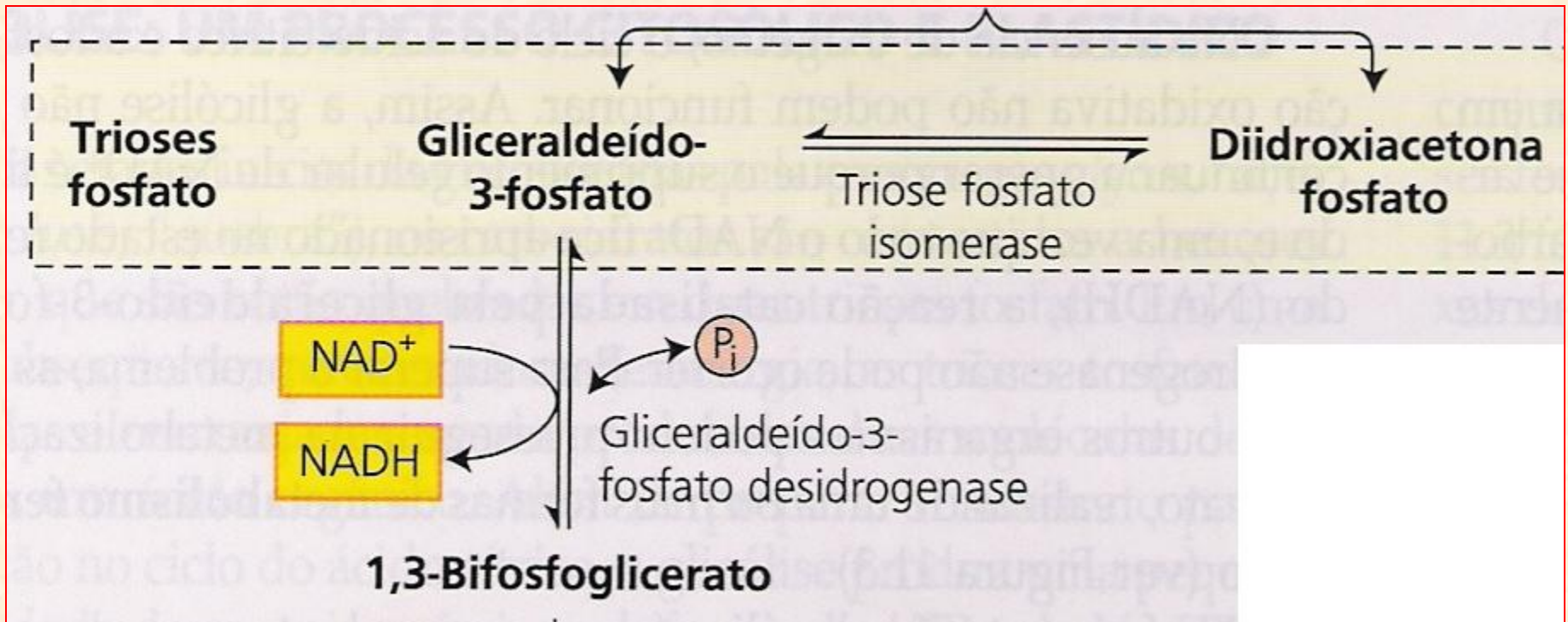
- alternativa necessária ⇨ produção de NAD⁺

- cofator da reação catalisada pela enzima:

- *gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase*

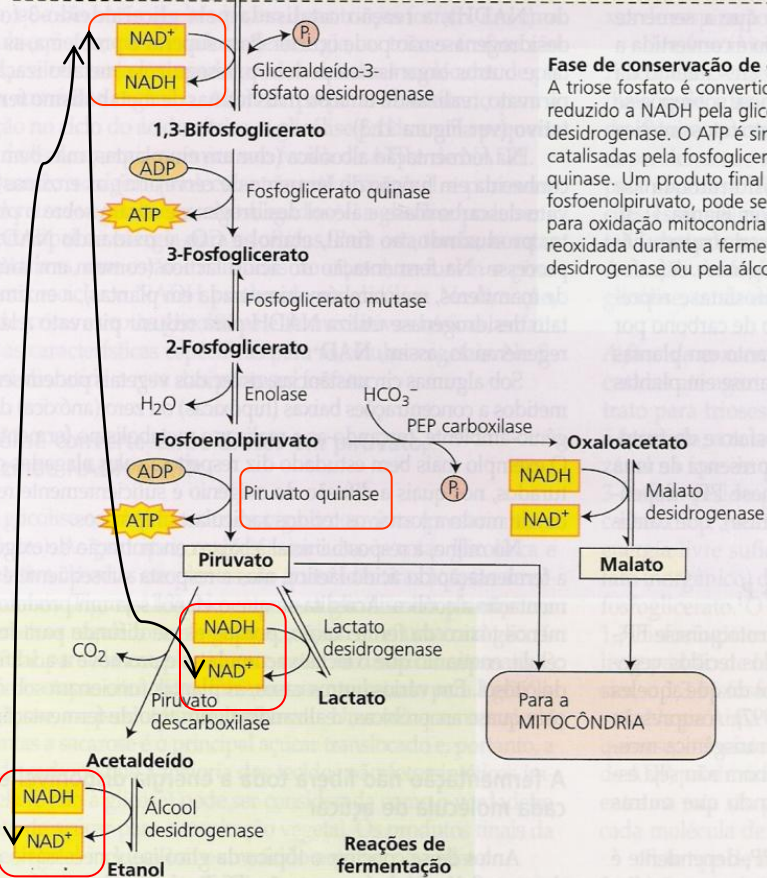
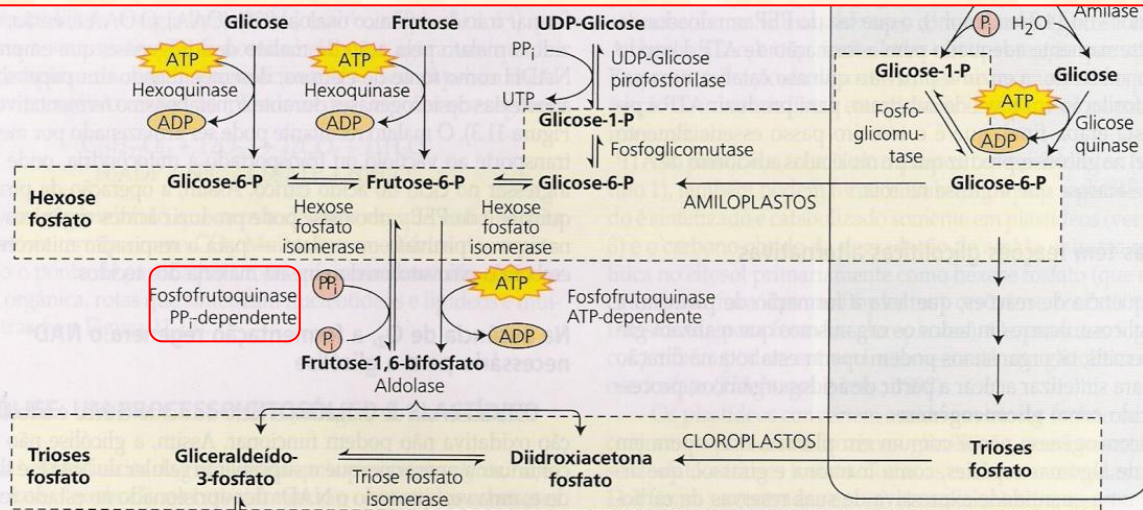
- sob condições aeróbias:

- » NAD⁺ formado por desidrogenases localizadas na face externa da membrana interna das mitocôndrias (CTE)



- **Fermentação em plantas:**
 - processo transitório
 - baixo rendimento energético
 - funcional apenas em tempo de exposição reduzido
 - elevada toxidez
- **Ocorrência de fermentação em ambiente natural?**
 - hipoxia ou de anoxia
 - câmaras frigoríficas para conservação de frutos:
 - redução da concentração normal de O_2 e aumento de CO_2
 - ambientes de “terras-firmes”:
 - alagamento por inundações causadas por chuvas:
 - » depende da duração
 - formação de lagos e represas (em hidroelétricas):
 - » morte de espécies não adaptadas

- **Tempo de anoxia/hipoxia reduzido:**
 - possível recuperação
 - exposição prolongada raízes danificadas pelo etanol
- **Espécies vegetais adaptadas a essas condições:**
 - plantas aquáticas e sub-aquáticas
 - estruturas especializadas \Rightarrow oxigenação sob alagamento
 - aerênquimas
 - lenticelas
 - pneumatóforos
 - enzimas que “varrem” o etanol produzido (desidrogenases alcoólicas)
- **Tipicamente:**
 - plantas nativas das várzeas, matas ciliares e mangues:
 - ambientes sujeitos às inundações periódicas
 - espécies aquáticas flutuantes (aguapé, salvinia, etc.)
 - espécies subaquáticas (algas até angiospermas)



Fase de conservação de energia da glicólise
 A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD^+ é reduzido a $NADH$ pela gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. O ATP é sintetizado nas reações catalisadas pela fosfoglicerato quinase e piruvato quinase. Um produto final alternativo, fosfoenolpiruvato, pode ser convertido a malato para oxidação mitocondrial; a $NADH$ pode ser reoxidada durante a fermentação ou pela lactato desidrogenase ou pela álcool desidrogenase.

Efeito Pasteur:

Maior consumo de glicose em hipoxia/anoxia

Estímulo:

- Fosfofruto quinase dependente de P_i
- Piruvato quinase

➤ Fermentação:

- Oxidação do $NADH$ a NAD^+

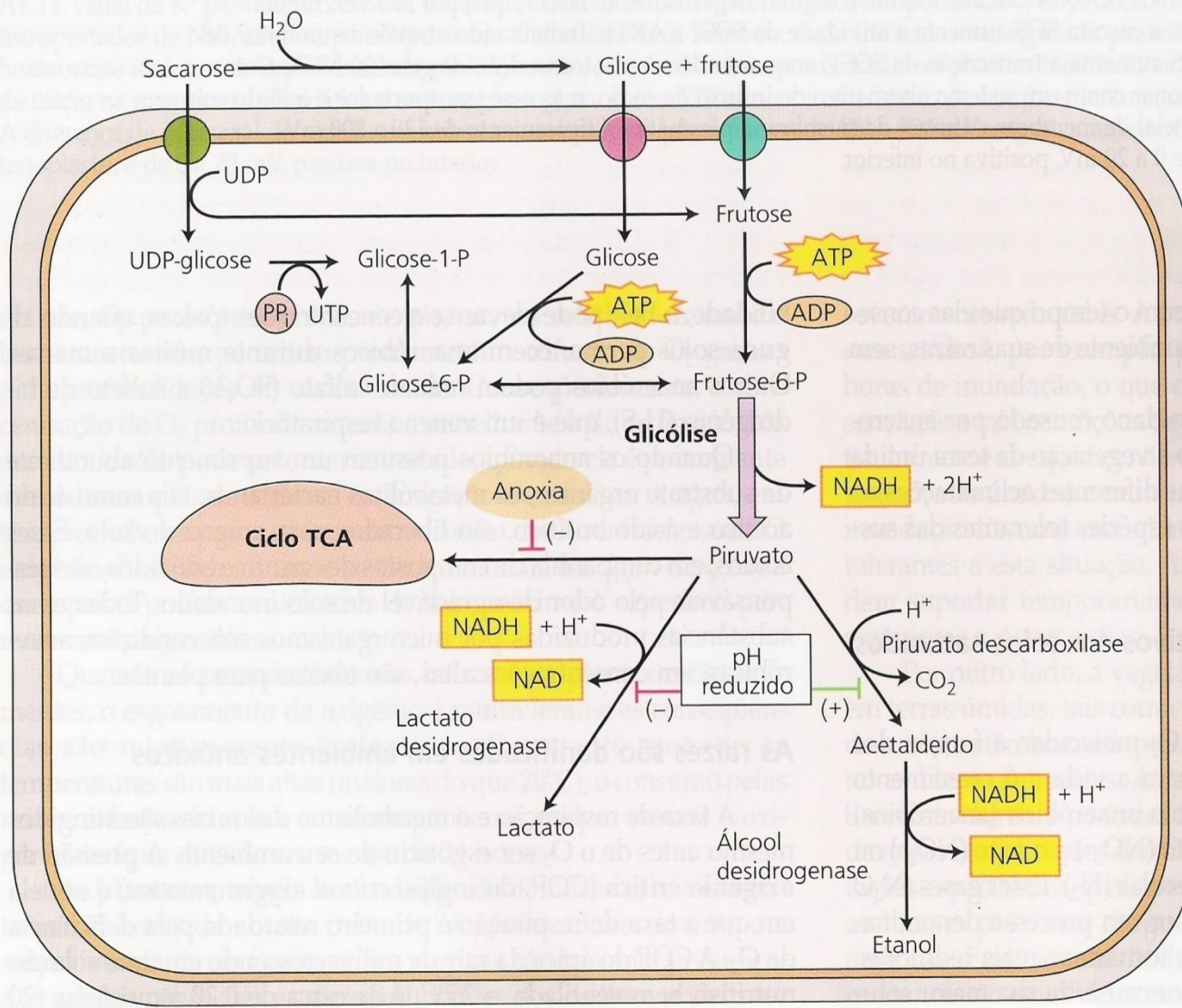
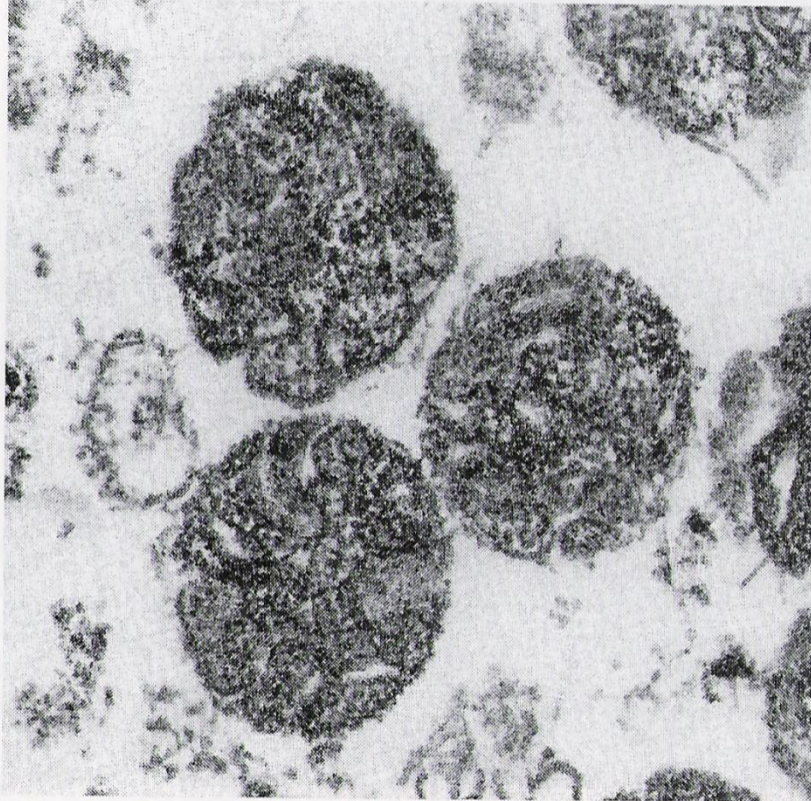


FIGURA 25.17 Durante episódios de anoxia, o piruvato produzido pela glicólise é inicialmente fermentado a lactato. A produção de prótons pela glicólise e outras rotas metabólicas, assim como o decréscimo da translocação de prótons através da membrana plasmática e do tonoplasto levam a um abaixamento do pH citosólico. Com pHs mais baixos, a atividade da lactato desidrogenase é inibida e a piruvato descarboxilase é ativada, conduzindo a um aumento na fermentação de etanol e um decréscimo na fermentação de lactato em pHs mais baixos. A rota de fermentação de etanol consome mais prótons do que a rota de fermentação de lactato. Isto aumenta o pH citosólico e acentua a capacidade da planta de sobreviver em episódio de anoxia.

(A)

Aeróbico



(B)

Anaeróbico

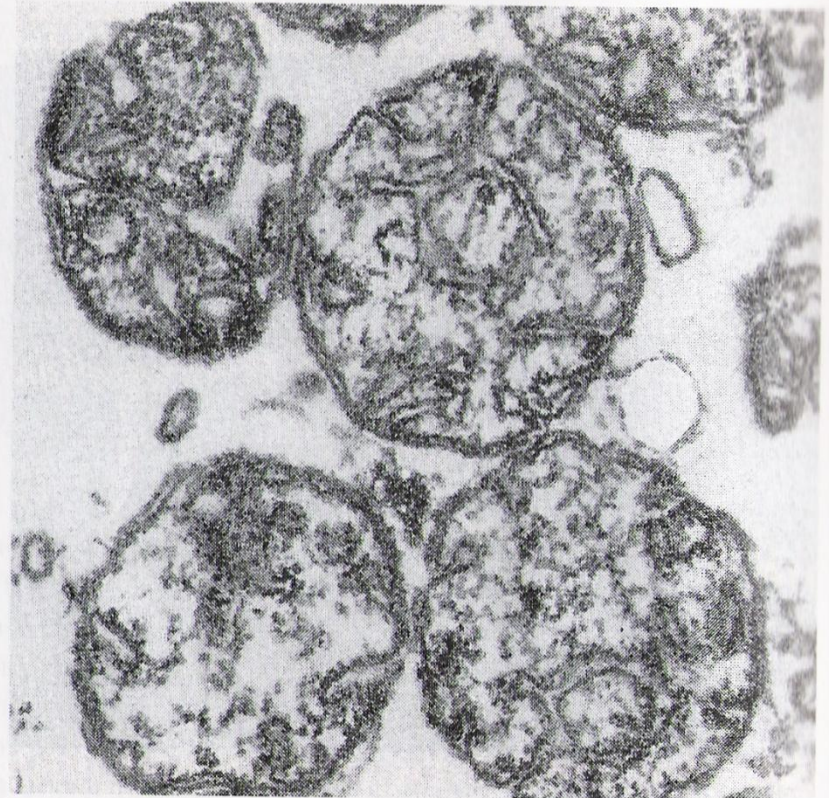


Figure 22.22

Photomicrographs comparing mitochondria from rice (*Oryza sativa* L.) seedlings germinated aerobically and exposed to aerobic (A) or anaerobic (B) treatments for 48 hours. Mitochondria from anoxic seedlings have well-developed cristae but a less dense matrix.



Figure 22.23

A flooded maize field. Flooding in the US Midwest in 1993 resulted in an estimated 33% reduction in yield compared with 1992.

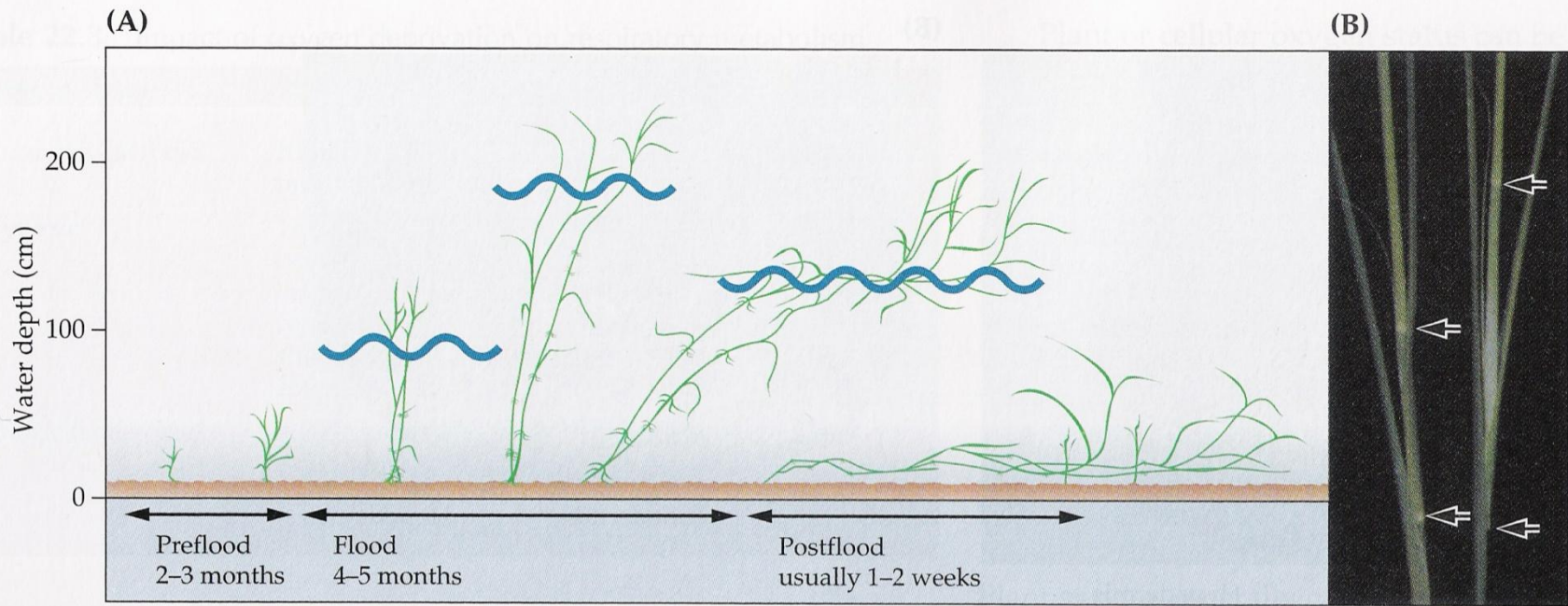


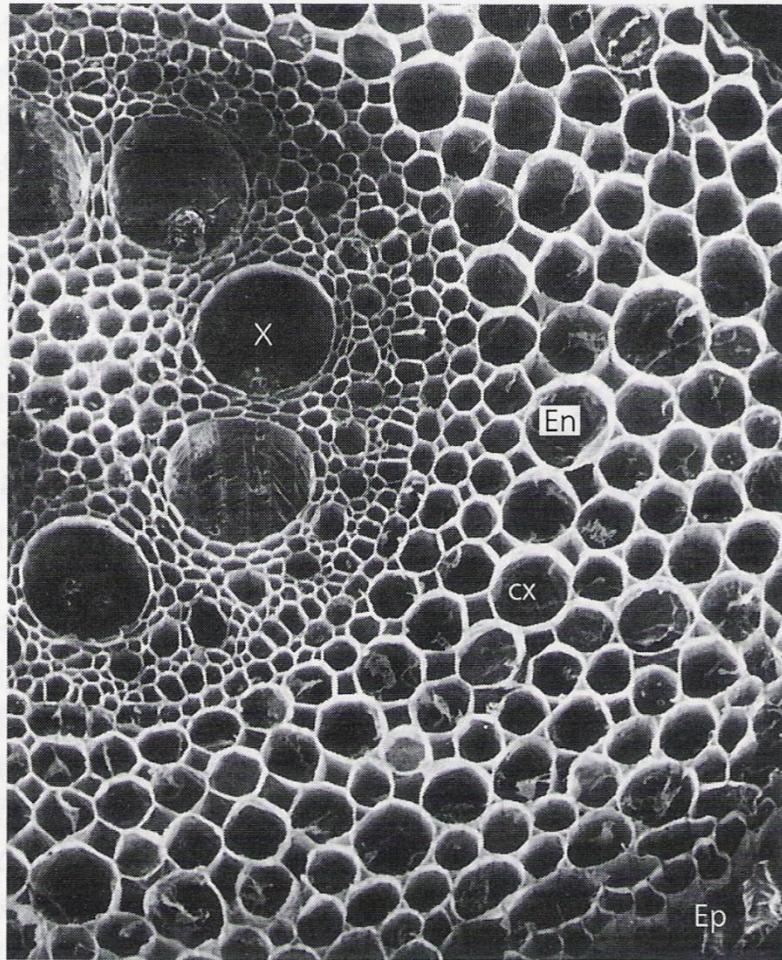
Figure 22.21

(A) Diagram illustrating growth responses of seedlings of deep-water rice (*Oryza sativa* L. var. Indica) to flooding. Seedlings are established before the annual flooding. Submergence promotes rapid internodal elongation and development of adventitious roots. Once

the flood waters recede, the adventitious roots grow into the soil and aerial portions of the plant grow upward. (B) Photographs comparing internode elongation in aerobic (left) and submerged (right) plants. Arrows indicate positions of nodes.



(A)



(A)

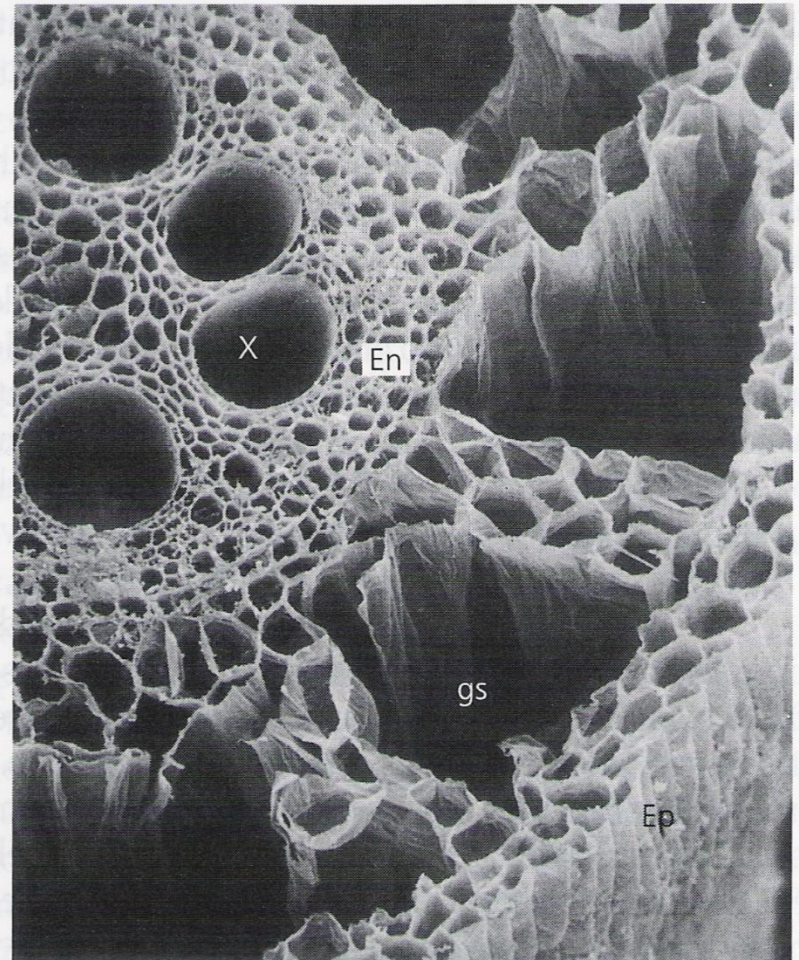
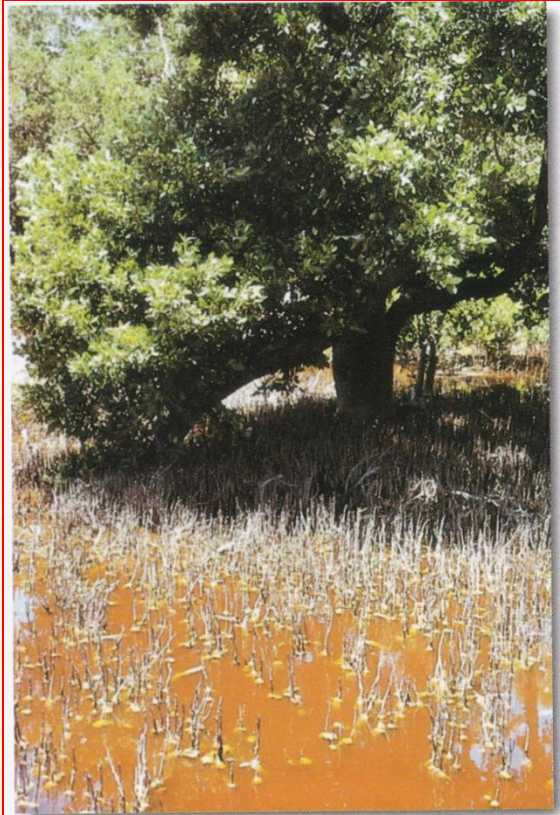
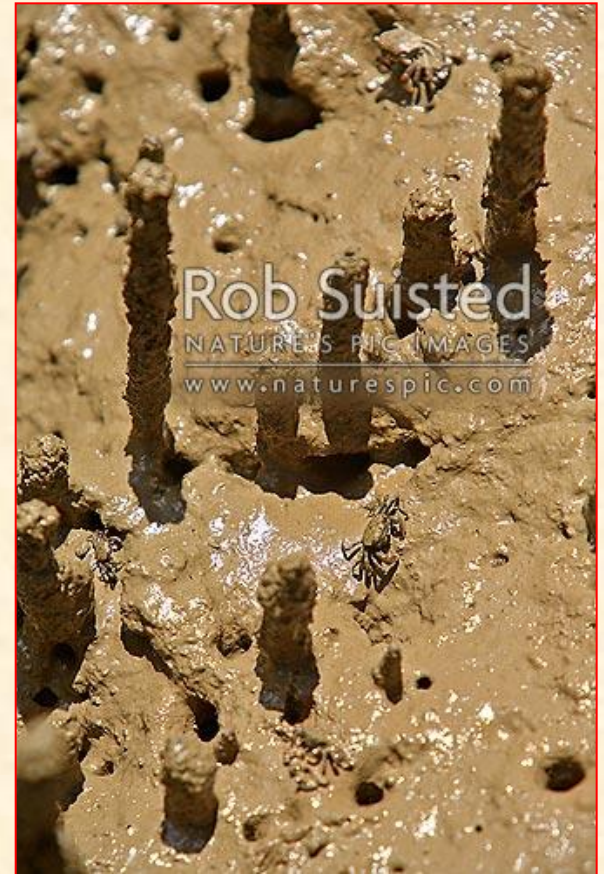


FIGURA 25.18 Electromicrografias (150x), de varredura, de seções transversais de raízes de milho, mostrando alterações estruturais com o suprimento de oxigênio. (A) Raiz-controle, suprida de ar, com células corticais intactas. (B) Raiz deficiente de oxigênio, crescendo em uma solução nutritiva sem aeração. Observe os espaços proeminentes (gs; do inglês, *gas-filled spaces*) no córtex (cx), formados pela degeneração de células. O estelo (todas as células internas à endoderme, En) e a epiderme (Ep) permanecem intactos. X, xilema (cedidas por J. L. Basq e M. C. Drew).



24.19 Pneumatóforos A siriúba (*Laguncularia racemosa*) produz raízes de aeração que saem do solo, próximas da base da árvore.



Avicênia Marinha

Manguezais:





Pneumatóforo

Pneumatóforos:



Avicennia



Taxodium distichum (Conífera)



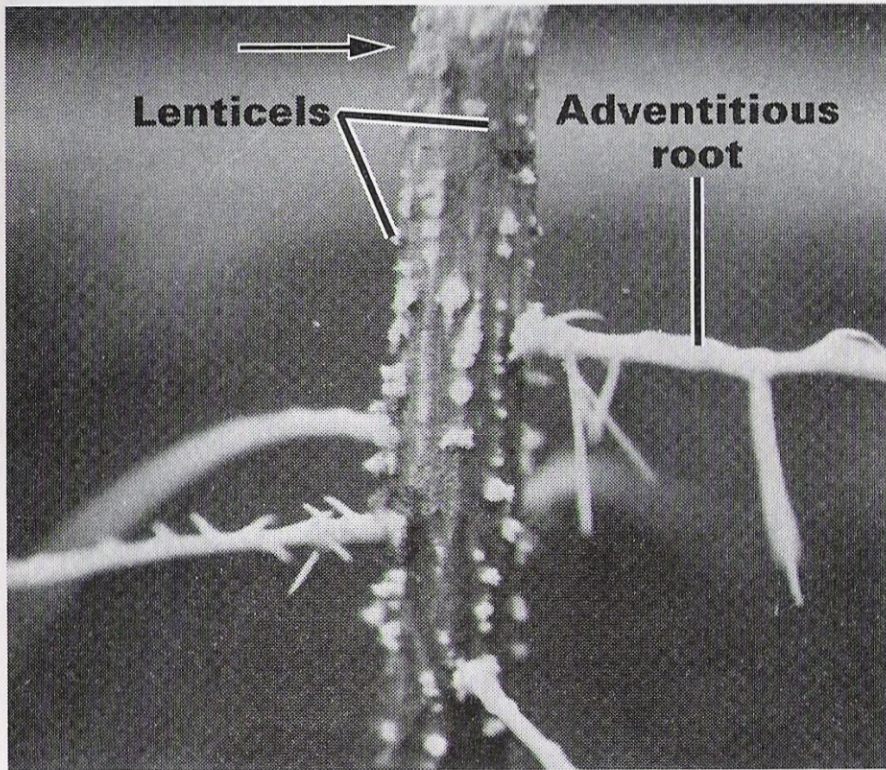


Figure 22.19

Adventitious roots and prominent (hypertrophied) lenticels on the stem of young ash (*Fraxinus pennsylvanica* Marshall) after flooding. The black arrow indicates the water depth during flooding.

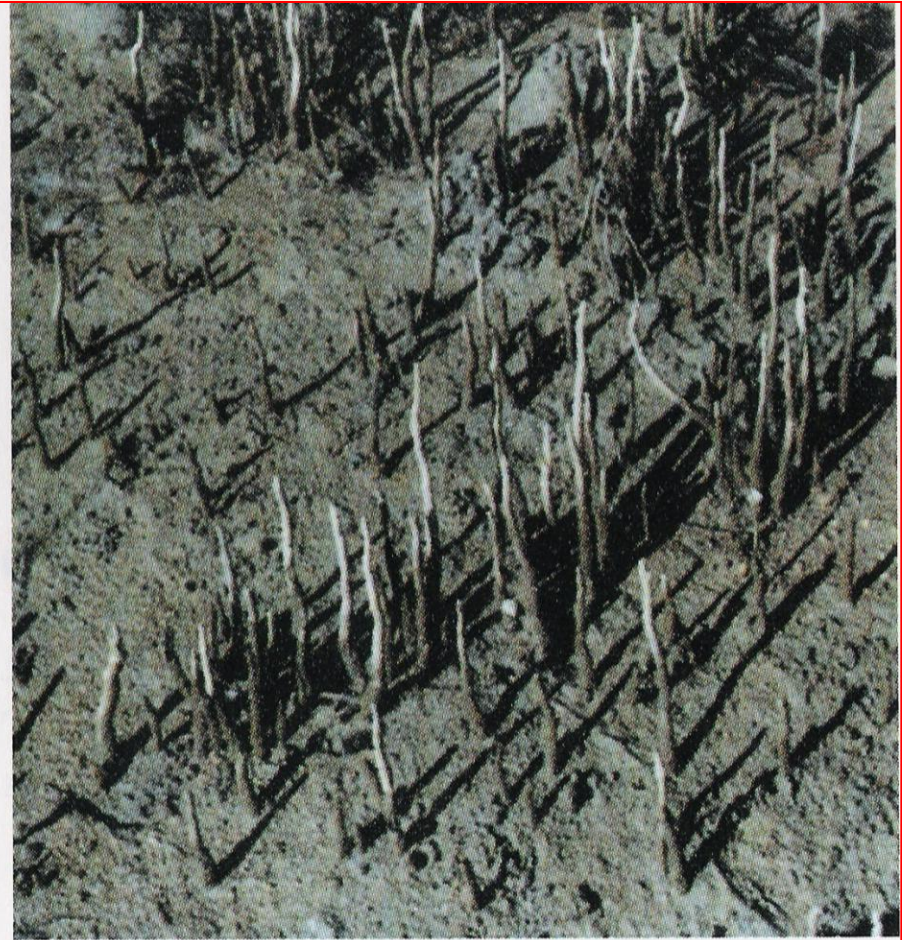
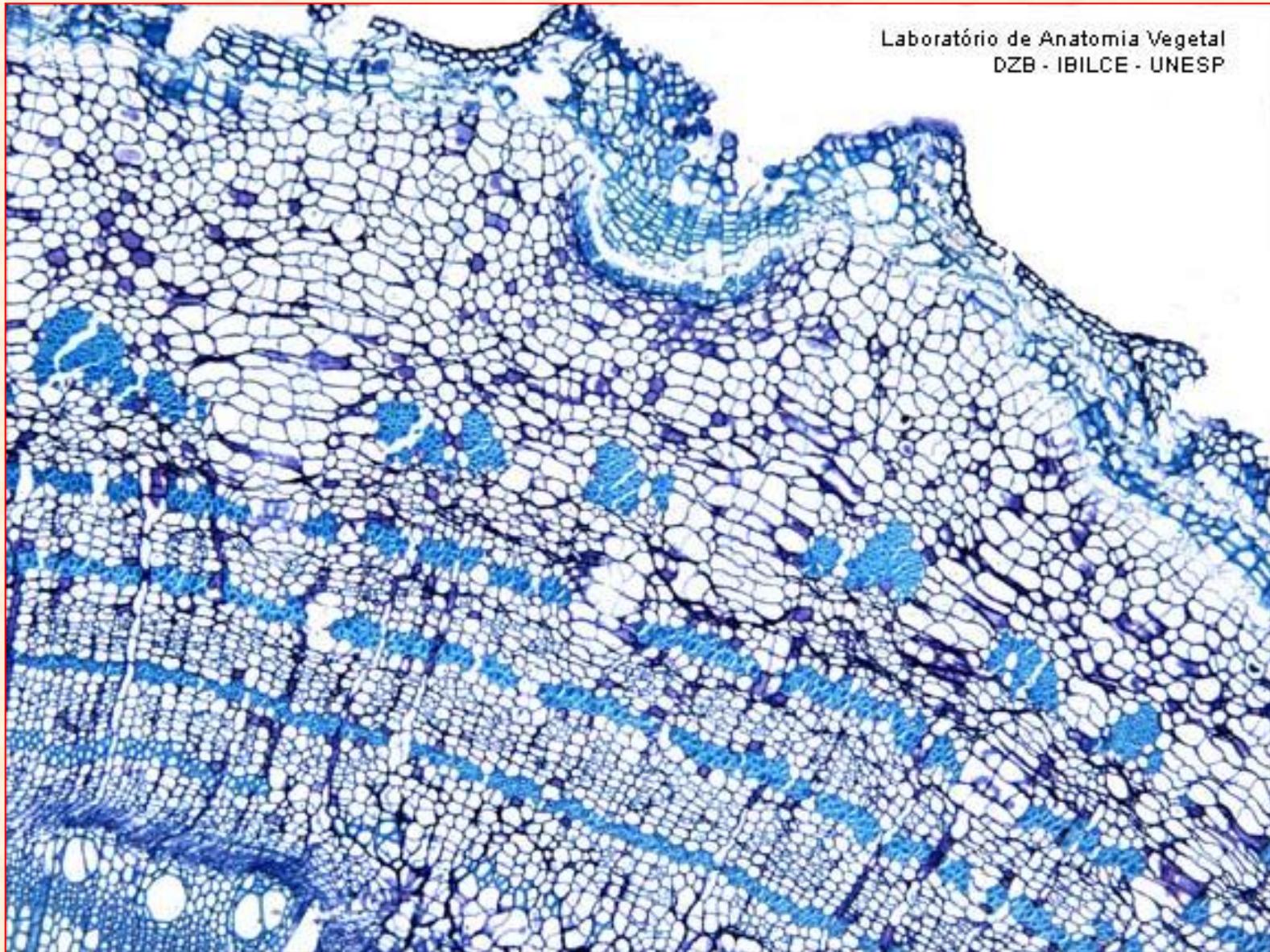


Figure 22.20

Pneumatophores of mangrove (*Avicennia nitida*) develop from roots submerged in estuarine mud.

Lenticela







Belo Monte



Belo Monte



Balbina





Aguapé



Elodea



Azolla



Salvinia

Rota das Pentoses Fosfato:

- A rota glicolítica
 - não é a única envolvida na oxidação de açúcares em vegetais
- **Rota das Pentoses Fosfato:**
 - compartilha metabólitos comuns com a glicólise
 - proporção que pode chegar a até 20% do processo
 - enzimas solúveis no citossol-plastídios
- **Principal substrato:**
 - açúcar de 6 carbonos \Rightarrow *glicose-6-fosfato* (glicose-6P)
 - principal produto final *NADPH*
 - cofator reduzido e envolvido na bioenergética da respiração
 - atua em reações citossólicas, nos plastídios e na CTE



- **Resultado líquido da RPF:**
 - completa oxidação das moléculas de glicose-6P a CO_2
 - CO_2 não é produzido na via glicolítica
 - síntese concomitante de 12 moléculas de NADPH
- **RPF produz diversos intermediários:**
 - *ribose-5-fosfato*:
 - precursor da síntese de riboses e de desoxi-riboses (RNA e DNA)
 - *eritrose-4-fosfato* + PEP (produzido na glicólise) :
 - reação inicial para produção de compostos fenólicos:
 - aminoácidos aromáticos
 - precursores da lignina, dos flavonóides e das fitoalexinas
 - metabolismo secundário

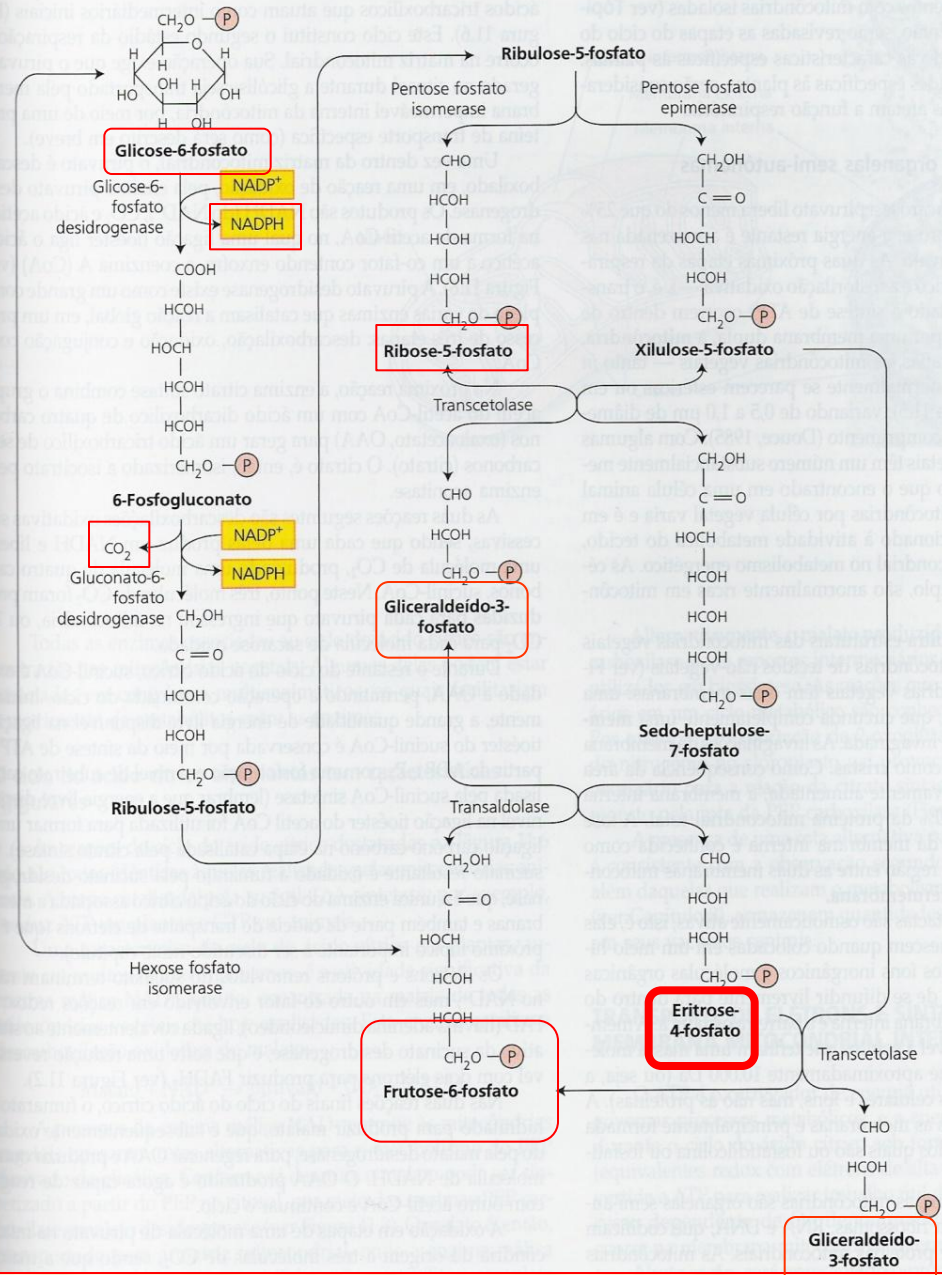
Rota das Pentoses Monofosfatadas

-20% da RS citossólica/cloroplastídica

- NADPH₂
- Eritrose-4-P (lignina)
- Ribulose-5-P (DNA e RNA)
- CO₂

NADPH é gerado nas duas primeiras reações da rota, nas quais a glicose-6-fosfato é oxidada a ribulose-5-fosfato. Tais reações são essencialmente irreversíveis.

A ribulose-5-fosfato é convertida nos intermediários glicolíticos frutose-6-fosfato e gliceraldeído-3-fosfato, por meio de uma série de interconversões metabólicas, reações essas livremente reversíveis.



Ciclo de Krebs:

- Glicólise pela via aeróbia:
 - oxidação incompleta da glicose ($C_6H_{12}O_6$)
 - produção de NADH, ATP e do *piruvato* ($C_3H_4O_3$)
- **Piruvato:**
 - molécula ainda reduzida ($C_3H_4O_3$)
 - grande quantidade de energia livre em suas ligações químicas
- oxidação completa da glicose:
 - transferência do piruvato para mitocôndria
 - Ciclo de Krebs e CTE

- **Mitocôndrias:**

- organelas semi-autônomas
- DNA próprio
- síntese protéica
- organelas:
 - ribossomas (70S)
 - duas unidades de membranas
 - origem das mitocôndrias ⇨ teoria da endossimbiose

- **Origem das mitocôndrias:**

- bactérias (procariotos tipicamente apresentam ribossomas 70S enquanto eucariotos têm 80S) fagocitadas por células de eucariotos ⇨ dupla membrana
 - membranas apresentam permeabilidade diferencial:
 - externa pouco seletiva - interna bastante seletiva
 - *espaço inter-membranas:*
 - importante para a síntese de ATP na *fosforilação oxidativa*
 - decorrente do funcionamento da CTE

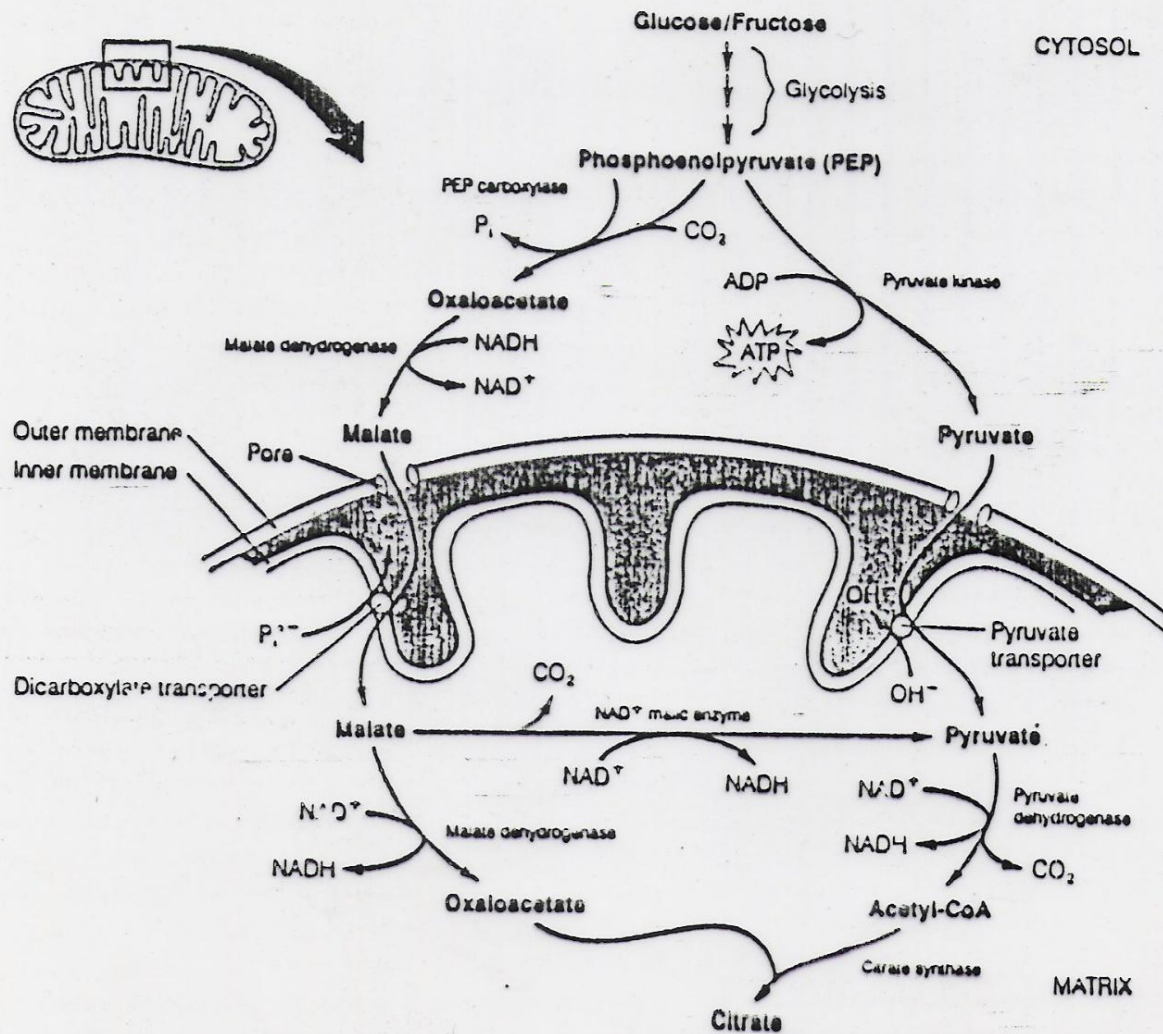


FIGURE 11.4. Pathways for the movement of malate and pyruvate into the TCA cycle from glycolysis in higher plants. Pyruvate generated in the cytosol during glycolysis is transported across the inner mitochondrial membrane in an electroneutral exchange with OH^- involving a pyruvate-specific transporter. Because plant mitochondria contain **NAD⁺ malic enzyme**, they are also capable of completely oxidizing malate (in the absence of added pyruvate). This pathway involves the conversion of PEP, generated in the cytosol during glycolysis, to malate and the movement of malate into the mitochondria through the dicarboxylate transporter. The latter transporter catalyzes the electroneutral exchange of malate (and other dicarboxylates) and P_i^{2-} across the inner mitochondrial membrane. See Figures 11.1 and 11.3 for the structures of compounds.

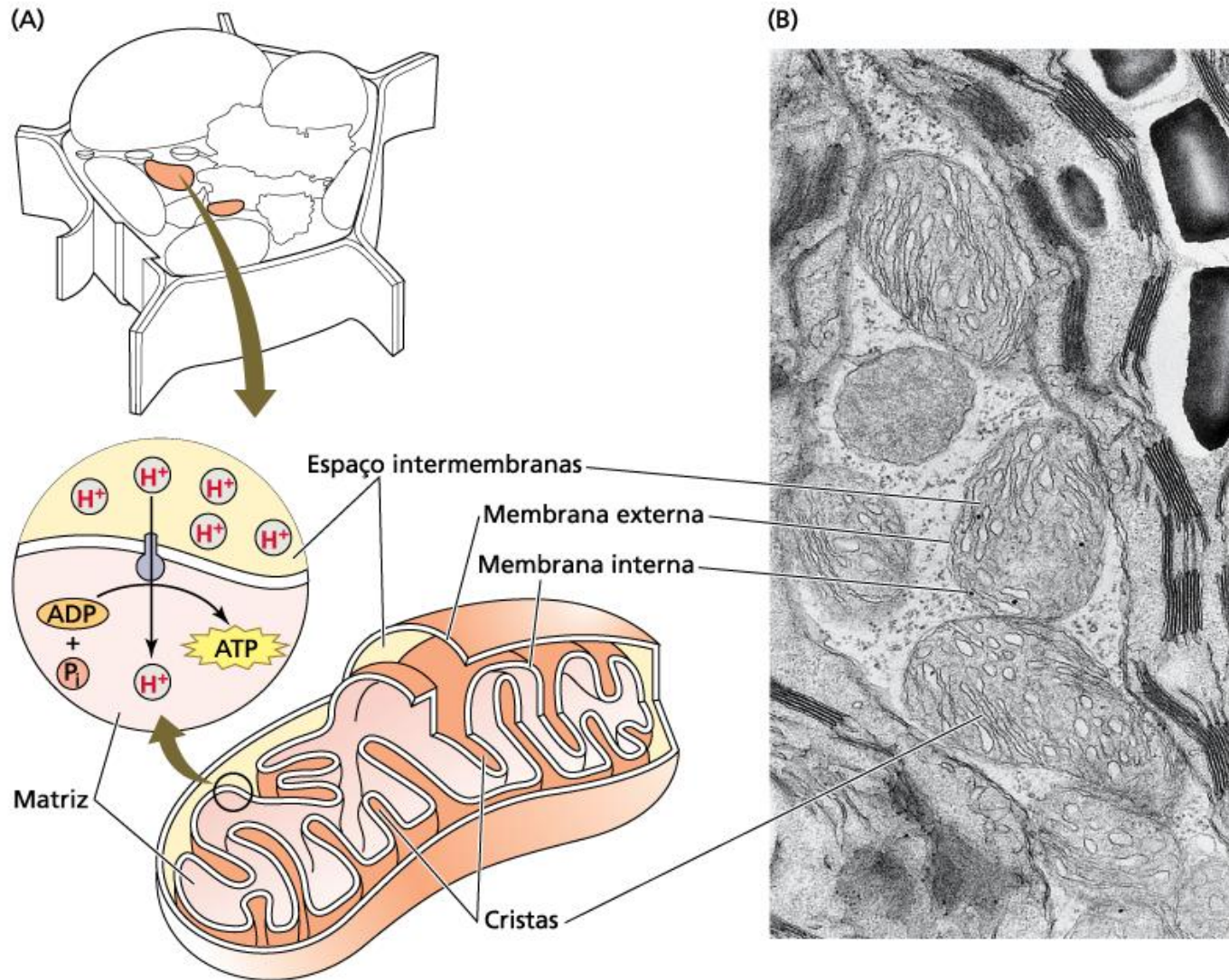


FIGURA 1.16 (A) Diagrama de uma mitocôndria, incluindo a localização da H⁺-ATPase relacionada à síntese de ATP na membrana interna. (B) Micrografia ao microscópio eletrônico da mi-

tocôndria de uma célula da folha da grama Bermuda (*Cynodon dactylon*) (26.000×) (micrografia de S. E. Frederick, cortesia de E. H. Newcomb).

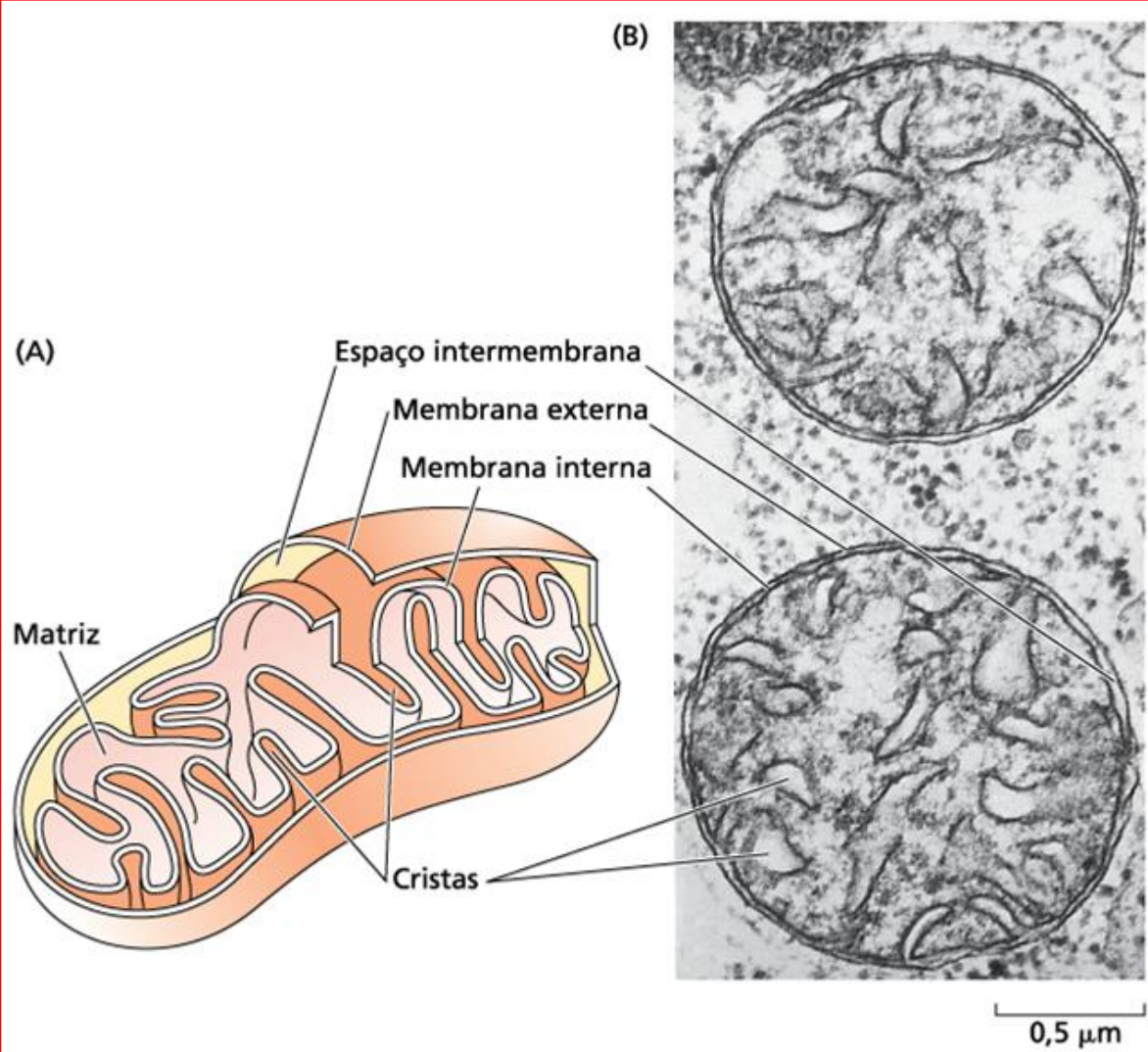
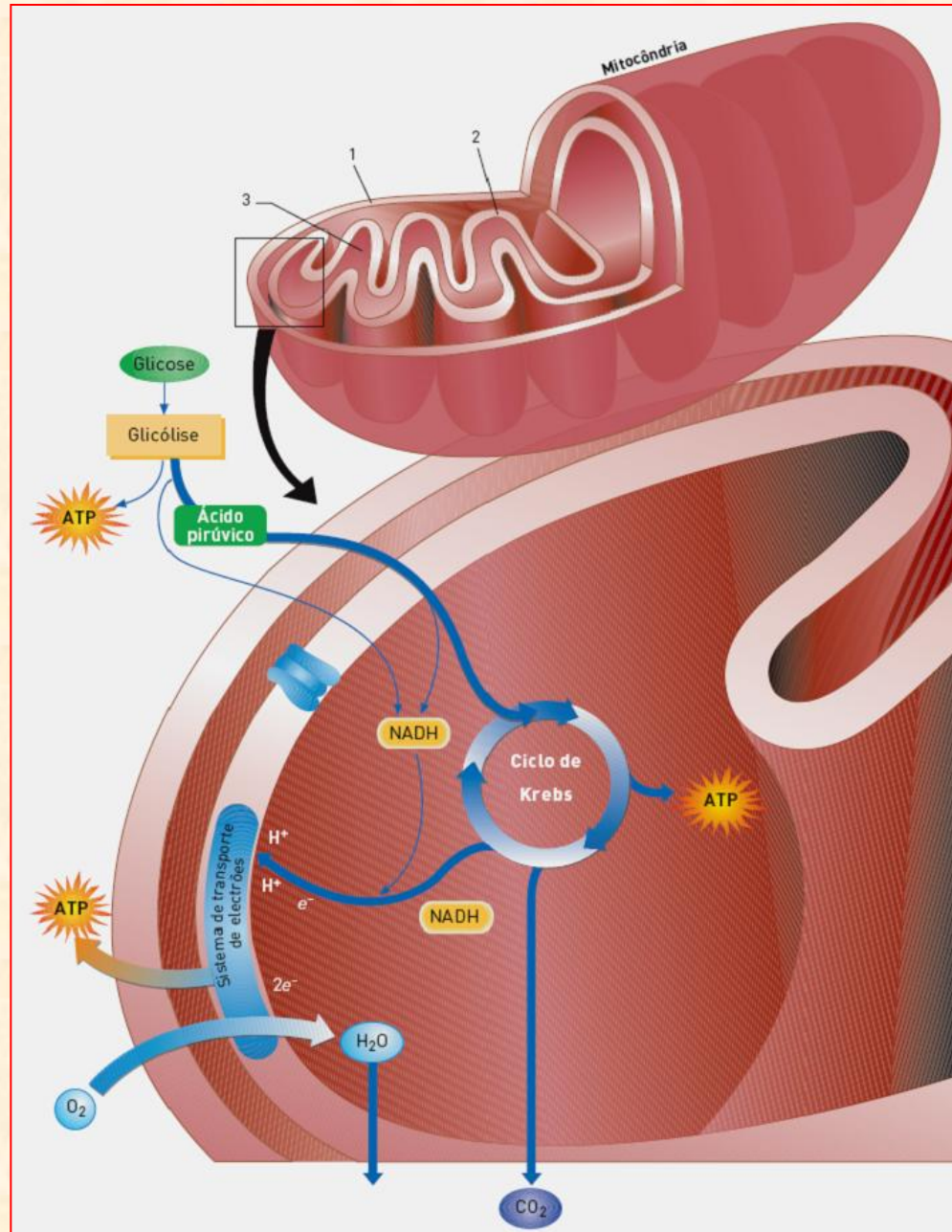


FIGURA 11.5 Estrutura das mitocôndrias vegetais. (A) Representação tridimensional de uma mitocôndria, mostrando as invaginações da membrana interna, denominadas cristas, bem como as localizações da matriz e do espaço intermembranas (ver também Figura 11.9). (B) Micrografia ao microscópio eletrônico de mitocôndrias em uma célula de mesofilo da fava (*Vicia faba*). Normalmente, as mitocôndrias individuais têm comprimento de 1 a 3 μm em células vegetais e são muito menores que o núcleo e os plastídeos (B, de Gunning & Steer, 1996).



- **Na respiração aeróbia:**
 - piruvato é transportado para dentro da mitocôndria
 - processo de troca (antiporte envolvendo OH^-)
 - proteína transportadora localizada na membrana interna das mitocôndrias
 - quando o malato proveniente da glicólise serve de substrato:
 - trocado por **Pi**, também num sistema de transporte do tipo antiporte
 - interior da mitocôndria \Rightarrow malato é transformado em piruvato
- **Piruvato:**
- oxidado em uma série de nove reações \Rightarrow *Ciclo de Krebs*
 - cientista Alemão Hans A. Krebs
 - 1937 relatou a descoberta do *Ciclo do Ácido Cítrico*
 - Prêmio Nobel em Fisiologia e Medicina no ano de 1953
- denominado **Ciclo dos Ácidos Tricarboxílicos:**
 - dois dos componentes do ciclo apresentarem três carboxilas
 - ácido cítrico e ácido isocítrico

- **Ciclo de Krebs:**

- transformação piruvato em *acetil-CoA* (não faz parte do Ciclo)

- **Primeira reação propriamente dita:**

- oxidação do *acetil-CoA* em *citrato*

- *citrato* \Rightarrow *2-oxoglutarato* \Rightarrow *succinil-CoA* \Rightarrow *succinato* \Rightarrow *fumarato*
 \Rightarrow *malato* \Rightarrow *oxalacetato*

- **Cada piruvato transferido para a mitocôndria:**

- três moléculas de CO_2 (local de produção desse gás na respiração aeróbia)

- quatro moléculas de NAD^+ a NADH

- uma molécula de FAD a FADH_2

- Os elétrons liberados nas reações oxidativas:

- utilizados nas reações de síntese da NADH e da FADH_2

- enzimas *desidrogenases*:

- *malato desidrogenase*, *succinato desidrogenase*, *isocitrato desidrogenase*, *oxoglutarato desidrogenase*

- **NADH:**
 - principal agente redutor relacionado à CTE
- **ATP:**
 - uma molécula sintetizada ao nível de substrato
 - reação catalisada pela enzima *succinil Co-A sintetase*
- **Glicólise:**
 - produzidas duas moléculas de piruvato/glicose oxidada
 - completa oxidação da glicose \Rightarrow Ciclo de Krebs (2 voltas)
- **Portanto:**
 - todos os produtos desse Ciclo são formados em dobro:
 - 6 moléculas de CO_2
 - 8 moléculas de NADH
 - 2 moléculas de ATP
 - 2 moléculas de FADH_2

Desidrogenases

Rend./mol. de glicose:

8 NADH

2 FADH₂

6 CO₂

2 ATP

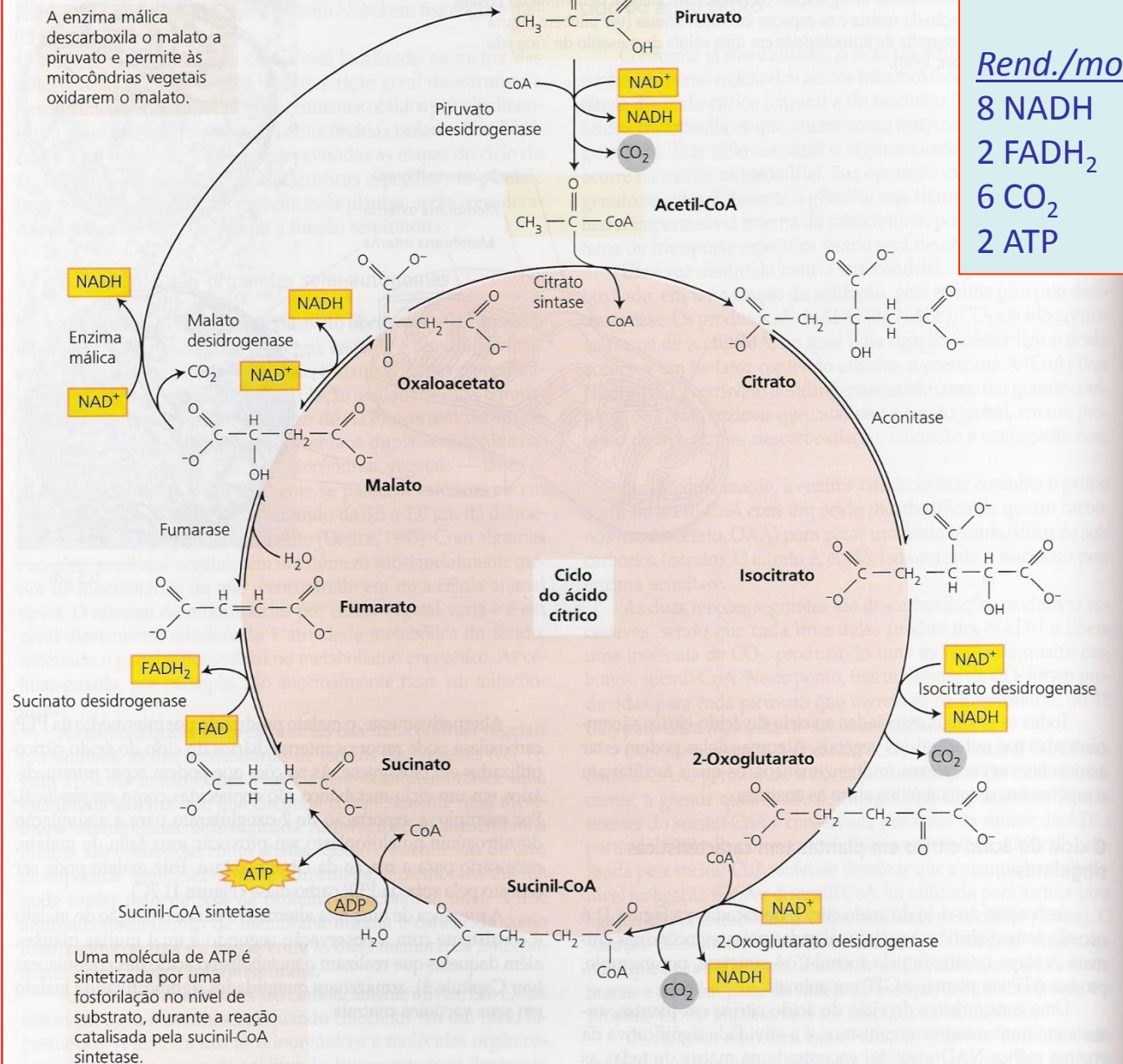


FIGURA 11.6 Reações e enzimas do ciclo do ácido cítrico vegetal. O piruvato é completamente oxidado a três moléculas de CO₂. Os elétrons liberados durante estas oxidações são utilizados para reduzir quatro moléculas de NAD⁺ a NADH e uma molécula de FAD a FADH₂.



Hans Adolf Krebs (1900-1981)

Nobel de Fisiologia/Medicina em
1953 pela elucidação do
Ciclo do Ácido Cítrico

Cadeia de Transporte de Elétron:

- estudos envolveram utilização de inibidores do fluxo de elétrons
- conhecimentos relacionados à biologia celular e molecular
- **CTE:**
 - diferentes complexos protéicos
 - localizados nas membranas internas das mitocôndrias
 - três dos complexos:
 - formados por proteínas trans-membrana
 - um complexo formado por uma proteína periférica
 - quinto complexo protéico (também localizado na membrana interna):
 - » responsável pela síntese de ATP

- **Principal substrato da CTE:**

- NADH
- oxidada no *Complexo I* (NADH desidrogenase)

- ***Complexo I:***

- complexo enzimático capaz de oxidar a NADH
- transfere seus elétrons ao “*Pool de Ubiquinona-UBQ*”
- para cada par de elétrons que passa pelo complexo:
 - quatro *prótons* (H^+) bombeados para o espaço inter-membranas
- cada molécula de NADH oxidada:
 - libera um par de elétrons

- **UBQ:**

- pequeno carregador de prótons e elétrons
- solúvel em lipídios
- localizado no interior da membrana interna

- ***Complexo II:***

- enzima *succinato desidrogenase*:
 - promove a oxidação do *succinato* à *fumarato*
 - produção de $FADH_2$
 - doa elétrons ao UBQ
 - não bombeia prótons a espaço inter-membranas

- **Complexo III (citocromo bc1):**

- oxida a ubiquinona reduzida (ubiquinol)
- transfere elétrons ao *citocromo c*
- proteína periférica, fracamente presa à membrana interna
- transfere elétrons do Complexo III ao Complexo IV
- quatro prótons (H^+) são bombeados para o espaço inter-membranas para cada par de elétrons que passa pelo complexo

- **Complexo IV:**

- *citocromo c oxidase* \Rightarrow oxidase 'normal'
- contém, dentre outros, um citocromo *c* e um citocromo a_3
- é a oxidase terminal
- promove a redução do O_2 originando duas moléculas de H_2O
- dois prótons (H^+) são bombeados para o espaço inter-membranas para cada par de elétrons que passa por esse complexo

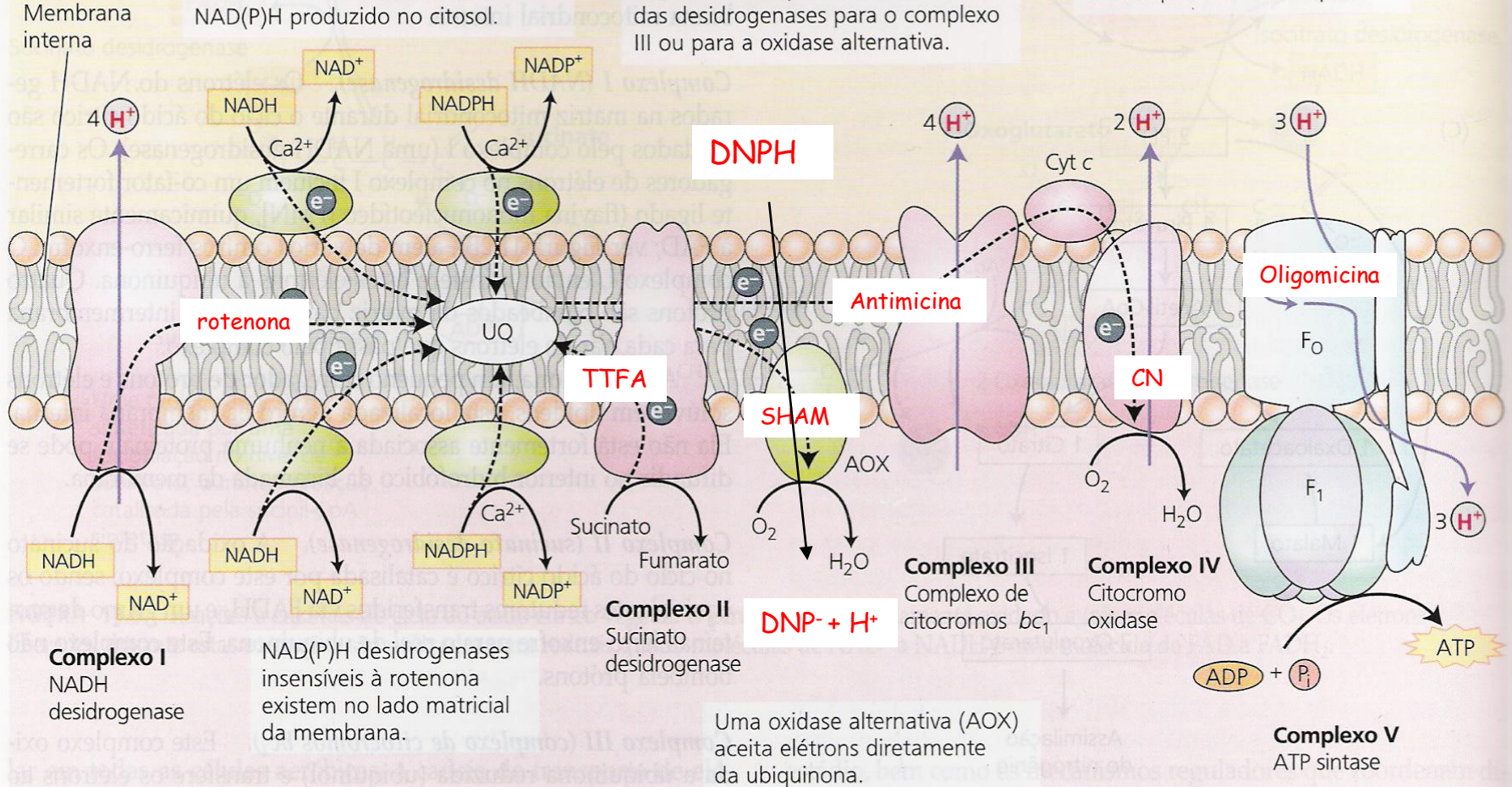
- **Fluxo de elétrons do citocromo c para o citocromo a_3 (oxidase normal):**
 - ponto de interrupção da CTE dos animais por cianeto, azida ou CO
 - interrompe fluxo de elétrons \Rightarrow interrompe toda a respiração \Rightarrow morte
- **CTE nas mitocôndrias dos vegetais:**
 - não é interrompida pela adição de cianeto
- **Estudos subsequentes:**
 - mitocôndrias vegetais apresentam uma via auxiliar para o fluxo de elétrons
 - *oxidase alternativa (AOX):*
 - recebe elétrons diretamente do UBQ, sem passar pelos complexos III e IV
 - reduz o O_2 a duas moléculas de H_2O
 - não tem função específica tornar as mitocôndrias vegetais tolerantes ao cianeto
 - funções ecológicas e metabólicas
- **Mitocôndrias vegetais:**
 - pelo menos mais quatro proteínas adicionais às dos animais
 - atuam transferindo elétrons ao UBQ
 - aumentam o rendimento do processo respiratório

ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NAD(P)H produzido no citosol.

O pool de ubiquinona difunde-se livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons para o complexo III ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III ao complexo IV.



MATRIZ

FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna das mitocôndrias vegetais. Além dos cinco complexos protéicos padrões encontrados em quase todas as outras mitocôndrias, a cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais contém cinco enzimas adicionais, marcadas de verde. Nenhuma destas enzimas adicionais bombeia prótons. Inibidores específicos, rotenona para o complexo I, antimicina para o complexo III, cianeto para o complexo IV e ácido salicil-hidroxâmico (SHAM) para a oxidase alternativa, são importantes ferramentas na investigação da cadeia de transporte de elétrons das mitocôndrias vegetais.

Potencial de Oxidoredução (E_m , volts) de componentes da CTE da respiração

O fluxo de elétrons ocorre sempre de compostos de menor potencial redox (E_m) para compostos de maior E_m

NADH - Agente redutor da CTE
O₂ - Agente oxidante da CTE

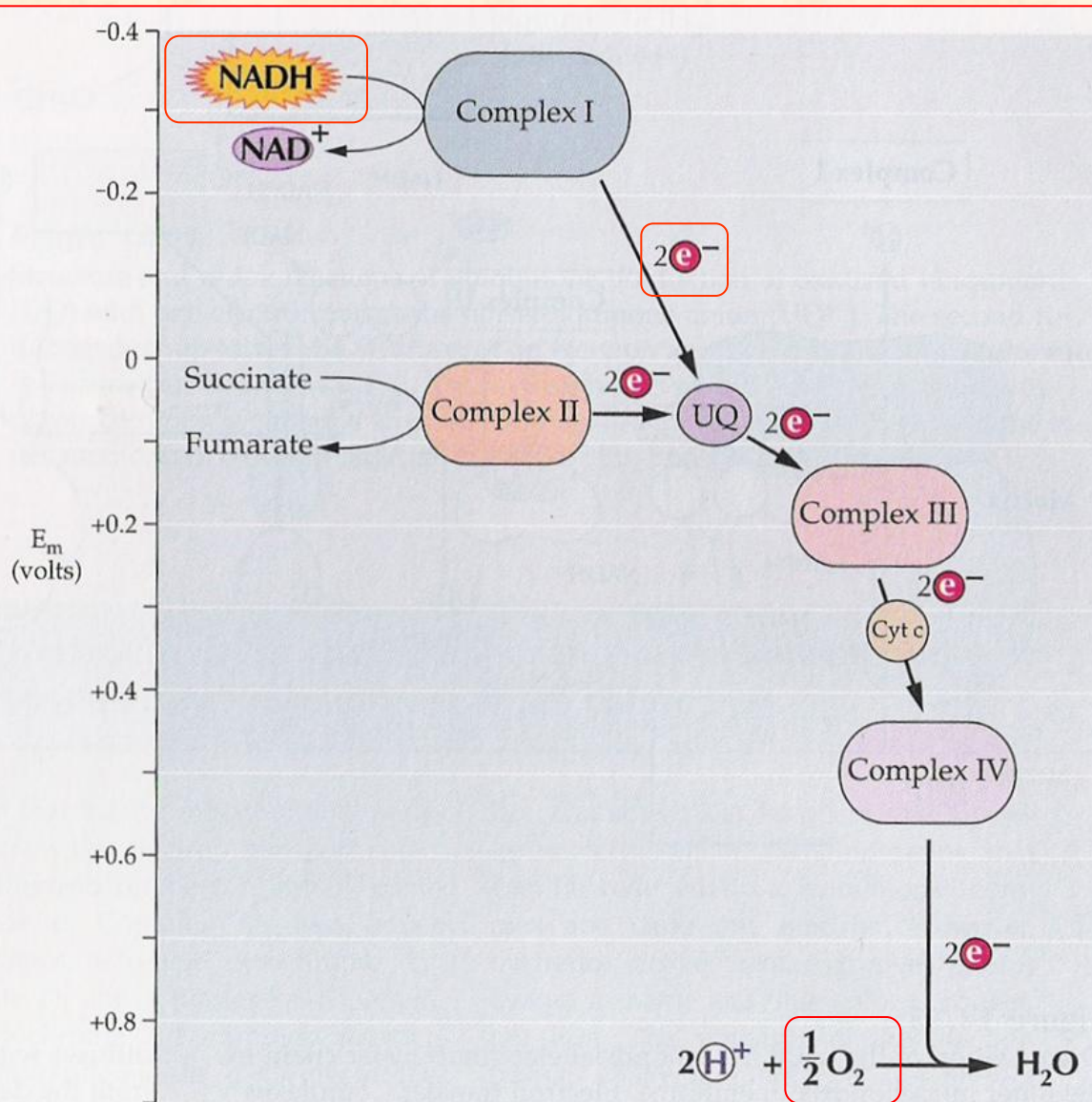


Figure 14.14

Approximate positions of the components of the respiratory chain on the redox potential scale. Release of energy drives proton translocation at three sites on the chain: between Complex I and ubiquinone (UQ); between UQ and cytochrome *c*; and between cytochrome *c* and O₂.

- **O processo de funcionamento da CTE:**
 - resulta na transferência líquida de H^+ da matriz mitocondrial para o espaço inter-membranas
 - formação de um gradiente de potencial eletroquímico
 - gradiente eletroquímico é utilizado pelas mitocôndrias
 - produção de energia (das 32 moléculas de ATP restantes)
- **Peter Mitchell (1961):**
 - *Teoria Quimiosmótica de Mitchell:*
 - “a formação de um gradiente de potencial eletroquímico, entre dois compartimentos, separados por uma membrana semipermeável, fornece força motriz que pode ser utilizada para a síntese de ATP”
- **Teoria foi posteriormente comprovada:**
 - Jagendorf \Rightarrow Prêmio Nobel à Mitchell
- **A explicação da Teoria Quimiosmótica:**
 - analogia ao funcionamento das usinas hidroelétricas
 - água armazenada em uma lago canalizada através de um tubo
 - passagem pelas turbinas
 - produção de energia cinética
 - transformação em energia elétrica
- **Complexos conservadores de energia:**
 - complexos protéicos que transportam H^+ \Rightarrow espaço inter-membranas

- **CFo-CF1-ATP-sintase (Complexo V):**

- localizado na membrana interna da mitocôndria
- H⁺ bombeados ao espaço inter-membranas:
 - volta para a matriz mitocondrial
 - canal existente no interior do complexo
- dissipação do gradiente de potencial eletroquímico
 - energia livre liberada \Rightarrow fosforilação do ADP por fosfato inorgânico (**P_i**)
 - formação de ATP

- **Bioenergética:**

- cada 3 H⁺ que retornam espaço inter-membranas \Rightarrow matriz mitocondrial:
 - uma molécula de ATP é produzida
 - $\Delta G_{H^+} = -5,06$ Kcal/mol
 - $\Delta G_{3H^+} = -15$ Kcal/mol
 - » síntese de 1 molécula de ATP \Rightarrow pelo menos **$\Delta G = -11$ a -13 Kcal/mol**

- **Fosforilação oxidativa:**
 - envolve o funcionamento da CTE
- Produção de ATP e o fluxo de elétrons na CTE:
 - processos *acoplados*, ou seja, interligados
 - fluxo de elétrons for interrompido
 - produção de ATP também é paralisada
- **Comprovação:**
 - utilização de desacoplantes como o *dinitrofenol* (DNP)
 - impedem a produção de ATP
 - não interrompe o fluxo de elétrons
- **DNP:**
 - *ionóforos*:
 - substâncias solúveis na membrana e capazes de se dissociar em ambientes alcalinos
 - destruindo o gradiente de potencial eletroquímico



Peter Mitchell (1920-1982)

Nobel de Química em 1978
pela proposta da
“Teoria Quimiosmótica”

*“Os gradientes de potencial eletroquímicos
formados entre
membranas semi-permeáveis
geram a força motriz para
síntese de ATP”*

“ Força próton-motora: ΔH^+ ”

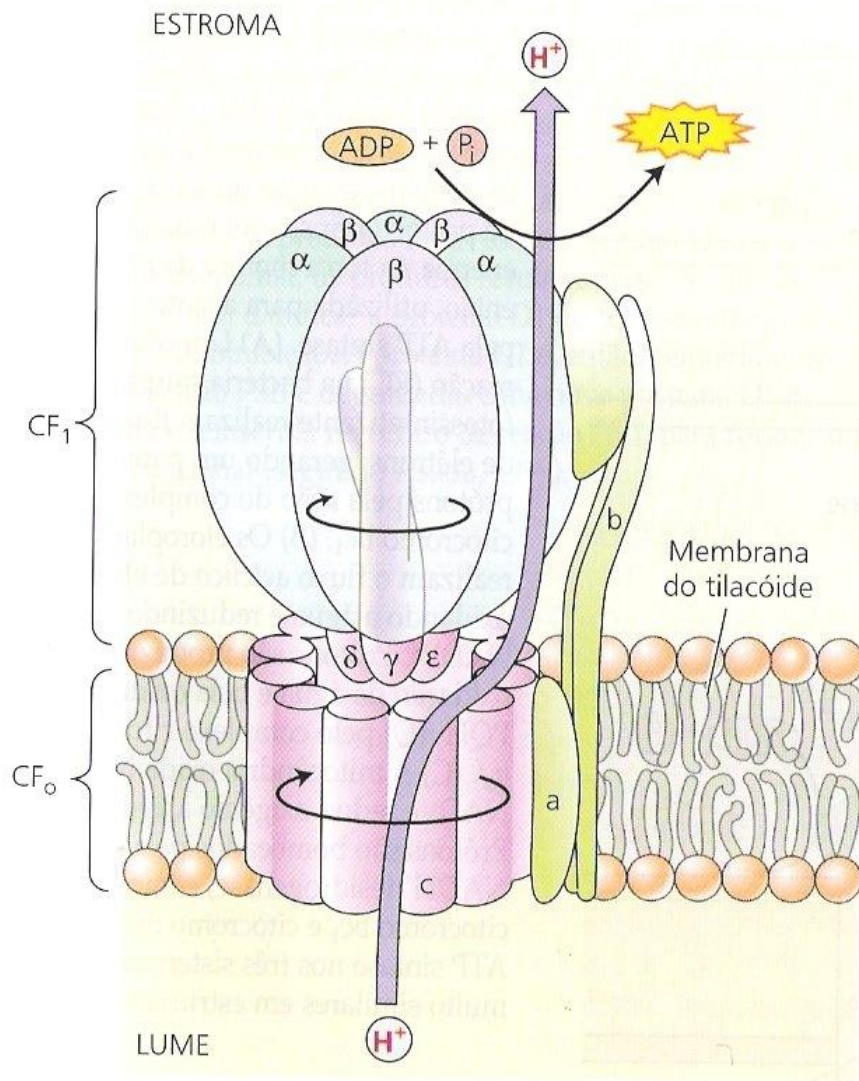
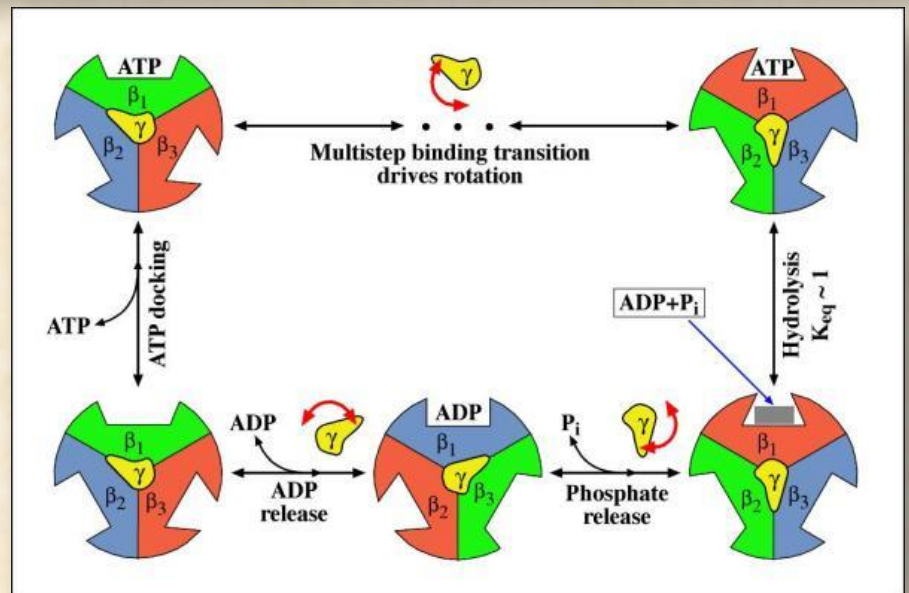
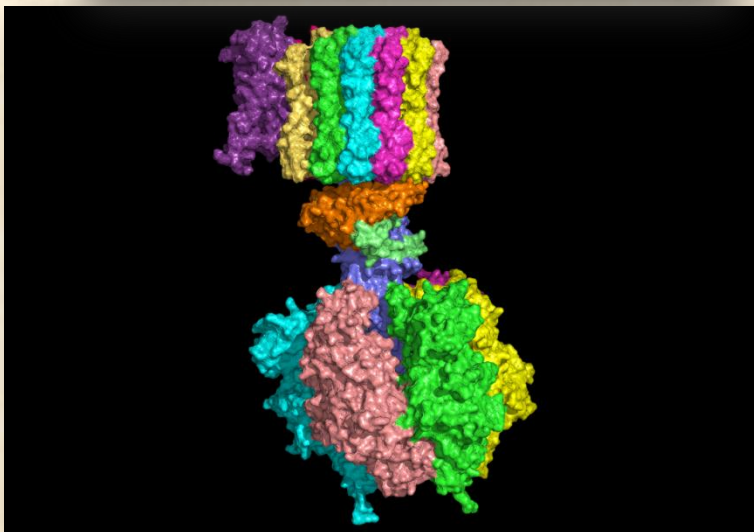
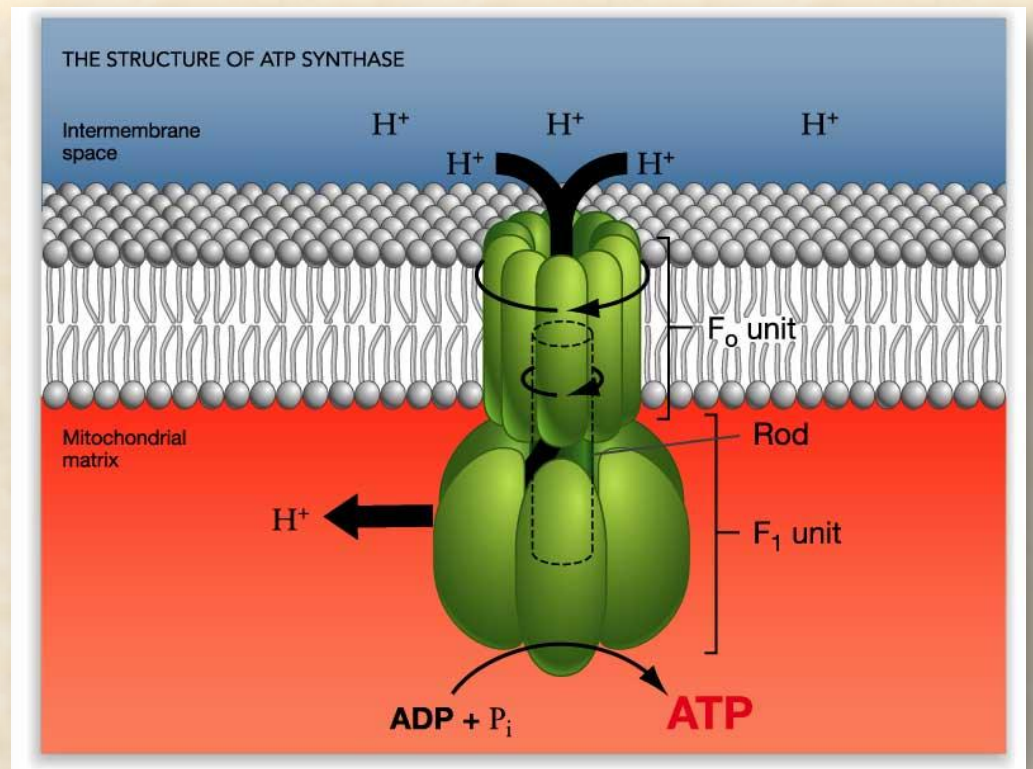
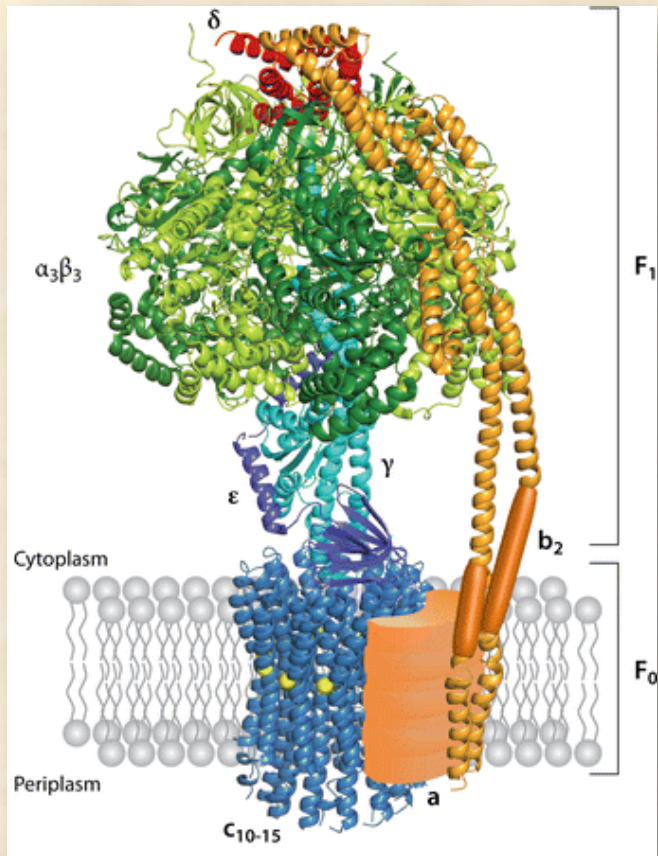


FIGURA 7.33 Estrutura da ATP sintase. Esta enzima consiste de um grande complexo com múltiplas subunidades, CF₁, ligado no lado estromal da membrana à uma porção integral de membrana conhecida como Cf₀. A CF₁ consiste de cinco diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria de α₃, β₃, γ, δ, ε. A Cf₀ contém provavelmente quatro diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria da a, b, b', c₁₂.



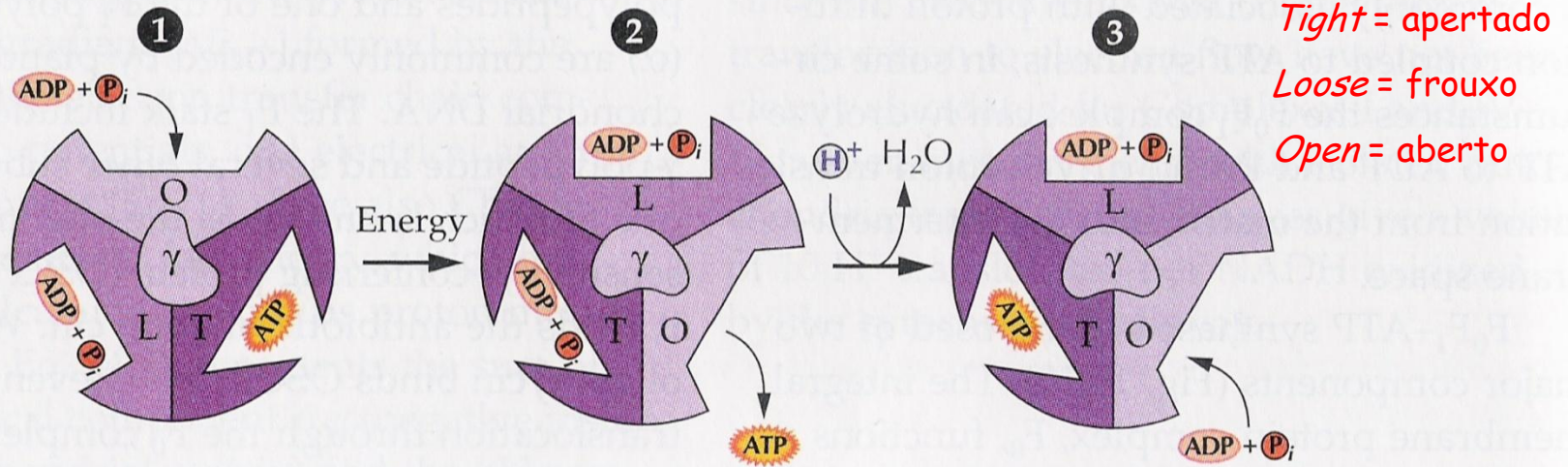
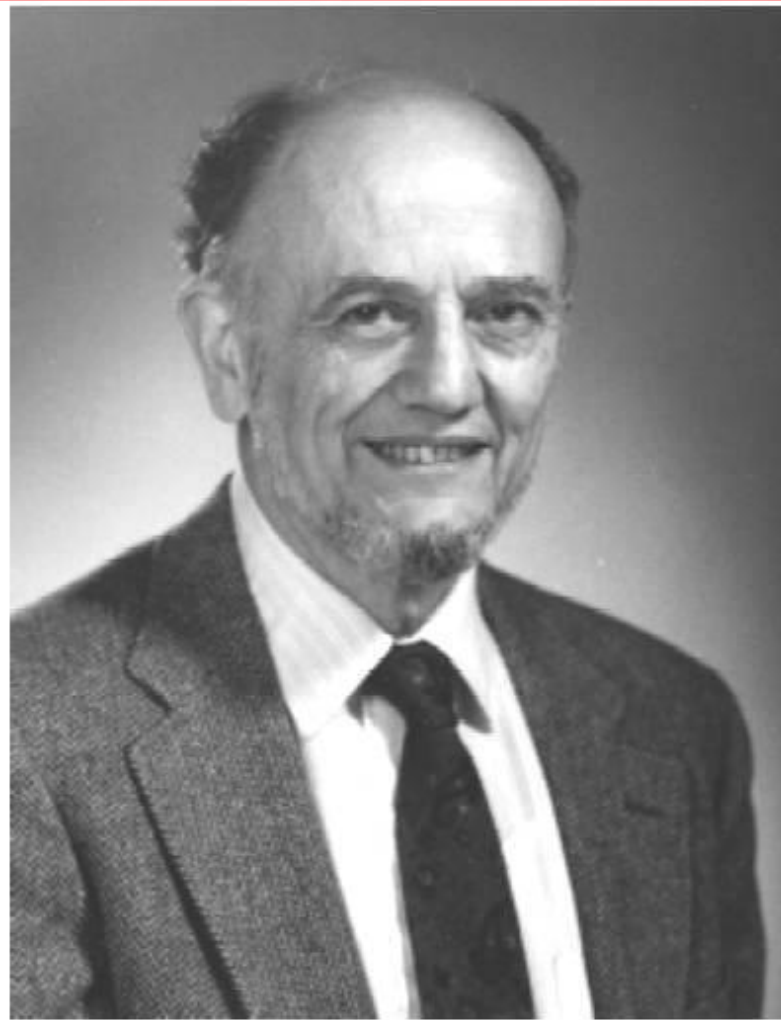


Figure 14.30

The conformational (binding) change model of ATP synthesis. The F₁ complex has three nucleotide-binding sites. Each of these active sites can exist in one of three distinct conformational states: loose nucleotide binding (L), tight nucleotide binding (T), and nucleotide-free, or open (O). At any one time, all three states are present in the F₁ complex, one being associated with each of the three catalytic centers present in the enzyme complex. ADP and P_i initially bind to an unoccupied site in the open state (1). Energy released by proton movement through the F₀ channel results in rotation of the γ -subunit. This rotation changes the conformations of each of the three nucleotide-binding sites simultaneously. The tight site containing bound ATP is converted to the open state, and the ATP is released. At the same time, the loose site containing the bound ADP and P_i is converted to a tight-binding, hydrophobic pocket that facilitates ATP synthesis. The open site that bound ADP and P_i in step 1 is converted to the loose conformation (2). The tightly bound ADP and P_i are subsequently converted to ATP in a step that does not require additional energy input or conformational change (3).



André Tridon Jagendorf
(Courtesy of Division of Rare & Manuscript
Collections, Cornell University Library)

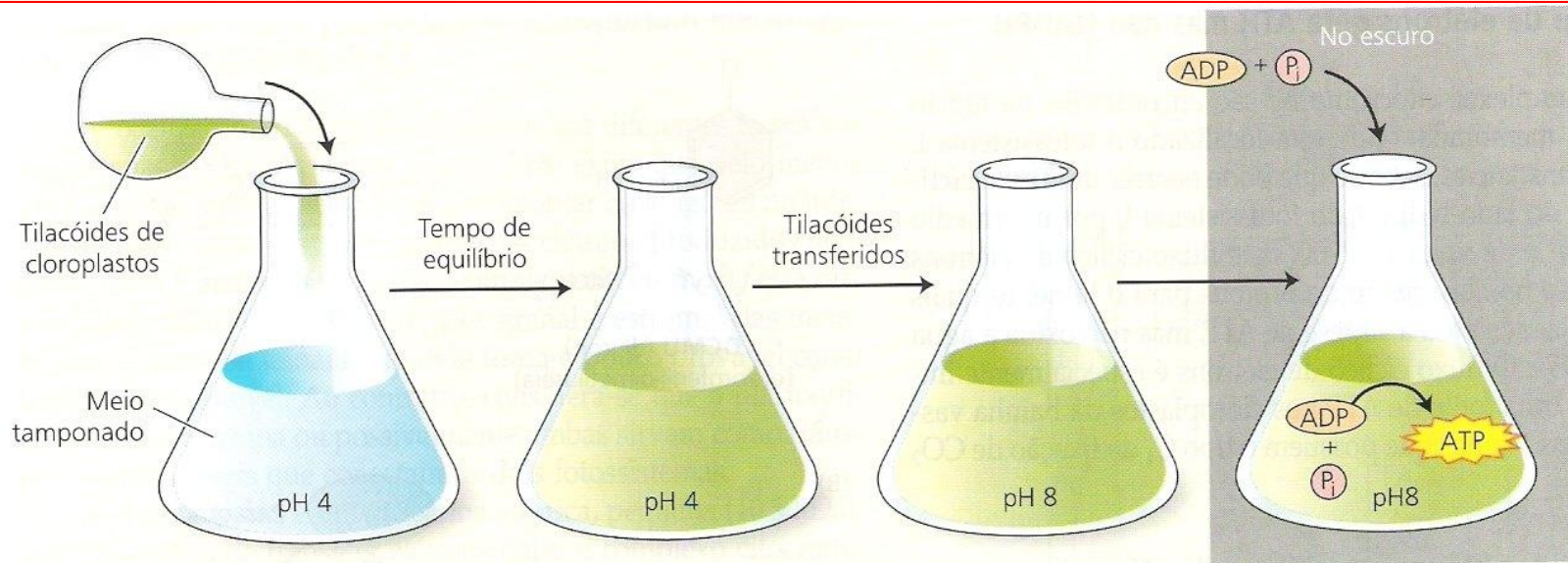


FIGURA 7.32 Resumo do experimento realizado por Jagendorf e colaboradores. Os tilacóides isolados de cloroplastos e mantidos previamente em pH 8 são equilibrados em um meio ácido em pH 4. Os tilacóides são, então, transferidos para um tampão em pH 8 contendo ADP e P_i . O gradiente de prótons gerado por esta manipulação forneceu uma força propulsora para a síntese de ATP na ausência da luz. Este experimento confirmou as previsões da teoria quimiosmótica segundo a qual um potencial químico através da membrana pode fornecer energia para a síntese de ATP.

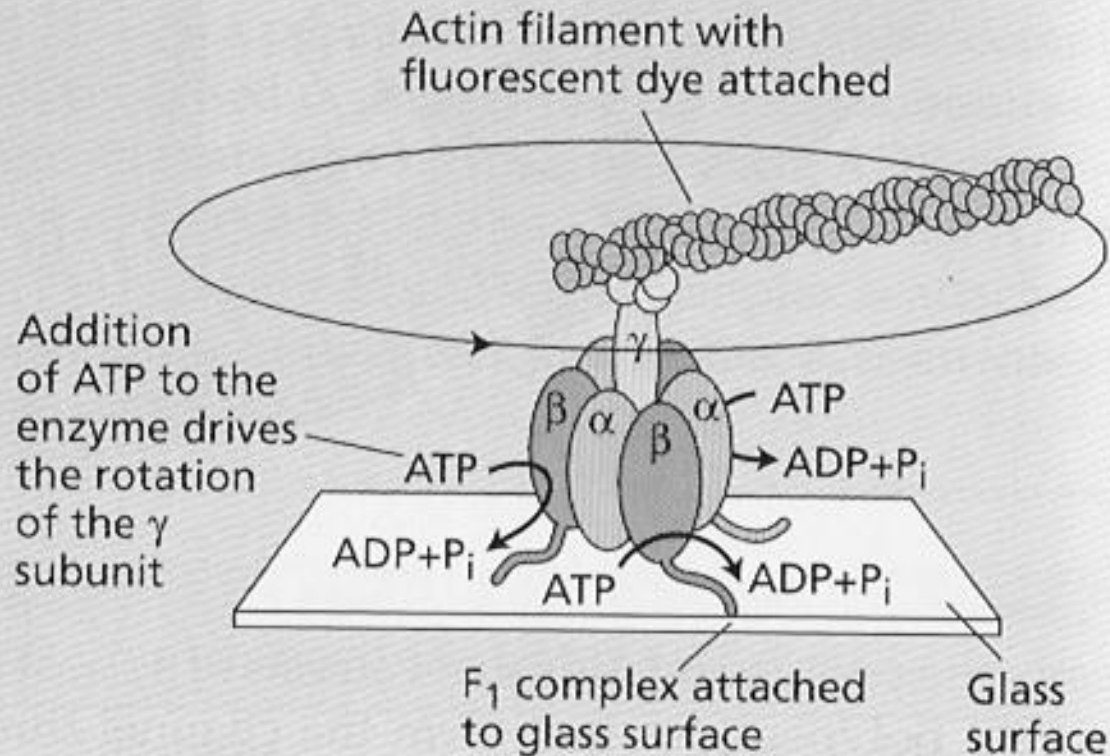


Figure 2 A method for visualizing rotation of the γ subunit. A fluorescently labeled actin filament was attached to one protruding end of the γ subunit. The F₁ complex was then attached upside down to a coverslip. When ATP was added to the coverslip, the actin filament rotated. (After Noji et al. 1997.)



Figure 3
Sequential images of the rotating actin filament attached to the γ subunit, as viewed in a fluorescence microscope. (From Noji et al. 1997, courtesy of S. Noji.)

nious method to make the enzyme much larger than it is (Noji et al. 1997). As Figure 2 shows, they attached an actin filament labeled with a fluorescent dye to the base of the γ subunit using another protein as a "glue." They then attached the F_1 complex upside down to a glass surface. If the γ subunit rotates with respect to the catalytic complex, the actin filament should swing around with it. Since the filament is very long compared to the ATPase (about $1\ \mu\text{m}$), its rotation should be visible in a fluorescence microscope. In other words,

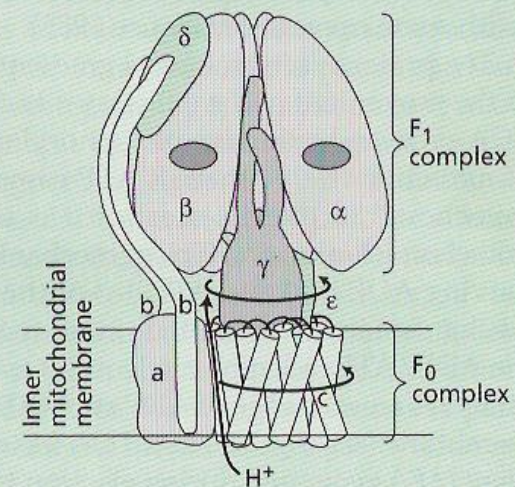
the fluorescently tagged actin filament, which is large enough to visualize in a light microscope, reports the rotation of the γ subunit.

The results were spectacular! When ATP was added to the modified enzyme, the actin filaments were seen to swing around in a circle at about 4 revolutions per second in a fluorescence microscope (Figure 3). To give some idea of scale, if you were a γ subunit, this rotation rate would be equivalent to swinging a rope 60 m long around your head at 4 revolutions per second. However, the mea-

sured velocity is undoubtedly an underestimate of the actual velocity *in vivo*, because of the enormous torque required to swing such a large mass.

Demonstration of the rotary motion of the γ subunit made it possible to put together a model of how the ATP synthase works (Figure 4). For their contributions to elucidation of the mechanism of ATP synthesis, Paul Boyer and John Walker shared the Nobel prize in medicine in 1997.

Figure 4 Model of the F_0F_1 -ATPase, showing the attachment of the catalytic complex to the membrane via the b subunit and the δ subunit. When the reaction runs in reverse (ATP synthesis), protons diffuse through the F_0 complex down their electrochemical gradient. The movement of protons through the channel drives the rotation of the entire F_0 complex within the membrane. The γ subunit, which is attached to the F_0 complex, then turns within the catalytic complex, causing the conformational changes that are required for ATP synthesis. It is assumed that the catalytic complex itself does not rotate, but is anchored to the membrane. The δ subunit is located on the outside of the β subunit and serves as the site of attachment of the b subunit, which anchors the catalytic complex to the membrane and prevents it from spinning. In mechanical terms, the F_1 complex and its membrane anchor act as a stationary housing, or "stator," while γ subunit (and possibly the F_0 complex) serves as the "rotor." (From Junge et al. 1997.)



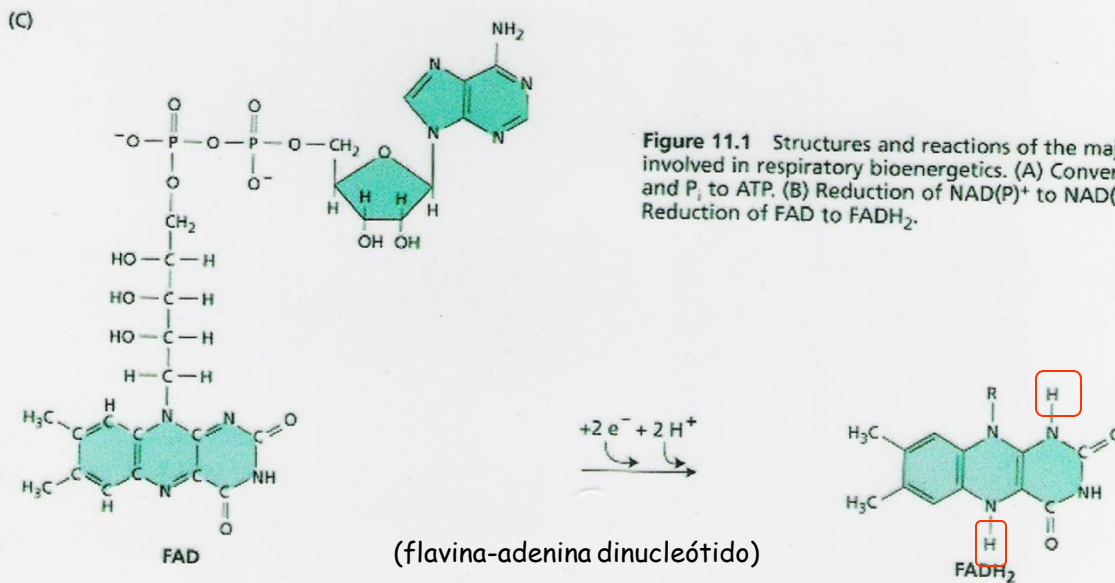
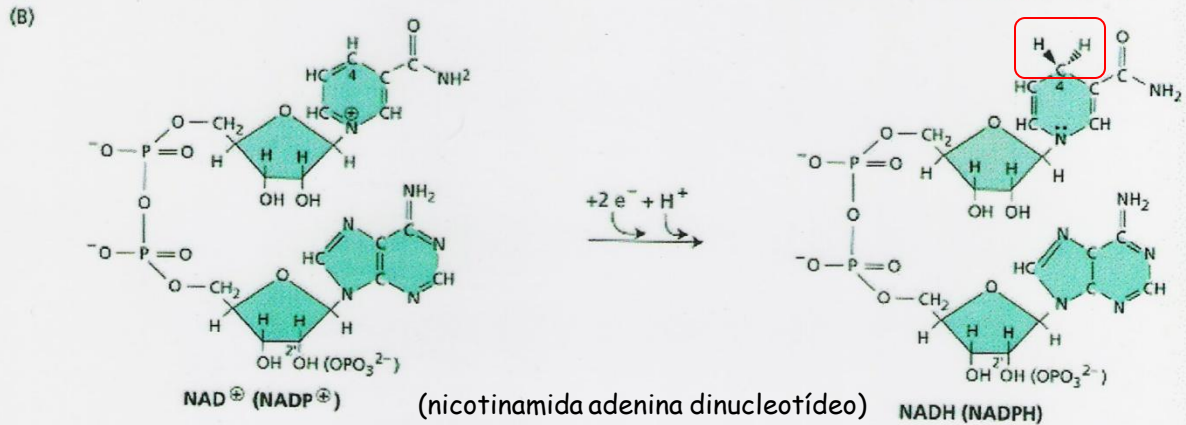
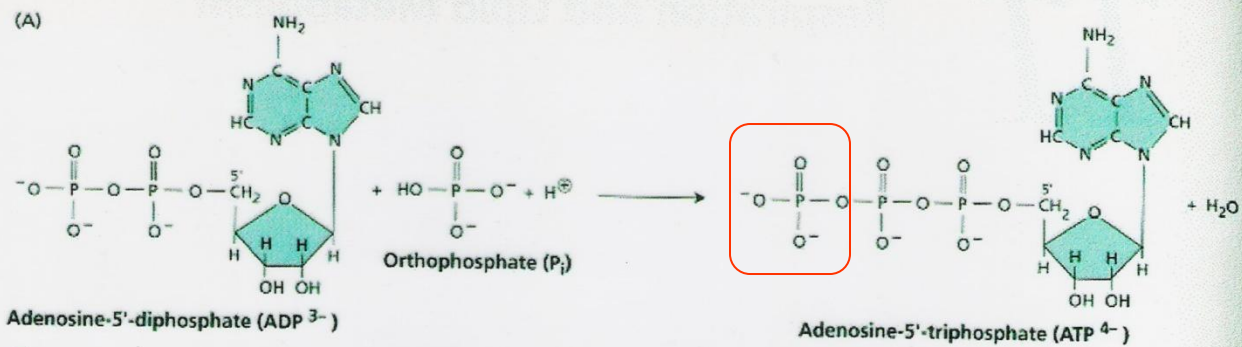
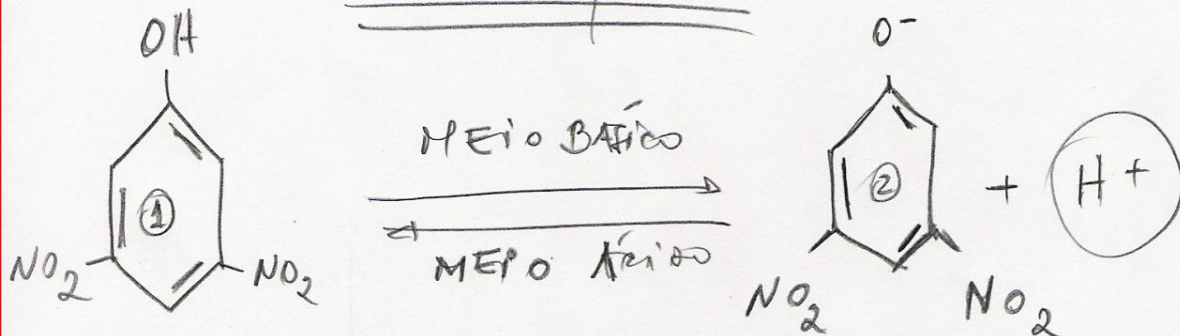
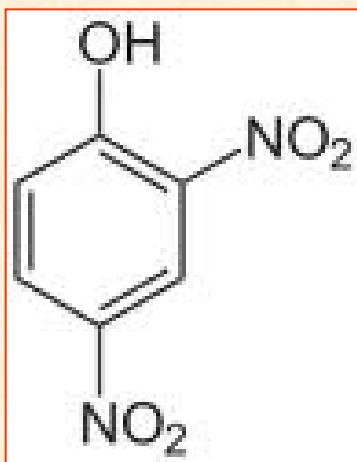


Figure 11.1 Structures and reactions of the major cofactors involved in respiratory bioenergetics. (A) Conversion of ADP and P_i to ATP. (B) Reduction of NAD(P)^+ to NAD(P)H . (C) Reduction of FAD to FADH_2 .

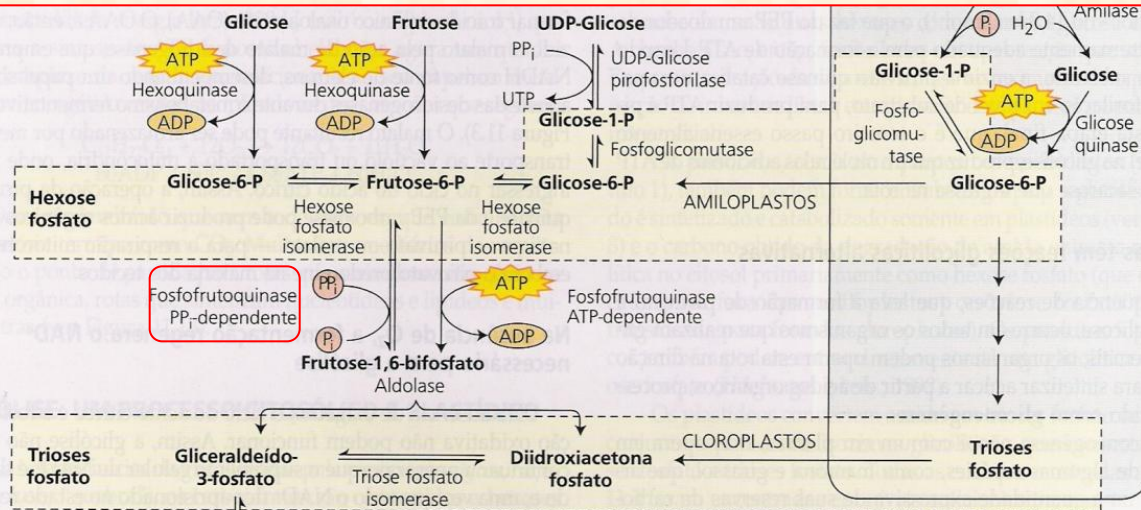
Dinútrio fenol



① → Ionóforo → penetra na membrana celular e encontra o pH da matriz bñica. sofre dissociaçãõ liberando H⁺ que destroem o gradiente de potencial eletroquímico

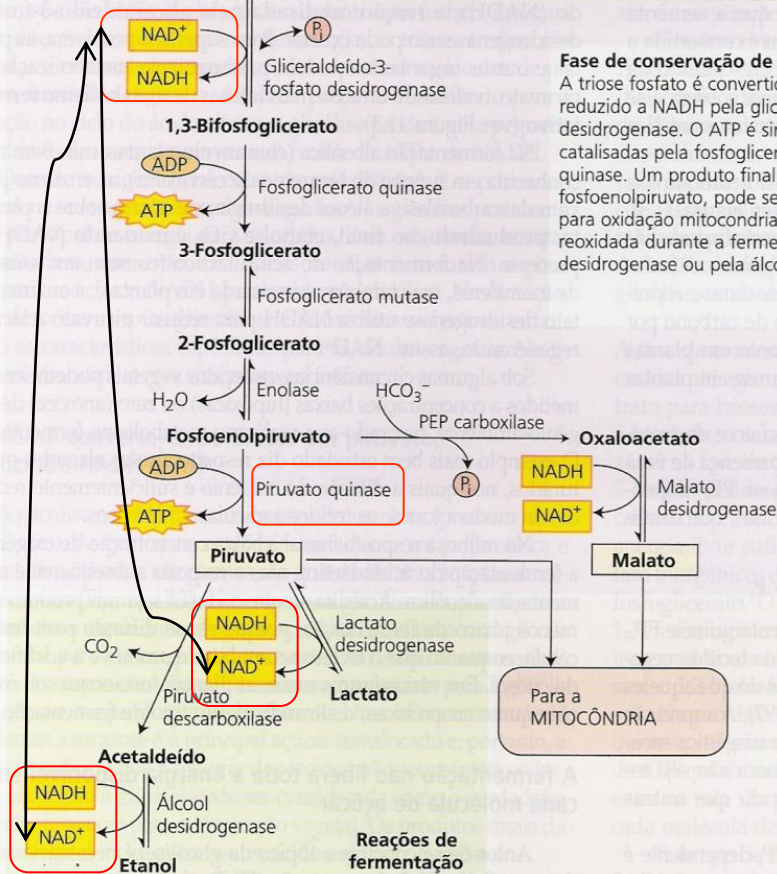


- **Quebra aeróbia da molécula de glicose a CO₂ e H₂O:**
 - 36 moléculas de ATP são geradas
 - **Fermentação:**
 - saldo é de apenas 2 moléculas de ATP / molécula de glicose
 - rendimento 18 vezes maior para a respiração aeróbia
- **“Efeito Pasteur”:**
 - **“Redução no consumo de glicose em presença de oxigênio”**
 - *Louis Pasteur:*
 - estudos microbiologia ⇒ bactérias aeróbias/anaeróbias facultativas
 - cultivo em ausência de oxigênio ⇒ maior consumo de glicose
 - cultivo em condições aeróbias ⇒ menor consumo de glicose
- **Rendimento do processo da respiração aeróbia:**
 - conhecimento atual das características dos complexos protéicos
 - utilização de inibidores do fluxo de elétrons na CTE



Fase de conservação de energia da glicólise

A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD⁺ é reduzido a NADH pela gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. O ATP é sintetizado nas reações catalisadas pela fosfoglicerato quinase e piruvato quinase. Um produto final alternativo, fosfoenolpiruvato, pode ser convertido a malato para oxidação mitocondrial; a NADH pode ser reoxidada durante a fermentação ou pela lactato desidrogenase ou pela álcool desidrogenase.



Efeito Pasteur:

Maior consumo de glicose em hipoxia/anoxia

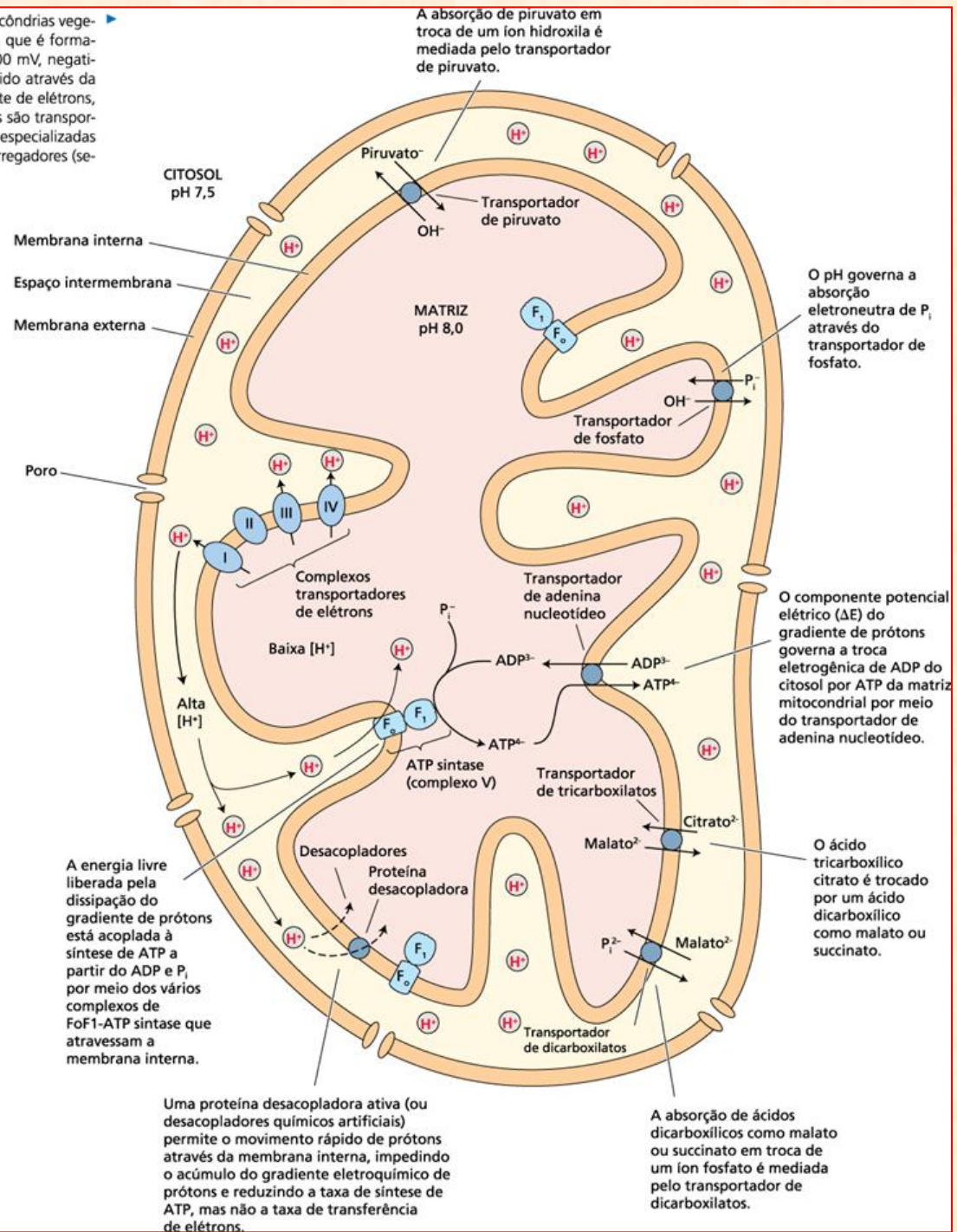
Estímulo:

- Fosfofruto quinase dependente de Pi
- Piruvato quinase

Fermentação:

- Oxidação do NADH a NAD⁺

FIGURA 11.9 Transporte transmembrana em mitocôndrias vegetais. Um gradiente eletroquímico de prótons, $\Delta\mu_{H^+}$, que é formado por um componente potencial elétrico (ΔE , -200 mV, negativo dentro) e um ΔpH (alcalino dentro), é estabelecido através da membrana mitocondrial interna durante o transporte de elétrons, conforme descrito no texto. Metabólitos específicos são transportados através da membrana interna por proteínas especializadas de membrana, denominadas transportadores ou carregadores (segundo Douce, 1985).



ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NADH ou NADPH produzido no citosol.

O pool de ubiquinona (UQ) se difunde livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons das desidrogenases para o complexo II ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III para o complexo IV.

A proteína desacopladora (uncoupling protein – UCP) transporta H^+ diretamente através da membrana.

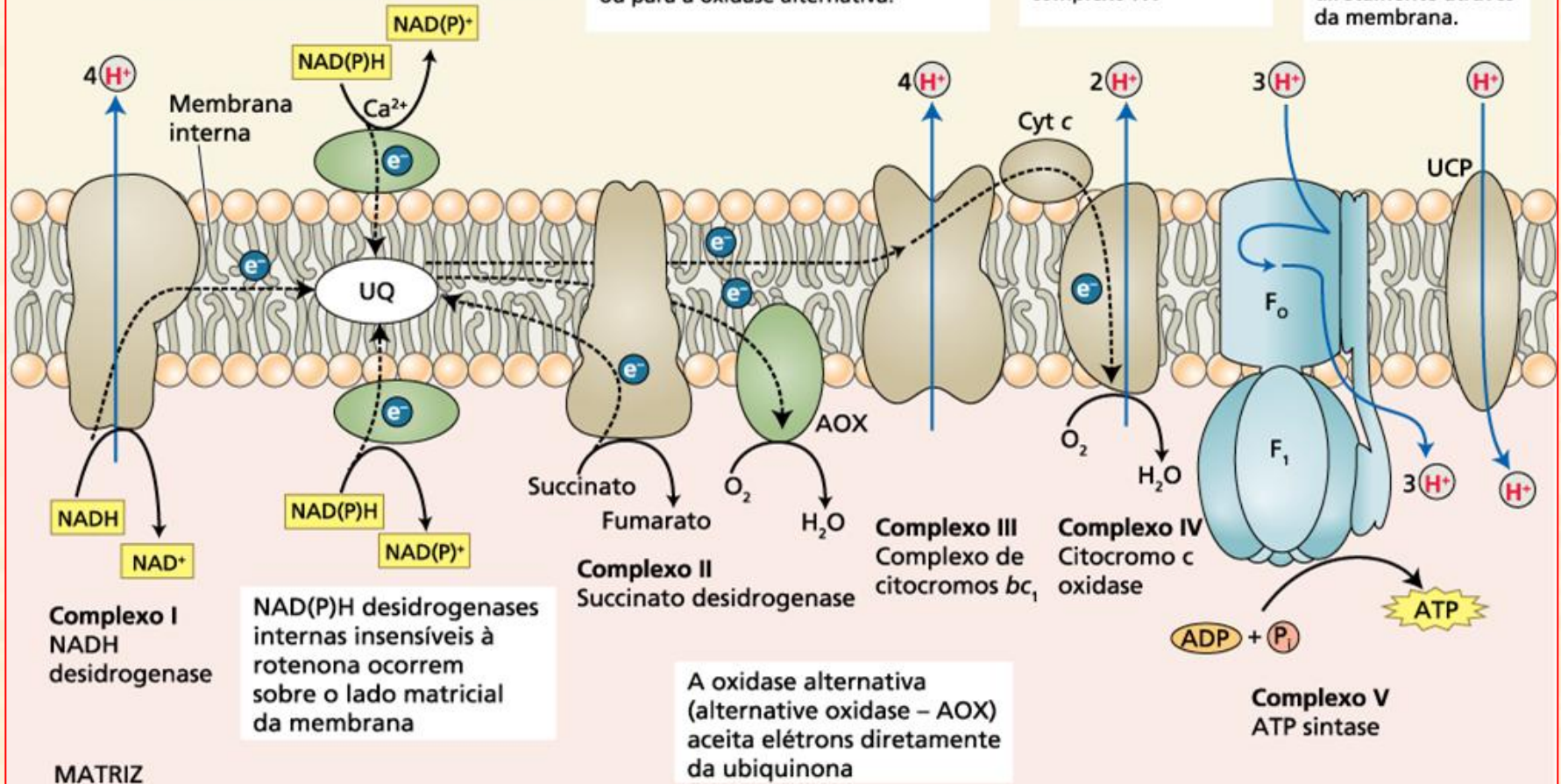


FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna de mitocôndria vegetal. As mitocôndrias de aproximadamente todos os eucariotos contêm os quatro complexos proteicos padrão: I, II, III e IV. As estruturas da maioria destes complexos foi determinada, mas eles são mostrados aqui como formas simplificadas. A cadeia de transporte de elétrons da mitocôndria vegetal contém enzimas adicionais (marcadas em

verde) que não bombeiam prótons. Adicionalmente, proteínas desacopladoras desviam diretamente da ATP sintase, ao permitir o influxo passivo de prótons. Essa multiplicidade de desvios em plantas, enquanto animais possuem apenas a proteína desacopladora, fornece uma flexibilidade metabólica maior ao acoplamento energético em plantas (ver **Tópico 11.3 na internet**).

Rendimento da respiração aeróbia (por molécula de glicose):

Quantidade produzida	Local	Rendimento	Total Parcial
⇒ 2 ATP ao nível de substrato	Glicólise	-	2 ATP
⇒ 2 ATP ao nível de substrato	Ciclo de Krebs	-	2 ATP
⇒ 2 moléculas de NADH	Glicólise	2 x <u>2</u> ATPs	4 ATP
⇒ 8 moléculas de NADH	Ciclo de Krebs	8 x <u>3</u> ATPs	24 ATP
⇒ 2 moléculas de FADH ₂	Ciclo de Krebs	2 x <u>2</u> ATPs	4 ATP
		<i>Saldo Total</i>	36 ATP

1 ATP = -11 a -13 Kcal/mol

1H⁺ = - 5,06 Kcal/mol

3H⁺ = -15 Kcal/mol

Portanto:

3 H⁺ correspondem a 1 ATP

- **Rendimento na produção de ATP:**
 - menor quando a NADH é proveniente da glicólise
 - número de complexos protéicos conservadores de energia
 - transferência de H^+ para o espaço inter-membranas
 - ***NADH proveniente do citossol:***
 - apenas os complexos III e IV funcionam
 - 6 H^+ para o espaço inter-membranas
 - potencialmente permite geração apenas 2 moléculas de ATP
 - cada 3 H^+ que voltam via ATPsintase \Rightarrow uma molécula de ATP
 - ***NADH proveniente do Ciclo de Krebs:***
 - todos os complexos protéicos funcionam
 - bombeamento de 10 H^+ para o espaço inter-membranas
 - possibilita um rendimento de até 3 moléculas de ATP

ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NADH ou NADPH produzido no citosol.

O pool de ubiquinona (UQ) se difunde livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons das desidrogenases para o complexo II ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III para o complexo IV.

A proteína desacopladora (uncoupling protein – UCP) transporta H^+ diretamente através da membrana.

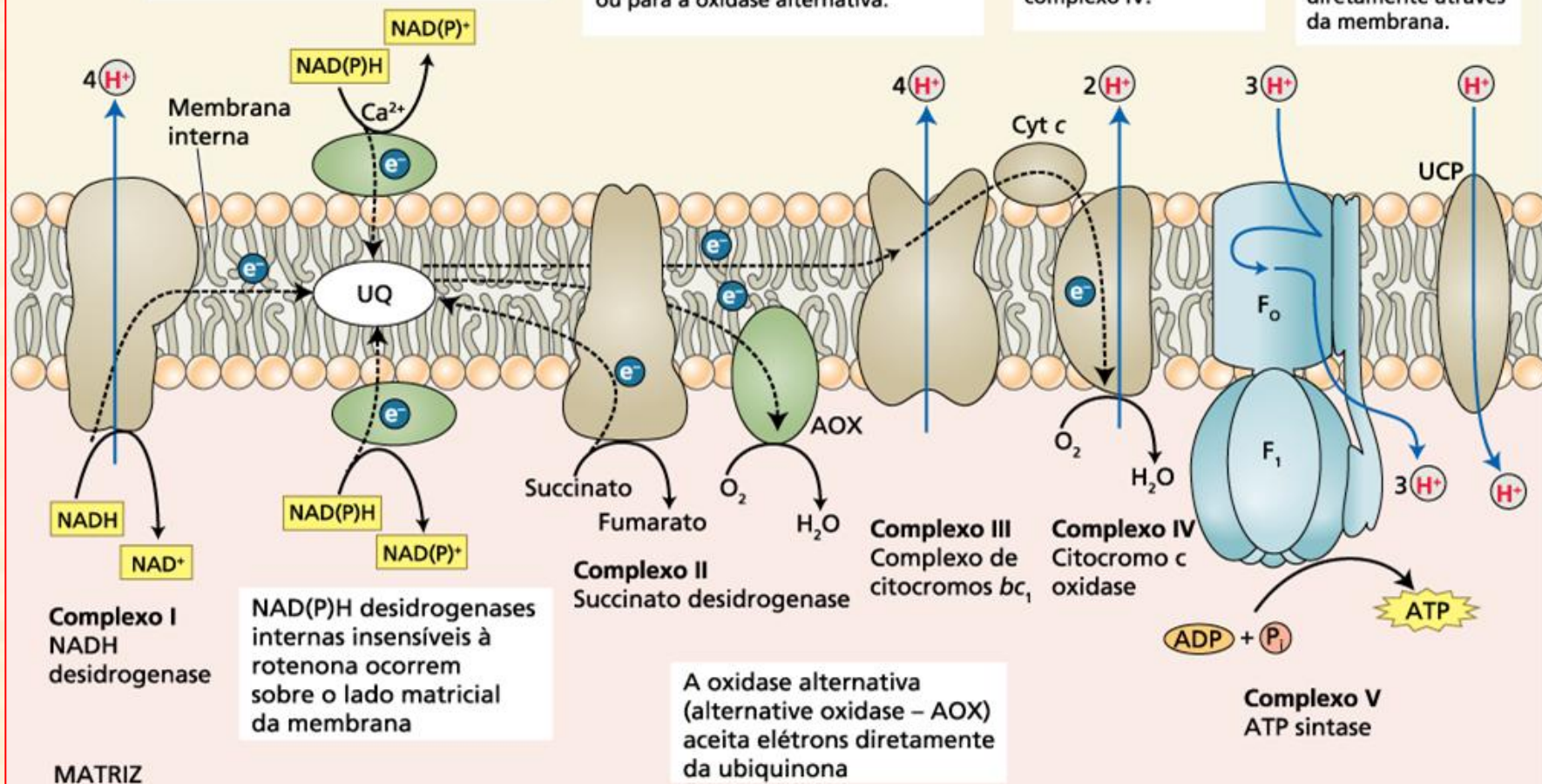


FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna de mitocôndria vegetal. As mitocôndrias de aproximadamente todos os eucariotos contêm os quatro complexos proteicos padrão: I, II, III e IV. As estruturas da maioria destes complexos foi determinada, mas eles são mostrados aqui como formas simplificadas. A cadeia de transporte de elétrons da mitocôndria vegetal contém enzimas adicionais (marcadas em

verde) que não bombeiam prótons. Adicionalmente, proteínas desacopladoras desviam diretamente da ATP sintase, ao permitir o influxo passivo de prótons. Essa multiplicidade de desvios em plantas, enquanto animais possuem apenas a proteína desacopladora, fornece uma flexibilidade metabólica maior ao acoplamento energético em plantas (ver **Tópico 11.3 na internet**).

TABELA 11.1

Razões ADP: O teóricas e experimentais em mitocôndrias vegetais isoladas

Substrato	Razão ADP:O	
	Teórica ^a	Experimental
Malato	2,5	2,4-2,7
Sucinato	1,5	1,6-1,8
NADH (externo)	1,5	1,6-1,8
Ascorbato	1,0 ^b	0,8-0,9

^aAdmite-se que os complexos I, III e IV bombeiam 4,4 e 2H⁺ por 2 elétrons, respectivamente; que o custo de sintetizar um ATP e exportá-lo ao citosol é de 4H⁺ (Brand, 1994) e que as rotas não fosforilantes não estão ativas.

^bA citocromo c oxidase bombeia apenas dois prótons quando ela é medida com o ascorbato como doador de elétrons. No entanto, dois elétrons movem-se da superfície externa da membrana interna (onde os elétrons são doados), ao longo da membrana interna, para o lado de dentro, matricial. Como resultado, 2H⁺ são consumidos no lado matricial, o que isto significa que o movimento líquido de H⁺ e de cargas é equivalente ao movimento de um total de 4H⁺, resultando em uma razão ADP:O de 1,0.

TABELA 11.2

Produção máxima de ATP citosólico da completa oxidação de sacarose a CO_2 por meio da glicólise aeróbica e do ciclo do ácido cítrico

Reação parcial	ATP por sacarose ^a	
Glicólise		
4 fosforilações em nível de substrato		4
4 NADH	4 × 1,5	6
Ciclo do ácido cítrico		
4 fosforilações em nível de substrato		4
4 FADH_2	4 × 1,5	6
16 NADH	16 × 2,5	40
Total		60

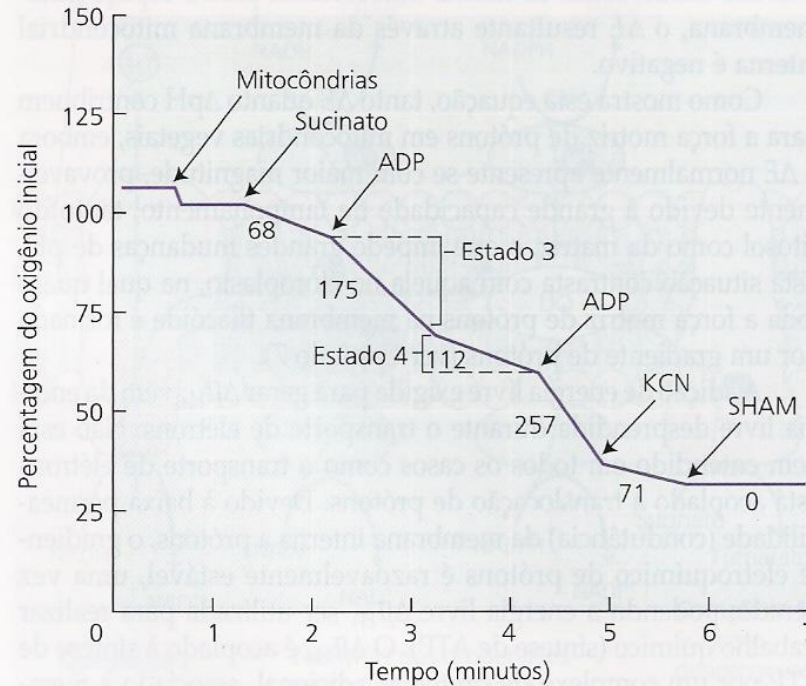
Fonte: Adaptada de Brand 1994.

Nota: Admite-se que o NADH citosólico esteja oxidado pela NADH desidrogenase externa. Presume-se que as rotas não-fosforilantes não estão atuando.

^aCalculado segundo os valores teóricos da Tabela 11.1.

1. A adição de succinato inicia a transferência de elétrons mitocondrial, a qual é medida com um eletrodo de oxigênio como a taxa de redução de oxigênio (a H_2O).

2. A adição de cianeto inibe o fluxo de elétrons por meio da principal rota dos citocromos e somente permite o fluxo de elétrons até o oxigênio via rota alternativa resistente ao cianeto, que é subsequente inibida pela adição de SHAM.



3. A adição de ADP estimula a transferência de elétrons (estado 3), facilitando a dissipação do gradiente eletroquímico de prótons.

4. Quando todo o ADP foi convertido a ATP, a transferência de elétrons reverte para uma taxa menor (estado 4).

FIGURA 11.9 Regulação da taxa respiratória por ADP durante a oxidação do succinato em mitocôndrias isoladas de *Vigna radiata*. Os números abaixo dos traços são as taxas de consumo de oxigênio expressas como O_2 consumido ($nmol\ min^{-1}\ mg\ proteína^{-1}$) (cedido por Steven J. Stegink).

ESPAÇO INTERMEMBRANA

NAD(P)H desidrogenases externas (insensíveis à rotenona) podem aceitar elétrons diretamente do NADH ou NADPH produzido no citosol.

O pool de ubiquinona (UQ) se difunde livremente dentro da membrana interna e serve para transferir elétrons das desidrogenases para o complexo II ou para a oxidase alternativa.

O citocromo c é uma proteína periférica que transfere elétrons do complexo III para o complexo IV.

A proteína desacopladora (uncoupling protein – UCP) transporta H^+ diretamente através da membrana.

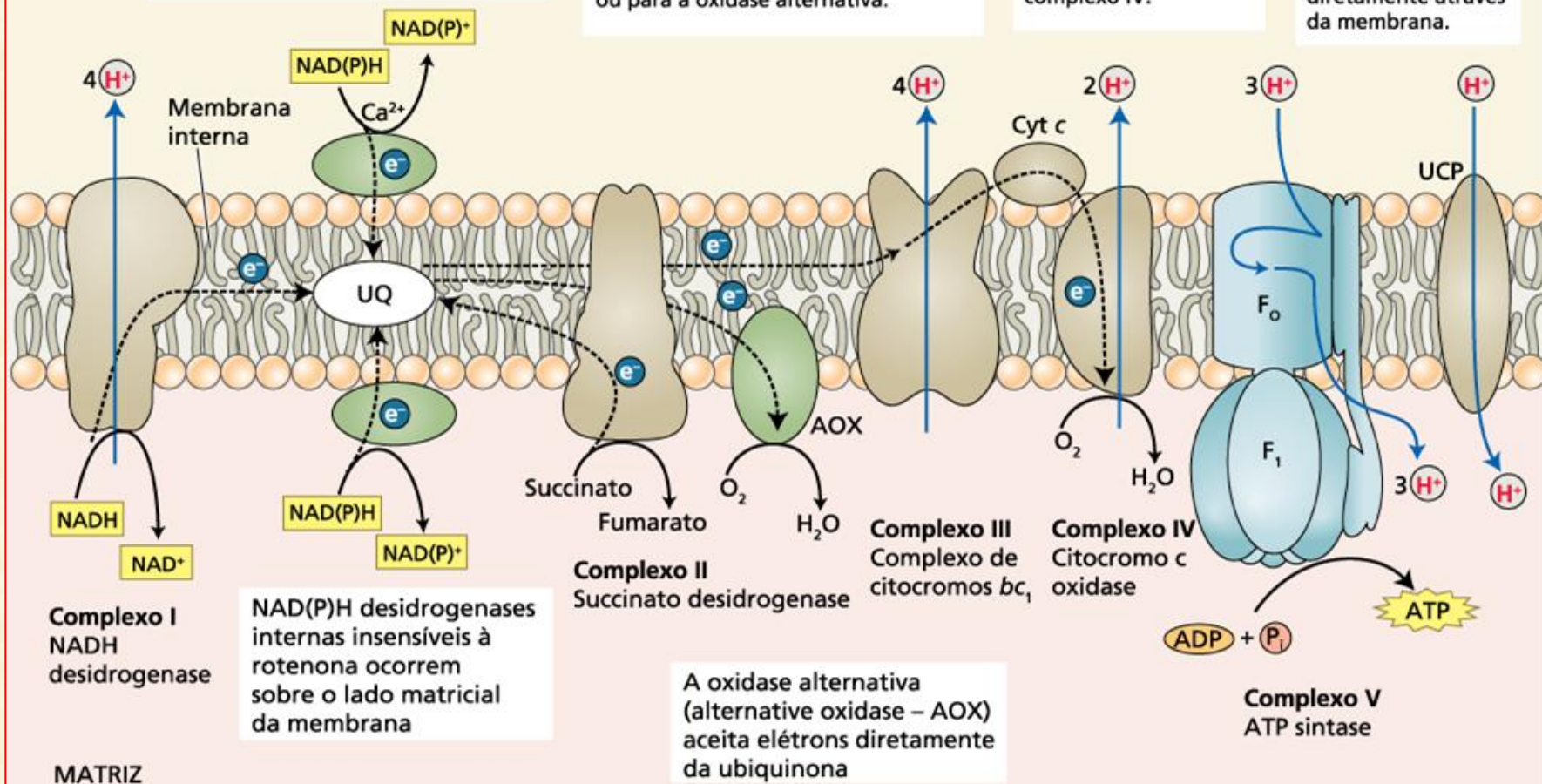
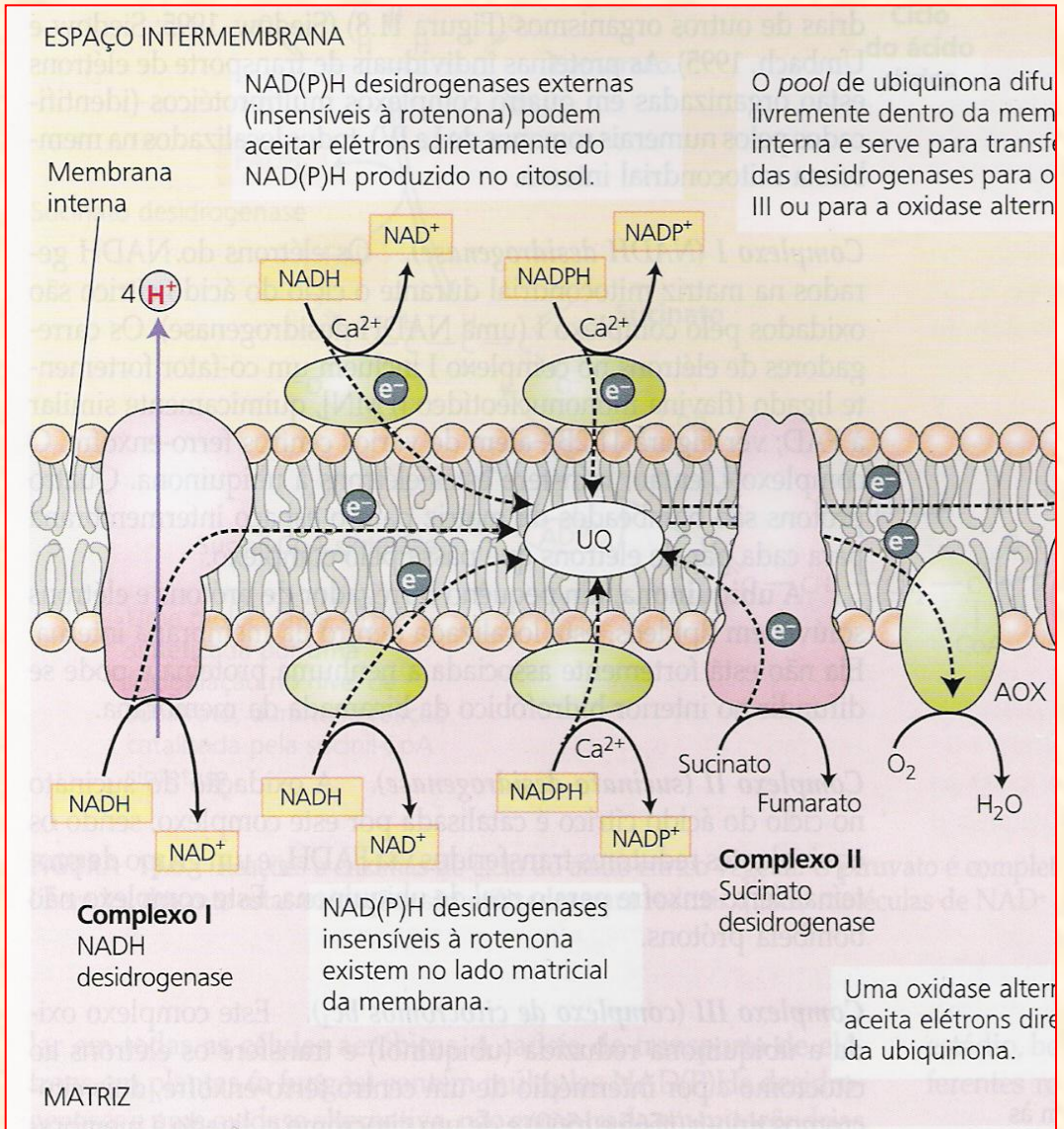


FIGURA 11.8 Organização da cadeia de transporte de elétrons e síntese de ATP na membrana interna de mitocôndria vegetal. As mitocôndrias de aproximadamente todos os eucariotos contêm os quatro complexos proteicos padrão: I, II, III e IV. As estruturas da maioria destes complexos foi determinada, mas eles são mostrados aqui como formas simplificadas. A cadeia de transporte de elétrons da mitocôndria vegetal contém enzimas adicionais (marcadas em

verde) que não bombeiam prótons. Adicionalmente, proteínas desacopladoras desviam diretamente da ATP sintase, ao permitir o influxo passivo de prótons. Essa multiplicidade de desvios em plantas, enquanto animais possuem apenas a proteína desacopladora, fornece uma flexibilidade metabólica maior ao acoplamento energético em plantas (ver **Tópico 11.3 na internet**).

Proteínas Adicionais Encontradas na CTE de Plantas e Oxidase Alternativa (Respiração Resistente ao Cianeto)

O aumento na velocidade do fluxo de elétrons na CTE em resposta à redução no $\Delta\mu H^+$ resulta em aquecimento (Termogenia)



- **Funções da oxidase alternativa (AOX):**
 - não tem por função de evitar ação tóxica do cianeto
 - apresenta funções ecológica e metabólicas:
 - termogenia :
 - aumento temperatura determinados órgãos ou toda a planta
 - sobrefluxo de energia:
 - Relação ATP/ADP
- **Funcionamento da via:**
 - não é estimulado por cianeto
 - quando cianeto interrompe fluxo de elétrons na oxidase normal não pode mais ser eliminado

- **Estímulo à Oxidase Alternativa:**
 - análogo do princípio ativo da aspirina
 - ácido acetil-salicílico \approx *ácido salicílico*
- **Ácido Salicílico:**
 - associado a diferentes processos fisiológicos em plantas
 - molécula sinalizadora (característica de fitormônio)
- **Plantas de clima frio:**
 - desvio do fluxo de elétrons nas épocas de inverno
 - aquecimento da planta como um todo
- **Araceae: (*Symplocarpus foetidus*, *Lírio voodoo*, etc.)**
 - espádice tem temperatura aumentada
 - 14-20°C acima da temperatura ambiente
 - época da polinização
 - liberando odores (geralmente ruins)
 - atração de moscas e outros insetos polinizadores
 - aumento na concentração de ácido salicílico nos seus tecidos

• **Porque a AOX ocorre?**

- explicação relacionada ao funcionamento da CTE
- desvio do fluxo de elétrons para a AOX
- complexos conservadores de energia:
 - cai de 3 para apenas 1
 - somente o Complexo I passa a atuar:
 - diminui quantidade H^+ transportados ao espaço inter-membranas
 - maior consumo de substrato (NADH)
 - aumento na velocidade no fluxo de elétrons
 - » compensar a redução no transporte de H^+
 - » responsável pelo aumento na temperatura

– **Analogia:**

- aumento da temperatura da fiação elétrica com muitos equipamentos eletroeletrônicos em uma única tomada!

Lírio Voodoo - Arum Titam - *Amorphophalus*



Symplocarpus foetidus - Repolho-gambá



© 2001 Eleanor Saulys

Quociente Respiratório (QR):

$$QR = [\text{CO}_2] \text{ liberado} / [\text{O}_2] \text{ consumido}$$

Substrato	Reação	QR
Carboidratos (glicose)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \Rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 36 \text{ATP}$	1,0
Lipídios (ácido oléico)	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + 25,5 \text{O}_2 \Rightarrow 18 \text{CO}_2 + 17 \text{H}_2\text{O}$	$\approx 0,7$
Ácidos orgânicos e fermentação		$> 1,0$

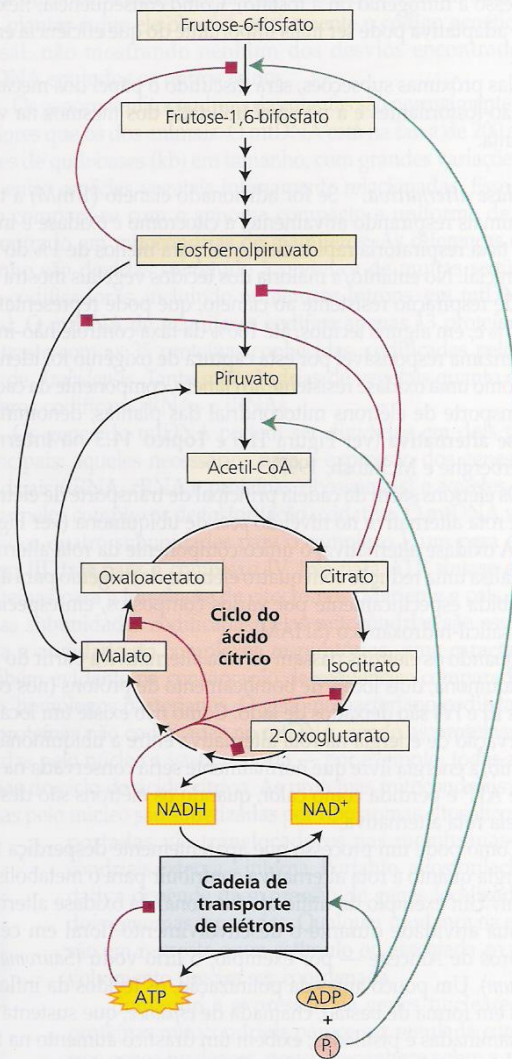
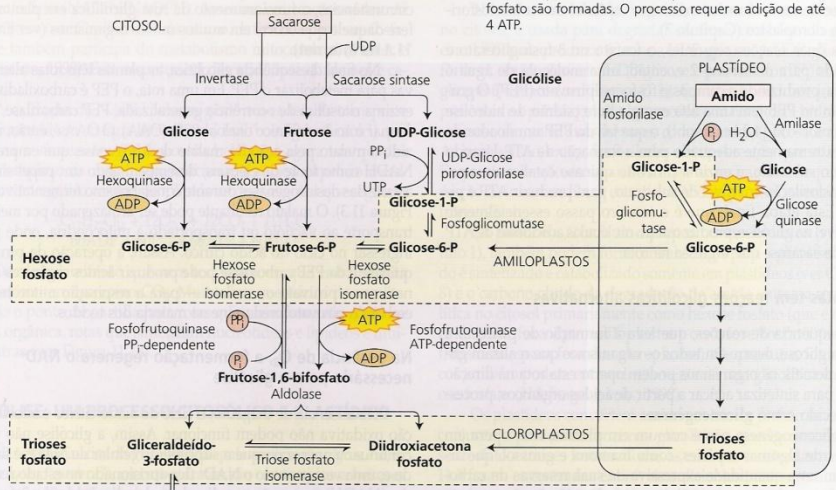


FIGURA 11.12 Conceito de regulação “de baixo para cima” (*bottom up*) da respiração vegetal. Diversos substratos para a respiração (p. ex., ADP) estimulam enzimas nas etapas iniciais das rotas (setas verdes). Ao contrário, o acúmulo de produtos (p. ex., ATP) inibe (quadrados vermelhos) de uma maneira gradativa as reações mais iniciais. Por exemplo, ATP inibe a cadeia de transporte de elétrons, levando a um acúmulo de NADH. NADH inibe enzimas do ciclo do ácido cítrico, como isocitrato desidrogenase e 2-oxoglutarato desidrogenase. Assim, os intermediários do ciclo do ácido cítrico inibem enzimas metabolizadoras do PEP no citosol. Por fim, PEP inibe a conversão de frutose-6-fosfato a frutose-1,6-bifosfato e restringe o fornecimento de carbono para a glicólise.

(A)



Fase de conservação de energia da glicólise
 A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD⁺ é reduzido a NADH pela gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. O ATP é sintetizado nas reações catalisadas pela fosfoglicerato quinase e piruvato quinase. Um produto final alternativo, fosfoenolpiruvato, pode ser convertido a malato para oxidação mitocondrial; a NADH pode ser reoxidada durante a fermentação ou pela álcool desidrogenase ou pela lactato desidrogenase ou pela álcool desidrogenase.

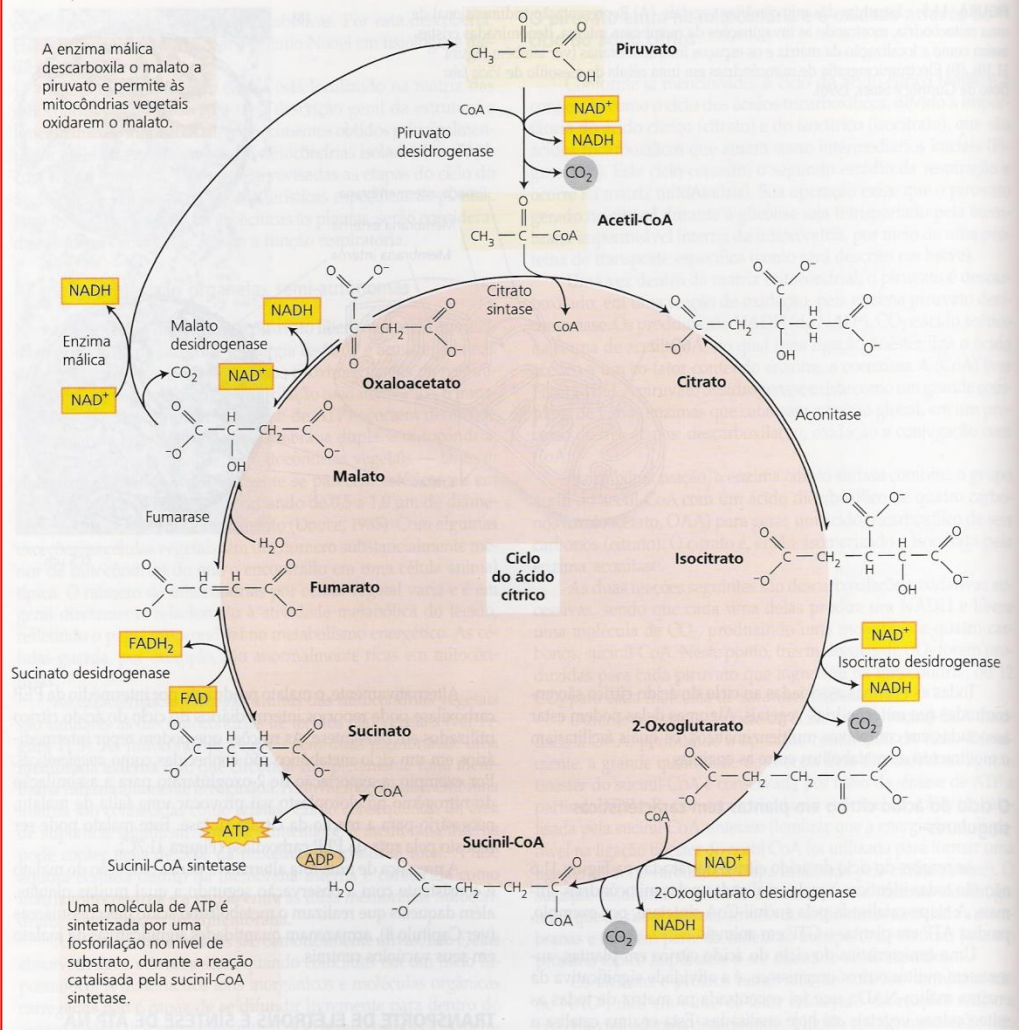
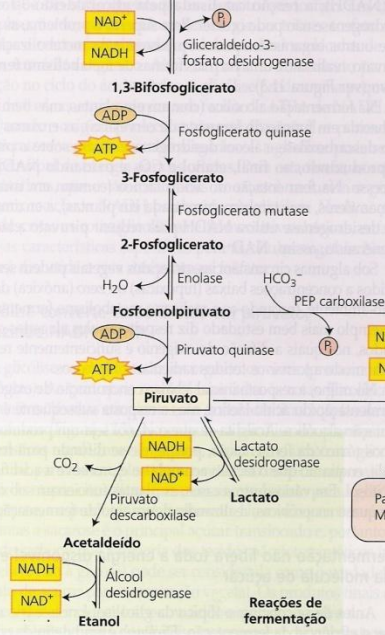


FIGURA 11.6 Reações e enzimas do ciclo do ácido cítrico vegetal. O piruvato é completamente oxidado a três moléculas de CO₂. Os elétrons liberados durante estas oxidações são utilizados para reduzir quatro moléculas de NAD⁺ a NADH e uma molécula de FAD a FADH₂.