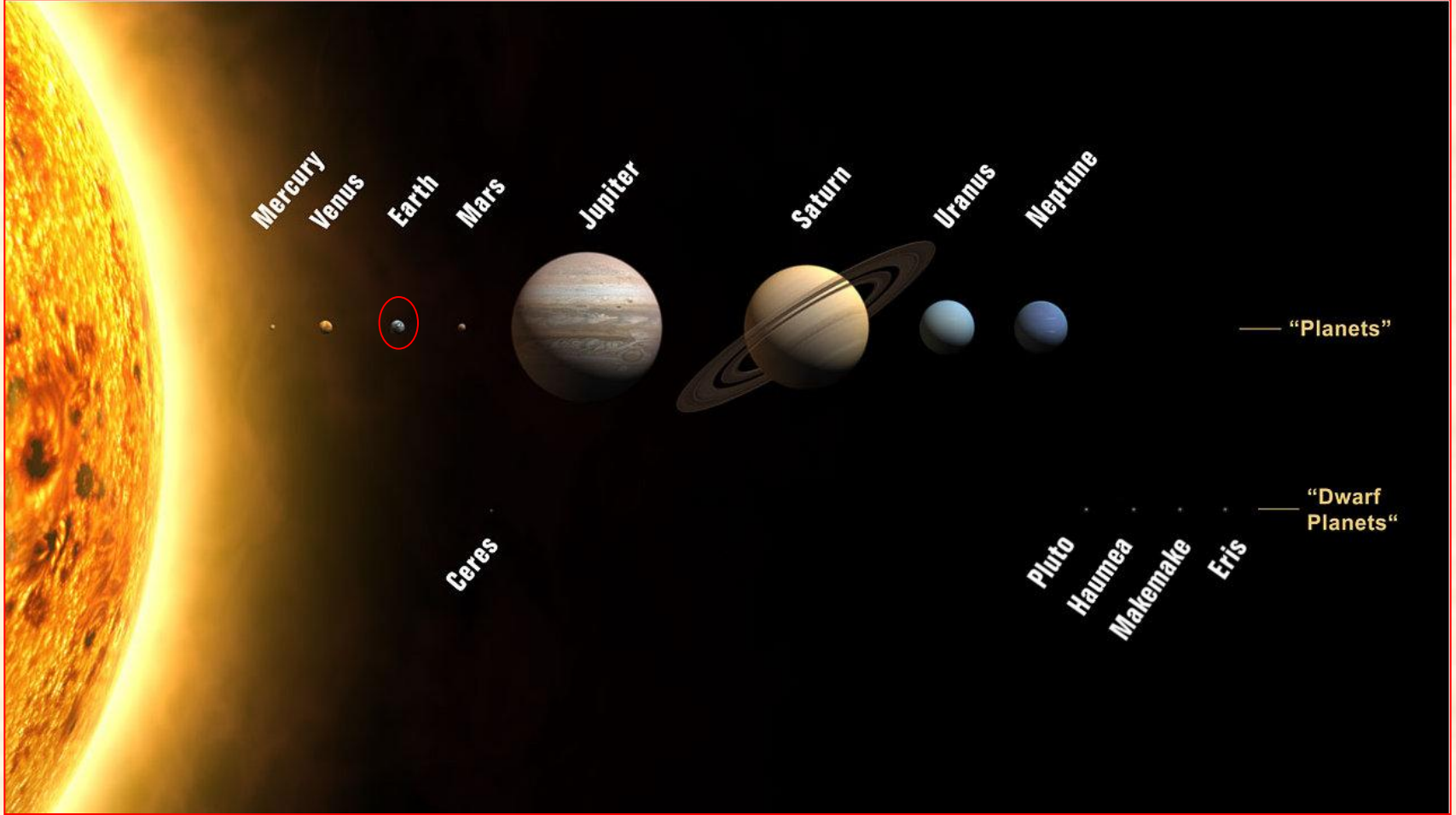
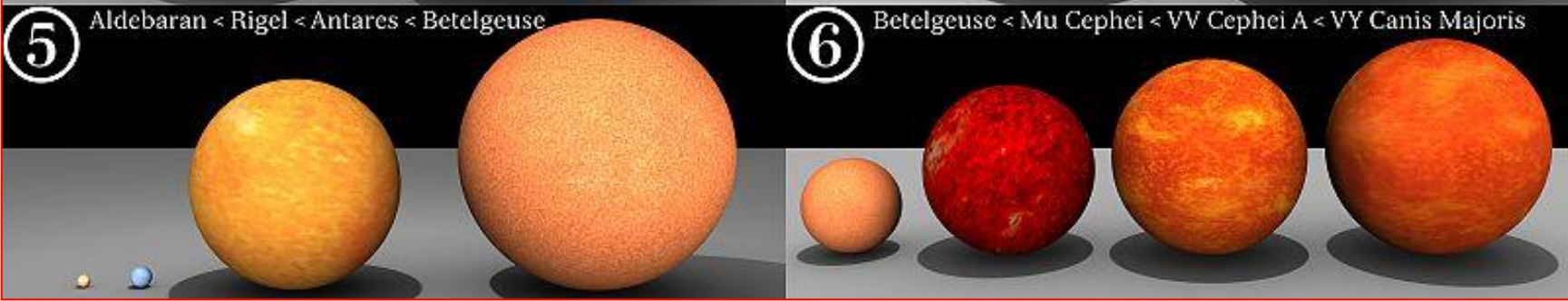
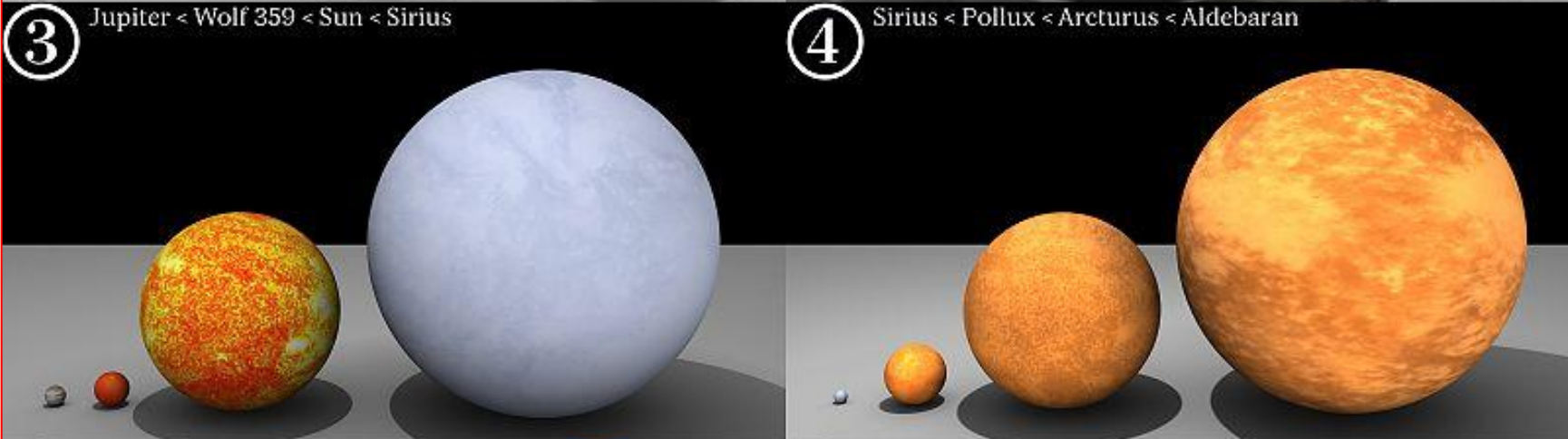
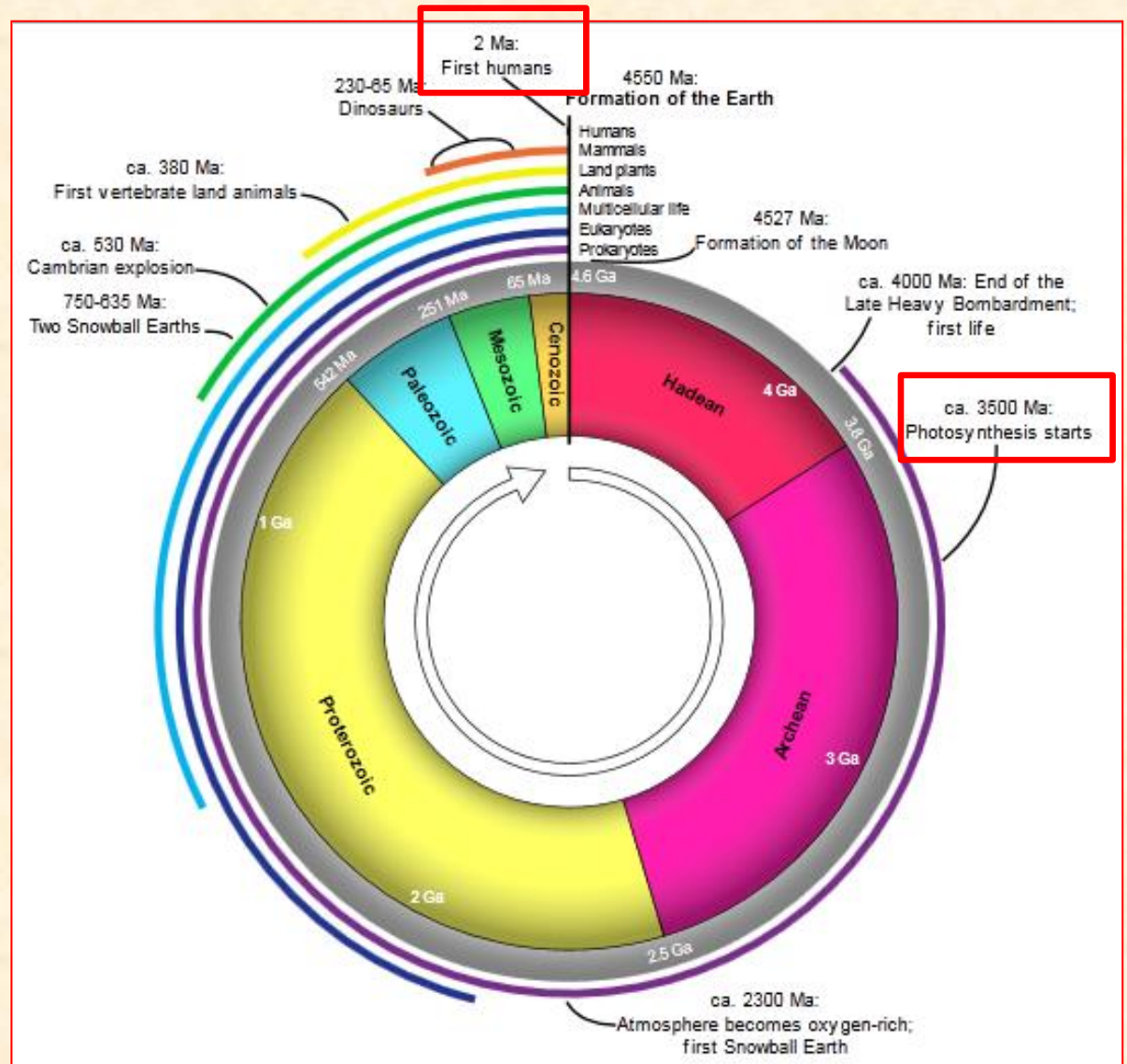


# Fotossíntese





Esta representação relógio mostra algumas das principais unidades de tempo geológico e eventos definitivos da história da Terra. O eon hadeano (maior subdivisão de tempo na escala de tempo geológico) representa o tempo antes registro fóssil da vida na Terra, o seu limite superior é agora considerado como 4,0 Ga [1 Ga = mil milhões de anos] outras subdivisões refletem a evolução da vida, o Arqueano e Proterozóico são duas eras, o Paleozóico, Mesozóico e Cenozóico são eras do éon Fanerozóico. O período de dois milhões do Quaternário, o tempo de humanos reconhecíveis, é demasiado pequeno para ser visível na escala.

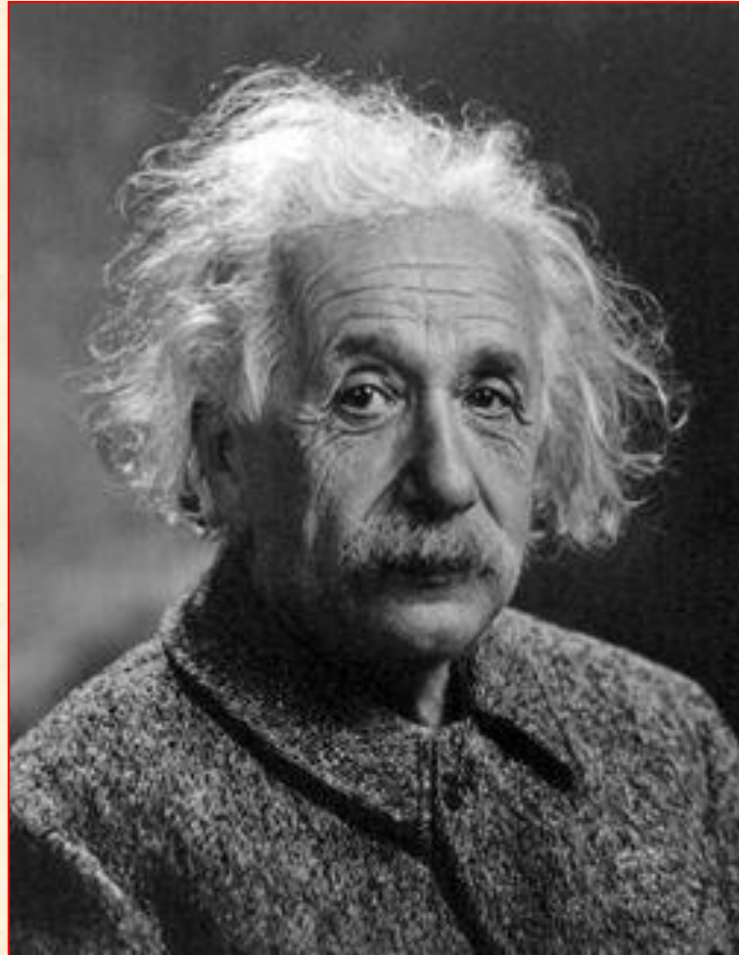


# Processo Fotoquímico:

- **Luz:**
  - Isaac Newton (1672):
    - luz feixe de partículas emitidas por uma fonte de radiação (*componente corpuscular*)
  - James Clerk Maxwell (século XIX):
    - velocidade de propagação onda eletromagnética no espaço  $\approx$  velocidade de propagação da luz (300.000 km/s)
    - luz "modalidade de energia radiante" que se "propaga" através de ondas eletromagnéticas (*componente ondulatório*)
  - Max Planck (Nobel, 1918): Lei de Planck (quanta)  $\Leftrightarrow$  medida da energia do fóton
  - Albert Einstein (Nobel, 1921)  $\Leftrightarrow$  Teoria quântica e efeito fotoelétrico
    - Luz = feixes de pacotes de energia (fótons ou emissão fotoelétrica)
- **Teoria da dualidade "onda-partícula":**
  - características corpusculares e ondulatórias
  - fração da radiação eletromagnética, perceptível ao olho humano
  - movimentos ondulatórios emitidos na forma de pacotes de energia
    - fótons
  - luz visível:
    - radiação eletromagnética entre o ultravioleta e o infravermelho

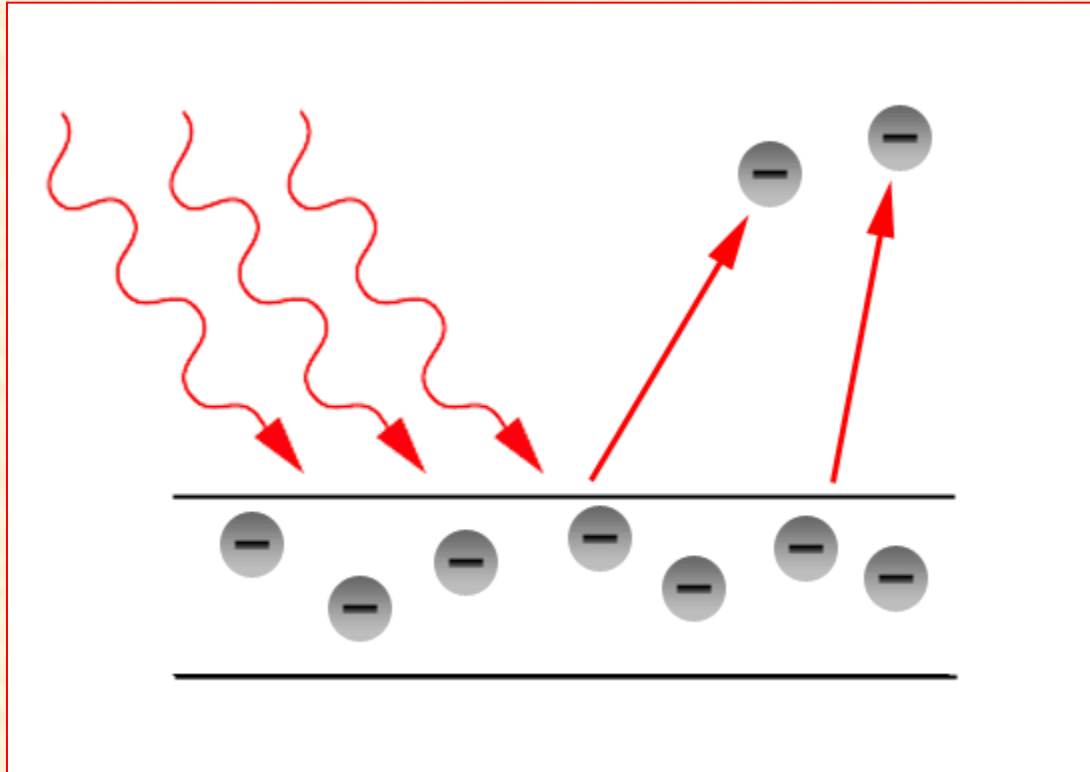


Max Planck



Albert Einstein

# Efeito Fotoelétrico:



O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons por um material, geralmente metálico, quando exposto a uma radiação eletromagnética (como a luz) de frequência suficientemente alta (que depende do material).

# Processo Fotoquímico:

- Características da Radiação Luminosa:
  - brilho (intensidade)
  - cor (frequência)
  - *unidades*:
    - brilho  $\Rightarrow$  watts/cm<sup>2</sup>
    - iluminância ou iluminação  $\Rightarrow$  lux
    - fluxo luminoso  $\Rightarrow$  lumen
    - intensidade luminosa  $\Rightarrow$  candela
  - Atualmente
    - radiação luminosa:
      - densidade de fluxo de fótons de radiação fotossinteticamente ativa (RFA)
        - »  $\mu\text{moles de fluxo de fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
        - »  $\pm 2.000 \mu\text{moles de fluxo de fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (nível do mar)



# Radiação Solar:

- Maior parte da radiação solar é filtrada
  - **A radiação UV:**
    - *camada de ozônio ( $O_3$ ) e oxigênio ( $O_2$ )*
  - **Radiação infravermelha (calórica):**
    - *vapor de água ( $H_2O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ )*
- Radiação solar que entra na terra:
  - Apenas 45% na faixa espectral da *RFA*
  - 400 e 700 nm

- **Lei de Planck:**

- faixas de cor do espectro de radiação correspondem a diferentes intensidades de energia (frequência)

- Energia ( $E$ ) de um fóton:

- frequência ( $\nu$ ) de emissão de radiação

- $\nu = c/\lambda \Rightarrow$  velocidade da luz ( $c$ ) e comprimento de onda ( $\lambda$ )

$$E = h \cdot \nu, \text{ onde:}$$

- $\Rightarrow h =$  constante de Planck =  $6,6 \times 10^{-27}$  erg/s

- $\Rightarrow \nu = c/\lambda$ , então:

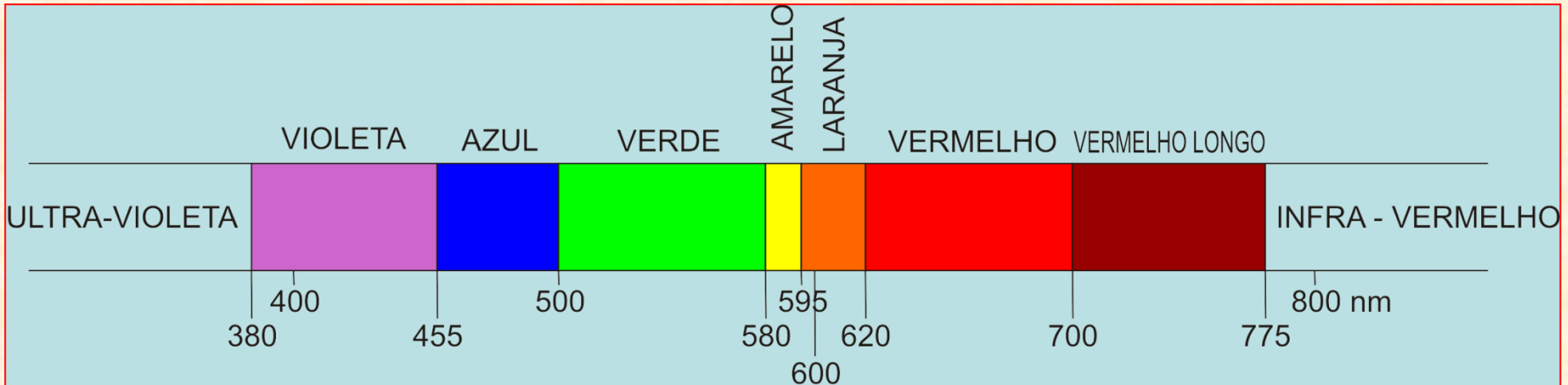
$$E = h \cdot c/\lambda$$

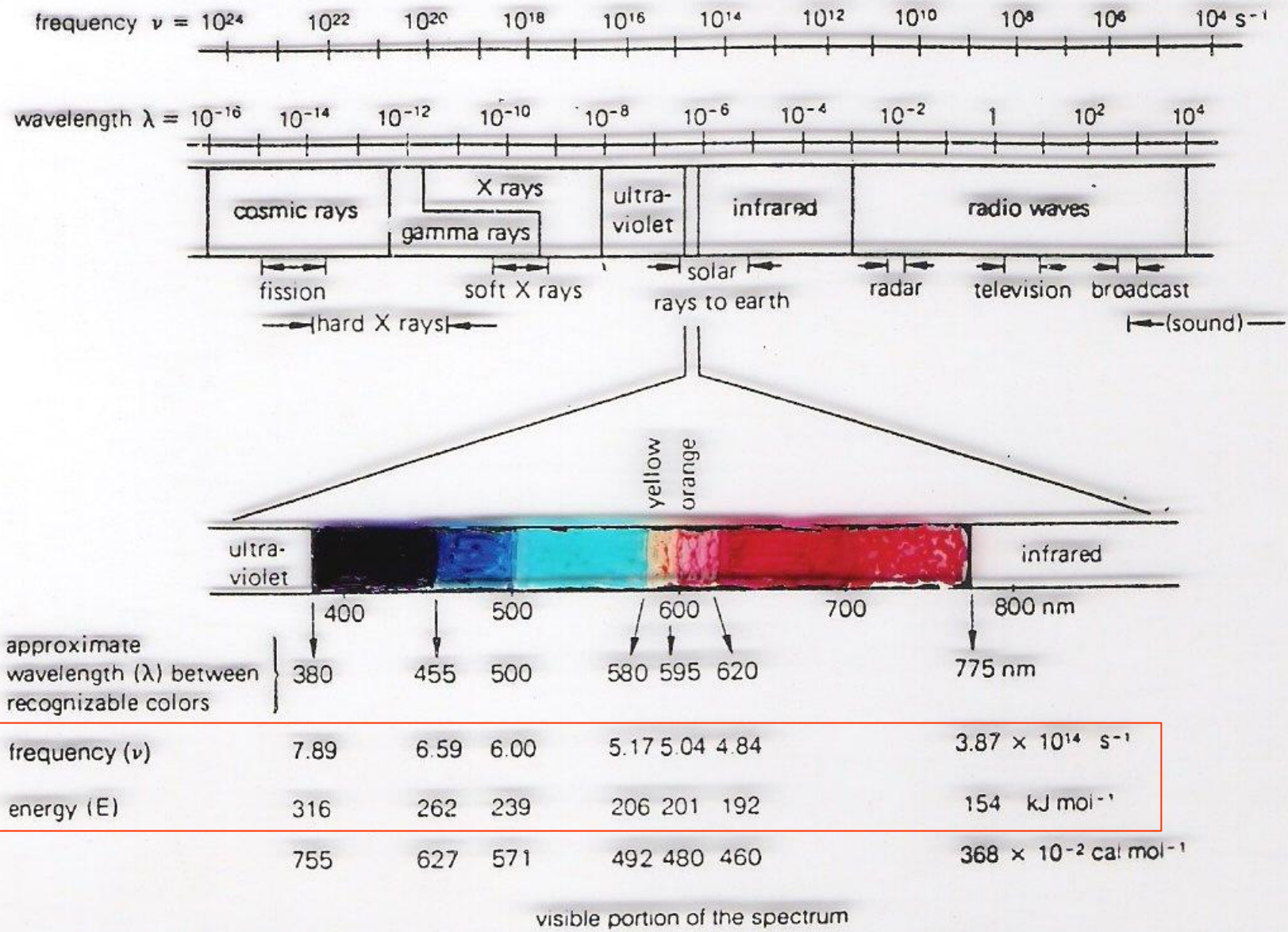
- **Portanto:**

- energia ( $E$ ) do fóton  $\Rightarrow$  *inversamente proporcional*  $\lambda$

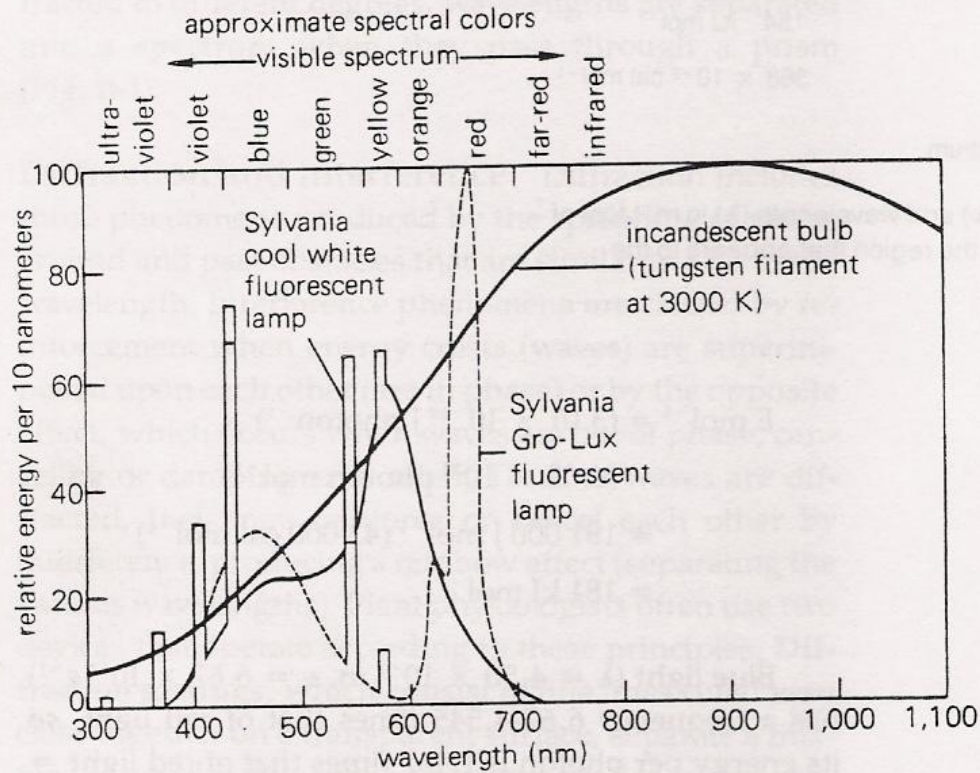
# Espectro da radiação luminosa

(UV próximo – Visível - Infra-vermelho)





**Figure B-2** The electromagnetic spectrum, using both frequency ( $\nu$ ) and wavelength ( $\lambda$ ) in m. Most of the spectrum is shown, and the visible portion is expanded to depict the region that appears to the human eye to have various colors.



**Figure B-3** Emission spectra for several light sources. Note incandescent lamp peak at about  $1.0 \mu\text{m}$ , mercury emission lines in fluorescent lamp spectra, infrared peaks ( $0.85$  to  $1.05 \mu\text{m}$ ) from the xenon lamp, and solar peak in the middle portion of the visible spectrum (between the dashed vertical lines).

- **Pigmentos:**

- considerações gerais:

- coloração dos pigmentos está diretamente relacionada a sua estrutura química
    - cada pigmento apresenta regiões de absorção específicas no espectro de radiação
    - geralmente, correspondem às suas cores complementares.
    - **Carotenóides:**
      - comportamento característico (pico de absorção no azul-violeta)
    - **Clorofilas:**
      - (vermelho e vermelho-longo), também absorvem na região do azul-violeta

- **Espectrofotômetros:**

- decomposição da luz branca diferentes comprimento de onda

- monocromador

- determinação dos espectros de absorção

- espectro de ação:

- efeitos da luz de diferentes comprimentos de onda, usando quantidades não saturantes, num processo fisiológico (fotossíntese, por exemplo)
    - *espectro de ação*, comparado ao *espectro de absorção* do pigmento:
      - elucida a possível participação de um pigmento no processo

- **Lei de Lambert-Beer:**

- determinação quantitativa da concentração de substâncias que absorvem radiação em solução
- relação matemática básica da análise espectrofotométrica
- absorvância solução é diretamente proporcional à concentração somente até um certo limite  $\Rightarrow$  ajustamento logarítmico
  - dentro da faixa de proporcionalidade direta, o valor da absorvância é diretamente proporcional à concentração da solução

- **$A = -\log(T)$ , como  $T = I / I_0 = 10^{-abc}$**

- **Então:  $A = -\log(I / I_0)$  ou  $A = a b c$ , onde:**

- **A** = absorvância medida no espectrofotômetro
- **I<sub>0</sub>** = intensidade da luz *incidente* na amostra em determinado comprimento de onda
- **I** = intensidade da radiação *transmitida* através da amostra
- **a** = constante conhecida como absortividade molar (a qual varia de substância para substância e com o solvente)
- **b** = caminho óptico pela amostra (distância que a luz percorreu por ela, geralmente, 1 cm)
- **c** = concentração da substância

2. A radiação incidente deve ser monocromática, isto é, conter somente um comprimento de onda. Isto posto, vamos considerar a situação ilustrada na Figura 6.2.  $I_0$  e  $I$  são, respectivamente, as intensidades da radiação incidente e transmitida pela amostra. O que foi observado por Beer, ao estudar a radiação incidente sobre soluções, é que a intensidade transmitida decai exponencialmente com o aumento do caminho percorrido na solução (comprimento  $b$  da Figura 6.2), e também com o aumento da concentração  $c$ :

$$I = I_0 10^{-abc}$$

sendo  $c$  a concentração do material em estudo,  $b$  o comprimento interno do recipiente que contém a solução, e  $a$  um fator característico do comprimento de onda da radiação e da natureza do material absorvedor, tanto do solvente como do soluto. É dominado *absortividade*.

A grandeza que medimos experimentalmente é a *transmitância*  $T$  que é a razão entre a intensidade incidente e a transmitida:

$$T = I/I_0 \quad (6.1)$$

Em relação a essa grandeza, a lei de Lambert-Beer assume então a forma

$$T = 10^{-abc}$$

Normalmente os espectrofotômetros apresentam também a medida de outra grandeza que é a *absorbância*  $A$ , definida como

$$A = -\log_{10} T \quad (6.2)$$

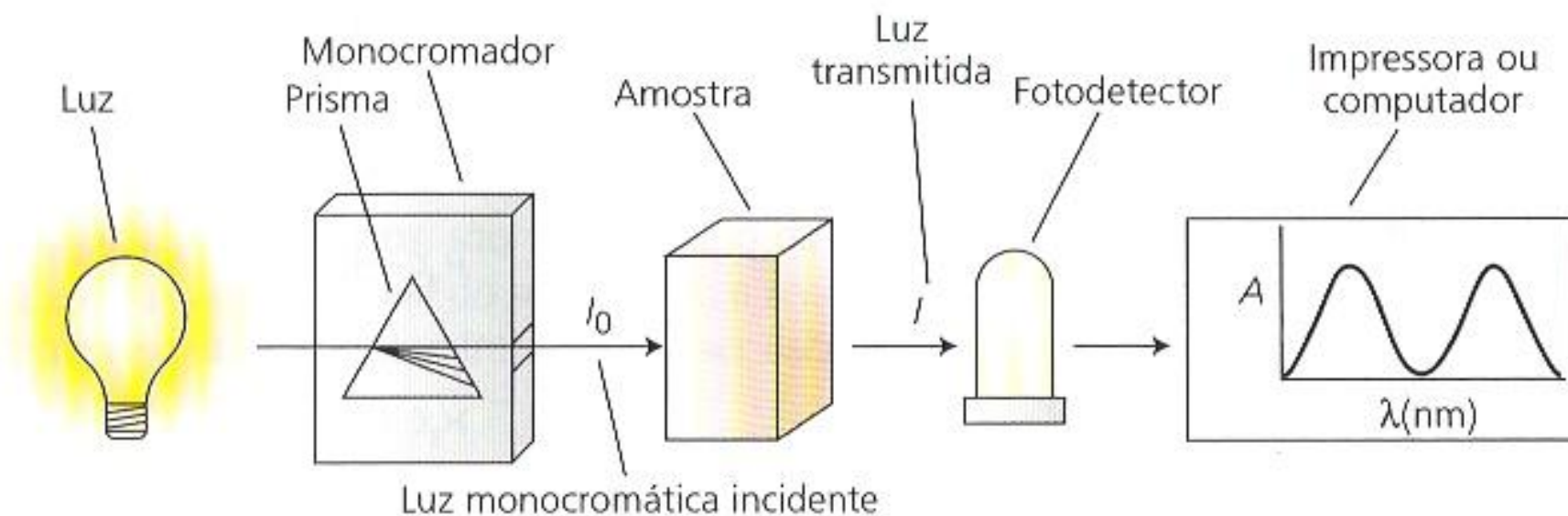
Assim, em relação à absorbância a lei de Lambert-Beer é escrita

$$A = -\log_{10} T = \log_{10}(1/T) = \log_{10}(10^{abc})$$

e portanto,

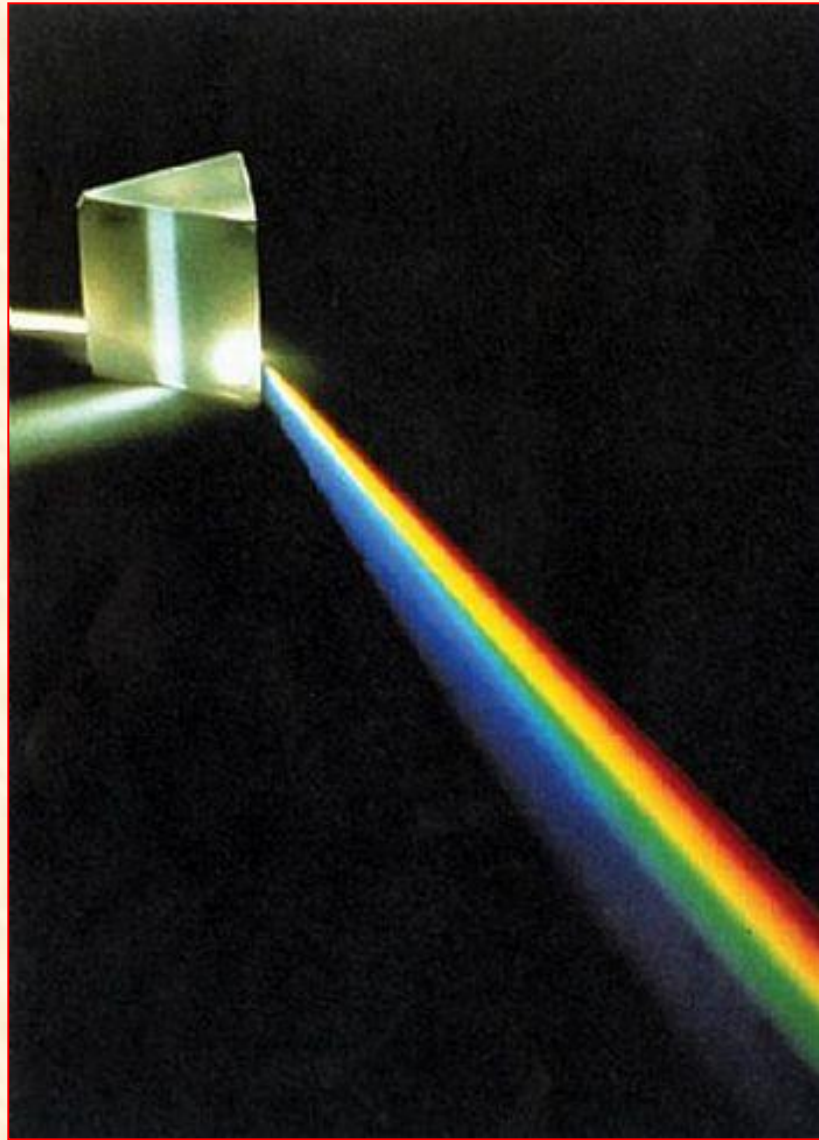
$$A = abc \quad (6.3)$$





**FIGURA 7.4** Diagrama esquemático de um espectrofotômetro. O instrumento consiste de uma fonte luminosa, um monocromador que contém o seletor de comprimentos de onda tipo prisma, um receptáculo para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador. O comprimento da onda emitido pelo monocromador pode ser alterado por rotação do prisma; o gráfico de absorvância ( $A$ ) *versus* comprimento de onda ( $\lambda$ ) é denominado espectro.





**Vermelho**

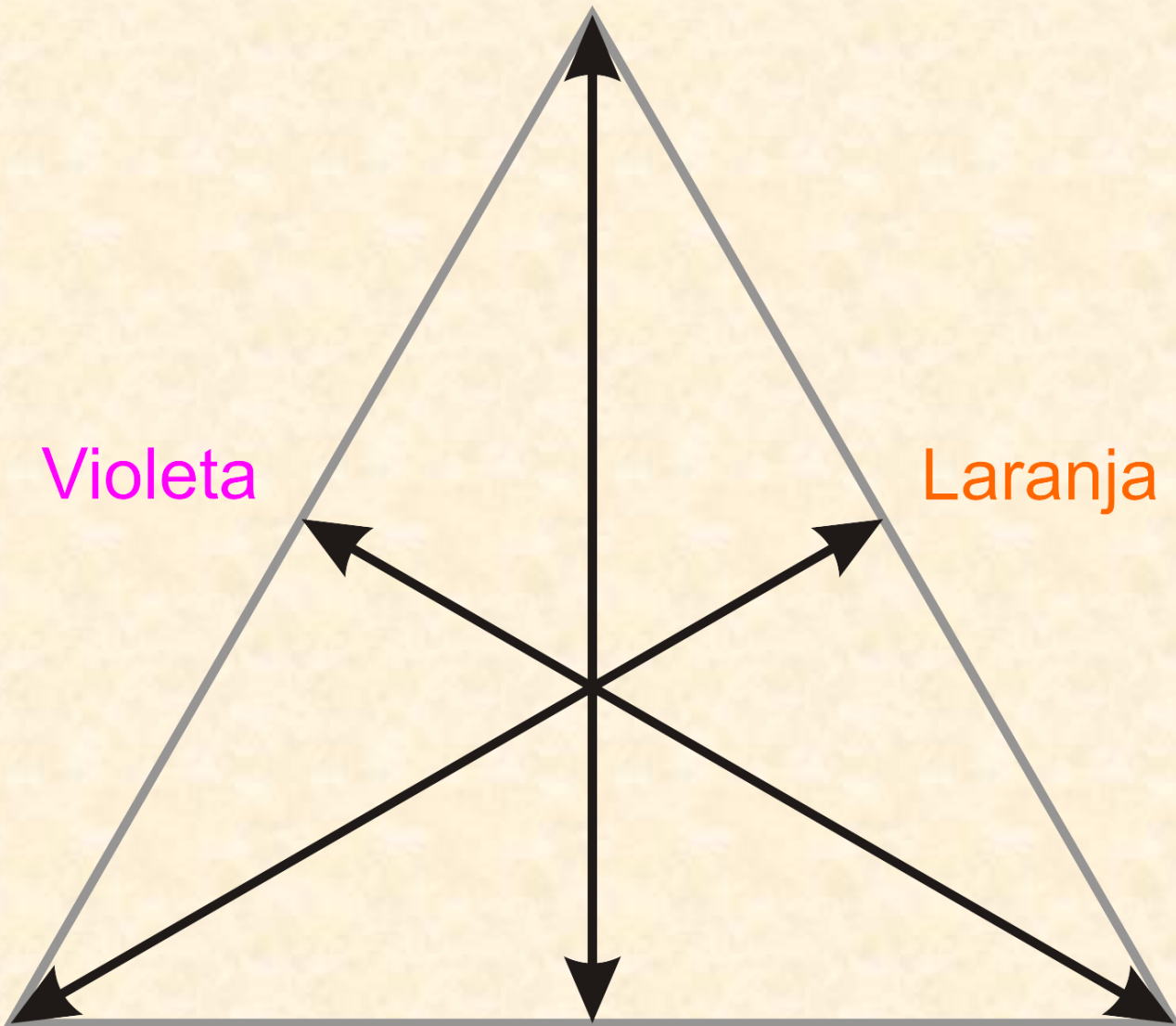
**Violeta**

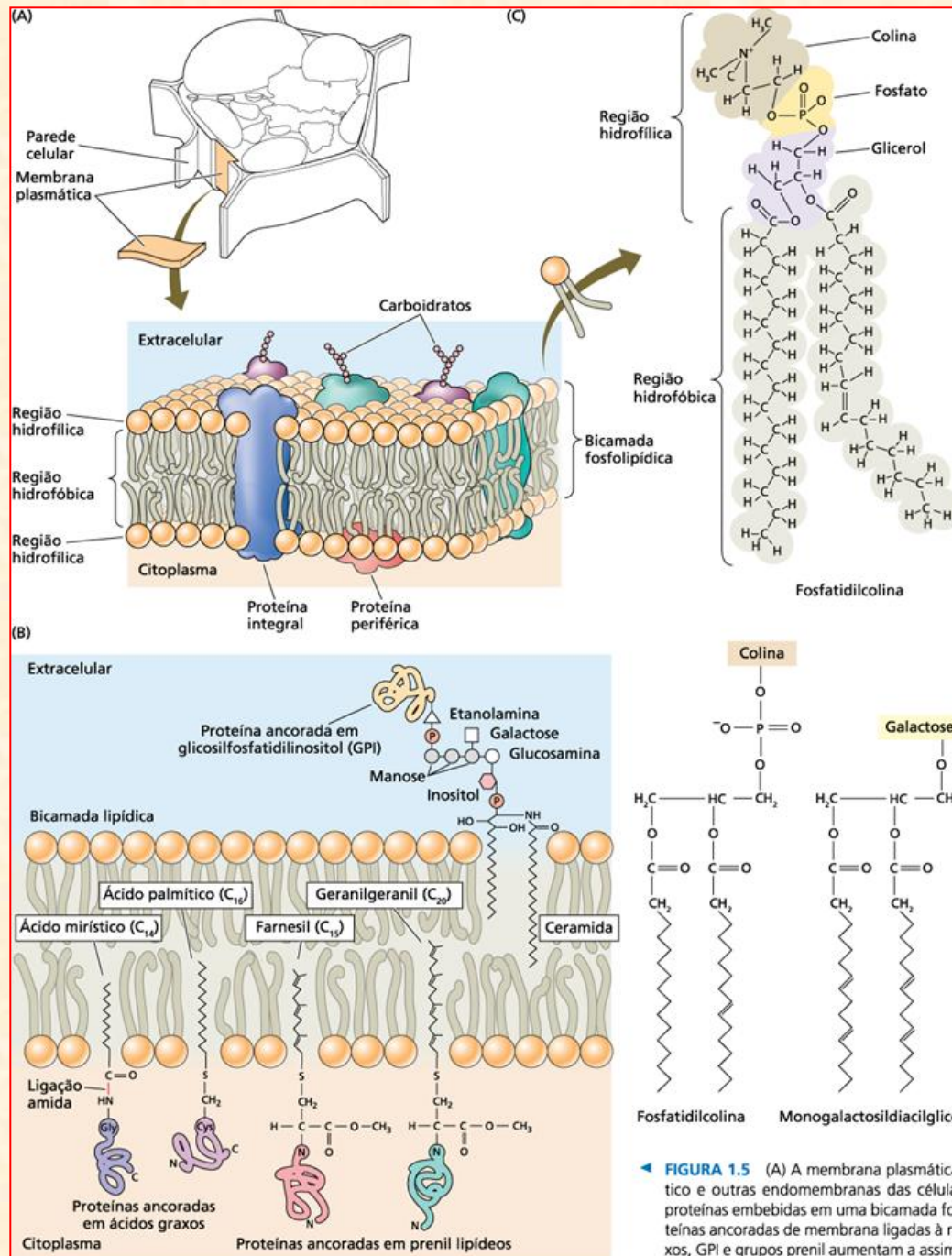
**Laranja**

**Azul**

**Verde**

**Amarelo**





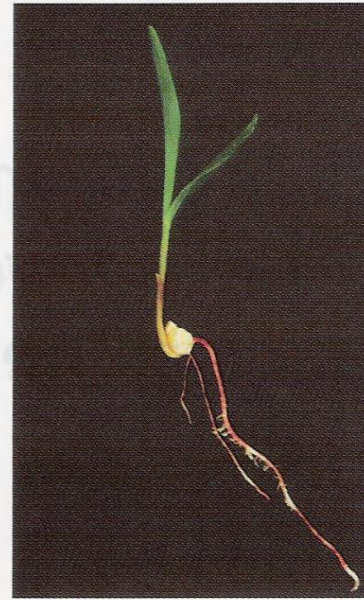
◀ **FIGURA 1.5** (A) A membrana plasmática, o retículo endoplasmático e outras endomembranas das células vegetais consistem de proteínas embutidas em uma bicamada fosfolípida. (B) Várias proteínas ancoradas de membrana ligadas à membrana por ácidos graxos, GPI e grupos prenil aumentam a assimetria das membranas. (C) Estruturas químicas e modelos de espaço preenchido de fosfolípidos típicos: fosfatidilcolina e monogalactosíldiacilglicerol (B, segundo Buchanan et al., 2000).

- **Fotossíntese** ⇒ somente em presença de luz
- **Germinação no escuro ou sombra:**
  - “*planta estiolada*” = “*étioler*” = alvejar
  - alongamento caulinar, desenvolvimento foliar reduzido e ausência de clorofila
  - exposição à luz antes do esgotamento de reservas do endosperma
  - *escotomorfogênese* = “*skotos*” = escuridão
  - Enverdecimento:
    - mesmo sob condições de baixa intensidade de fluxo de fótons e tempo reduzido de exposição à luz
- **Estiolamento:**
  - *Arabidopsis*:
    - *De-Etiolated* (*DET1*) e *CO*nstitutive *Pho*tomorfogênic (*COP*)
      - escuridão completa ⇒ indivíduos mutantes com fenótipos de plântulas crescidas na presença de luz
      - *cop/det/fus* mutantes recessivos ⇒ *COP/DET/FUS* repressores da fotomorfogênes
    - *COP/DET/FUS*:
      - inativados por sinais luminosos percebidos pelo *fitocromo* e *criptocromo*
      - repressão direta ou indireta da transcrição dos genes induzidos pela luz
      - reprimem a via normal da fotomorfogênese no escuro

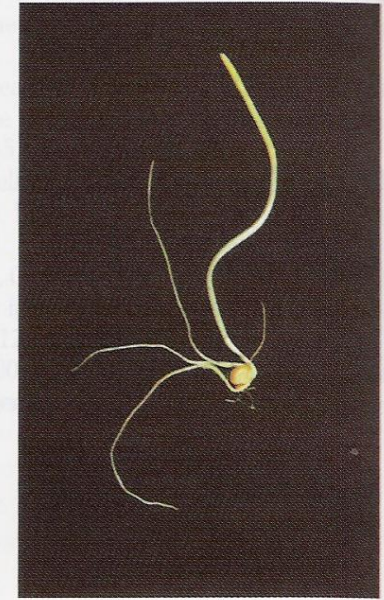
**FIGURA 17.1** Plântulas de milho (*Zea mays*) (A e B) e feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*) (C e D) cultivadas à luz (A e C) ou no escuro (B e D). Os sintomas de estiolamento no milho, um monocotiledônea, incluem a ausência de esverdeamento, redução no tamanho das folhas, falha no desenrolamento das folhas e alongamento do coleóptilo e mesocótilo. No feijoeiro — uma dicotiledônea —, os sintomas do estiolamento incluem ausência de esverdeamento, tamanho reduzido das folhas, alongamento do hipocótilo e manutenção do gancho plumular (fotos © M. B. Wilkins).

A fotossíntese não pode ser a força motora dessa transformação, pois as clorofilas não estão presentes durante esse período. O completo desestiolamento requer alguma fotossíntese, porém as mudanças rápidas iniciais são induzidas por uma resposta luminosa nitidamente diferente, chamada de **fotomorfogênese** (do latim, significando literalmente “início da forma à luz”).

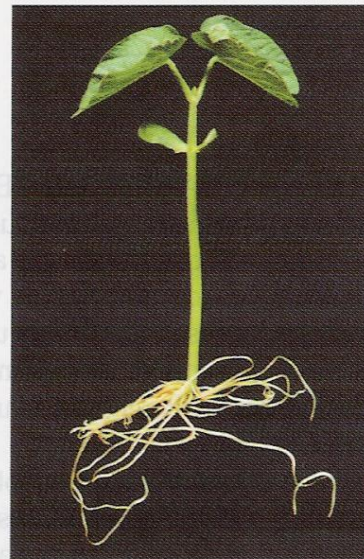
(A) Milho cultivado à luz



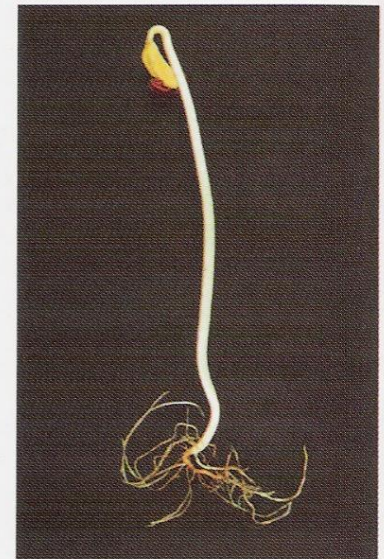
(B) Milho cultivado no escuro



(C) Feijoeiro cultivado à luz



(D) Feijoeiro cultivado no escuro



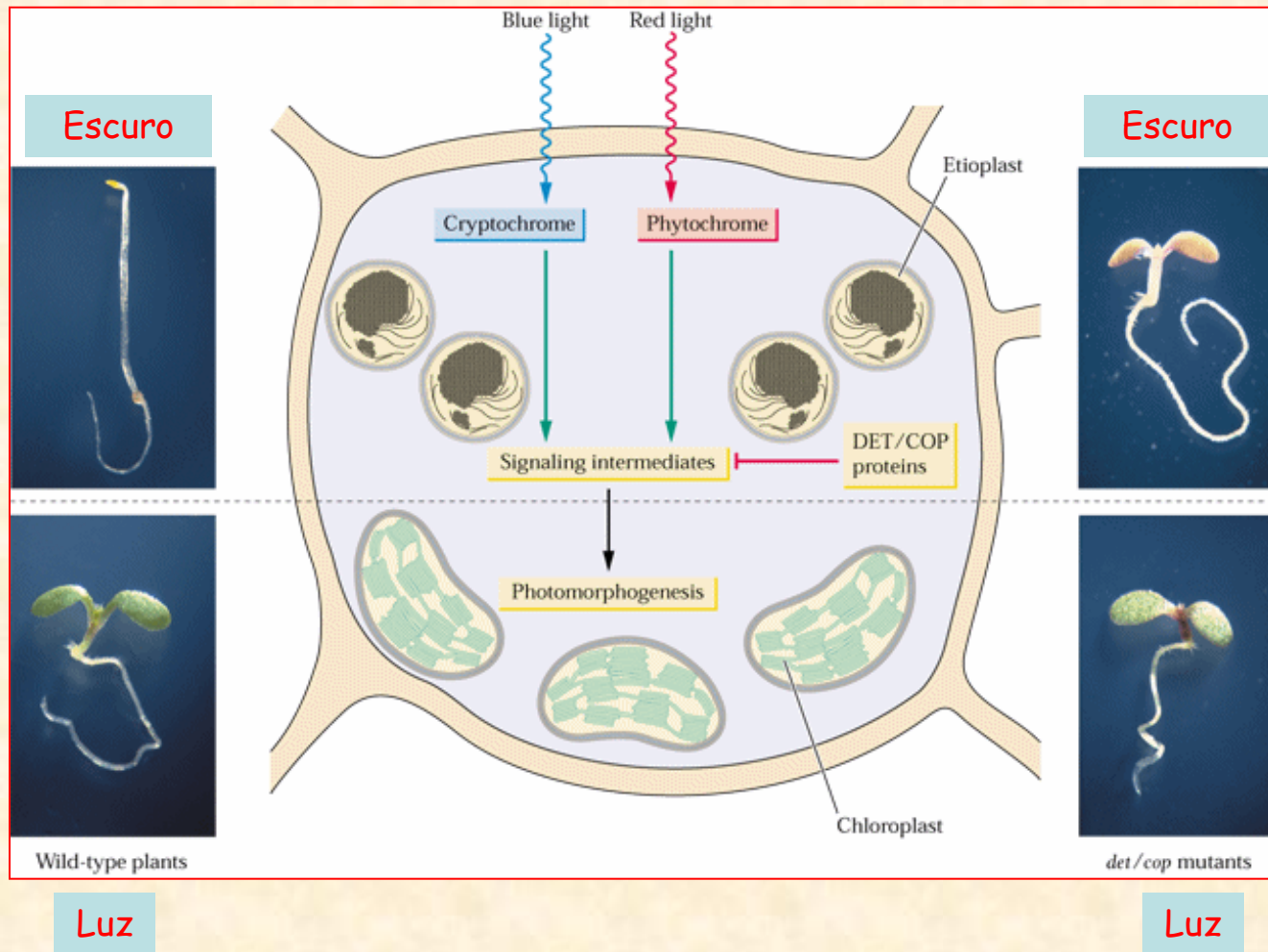


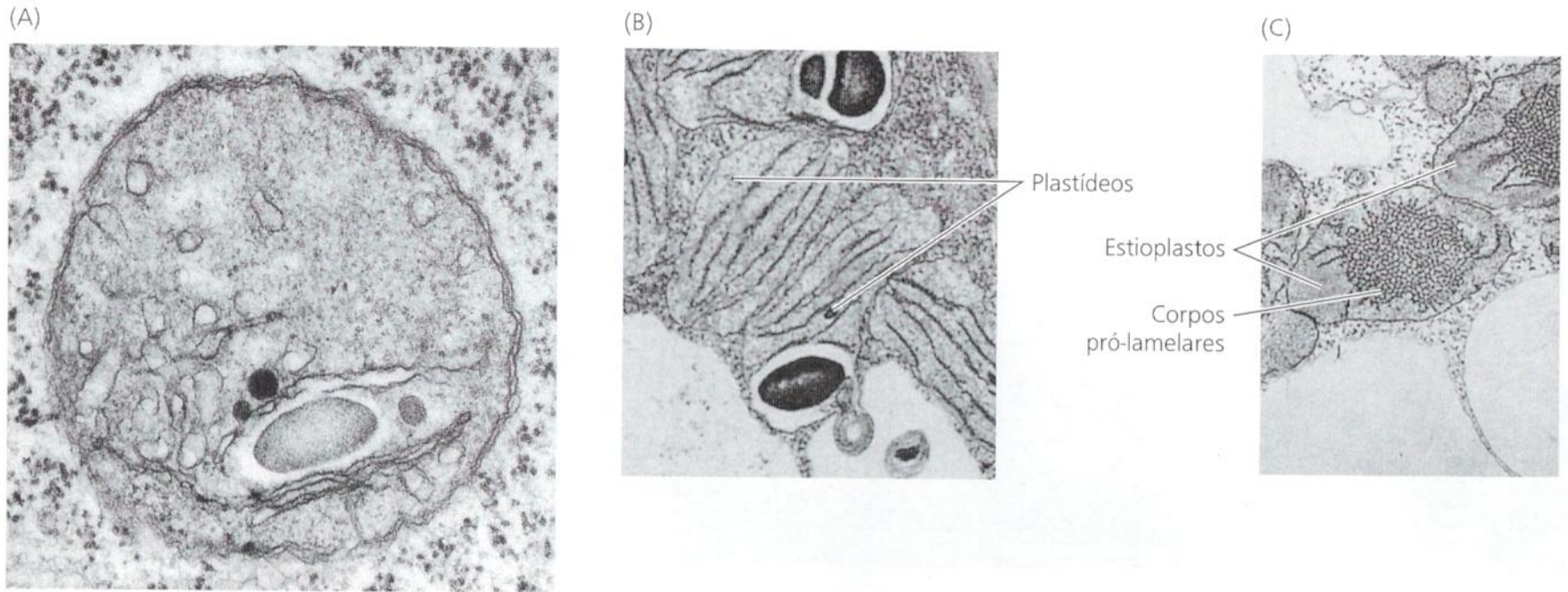
Figure 18.4

Blue light and red light often interact and overlap in their effects on plant development.

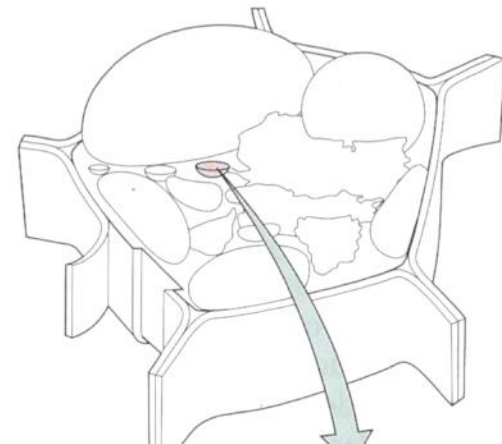




- *Fotomorfogênese:*
  - utilização rápida das reservas
  - formação de estruturas requeridas na fotossíntese e no transporte de água e de assimilados
- *Produção de dois tipos básicos de pigmentos:*
  - clorofilas
  - carotenóides
- *Pró-plastídeos:*
  - organelas encontradas em embriões de sementes (antes da germinação), em folhas jovens e nos meristemas
  - dupla-membrana, DNA próprio (são organelas semi-autônomas), ribossomos (70S) e emaranhado de membranas que poderão originar os tilacóides ou lamelas.
  - precursores de todos os plastídios encontrados em plantas:
    - etioplastos, cloroplastos e leucoplastos (amiloplastos)
    - cromoplastos



**FIGURA 1.18** Electromicrografias ilustrando vários estádios do desenvolvimento de plastídeos. (A) Vista, em grande aumento, de um proplastídeo do meristema apical da raiz de fava (*Vicia faba*). O sistema de membrana interna é rudimentar e os *grana* não estão presentes (47.000×). (B) Uma célula de mesófilo de uma folha jovem de aveia em um estágio inicial de diferenciação na luz. Os plastídeos estão se desenvolvendo em vários *grana*. (C) Célula de uma folha jovem de uma plântula de aveia crescida no escuro. Os plastídeos desenvolveram-se como amiloplastos, com túbulos de membranas semicristalinas entrelaçadas, chamados de corpos pró-lamelares. Quando expostos à luz, os estioplastos podem se converter em cloroplastos pela desorganização dos corpos pró-lamelares e formação de vários *grana* (7.200×) (Gunning e Steer, 1996).

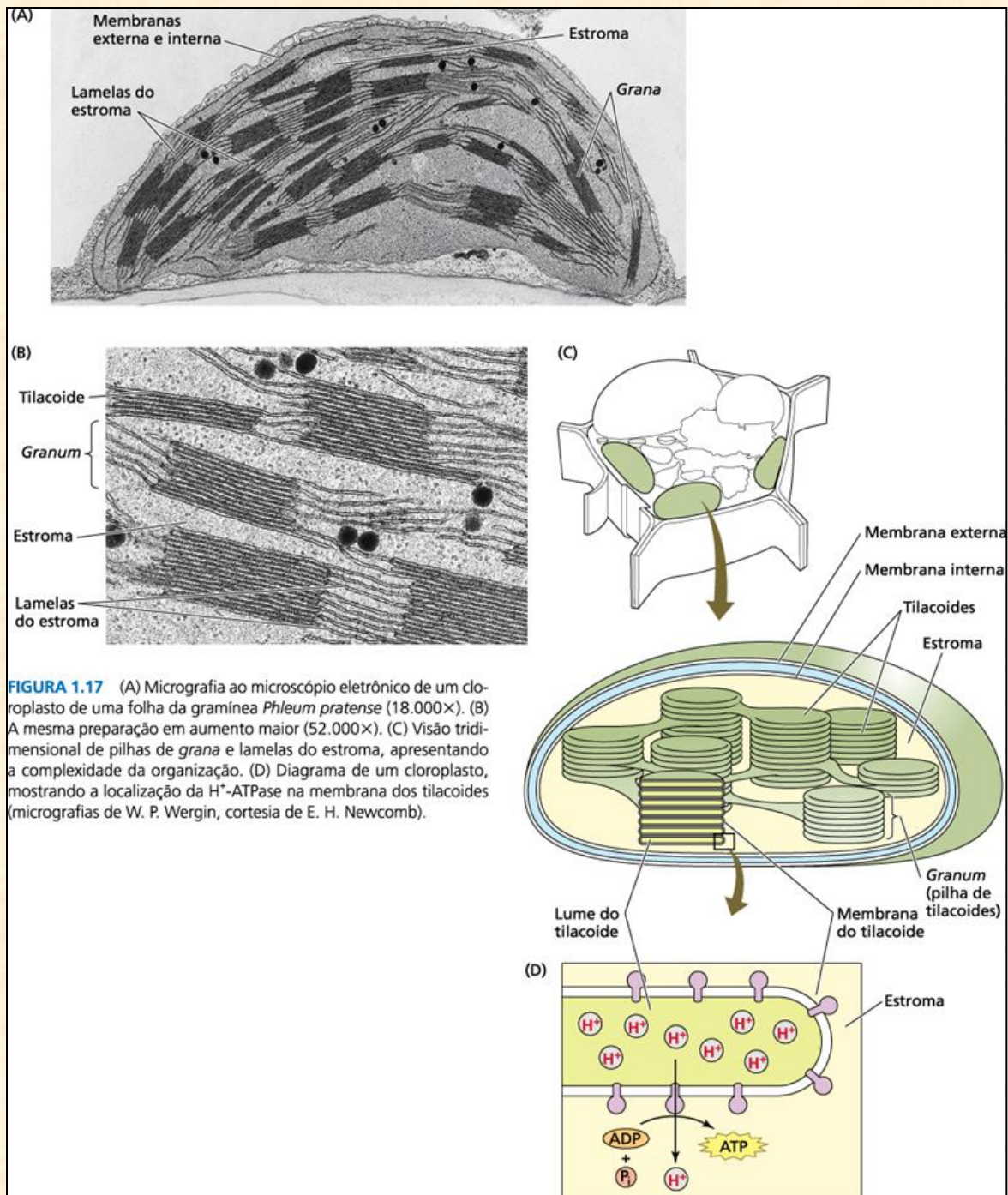


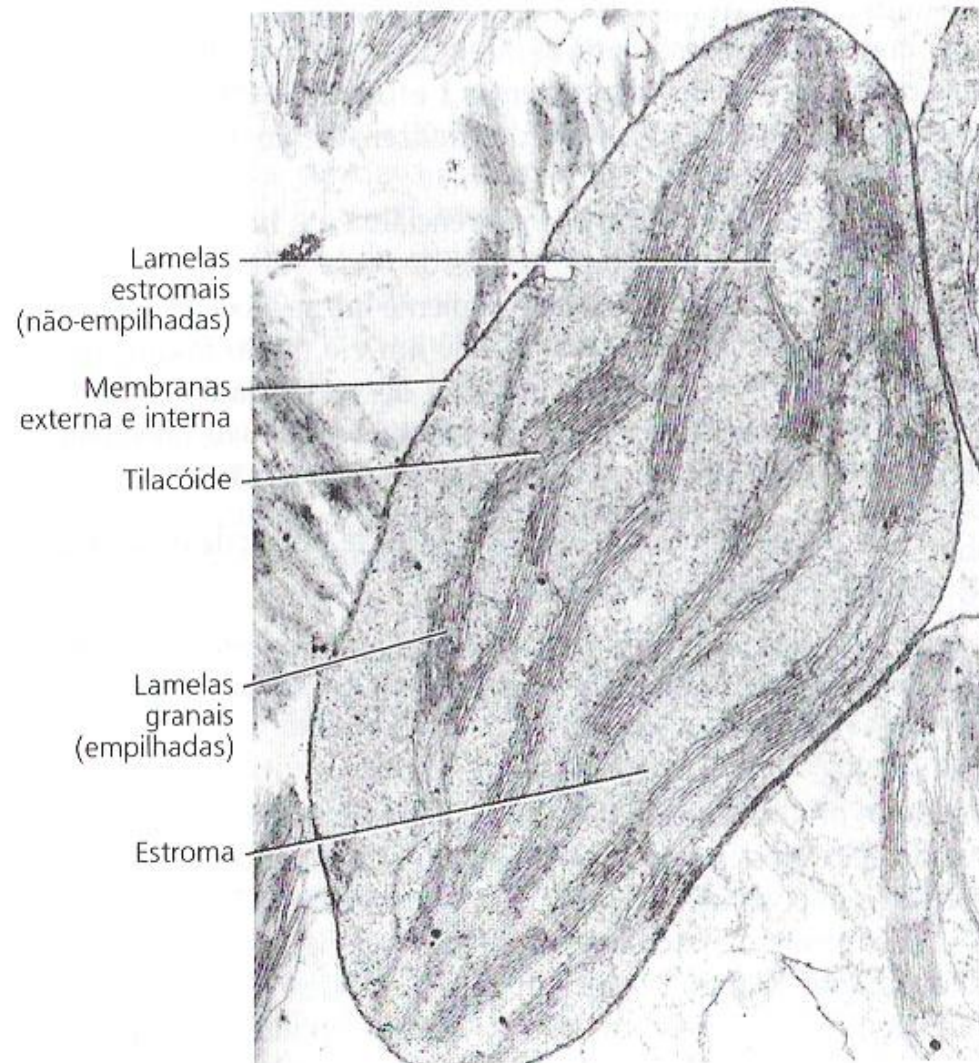
- **Cloroplastos:**

- dupla-membrana (envelope do cloroplasto)
- estroma (matriz fluida e rica em água)
- membranas ricas ácidos graxos polinsaturados (tilacóides)
  - fluidez e sensibilidade à ação peroxidativa por radicais livres
  - porções não-empilhadas ⇒ *tilacóides do estroma*.
  - porções prensadas ou empilhadas ⇒ *tilacóides do grana*.
  - tilacóides do grana ⇒ dobras das membranas (*lúmen do tilacóide*)
- entre o lúmen e o estroma:
  - *gradiente de potencial eletroquímico*

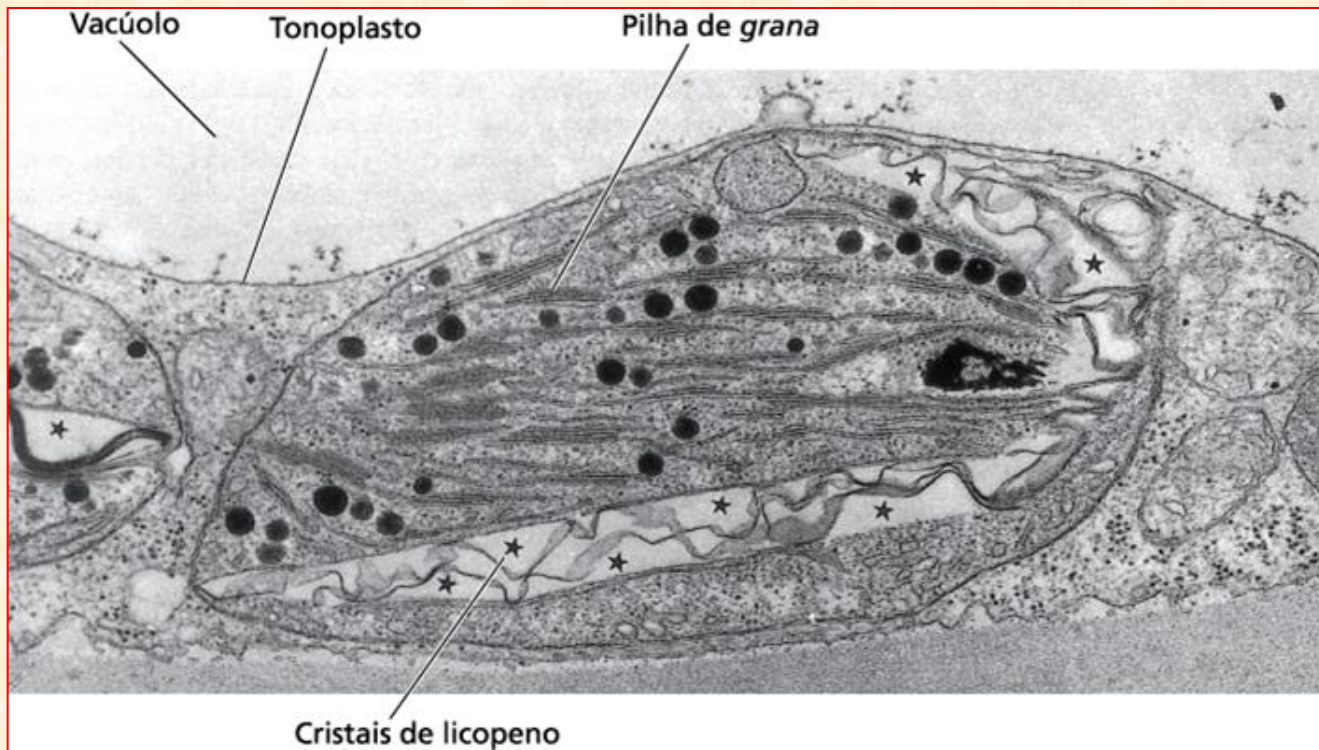
- **Pigmentos:**

- associados às membranas dos tilacóides (fotossistemas)
  - natureza *hidrofóbica* (apolar):
    - clorofilas: se “prendem” nas membranas
    - carotenóides: efetivamente solúveis nas membranas
  - processo fotoquímico ⇒ membranas dos tilacóides
  - processo bioquímico ⇒ estroma





**FIGURA 7.15** Eletromicrografia de transmissão de um cloroplasto de ervilha (*Pisum sativum*), fixado em glutaraldeído e  $\text{OsO}_4$ , incluído em resina plástica e seccionado (secção fina) com um ultramicrotomo (14.500 x) (cedida por J. Swafford).



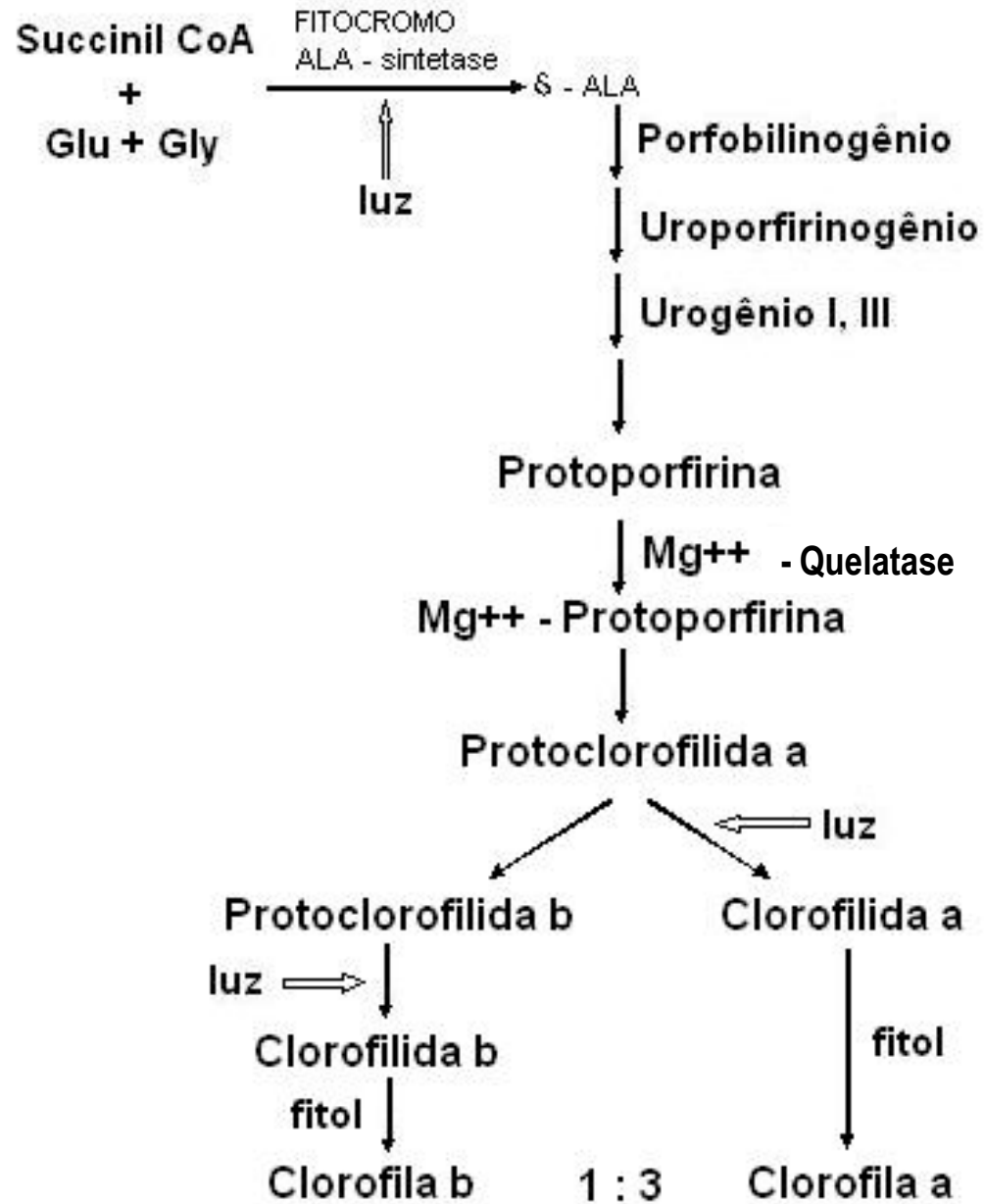
**FIGURA 1.18** Micrografia ao microscópio eletrônico de um cromoplasto do fruto de um tomateiro (*Lycopersicon esculentum*), no estágio inicial de transição entre um cloroplasto e um cromoplasto. Pequenas pilhas de grana ainda podem ser observadas. Os cristais do carotenoide licopeno estão indicados por estrelas (27.000×) (de Gunning e Steer, 1996).

- **Pigmentos:**
  - ligações conjugadas (simples e duplas-ligações alternadas)
  - interferência e captura da energia radiante pelo cromóforo
- **Principais pigmentos fotossintetizantes:**
  - *clorofilas e carotenóides* (lipossolúveis)
    - Clorofilas:
      - coloração verde das folhas das plantas
    - Carotenóides:
      - pigmentos solúveis em lipídios
      - coloração vermelha, laranja ou amarela
- **Biossíntese das clorofilas:**
  - clorofilas a e b:
    - cromóforo (captação da luz  $\Rightarrow$  tetrapirrol de cadeia fechada +  $Mg^{2+}$ )
    - fitol
  - precursores:
    - succinil-CoA, ácido glutâmico e glicina
    - síntese exige luz (percebida pelo fitocromo  $\Rightarrow$  ativa *ALA-sintetase*)
    - produção do ácido  $\delta$ -amino-levulínico ( $\delta$ -ALA)

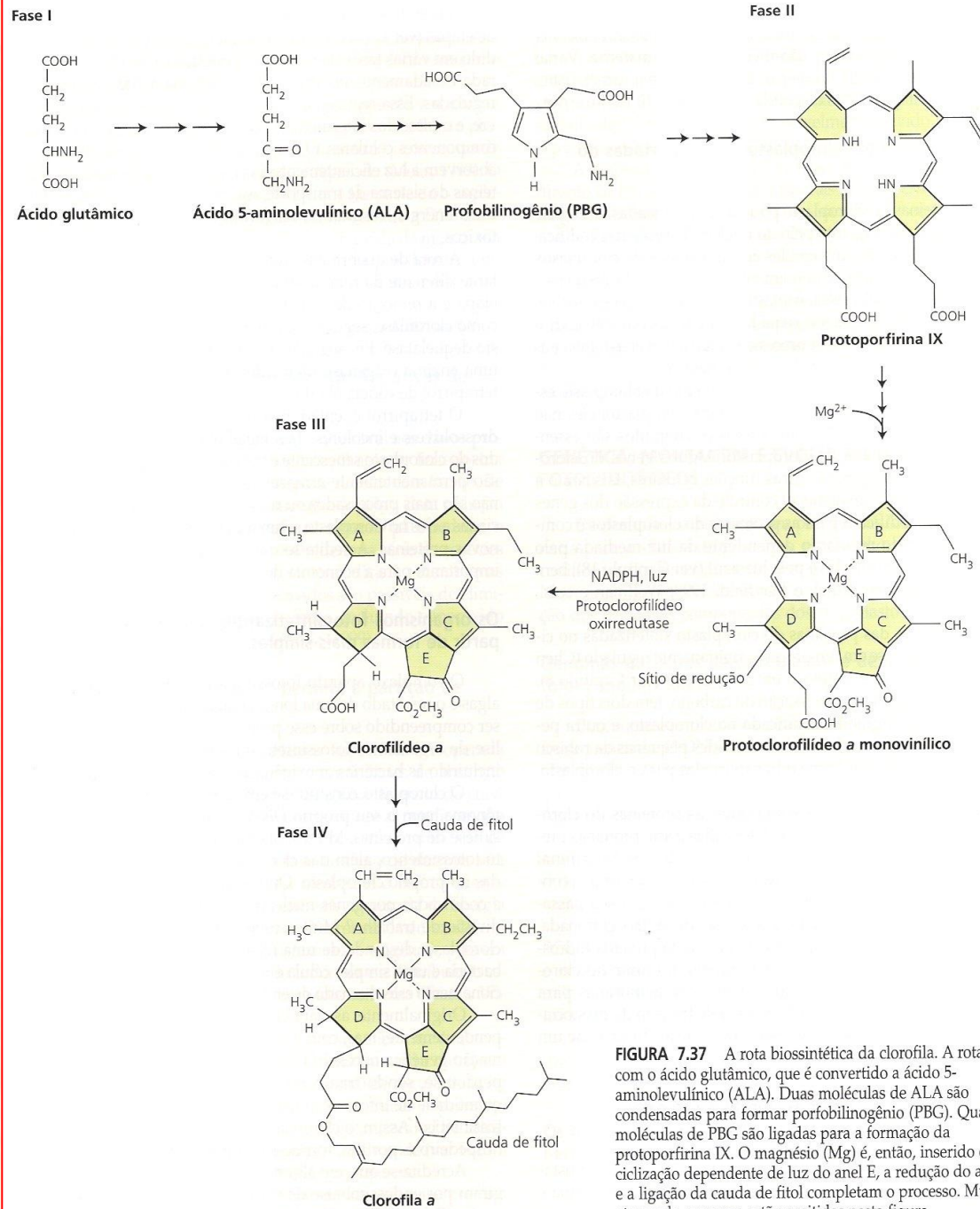


- $Mg^{2+}$   $\Rightarrow$  fundamental para coloração verde
- As clorofilas a e b:
  - derivadas *protoclorofilida a*, (coloração ligeiramente esverdeada)
  - após protoclorofilida e antes da formação das clorofilidas a e b, novamente, há necessidade de luz
- última etapa da biossíntese :
  - “cauda” fitol esterificada ao tetrapirrol
- **Fitol:**
  - álcool bastante apolar (hidrofóbico)
  - “ancora” as moléculas de clorofila nas membranas
- **Tetrapirrol:** hidrofílico (Mg, N, O)
- **Relação clorofilas a e b:**
  - plantas heliófilas  $\Rightarrow$  3:1
  - plantas umbrófilas  $\Rightarrow$  alterado (aumenta a clorofila *b* e diminui a clorofila *a*)
- **Diferença clorofilas a e b:**
  - anel pirrólico de número dois
  - **clorofila a:** grupo metil ( $CH_3$ )
  - **clorofila b:** grupo carbonila/aldeído (CHO)
  - feofitina (clorofila sem o  $Mg^{2+}$ )

# Biosíntese de clorofilas

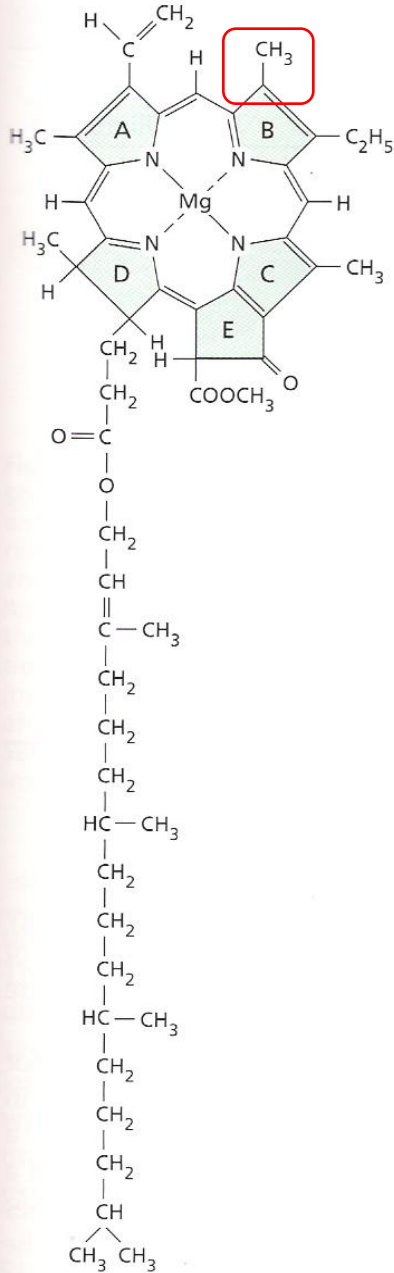


# Biossíntese de clorofilas

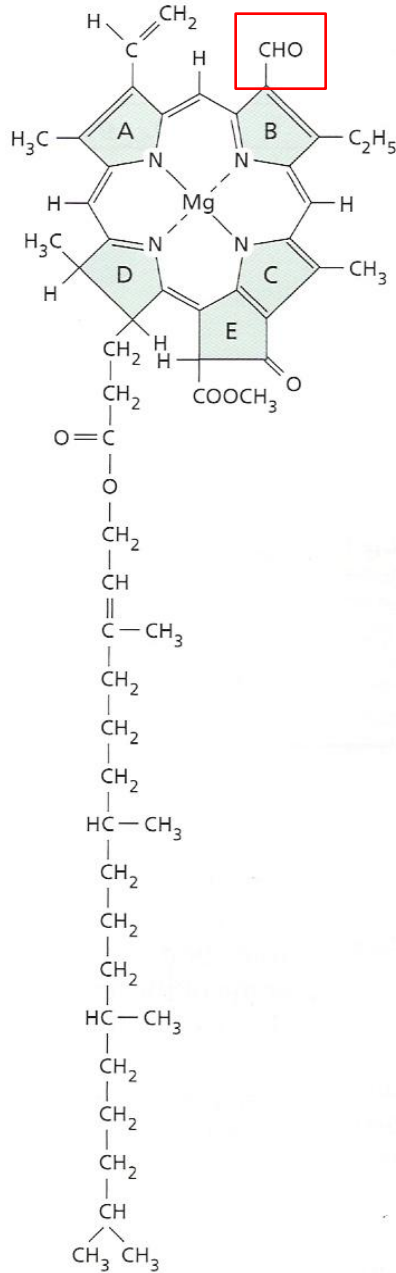


**FIGURA 7.37** A rota biossintética da clorofila. A rota inicia com o ácido glutâmico, que é convertido a ácido 5-aminolevulínico (ALA). Duas moléculas de ALA são condensadas para formar profobilinogênio (PBG). Quatro moléculas de PBG são ligadas para a formação da protoporfirina IX. O magnésio (Mg) é, então, inserido e a ciclização dependente de luz do anel E, a redução do anel D e a ligação da cauda de fitol completam o processo. Muitas etapas do processo estão omitidas nesta figura.

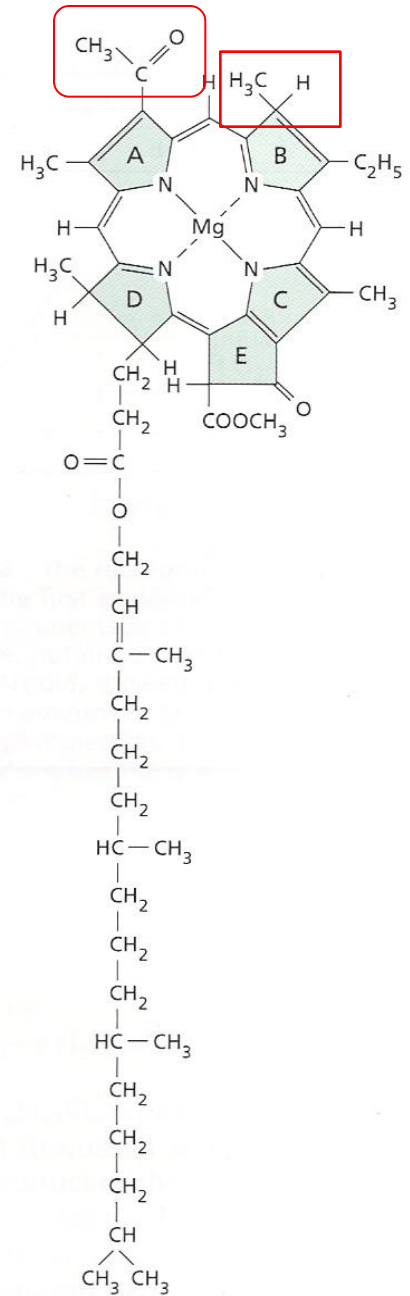
(A) Chlorophylls



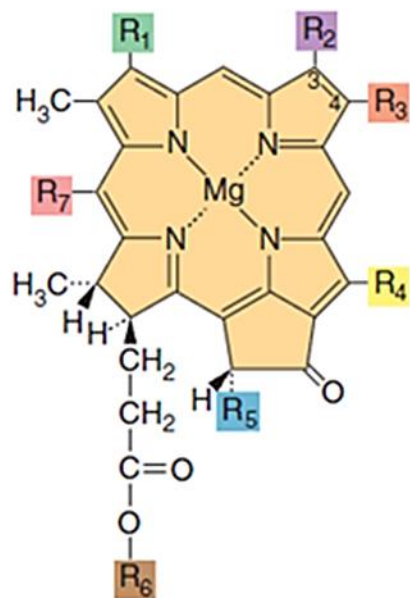
Chlorophyll a



Chlorophyll b



Bacteriochlorophyll a



Pigmento	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Máximos de absorção (nm)	
								<i>In vivo</i>	Extrato (metanol)
Bacterioclorofila <i>a</i> (bactérias púrpuras)	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}_3^b$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	P/Gg <sup>a</sup> -H		805 830-890	771
Bacterioclorofila <i>b</i> (bactérias púrpuras)	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{CH}_3^c$	$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	P	-H	835-850 1020-1040	794
Bacterioclorofila <i>c</i> (bactérias verdes sulfurosas)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_3\text{H}_7^d$ $-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{CH}_3$	-H	F	$-\text{CH}_3$	745-755	660-669
Bacterioclorofila <i>c<sub>s</sub></i> (bactérias verdes não sulfurosas)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	-H	S	$-\text{CH}_3$	740	667
Bacterioclorofila <i>d</i> (bactérias verdes sulfurosas)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_3\text{H}_7$ $-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{CH}_3$	-H	F	-H	705-740	654
Bacterioclorofila <i>e</i> (bactérias verdes sulfurosas)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{C}_3\text{H}_7$ $-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	-H	F	$-\text{CH}_3$	719-726	646
Bacterioclorofila <i>g</i> (heliobactérias)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	$-\text{CH}_3^b$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	F	-H	670, 788	765

■ Estruturas de todas as bacterioclorofilas conhecidas.

- **Biossíntese dos Carotenóides:**

- pigmentos solúveis em lipídios
- coloração amarela, laranja ou vermelha
- mesmos substratos e intermediários da biossíntese lipídios e das GA's
- precursor:
  - *isopentenil difosfato*
- primeira etapa da biossíntese:
  - *geranil difosfato*  $\Rightarrow$  *fitoene*
- reações de desaturação:
  - $\zeta$ -caroteno ( $\zeta$  = zeta): não absorve luz na região do visível
  - síntese *licopeno* (cor vermelha da casaca do tomate)  $\Rightarrow$  sofre *ciclização*  $\Rightarrow$   $\beta$ -caroteno (coloração alaranjada da cenoura; principal fonte de vitamina A (retinol) para os animais)

- **carotenóides:**

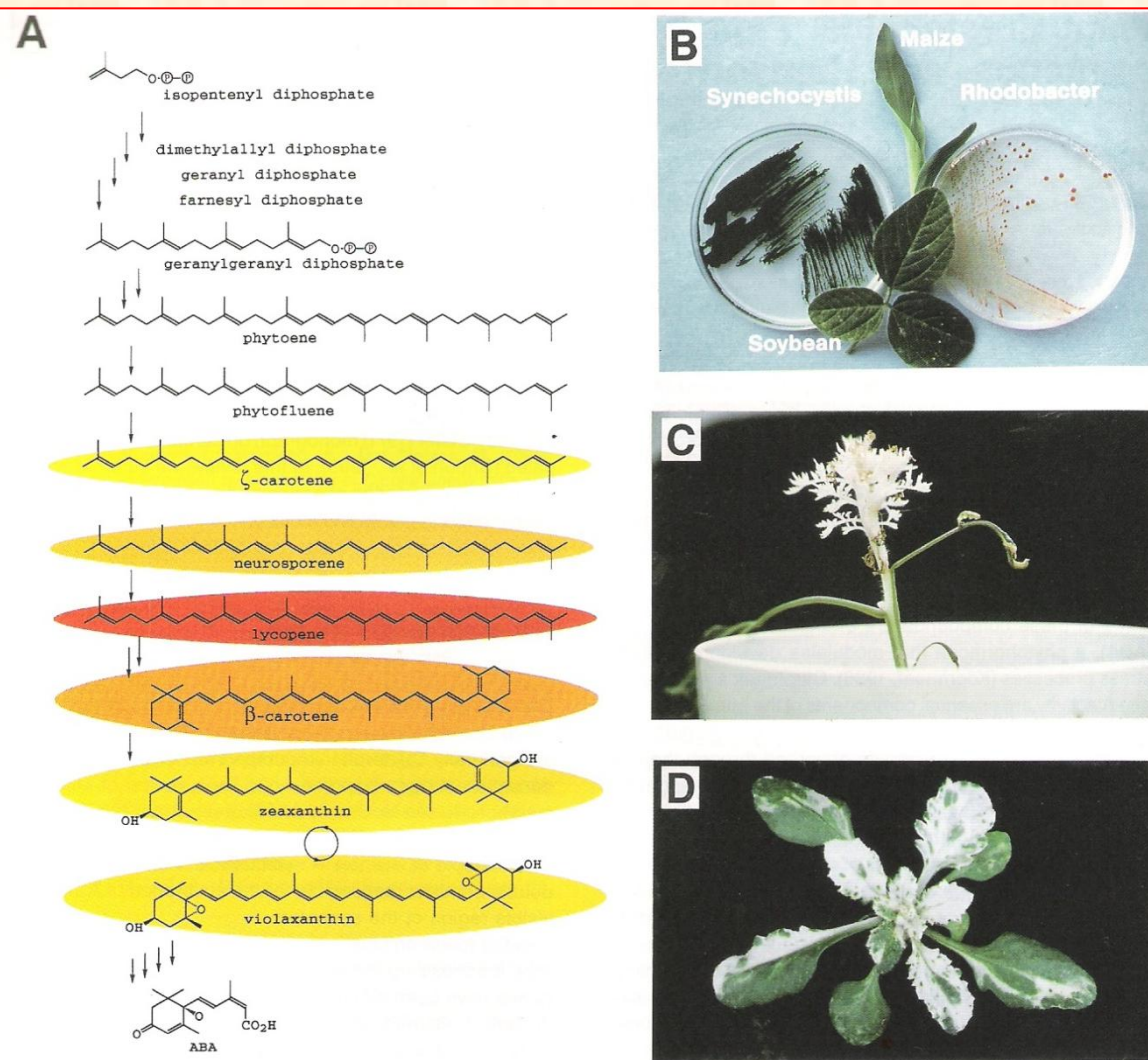
- absorção da energia radiante e transferência da energia de excitação às clorofilas *b* e *a*
- aumentam eficiência do processo de captura da energia radiante
- proteção do aparelho fotossintético:
  - evitam fotoxidação das clorofilas
  - extinção rápida do estado excitado das moléculas de clorofila
  - **ciclo das xantofilas:**
    - *interconversões* entre zeaxantina, violaxantina e anteraxantina

- **folhas verdes:**

- cor dos carotenóides é mascarada pelas clorofilas
- regiões temperadas e durante a senescência foliar:
  - carotenóides visíveis devido degradação das clorofilas







**Figure 1. Carotenoid Biosynthesis in Plants.**

(A) A simplified biosynthetic pathway. The colors indicate the prevalent color of the compounds in nature. Compounds before ζ-carotene do not absorb light in the visible region of the spectrum. The color of compounds in nature does not necessarily correspond to the colors of purified compounds in solution due to interactions with other components of chromoplast membranes and to concentration effects. The first steps of the pathway are condensation reactions that result in the formation of geranylgeranyl diphosphate (geranylgeranyl pyrophosphate, GGPP). Phytoene synthase (PSY) catalyzes the condensation of two molecules of GGPP into prephytoene pyrophosphate (not shown) and then into phytoene. A series of desaturation reactions results in the synthesis of lycopene, which is then cyclized into β-carotene. The circular arrow shows the interconversion of zeaxanthin and violaxanthin, the two main compounds of the xanthophyll cycle. The phytohormone ABA is derived from xanthophylls.

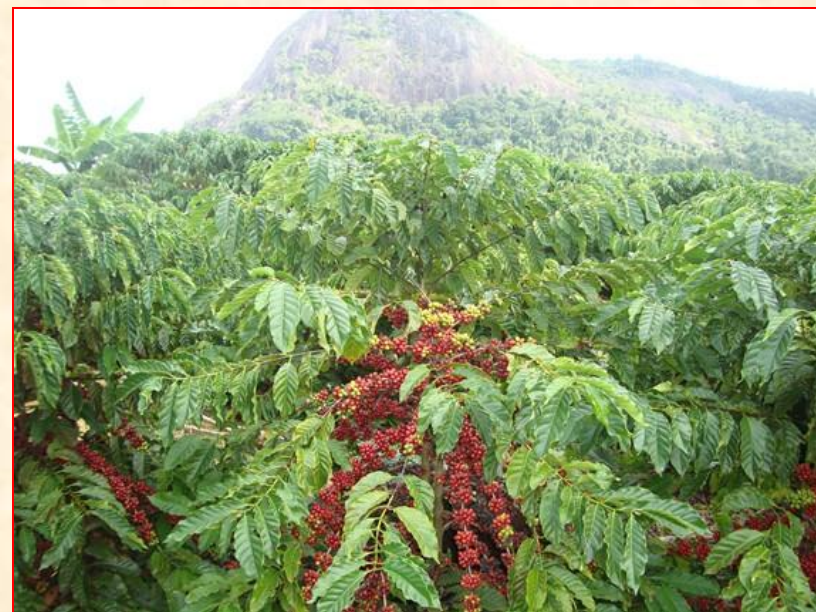
(B) Four biological systems that have contributed to the development of the genetics of carotenoid biosynthesis in plants. Basic information provided by cyanobacteria (*Synechocystis*) and photosynthetic bacteria (*Rhodobacter*) was instrumental in identifying plant genes for carotenoid biosynthesis. Maize and soybean are two of the plants from which carotenoid biosynthesis genes have been cloned.

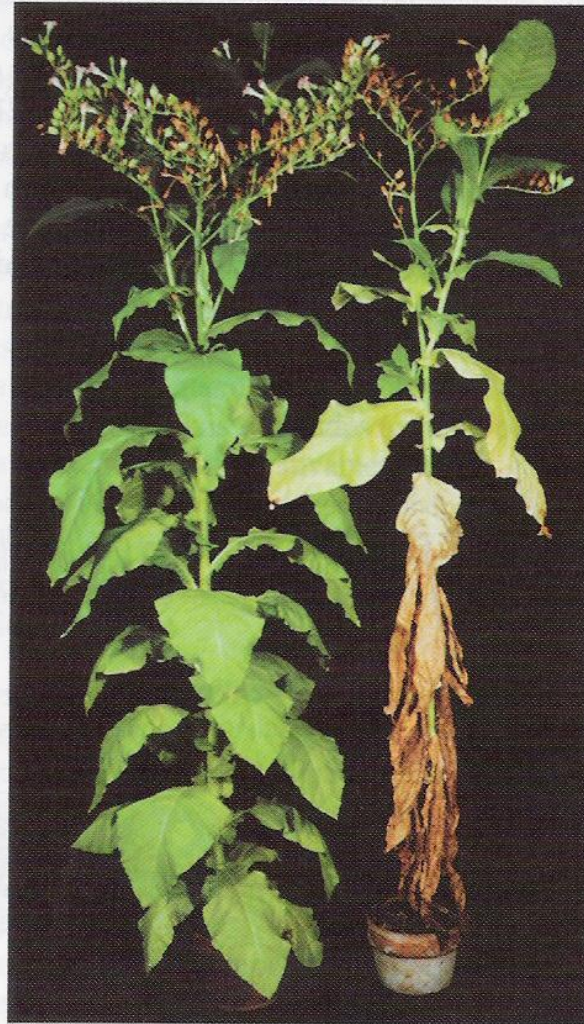
(C) and (D) Plant carotenoid mutants affect plastid development. In the case of the tomato *ghost* mutant (C) and the *Arabidopsis immutans* mutant (D), a block in the desaturation of phytoene results in variegated green/white leaves. White sectors accumulate phytoene, and green sectors accumulate wild-type carotenoids.



**Figure 12.8**

*Escherichia coli* colonies expressing genes in the carotenoid biosynthesis pathway. The name of each product is spelled out in colonies expressing that product.





Plantas que expressam o gene *ipt* permanecem verdes e fotossintetizantes

Planta-controle de idade semelhante: senescência avançada, sem fotossíntese

**FIGURA 21.18** A senescência foliar é retardada em uma planta transgênica de tabaco contendo o gene *ipt*, para a biossíntese da citocinina. O gene *ipt* é expresso em resposta aos sinais que induzem a senescência (Gan e Amasino, 1995, cedida por R. Amasino).

Kin 0 mg/L

Kin 1 mg/L

Kin 5 mg/L

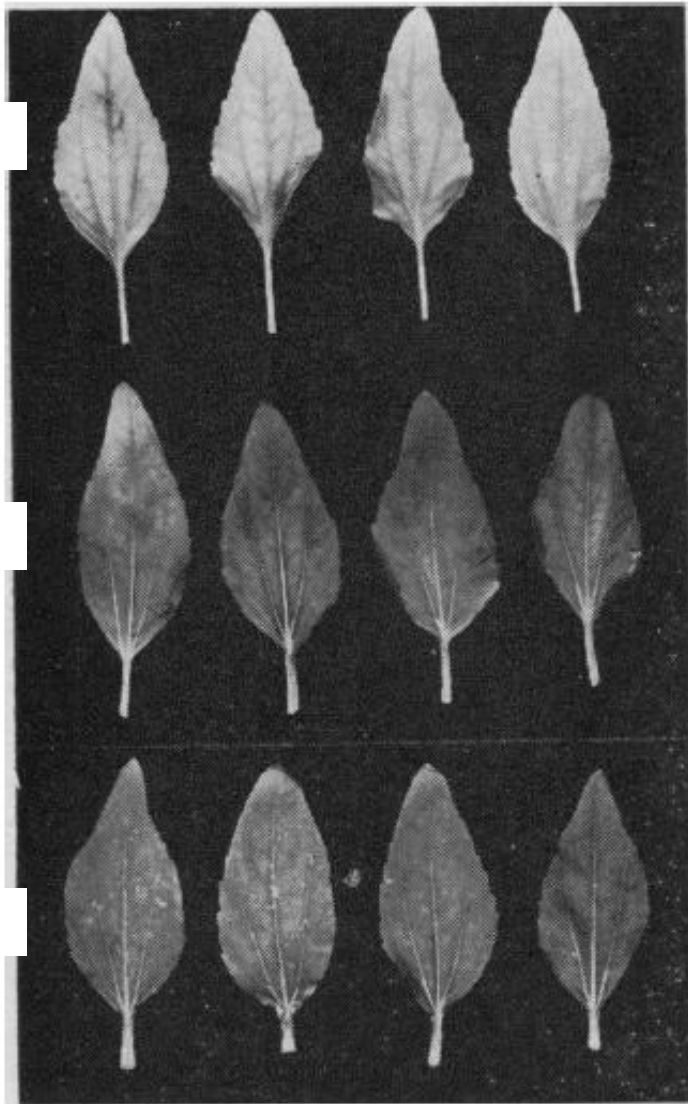


Fig. 1. Condition of detached *Xanthium* leaves after 10 days' culture on (from top to bottom) water, 1 mg of kinetin per liter, and 5 mg of kinetin per liter.

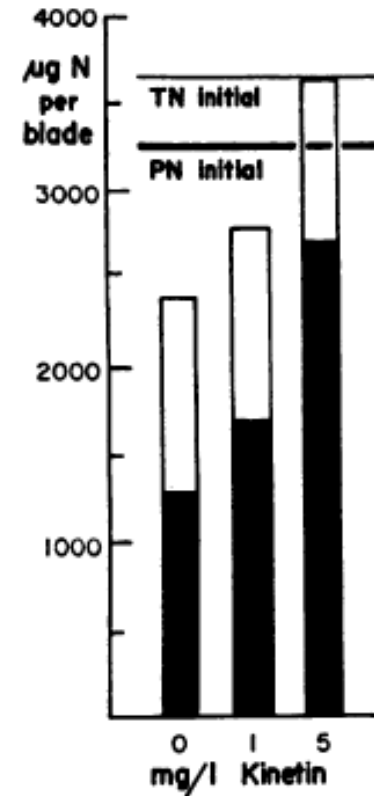
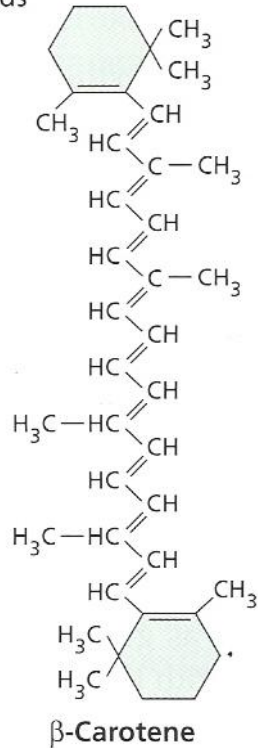
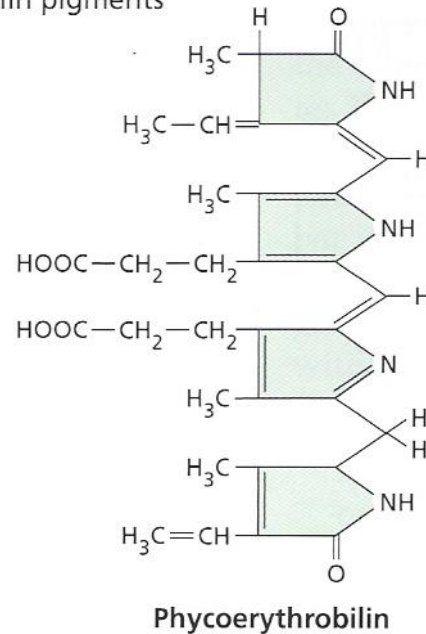


Fig. 2. Protein nitrogen (PN) and total nitrogen (TN) in detached *Xanthium* leaves (blades) after 12 days' culture on water and kinetin solutions. The total columns represent total nitrogen; the solid parts of columns represent protein nitrogen; and the horizontal lines show levels at the start of the experiment.

(B) Carotenoids

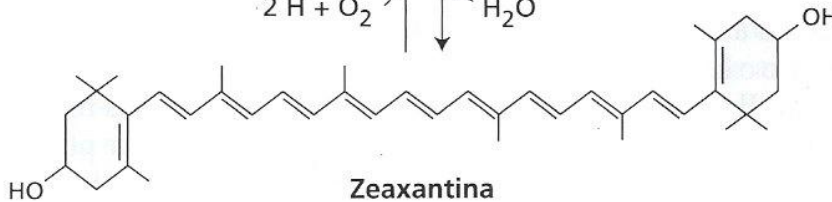
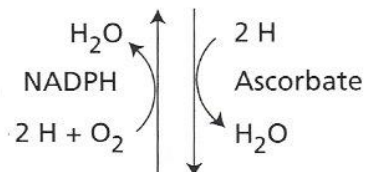
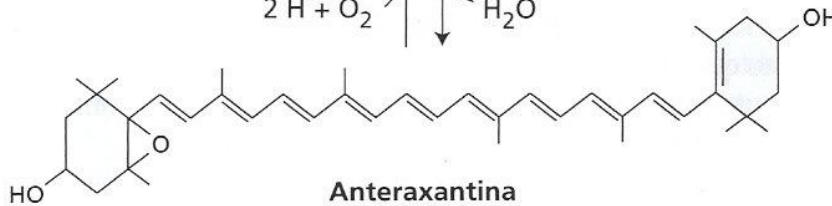
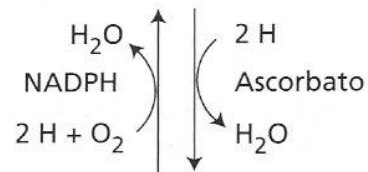
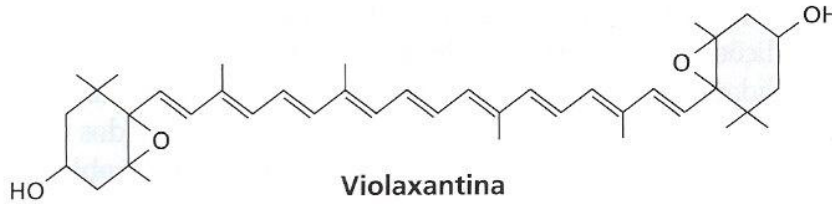


(C) Bilin pigments



**Figure 7.5** Molecular structure of some photosynthetic pigments. (A) The chlorophylls have a porphyrin-like ring structure with a magnesium atom (Mg) coordinated in the center and a long hydrophobic hydrocarbon tail that anchors them in the photosynthetic membrane. The porphyrin-like ring is the site of the electron rearrangements that occur when the chlorophyll is excited and of the unpaired electrons when it is either oxidized or reduced. Various chlorophylls differ chiefly in the substituents around the rings and the pattern of double bonds. (B) Carotenoids are linear polyenes that serve as both antenna pigments and photoprotective agents. (C) Bilin pigments are open-chain tetrapyrroles found in antenna structures known as phycobiosomes that occur in cyanobacteria and red algae.

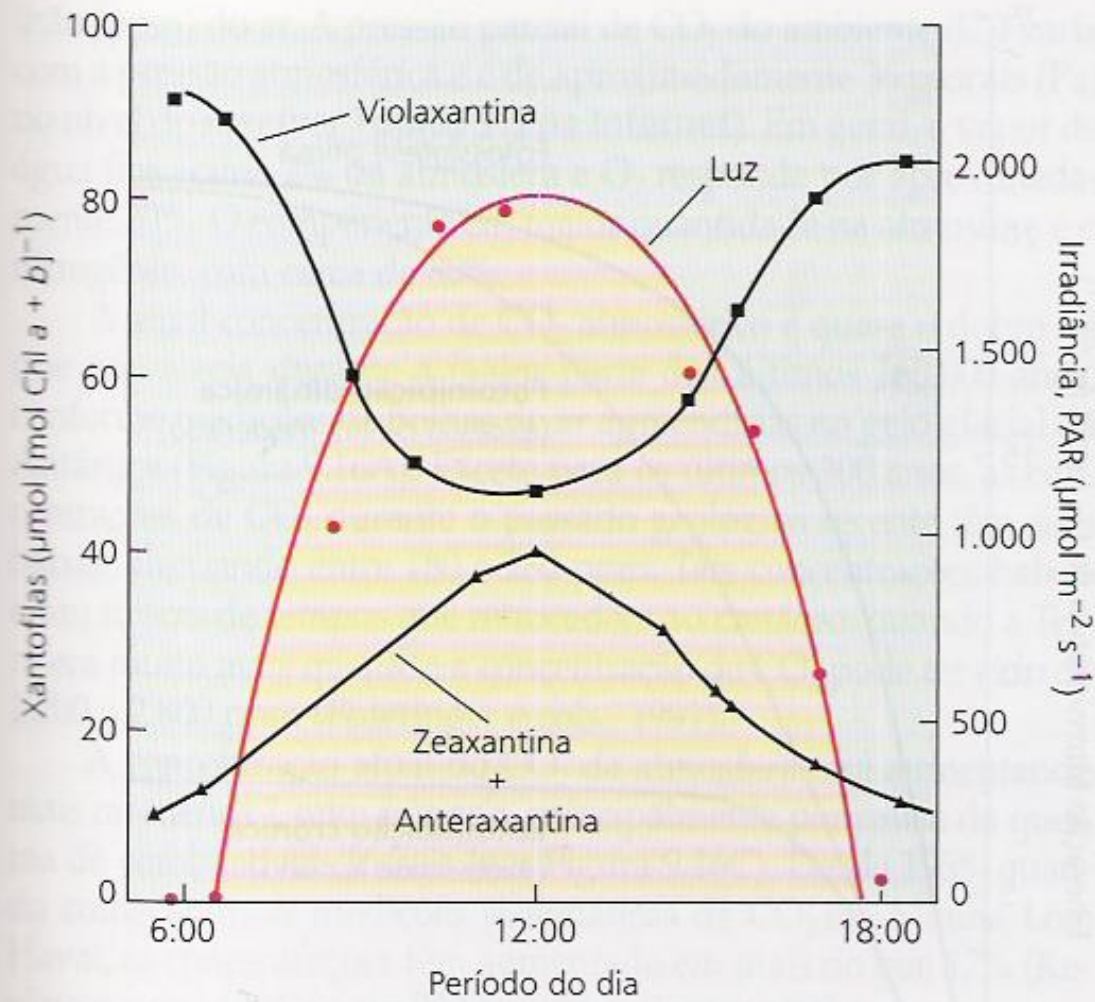
baixa  
luminosidade



alta  
luminosidade

## Ciclo das Xantofilas

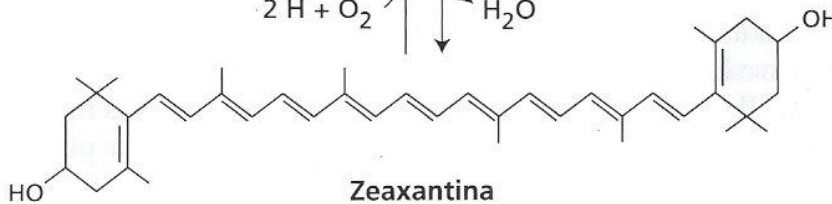
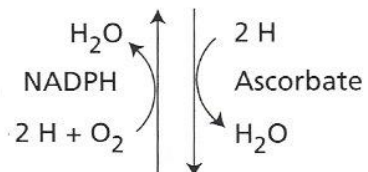
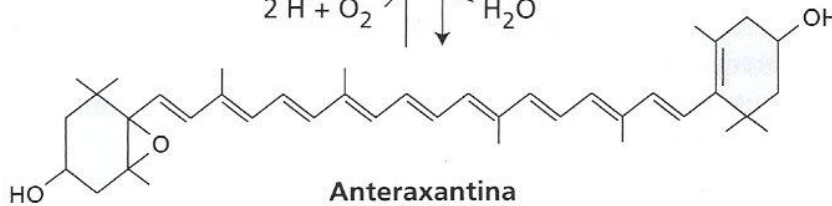
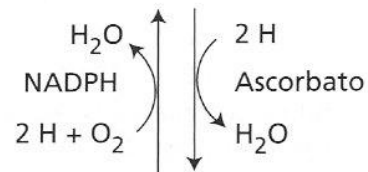
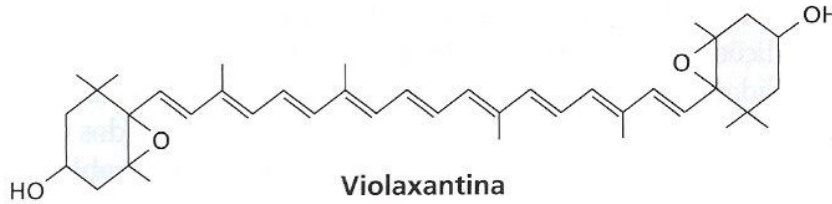
**FIGURA 7.36** Estrutura química da violaxantina, anteraxantina e zeaxantina. O estado altamente inibido do fotossistema II está associado à zeaxantina; o estado não-inibido, à violaxantina. Enzimas interconvertem esses dois carotenóides, tendo a anteraxantina como intermediário, em resposta a alterações nas condições ambientais, em especial às condições de intensidade luminosa. A formação da zeaxantina utiliza o ascorbato como cofator e a formação da violaxantina requer NADPH (segundo Pfundel e Bilger, 1994).



**FIGURA 9.13** Mudanças diárias no teor de xantofilas em função da irradiância, no girassol (*Helianthus annuus*). Com o aumento da quantidade de luz incidente sobre a folha, uma proporção maior de violaxantina é convertida em anteraxantina e zeaxantina, dissipando, assim, o excesso de energia de excitação e protegendo o aparato fotossintético (Demmig-Adams e Adams, 1996).



baixa  
luminosidade



alta  
luminosidade

## Ciclo das Xantofilas

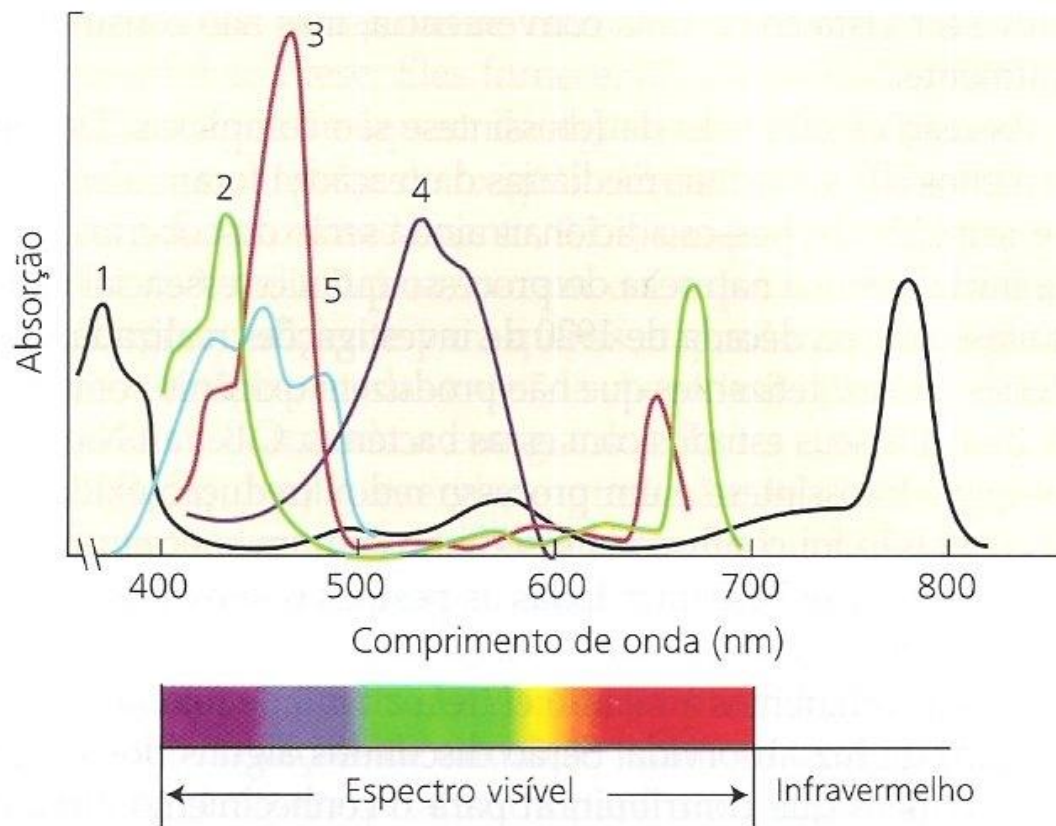
**FIGURA 7.36** Estrutura química da violaxantina, anteraxantina e zeaxantina. O estado altamente inibido do fotossistema II está associado à zeaxantina; o estado não-inibido, à violaxantina. Enzimas interconvertem esses dois carotenóides, tendo a anteraxantina como intermediário, em resposta a alterações nas condições ambientais, em especial às condições de intensidade luminosa. A formação da zeaxantina utiliza o ascorbato como cofator e a formação da violaxantina requer NADPH (segundo Pfundel e Bilger, 1994).

### PIGMENTOS FOTOSSINTÉTICOS

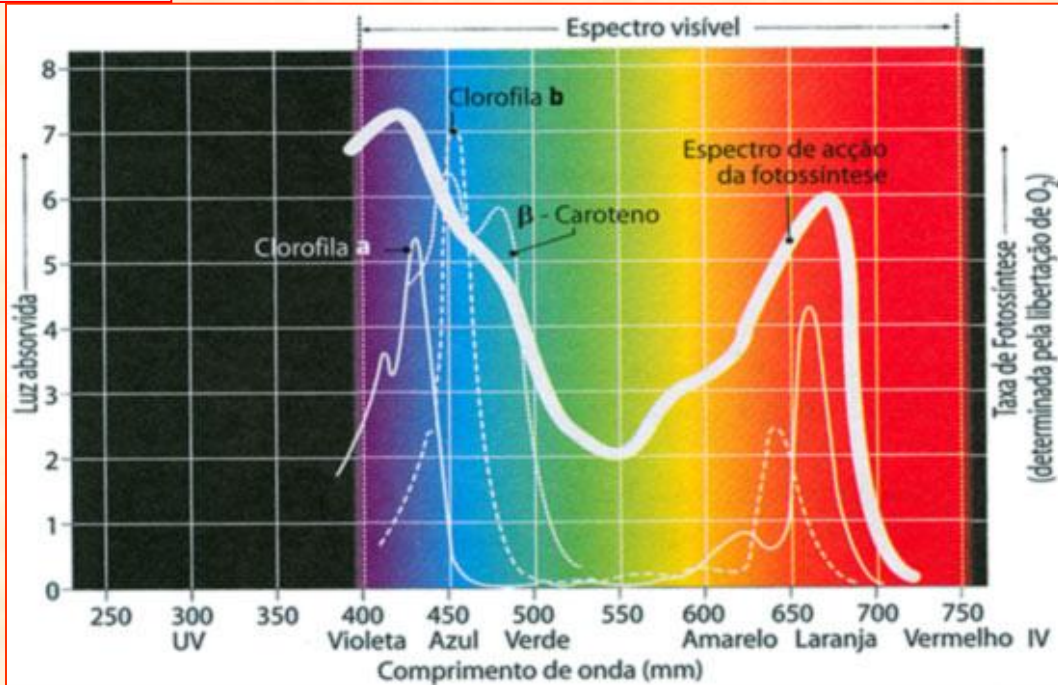
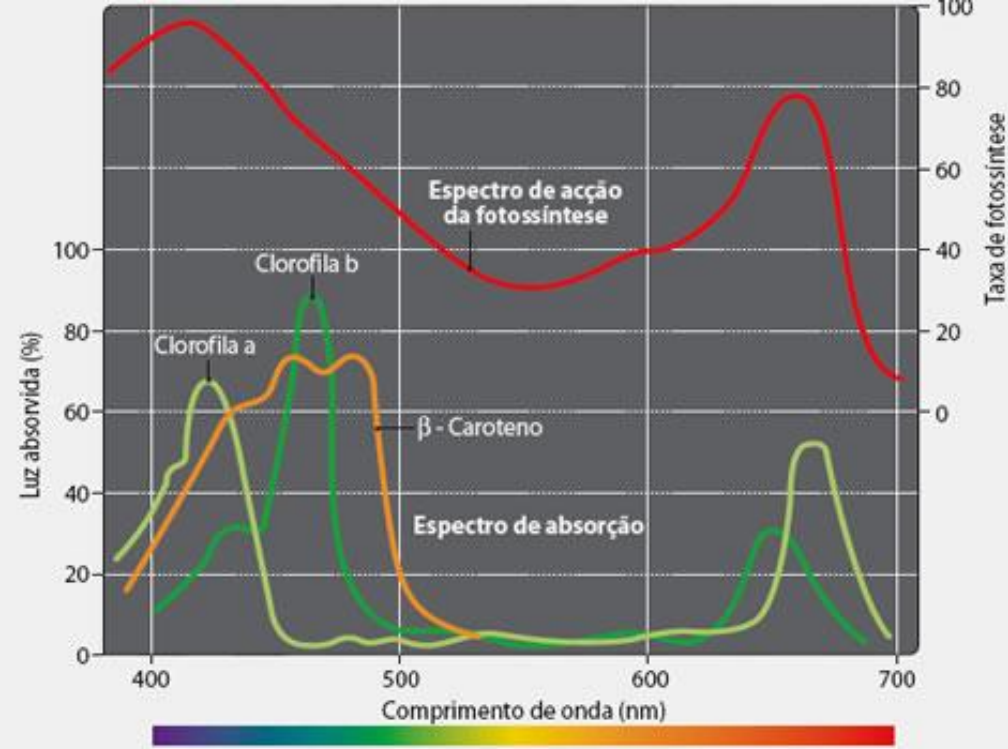
PIGMENTO	TIPO	COR	DISTRIBUIÇÃO
Clorofilas	a	Verde	Plantas, algas, cianobactérias
	b		Plantas, algas verdes
	c		Algas castanhas, diatomáceas
	d		Algas vermelhas
Carotenóides	carotenos	Laranja	Todos os fotossintéticos, excepto as cianobactérias
	xantofilas	Amarela	Algas castanhas, diatomáceas
Ficobilinas	ficoeritrina	Vermelha	Algas vermelhas, cianobactérias
	ficocianina	Azul	

# Espectrofotômetro





**FIGURA 7.7** Espectro de absorção de alguns pigmentos fotossintetizantes. Curva 1, bacterioclorofila *a*; curva 2, clorofila *a*; curva 3, clorofila *b*; curva 4, ficoeritrobilina; curva 5,  $\beta$ -caroteno. Os espectros de absorção mostrados são para pigmentos puros dissolvidos em solventes não-polares, exceto para a curva 4, que representa um tampão aquoso de ficoeritrina, uma proteína das cianobactérias que contém um cromóforo de ficoeritrobilina covalentemente ligado a uma cadeia peptídica. Em muitos casos, os espectros dos pigmentos fotossintéticos *in vivo* são substancialmente afetados pelo ambiente dos pigmentos na membrana fotossintetizante (Avers, 1985).



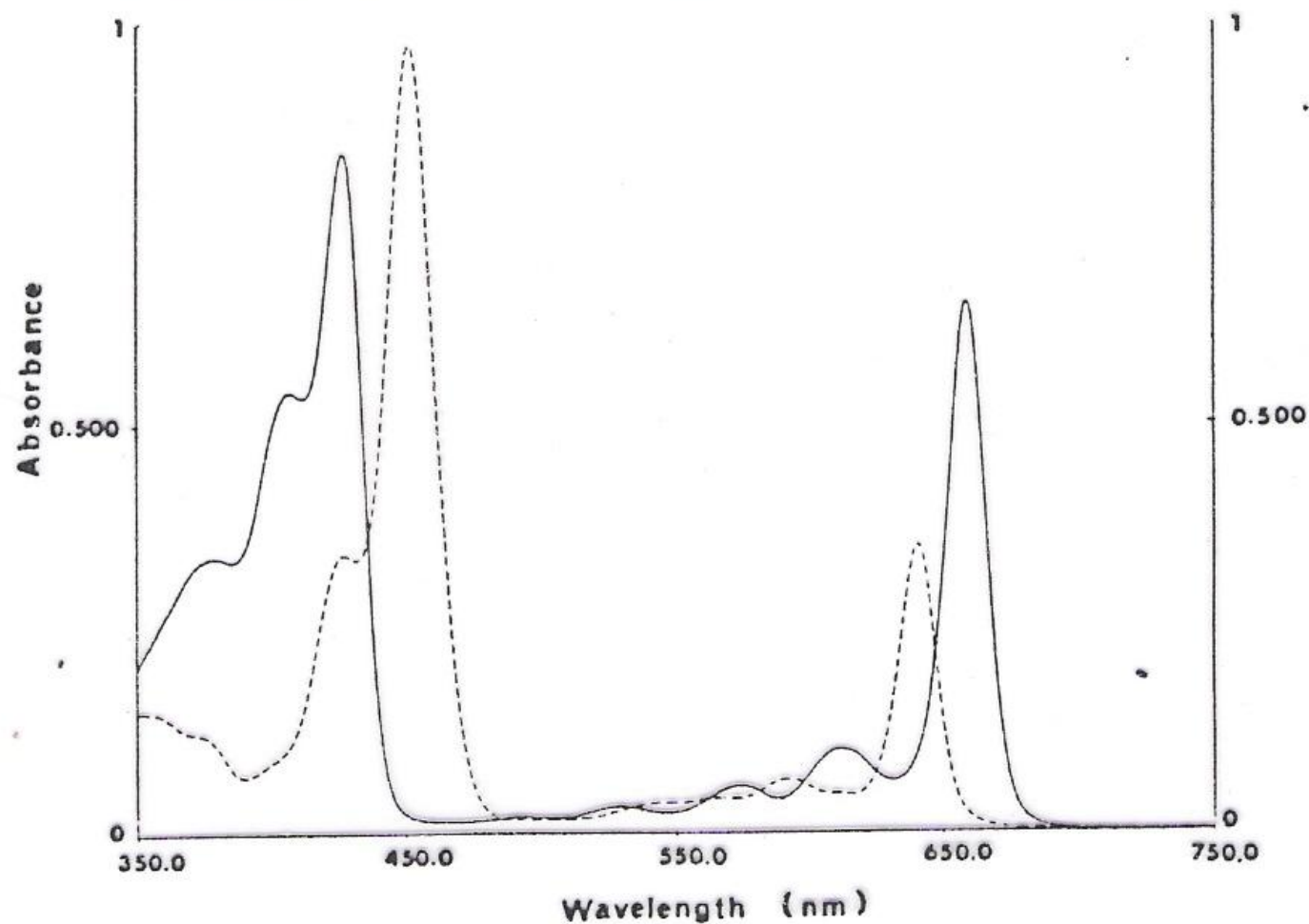


FIG. 5. Absorption spectrum of freshly isolated chlorophyll *a* (solid line) and chlorophyll *b* (broken line) in diethyl ether (pure solvent). The positions of the absorption maxima are given in Table II.

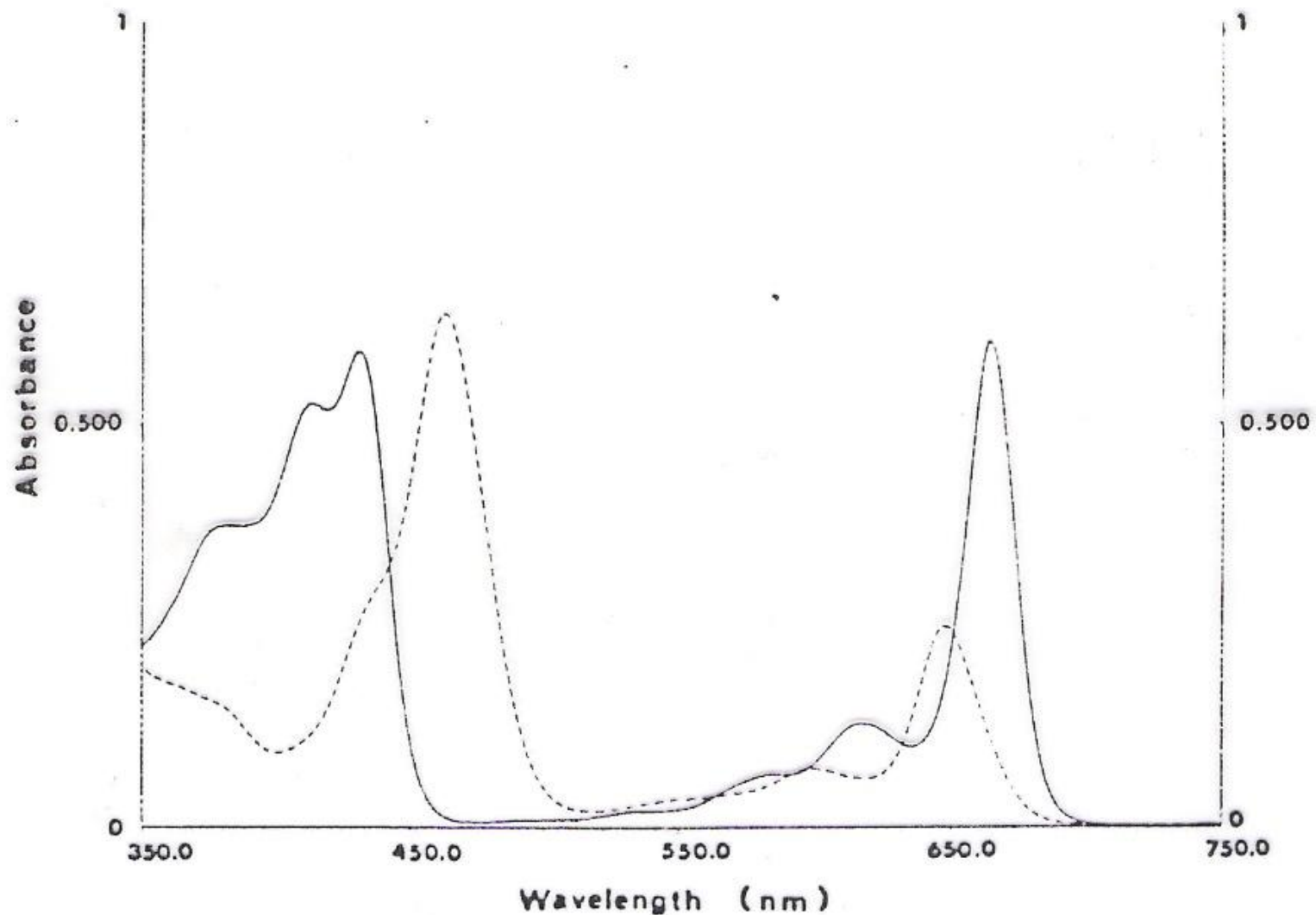
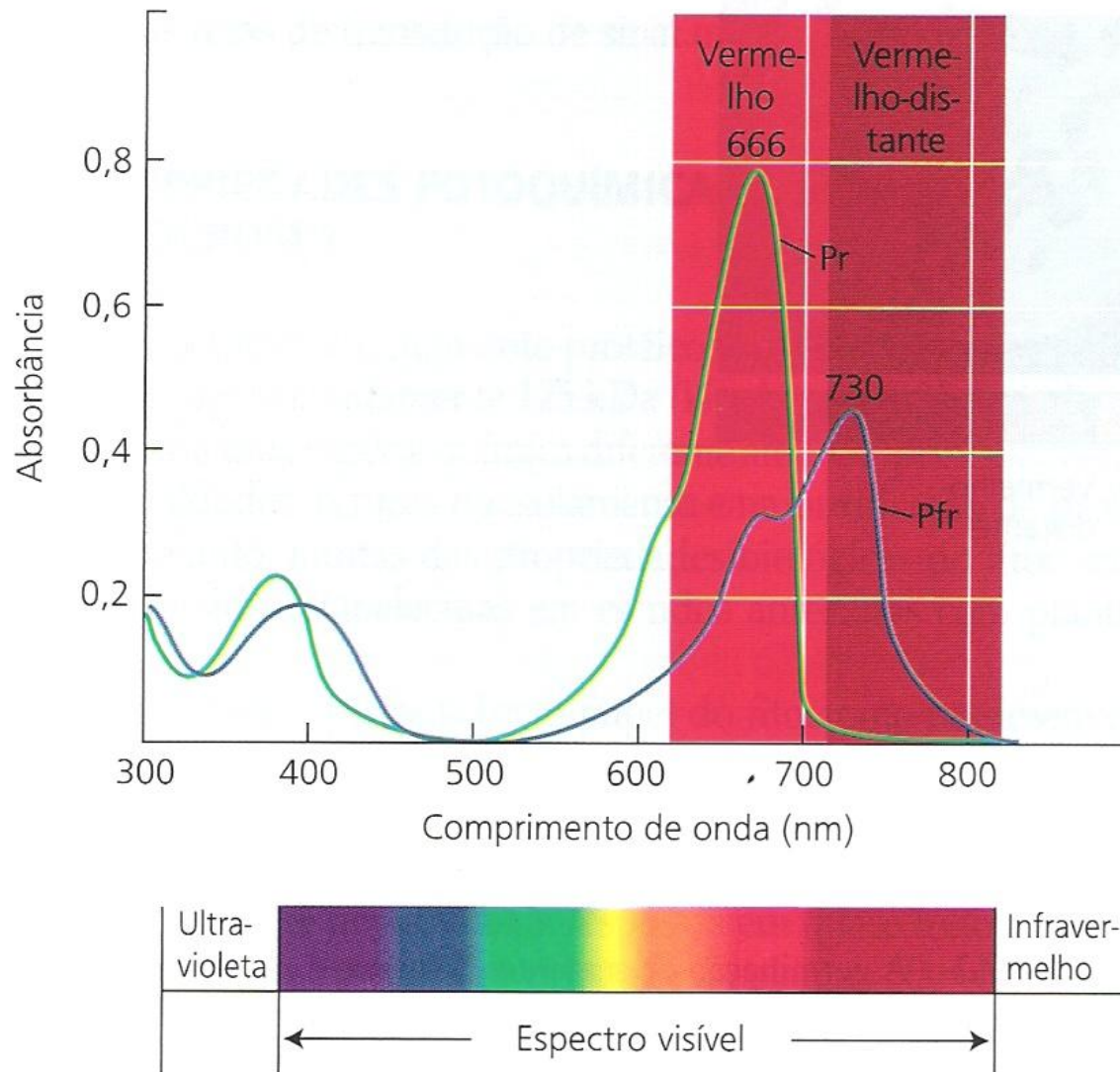


FIG. 6. Absorption spectrum of freshly isolated chlorophyll *a* (solid line) and chlorophyll *b* (broken line) in aqueous ethanol (95%). The wavelengths of the absorption maxima are given in Table II.



**FIGURA 17.3** Os espectros de absorção de fitocromos purificados de aveia, nas formas Pr (linha verde) e Pfr (linha azul), sobrepõem-se (Vierstra e Quail, 1983).



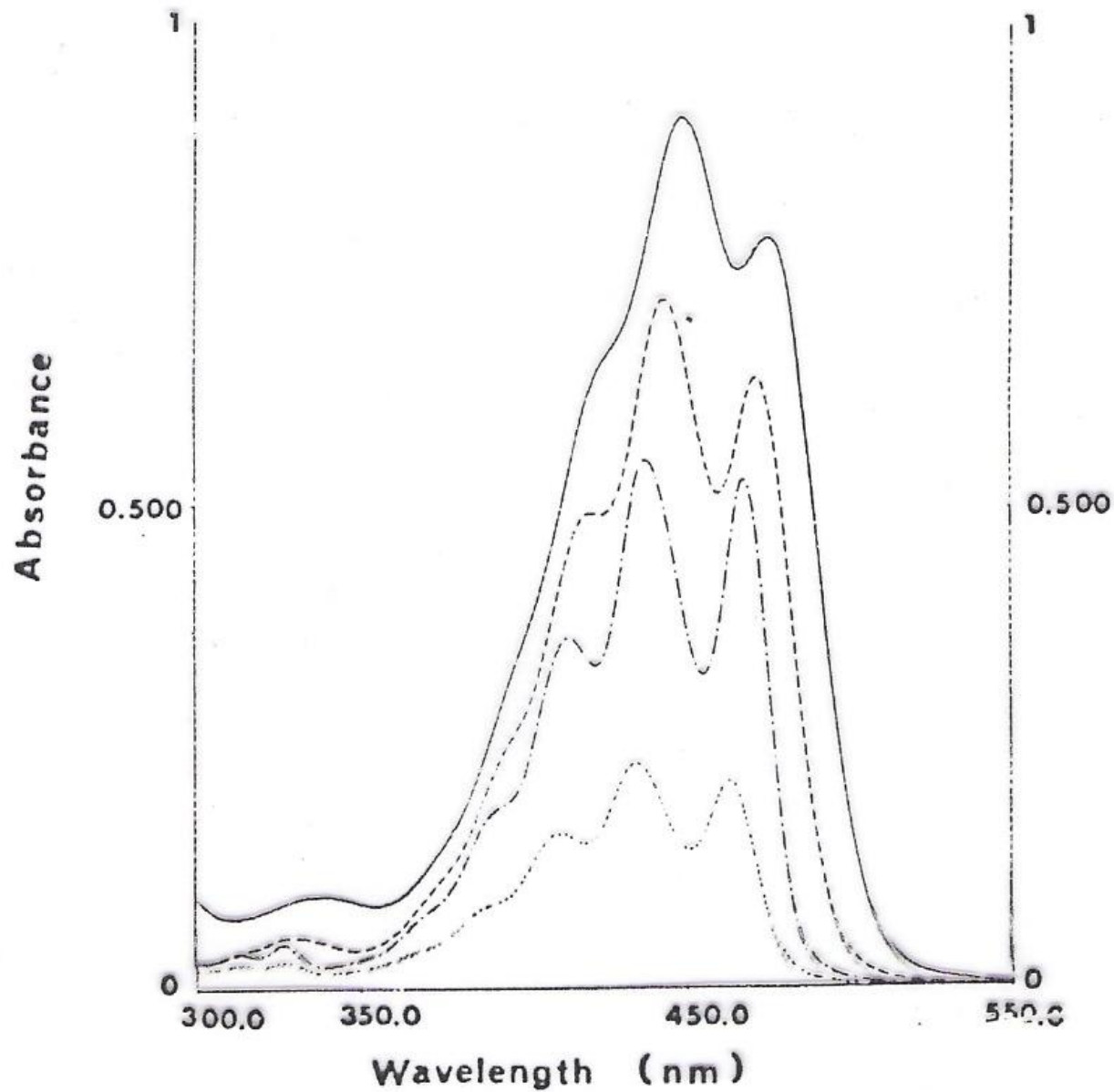


FIG. 7. Absorption spectrum of the major leaf carotenoids in diethyl ether. The wavelengths at the absorption maxima are given in Table V.  $\beta$ -Carotene (—), lutein (---), violaxanthin (-.-), and neoxanthin (.....).

**TABLE III**  
**EQUATIONS FOR THE DETERMINATIONS OF THE CONCENTRATIONS OF CHLOROPHYLL *a***  
**(*C<sub>a</sub>*), CHLOROPHYLL *b* (*C<sub>b</sub>*), OF TOTAL CHLOROPHYLLS (*C<sub>a+b</sub>*) AND OF TOTAL**  
**CAROTENOIDS (*C<sub>x+c</sub>*) IN LEAF PIGMENT EXTRACTS FOR SOLVENTS OF DIFFERENT**  
**POLARITY AND WATER CONTENT<sup>a</sup>**

Diethyl ether (pure solvent):

$$\begin{aligned} C_a &= 10.05A_{660.6} - 0.97A_{642.2} \\ C_b &= 16.36A_{642.2} - 2.43A_{660.6} \\ C_{a+b} &= 7.62A_{660.6} + 15.39A_{642.2} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.43C_a - 35.87C_b}{205} \end{aligned}$$

205

Diethyl ether (water free):

$$\begin{aligned} C_a &= 9.93A_{660} - 0.75A_{641.8} \\ C_b &= 16.23A_{641.8} - 2.42A_{660} \\ C_{a+b} &= 7.51A_{660} + 15.48A_{641.8} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.30C_a - 33.12C_b}{213} \end{aligned}$$

213

Diethyl ether (water saturated):

$$\begin{aligned} C_a &= 10.36A_{661.6} - 1.28A_{643.2} \\ C_b &= 17.49A_{643.2} - 2.72A_{661.6} \\ C_{a+b} &= 7.64A_{661.6} + 16.21A_{643.2} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.38C_a - 48.05C_b}{211} \end{aligned}$$

211

Ethanol, 95% (v/v):

$$\begin{aligned} C_a &= 13.36A_{664.2} - 5.19A_{648.6} \\ C_b &= 27.43A_{648.6} - 8.12A_{664.2} \\ C_{a+b} &= 5.24A_{664.2} + 22.24A_{648.6} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 2.13C_a - 97.64C_b}{209} \end{aligned}$$

209

Acetone, 100% (pure solvent):

$$\begin{aligned} C_a &= 11.24A_{661.6} - 2.04A_{644.8} \\ C_b &= 20.13A_{644.8} - 4.19A_{661.6} \\ C_{a+b} &= 7.05A_{661.6} + 18.09A_{644.8} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.90C_a - 63.14C_b}{214} \end{aligned}$$

214

(\*) Acetone, 80% (v/v):

$$\begin{aligned} C_a &= 12.25A_{663.2} - 2.79A_{646.8} \\ C_b &= 21.50A_{646.8} - 5.10A_{663.2} \\ C_{a+b} &= 7.15A_{663.2} + 18.71A_{646.8} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.82C_a - 85.02C_b}{198} \end{aligned}$$

198

Methanol, 100% (pure solvent):

$$\begin{aligned} C_a &= 16.72A_{665.2} - 9.16A_{652.4} \\ C_b &= 34.09A_{652.4} - 15.28A_{665.2} \\ C_{a+b} &= 1.44A_{665.2} - 24.93A_{652.4} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.63C_a - 104.96C_b}{221} \end{aligned}$$

221

Methanol, 90% (v/v):

$$\begin{aligned} C_a &= 16.82A_{665.2} - 9.28A_{652.4} \\ C_b &= 36.92A_{652.4} - 16.54A_{665.2} \\ C_{a+b} &= 0.28A_{665.2} + 27.64A_{652.4} \\ C_{x+c} &= \frac{1000A_{470} - 1.91C_a - 95.15C_b}{225} \end{aligned}$$

225

<sup>a</sup> The equations are based on the redetermined specific absorption coefficients listed in Table II. The pigment concentrations obtained by inserting the measured absorbance values are micrograms per milliliter plant extract solution.

TABLE III

EQUATIONS FOR THE DETERMINATIONS OF THE CONCENTRATIONS OF CHLOROPHYLL *a* ( $C_a$ ), CHLOROPHYLL *b* ( $C_b$ ), OF TOTAL CHLOROPHYLLS ( $C_{a+b}$ ) AND OF TOTAL CAROTENOIDS ( $C_{x+c}$ ) IN LEAF PIGMENT EXTRACTS FOR SOLVENTS OF DIFFERENT POLARITY AND WATER CONTENT<sup>a</sup>

Acetone, 80% (v/v):

$$C_a = 12.25A_{663.2} - 2.79A_{646.8}$$

$$C_b = 21.50A_{646.8} - 5.10A_{663.2}$$

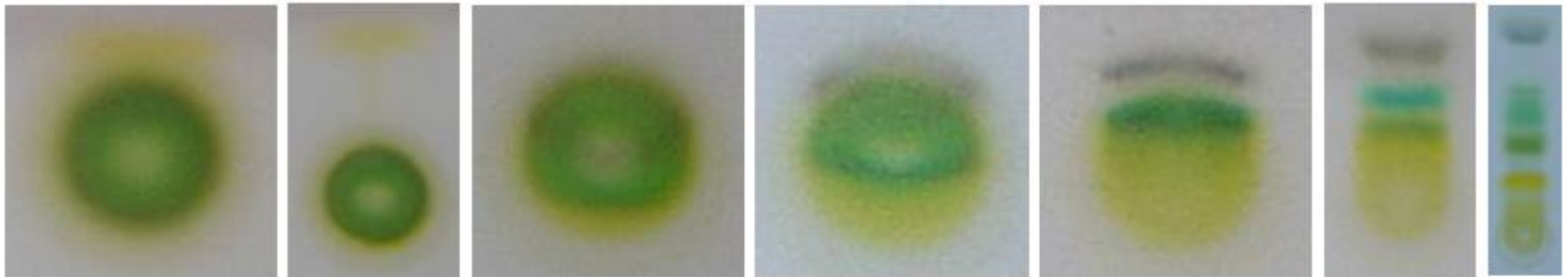
$$C_{a+b} = 7.15A_{663.2} + 18.71A_{646.8}$$

$$C_{x+c} = \frac{1000A_{470} - 1.82C_a - 85.02C_b}{1000}$$

198

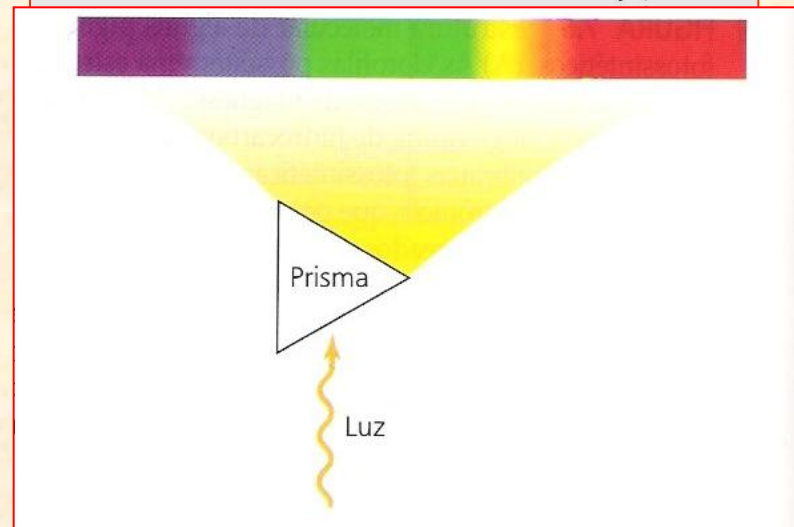
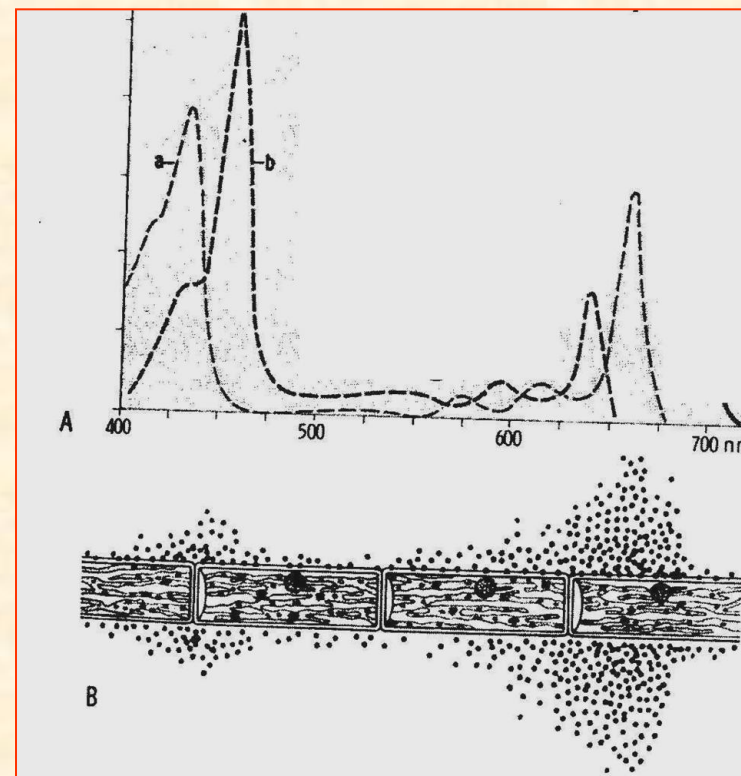
<sup>a</sup> The equations are based on the redetermined specific absorption coefficients listed in Table II. The pigment concentrations obtained by inserting the measured absorbance values are micrograms per milliliter plant extract solution.

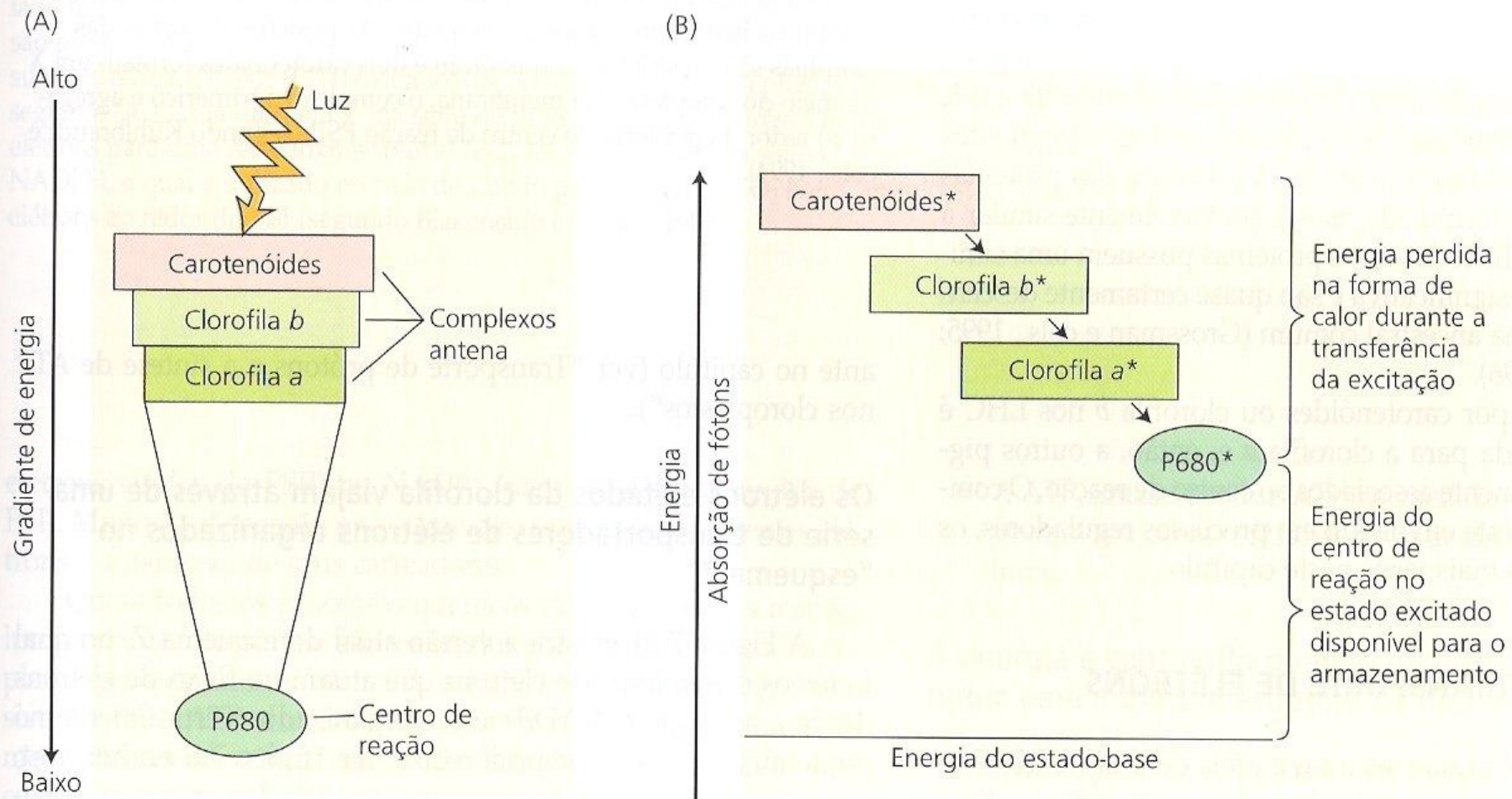




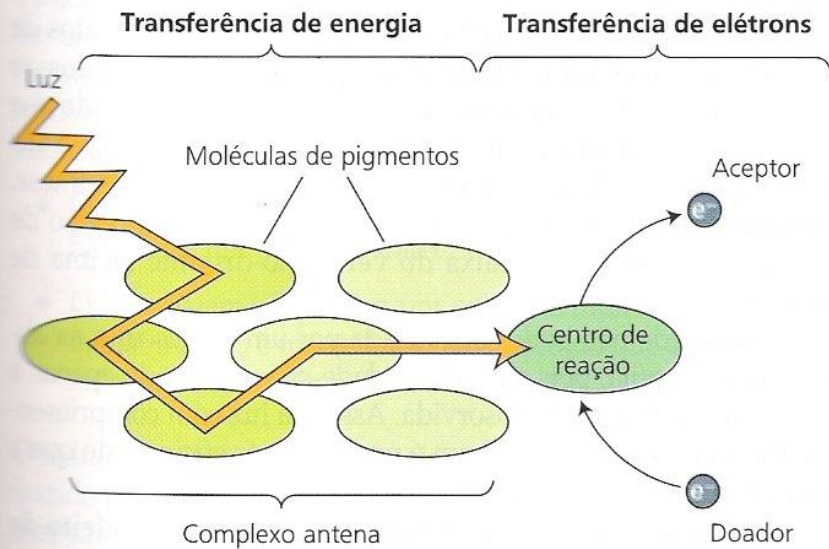
Separação da clorofila em cromatografia em papel.

Theodore Wilhelm Engelmann  
(1843 - 1909)

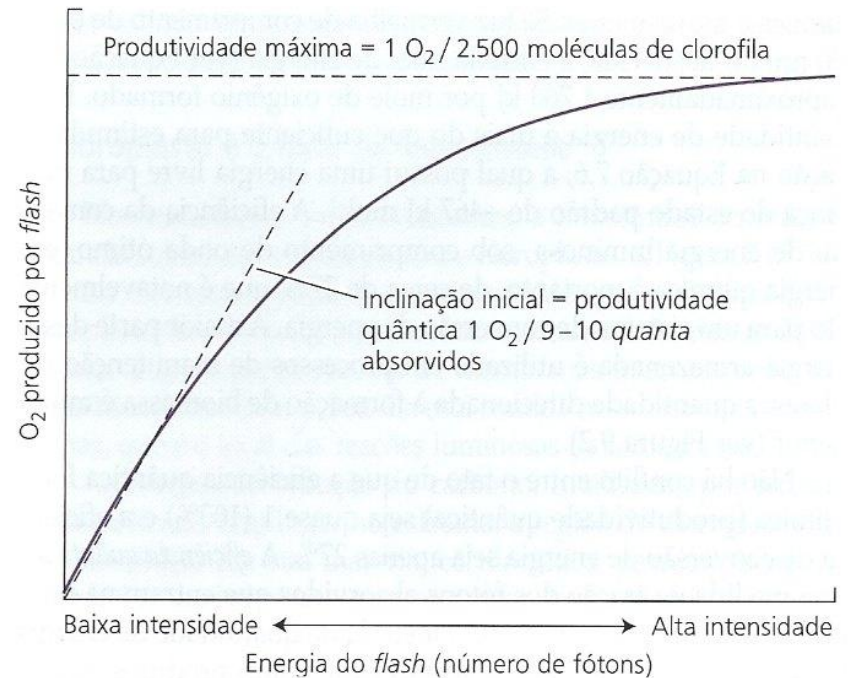




**FIGURA 7.19** Canalização da excitação do sistema de antena em direção ao centro de reação. (A) A energia do estado excitado dos pigmentos aumenta com a distância do centro de reação, isto é, os pigmentos mais próximos do centro de reação possuem menor energia do que os pigmentos mais distantes. Esse gradiente de energia faz com que a transferência de excitação em direção ao centro de reação seja energeticamente favorável e a transferência de excitação para as porções periféricas da antena, energeticamente desfavorável. (B) Por esse processo, parte da energia é perdida na forma de calor para o ambiente; porém, sob condições ótimas, a quase totalidade das excitações recebidas pelos complexos antena pode ser transferida para o centro de reação. Os asteriscos denotam o estado de excitação.

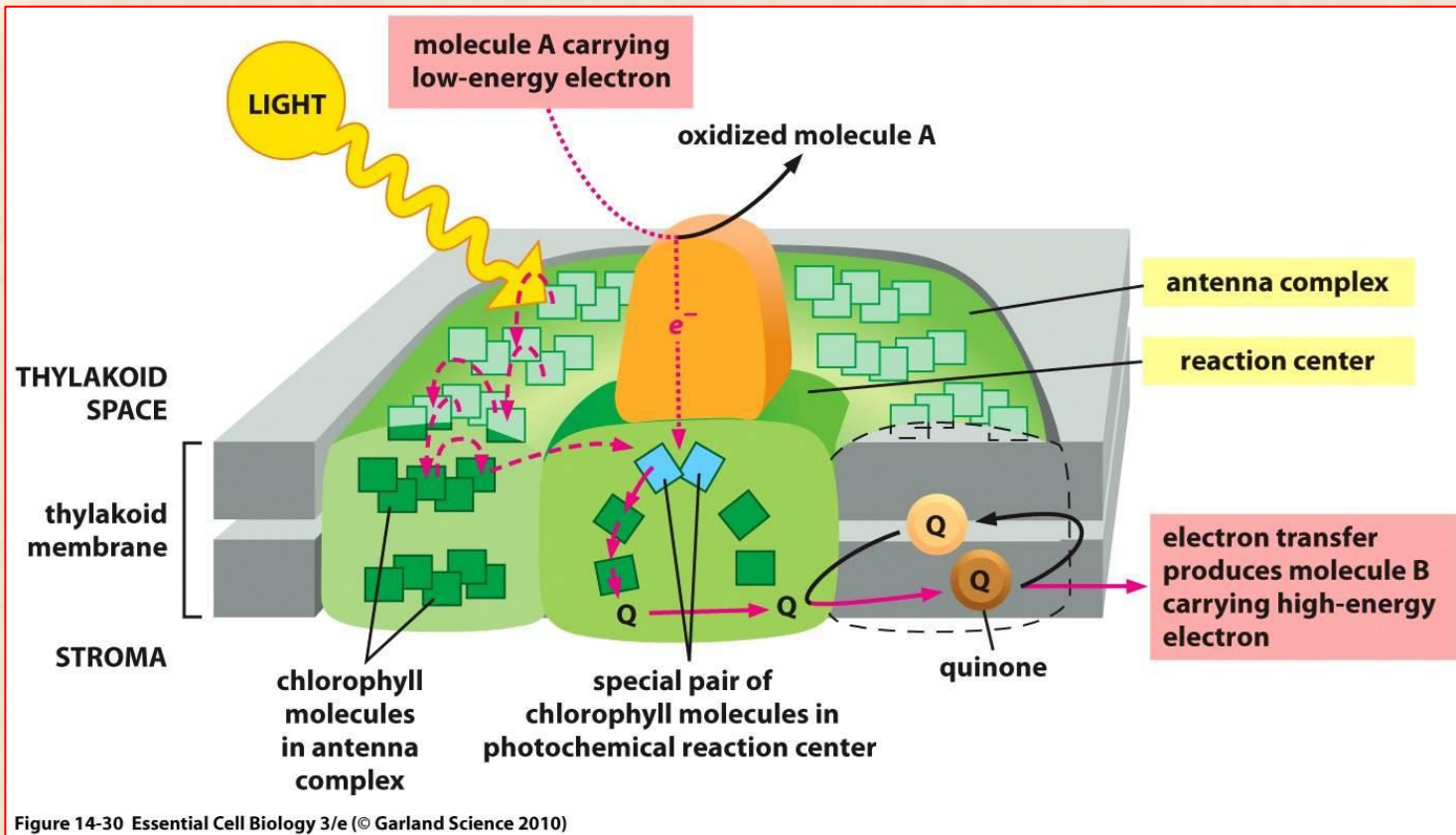


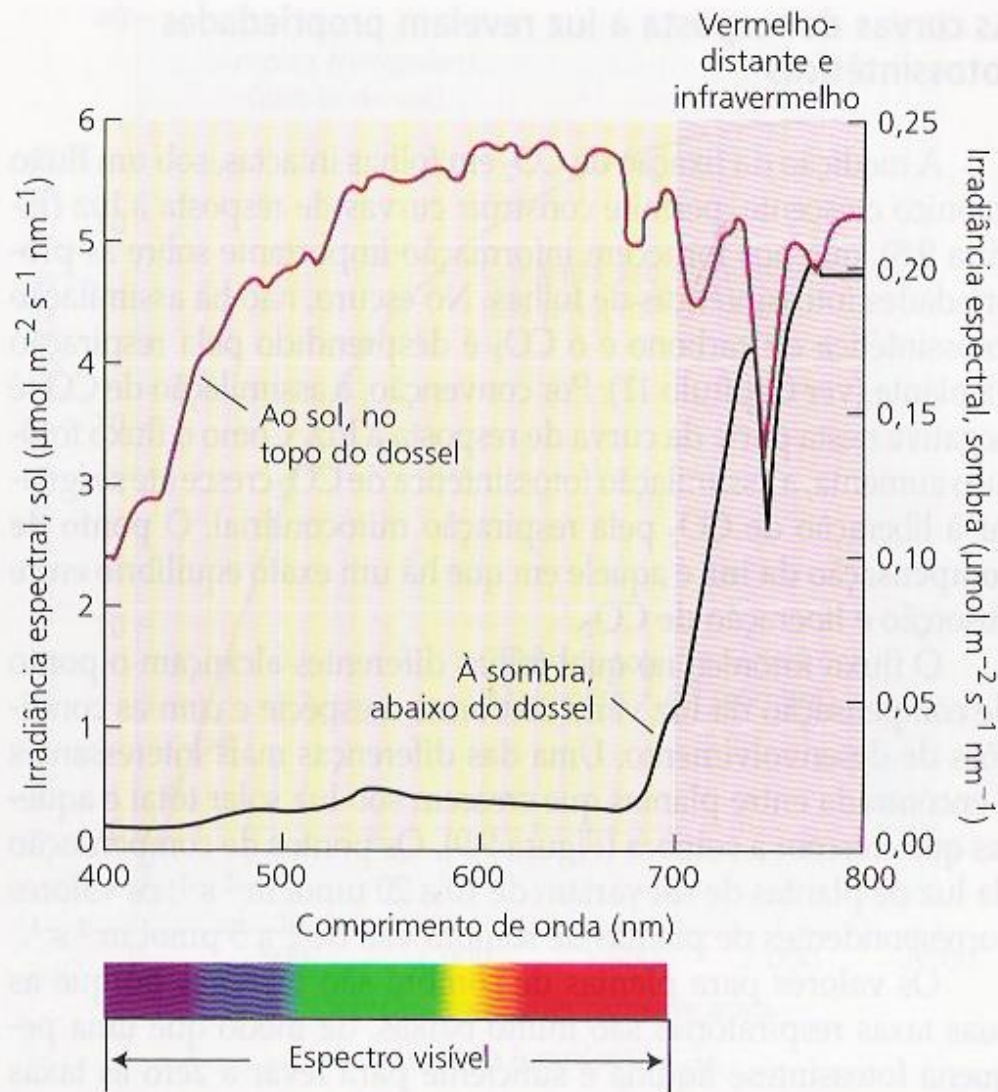
**FIGURA 7.10** Esquema conceitual da transferência de energia durante a fotossíntese. Muitos pigmentos juntos servem como uma antena, coletando a luz e transferindo sua energia para o centro de reação, onde as reações químicas armazenam parte dessa energia, transferindo elétrons de um pigmento de clorofila para uma molécula aceitadora de elétrons. Um doador de elétrons reduz, então, a clorofila novamente. A transferência de energia na antena é um fenômeno puramente físico e não envolve nenhuma alteração química.



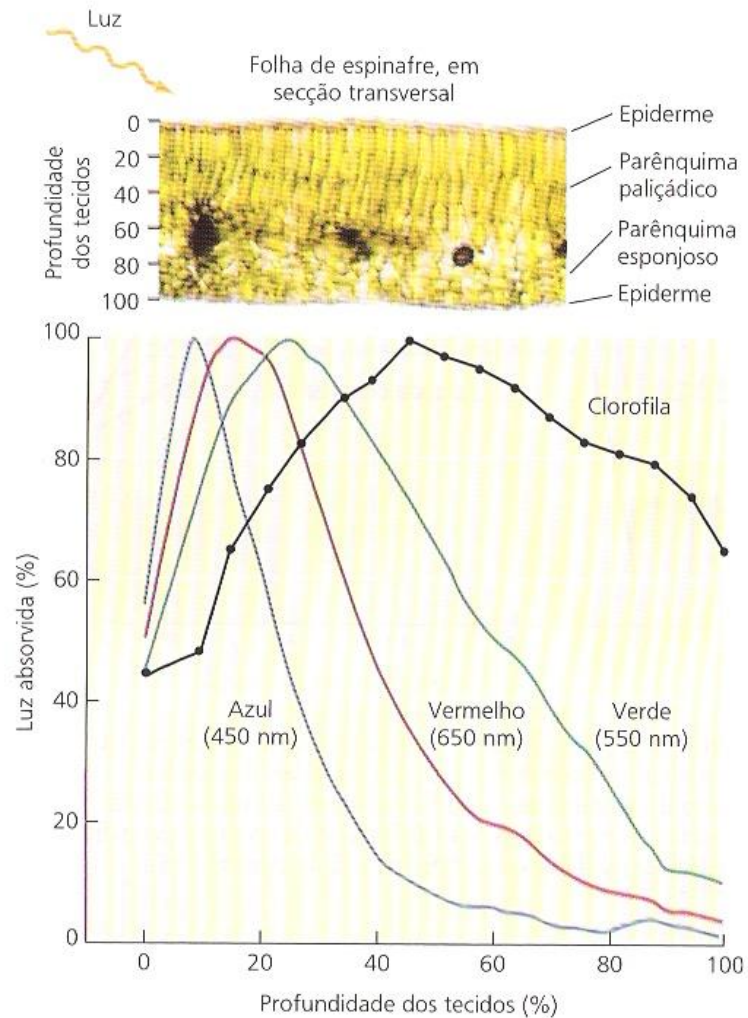
**FIGURA 7.11** Relação entre a produção de oxigênio e a energia do flash, a primeira evidência da interação entre os pigmentos da antena e o centro de reação. Em condições de saturação de energia, a quantidade máxima de O<sub>2</sub> produzido é uma molécula para cada 2.500 moléculas de clorofila.



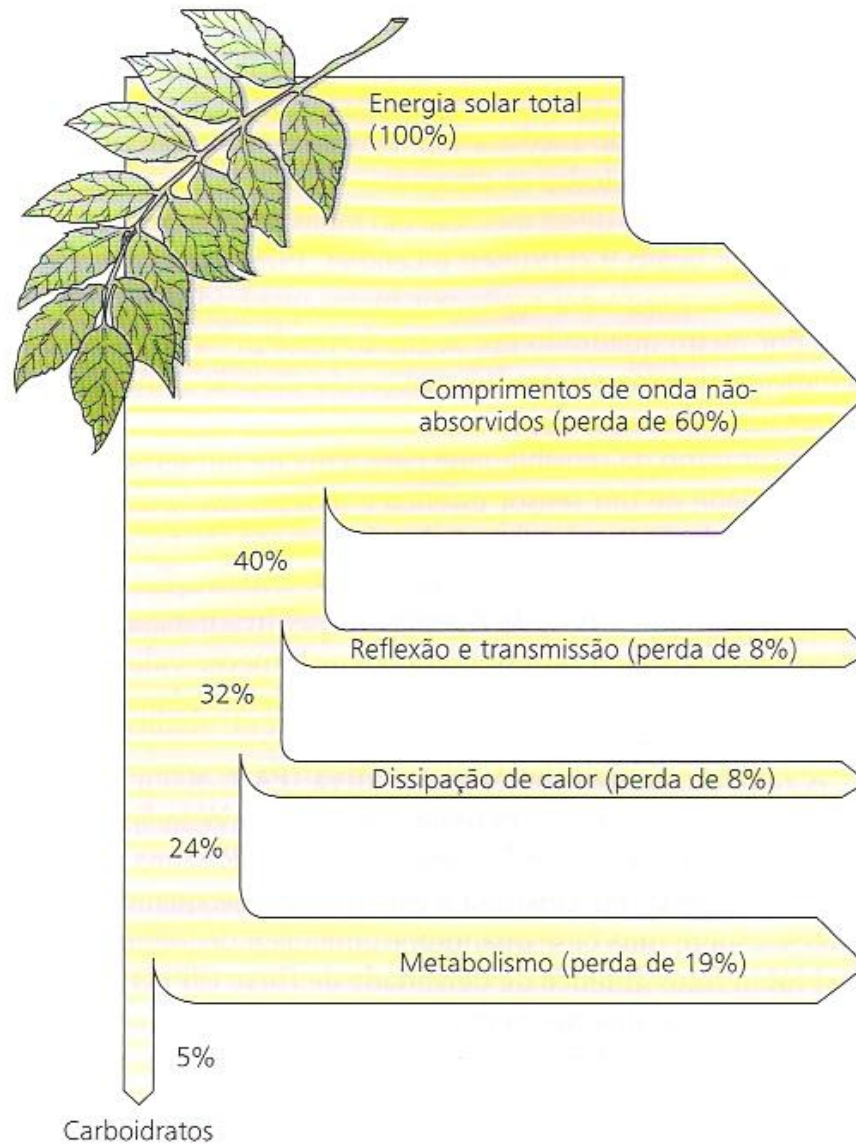




**FIGURA 9.7** A distribuição espectral da luz solar, no topo de um dossel e sob o dossel. Para a luz solar infiltrada, a irradiância total foi de  $1.900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ; para a sombra, foi de  $17,7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . A maior parte da radiação fotossinteticamente ativa foi absorvida por folhas no dossel (Smith, 1994).



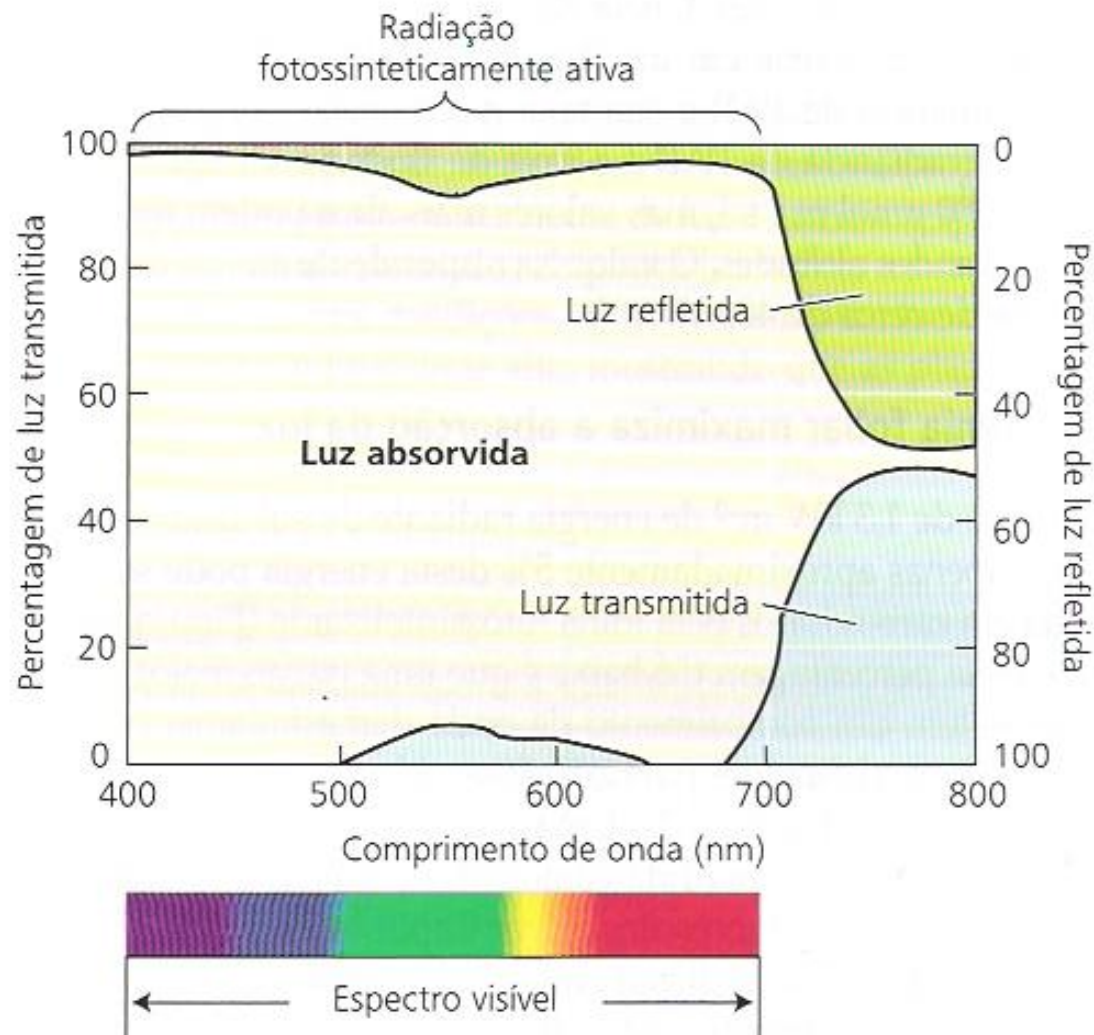
**FIGURA 9.18** Distribuição da luz absorvida em folhas de sol de espinafre. A irradiação nas faixas do azul, verde e vermelho determina diferentes perfis de luz absorvida na folha. A fotomicrografia acima do gráfico mostra uma secção transversal de uma folha de espinafre, com fileiras de células paliçádicas ocupando quase a metade da espessura foliar. As formas das curvas resultam, em parte, de uma distribuição desigual de clorofila nos tecidos foliares (Nishio e cols., 1993 e Vogelmann e Han, 2000; fotomicrografia cedida por T. Vogelmann).



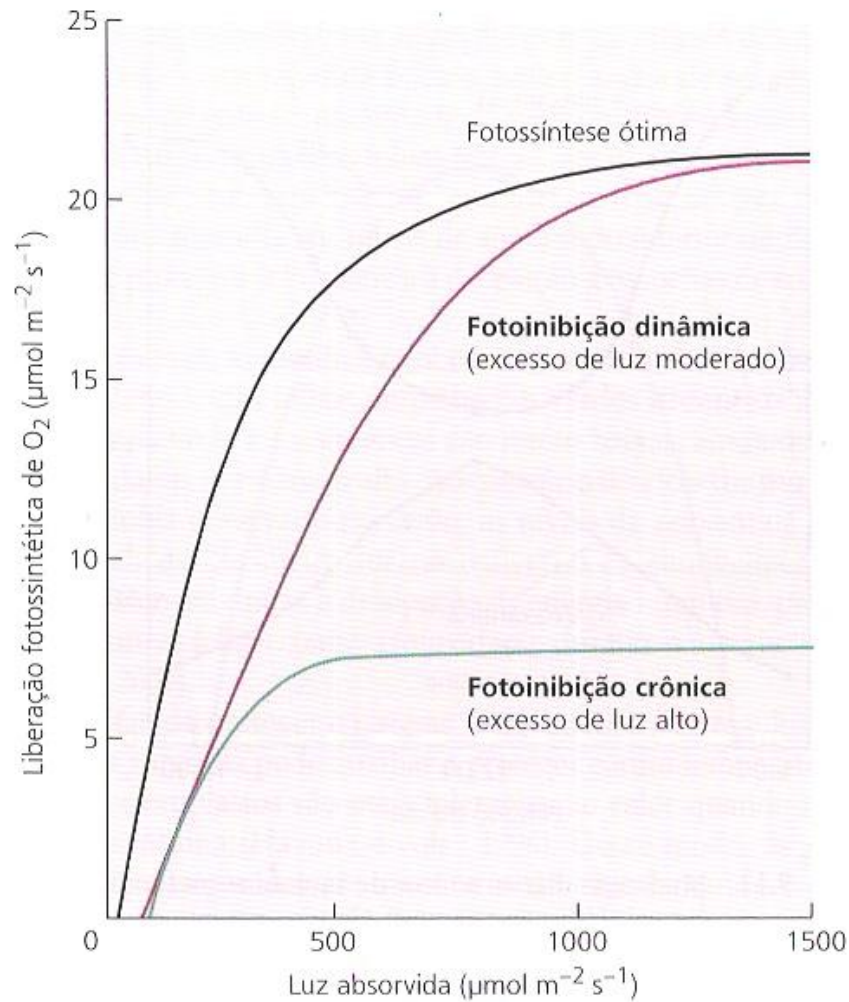
**FIGURA 9.2** Conversão de energia solar em carboidratos por uma folha. Da energia total incidente, apenas 5% é convertido em carboidratos.



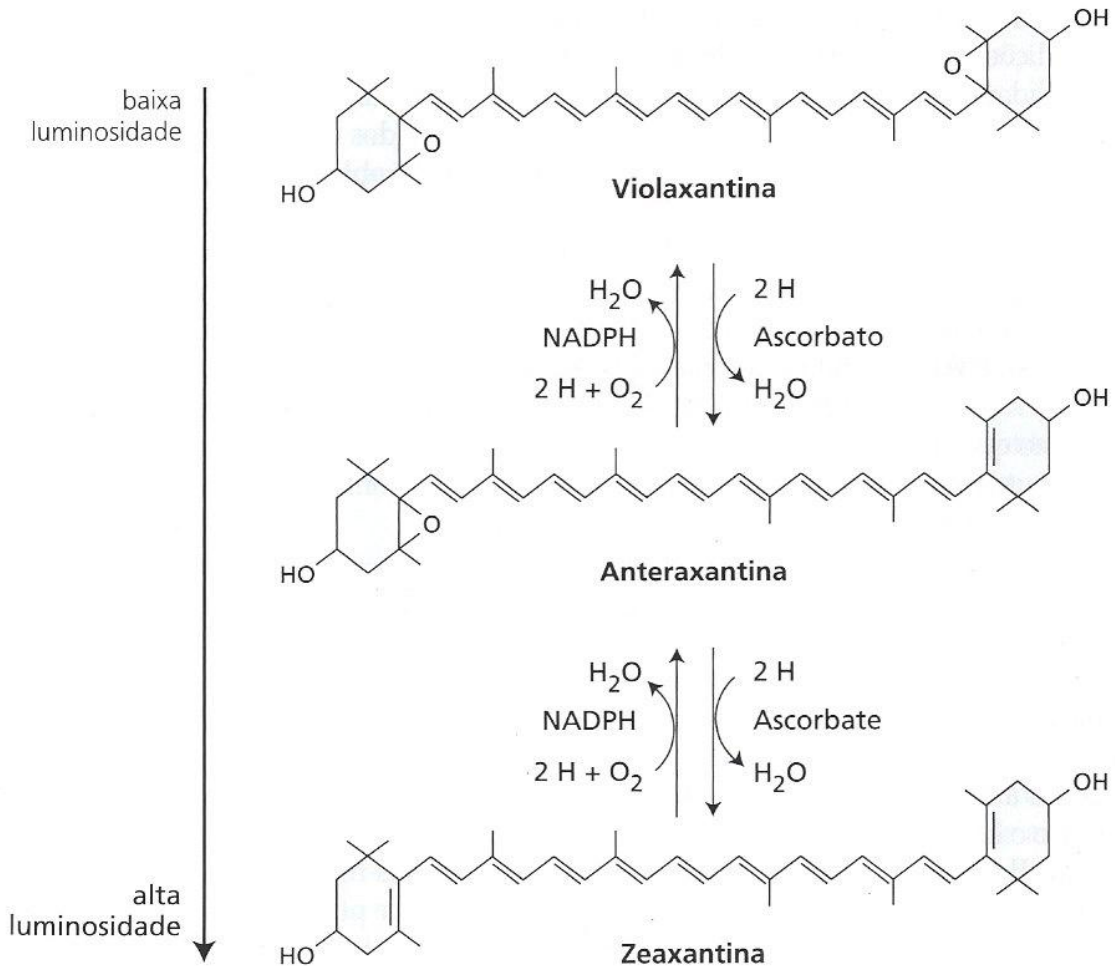
**FIGURA 9.14** Absorção e dissipação de energia da luz solar pela folha. A carga de calor imposta deve ser dissipada, a fim de evitar dano à folha. A carga de calor é dissipada pela emissão de radiação de ondas longas, pela perda de calor sensível para o ar que circunda a folha e pelo esfriamento evaporativo causado pela transpiração.



**FIGURA 9.3** Propriedades ópticas de uma folha de feijoeiro, sendo mostradas as porcentagens de luz absorvida, refletida e transmitida, como função do comprimento de onda. A luz verde, transmitida e refletida na faixa de 500 a 600 nm, dá a cor verde às folhas. Observe que a maior parte da luz acima de 700 nm não é absorvida pela folha (Smith, 1986).

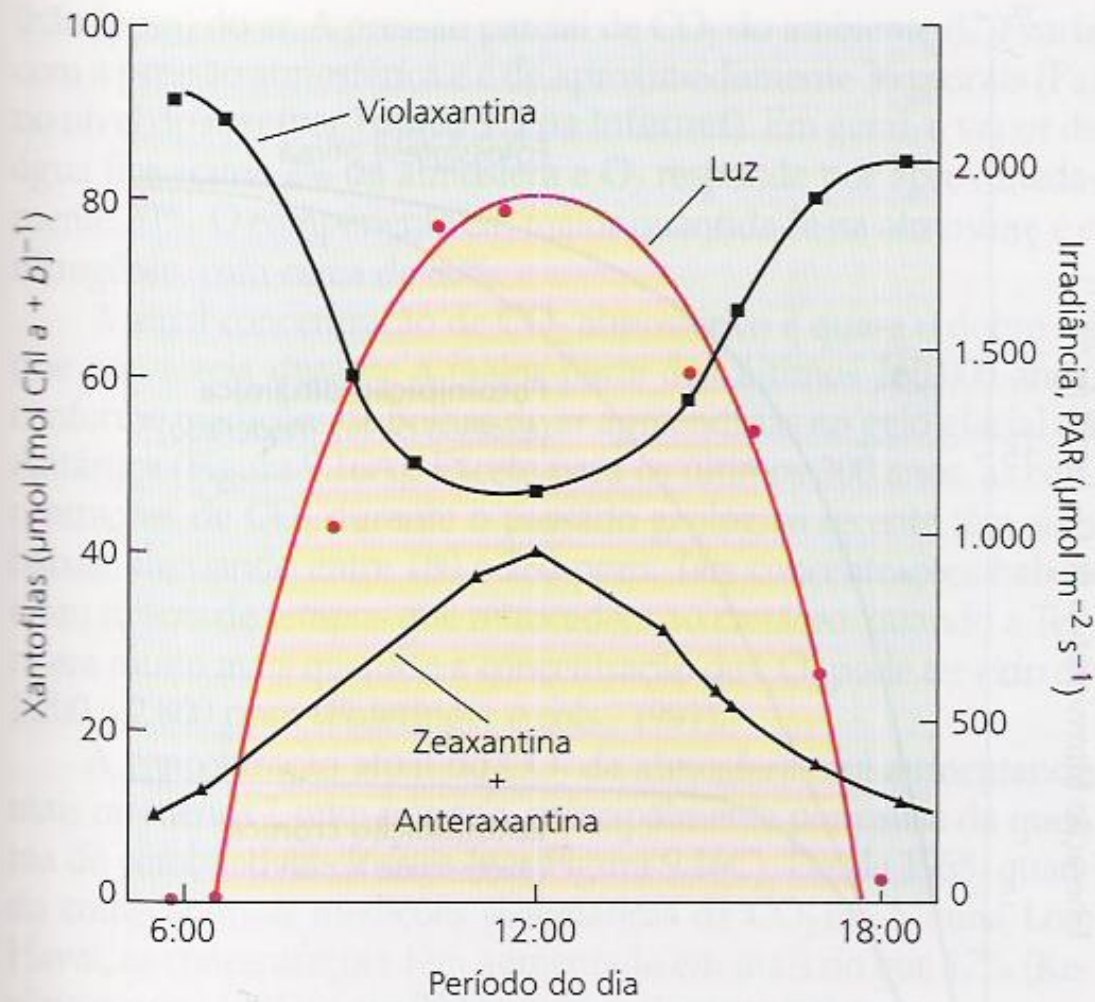


**FIGURA 9.15** Mudanças nas curvas de fotossíntese em resposta à luz, causadas pela fotoinibição. A exposição a níveis moderados de excesso de luz pode diminuir a eficiência quântica (inclinação reduzida da curva), sem redução da taxa fotossintética máxima, condição denominada fotoinibição dinâmica. A exposição a níveis altos de excesso de luz leva à fotoinibição crônica, na qual o dano ao cloroplasto decresce a eficiência quântica e a taxa fotossintética máxima (Osmond, 1994).



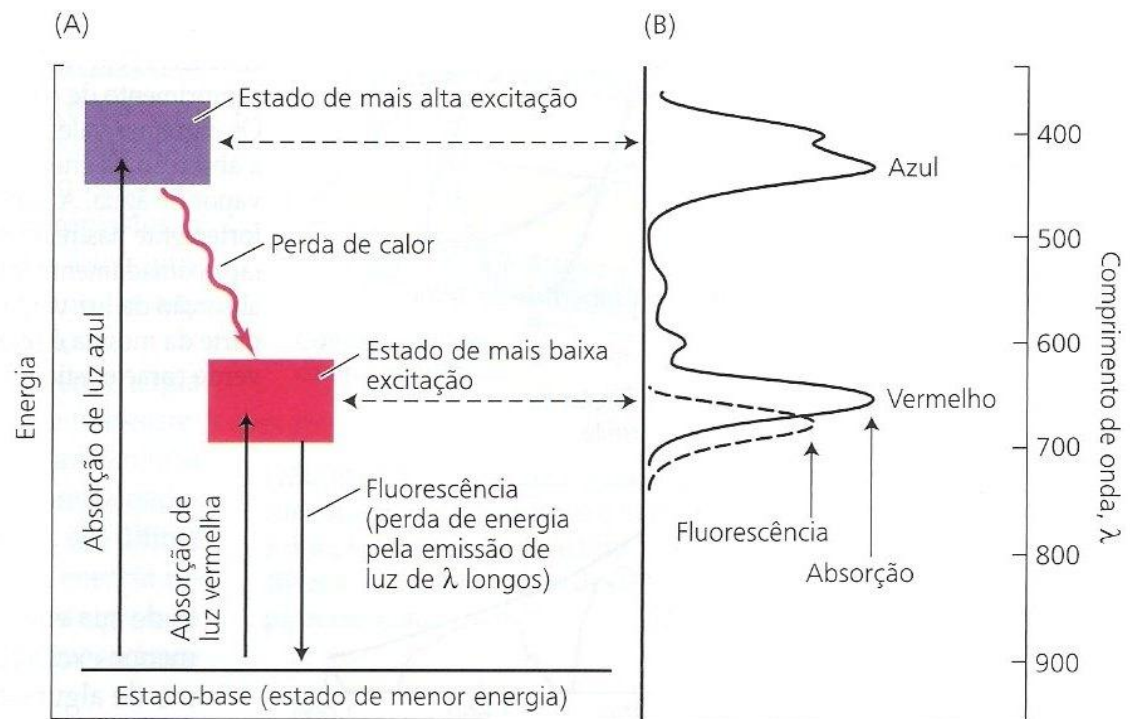
**FIGURA 7.36** Estrutura química da violaxantina, anteraxantina e zeaxantina. O estado altamente inibido do fotossistema II está associado à zeaxantina; o estado não-inibido, à violaxantina. Enzimas interconvertem esses dois carotenóides, tendo a anteraxantina como intermediário, em resposta a alterações nas condições ambientais, em especial às condições de intensidade luminosa. A formação da zeaxantina utiliza o ascorbato como cofator e a formação da violaxantina requer NADPH (segundo Pfundel e Bilger, 1994).



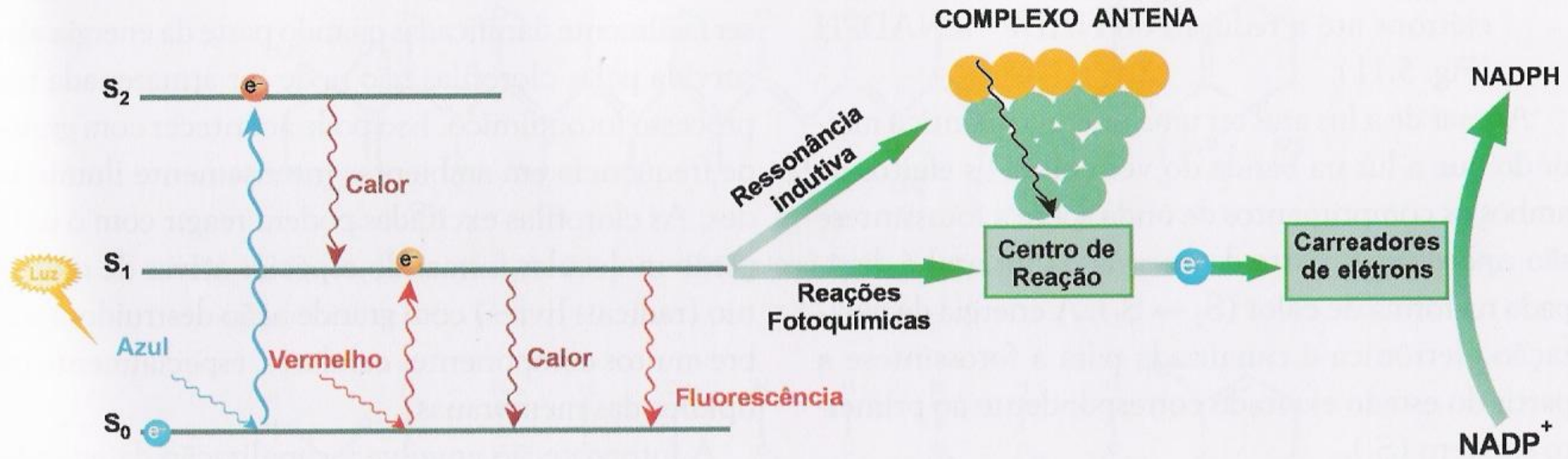


**FIGURA 9.13** Mudanças diárias no teor de xantofilas em função da irradiância, no girassol (*Helianthus annuus*). Com o aumento da quantidade de luz incidente sobre a folha, uma proporção maior de violaxantina é convertida em antheraxantina e zeaxantina, dissipando, assim, o excesso de energia de excitação e protegendo o aparato fotossintético (Demmig-Adams e Adams, 1996).

**FIGURA 7.5** Absorção e emissão de luz pela clorofila. (A) Diagrama mostrando o nível energético. A absorção ou emissão de luz é indicada pelas linhas verticais que conectam o estado-base com os estados excitados dos elétrons. As bandas de absorção da clorofila no azul e no vermelho (que absorvem fótons azuis e vermelhos, respectivamente) correspondem às setas verticais para cima, significando que a energia absorvida da luz provoca uma alteração na molécula do estado-base para um estado excitado. As setas que apontam para baixo indicam fluorescência, onde a molécula vai do estado de baixa excitação para o estado-base, enquanto reemite energia na forma de fótons. (B) Espectros de absorção e fluorescência. A banda de absorção nos comprimentos de onda longos (vermelho) da clorofila corresponde à luz que possui a energia necessária para causar a transição do estado-base para o primeiro estado de excitação. A banda de absorção nos comprimentos de onda curtos (azul) corresponde à transição para o estado de alta excitação.



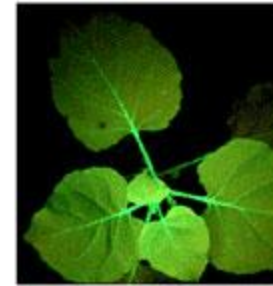
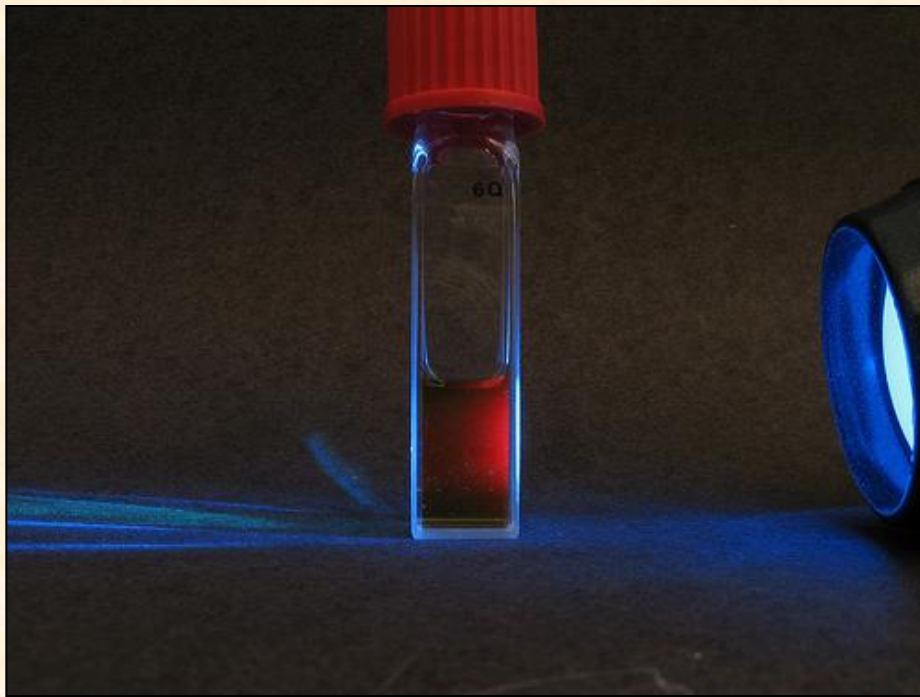
## Dissipação do Estado de Excitação eletrônica nas Antenas dos Fotossistemas



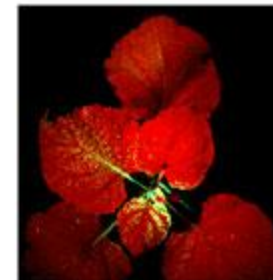
**Fig. 5.11** Modelo esquemático, simplificado, dos níveis de energia da clorofila excitada pela absorção de luz monocromática e o destino da energia de excitação eletrônica. A energia de excitação eletrônica pode ser dissipada de 4 formas: calor, emissão de luz (fluorescência), transferência de energia de excitação elétron-elétron (ressonância indutiva) nos complexos antena e reações redox nas membranas dos tilacóides, gerando ATP e poder redutor (NADPH e ferredoxina reduzida).

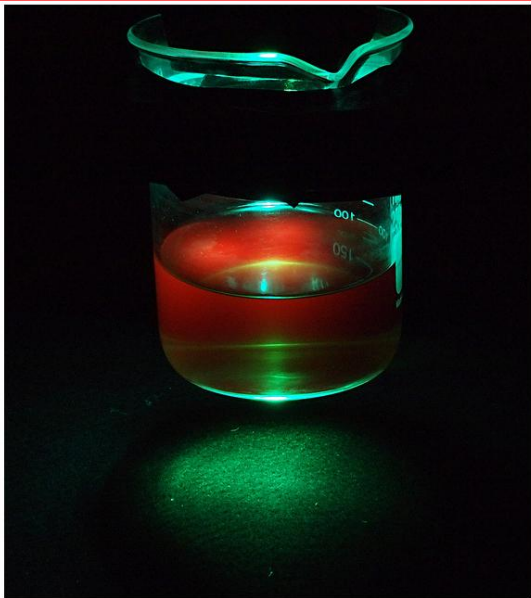
# Fluorescência

<http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorophyll>  
(vídeo com fluorescência da clorofila no oceano)



Upper image shows a control plant that is able to absorb light and do photosynthesis. Lower image shows a plant that is unable to do photosynthesis and must get rid of excitation energy by allowing its chlorophyll molecules to fluoresce.



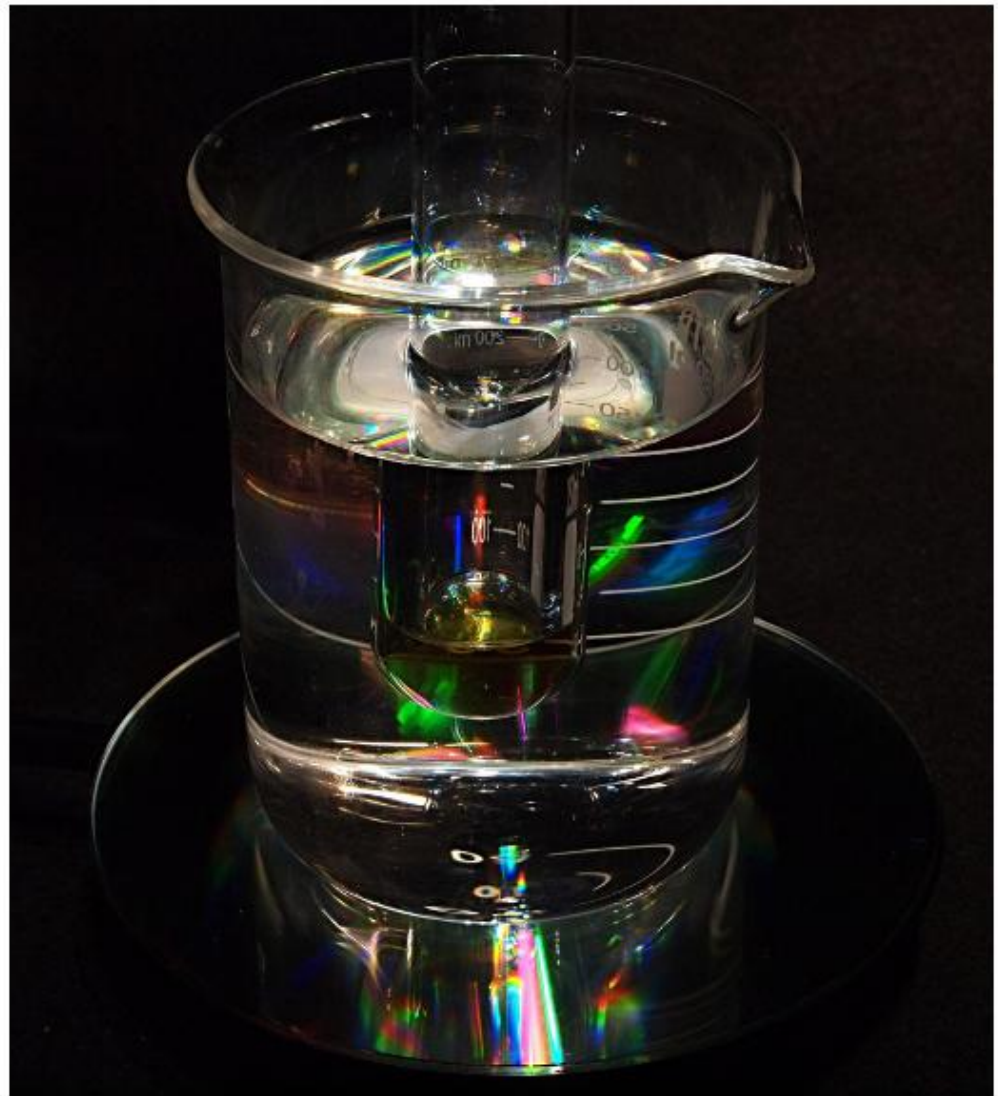


Chlorophyll Fluorescence/Absorbance - Green LED

Fluorescence is observed in acetone to extract the chlorophyll. The filtered liquid fluoresces green.



Chlorophyll Fluorescence/Absorbance - Blue LED



Chlorophyll in Acetone - White LED + 60W Incandescent

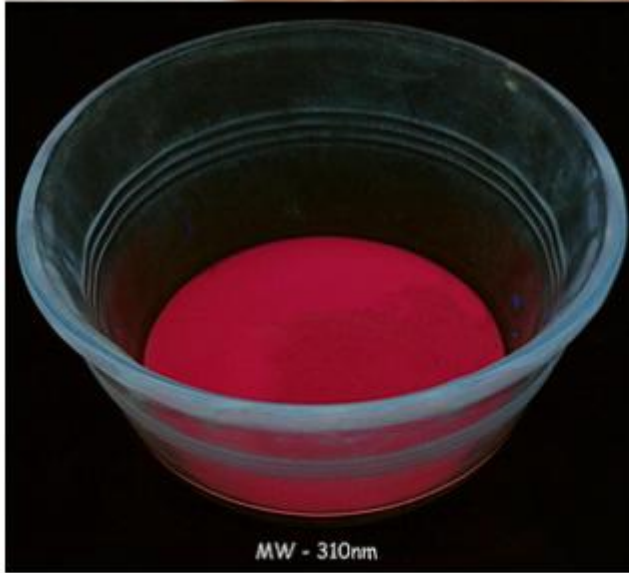


White Light

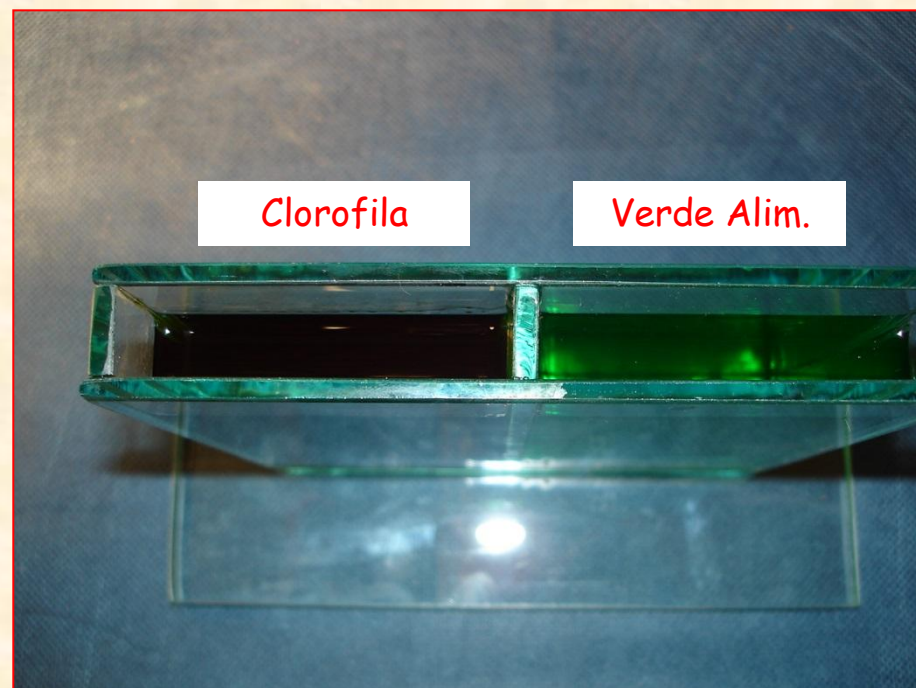
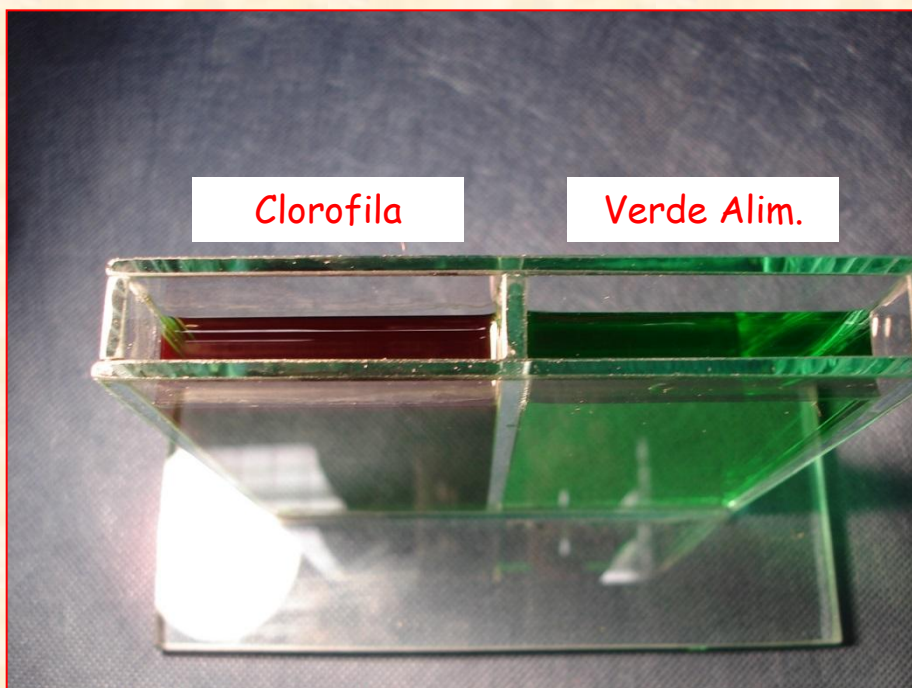
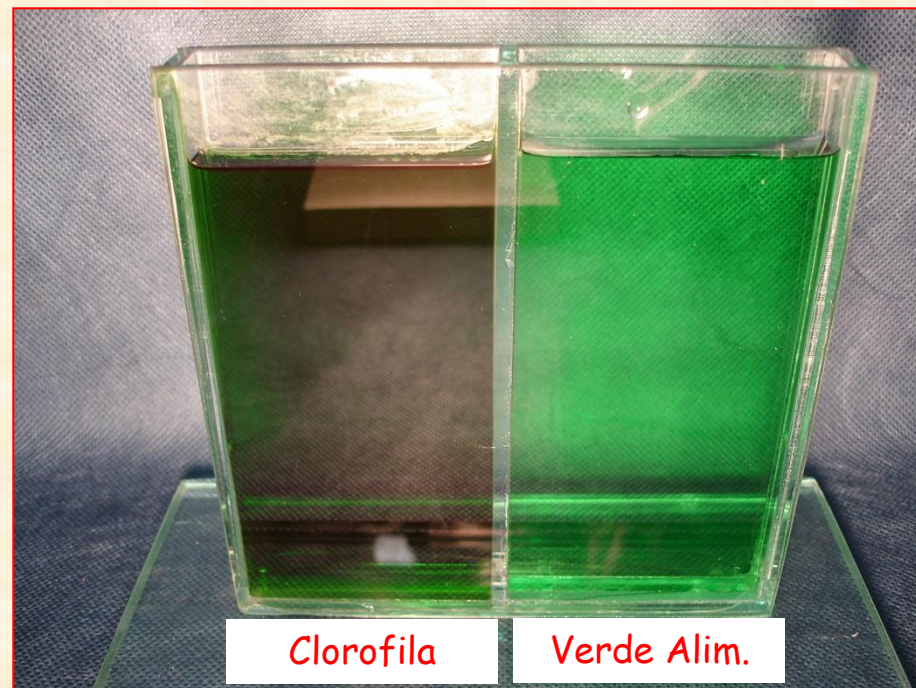
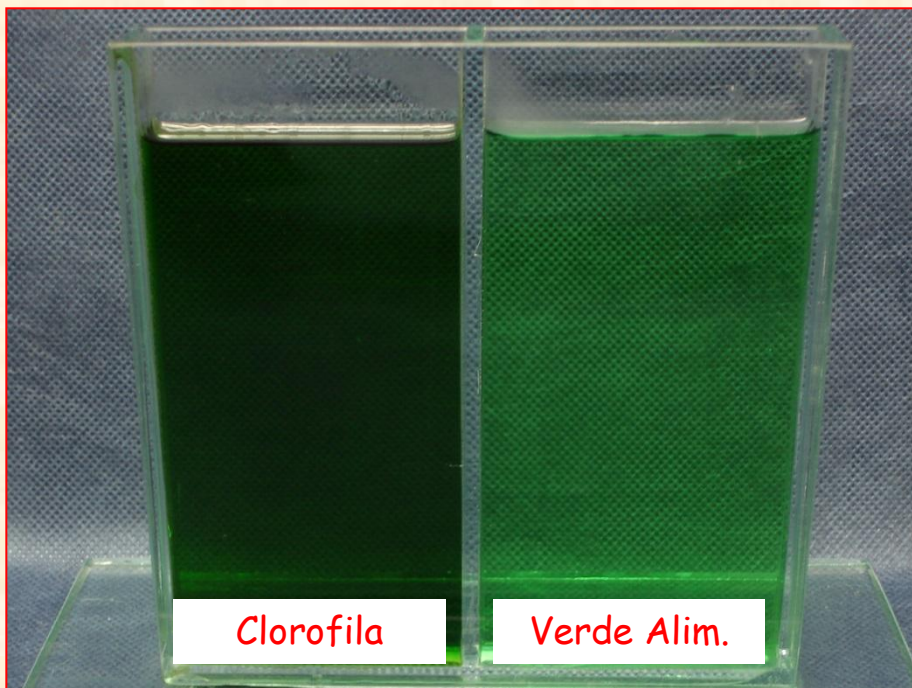
Blue LED Light

Blue LED Light viewed  
through yellow filter

## Pea Oil - Colors of Chlorophyll



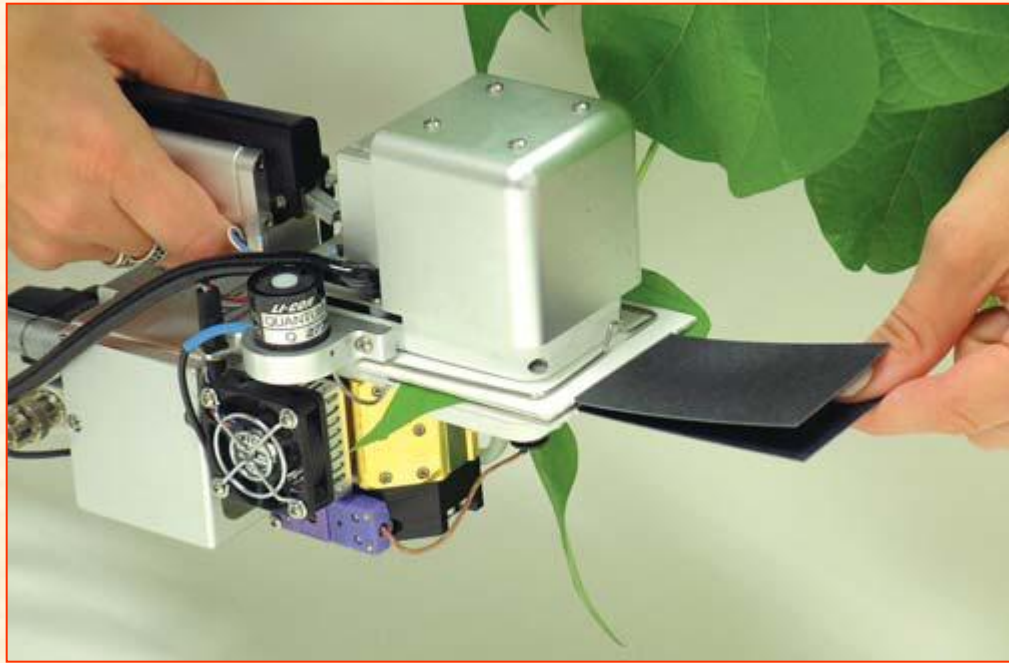
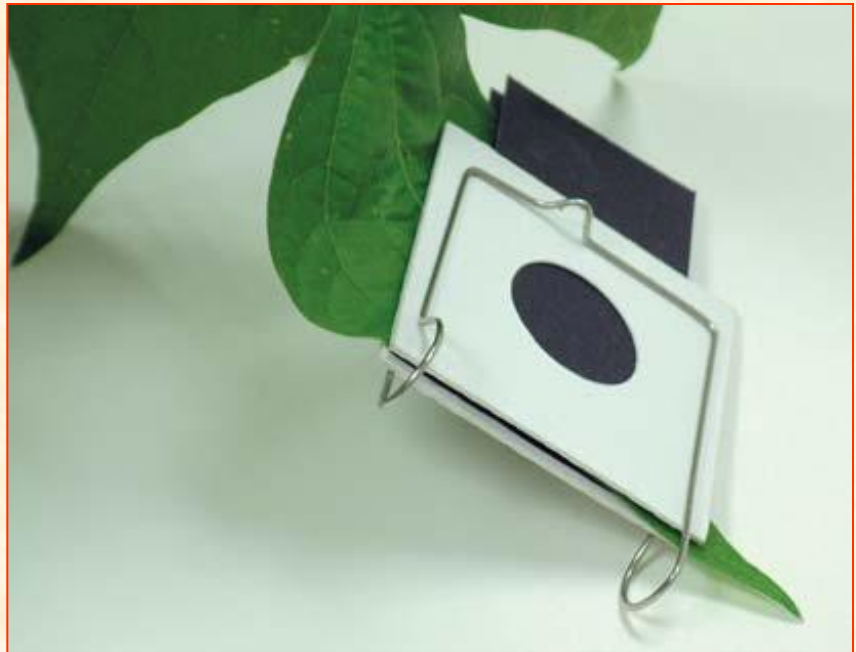
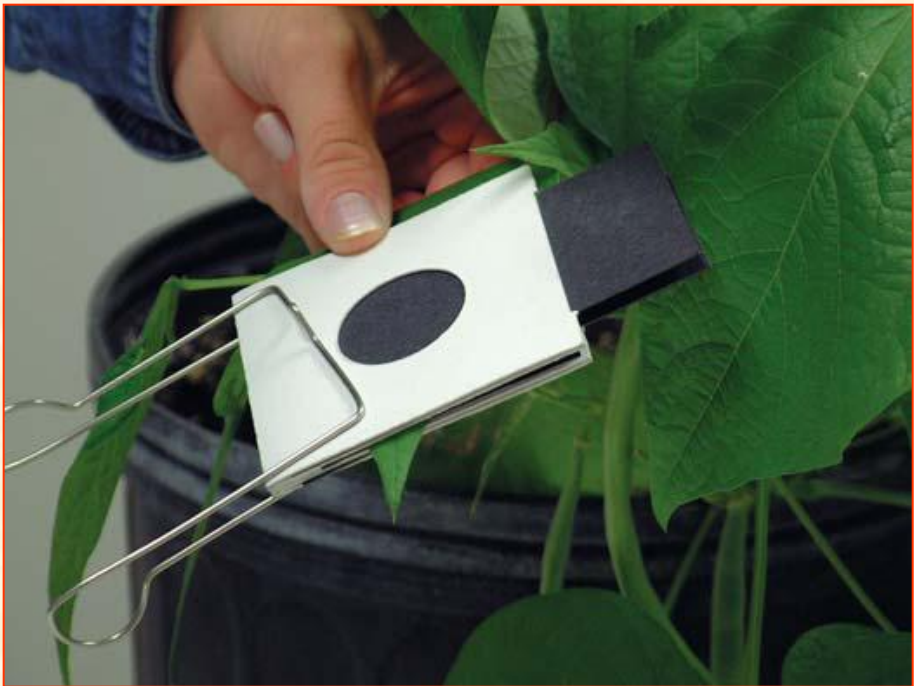
Chlorophyll under Ultraviolet Light





# Medidores de Fotossíntese e Fluorescência - LI-COR





- **Fotossíntese:**

- ***Processo Fotoquímico:***

- Folhas

- completamente verdes?

- estudos anatômicos:

- pigmentos verdes se restringem a algumas células (parênquimas clorofilianos)

- restritos aos cloroplastos

- Cloroplastos

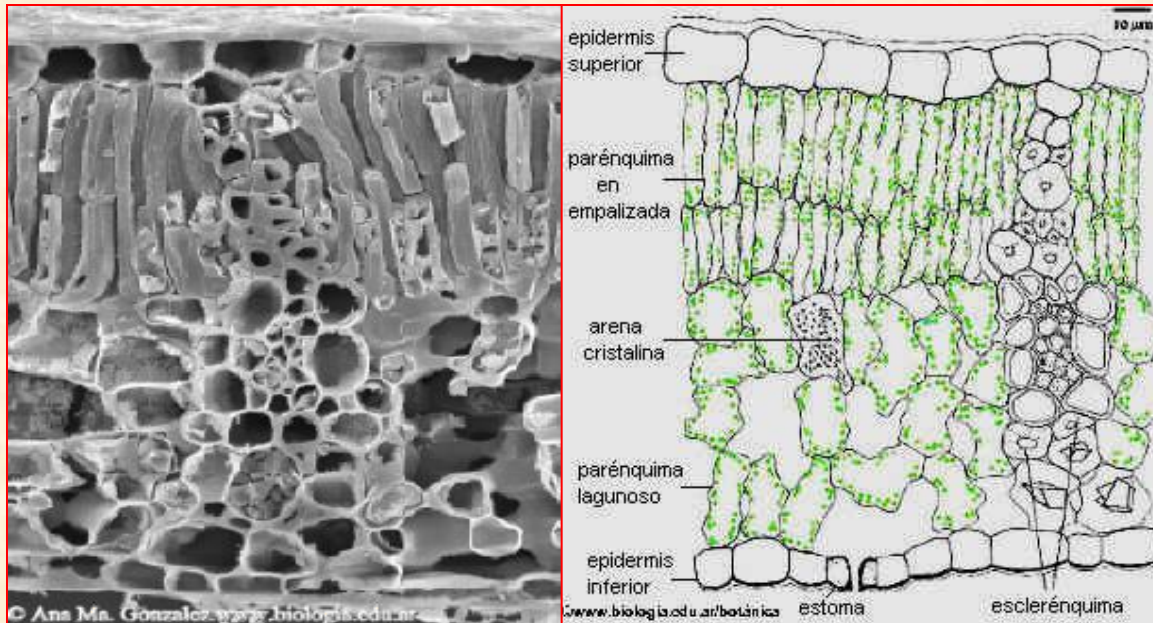
- totalmente clorofilado?

- microscopia eletrônica:

- pigmentos se restringem às membranas dos tilacóides.

- pigmentos restritos aos *fotossistemas*

- » *complexos protéicos pigmentados*

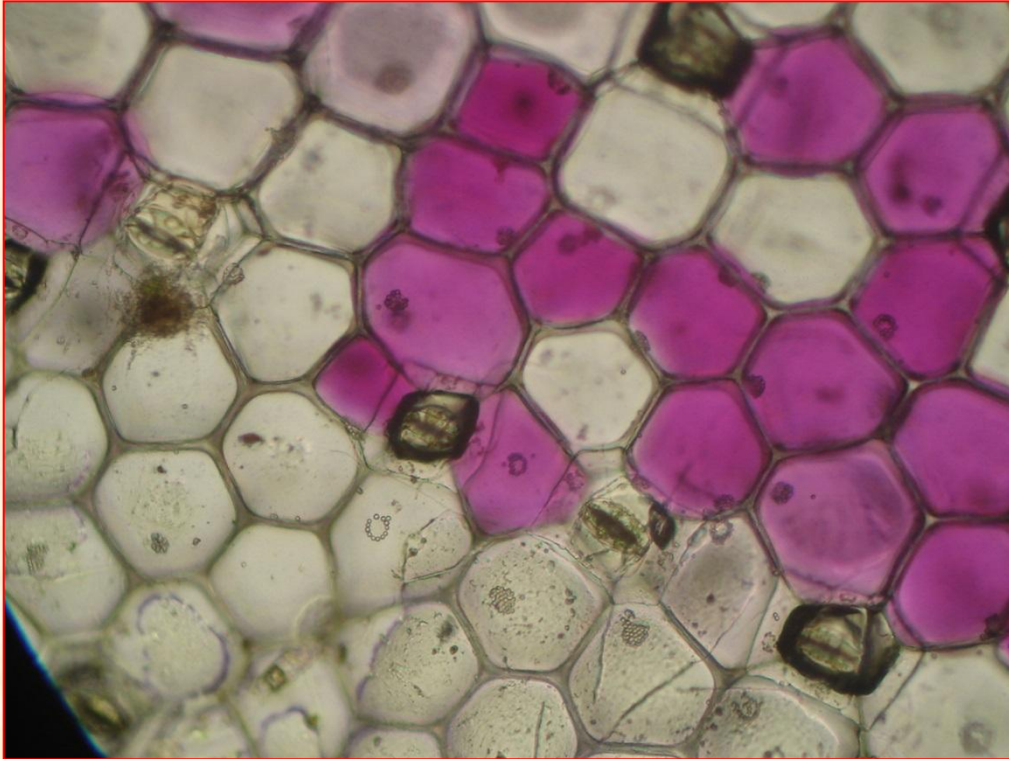


- **Outros pigmentos das plantas:**

- nem todos os pigmentos encontrados nas plantas participam do processo fotossintético

- **Antocianinas (Flavonóides):**

- pigmentos hidrossolúveis (armazenados nos vacúolos)
    - não contribuem na transferência de energia durante a fotossíntese
    - podem atuar na proteção do aparelho fotossintético como filtros da radiação UV
    - coloração depende do pH:
      - azul ao vermelho, embora algumas sejam incolores.
    - antocianinas em algumas folhas podem mascarar as clorofilas (que por sua vez mascaram os carotenóides)
    - acúmulo de antocianina:
      - estimulado por níveis elevados de luz, deficiência de certos nutrientes (principalmente, N, P e S) e temperaturas baixas.



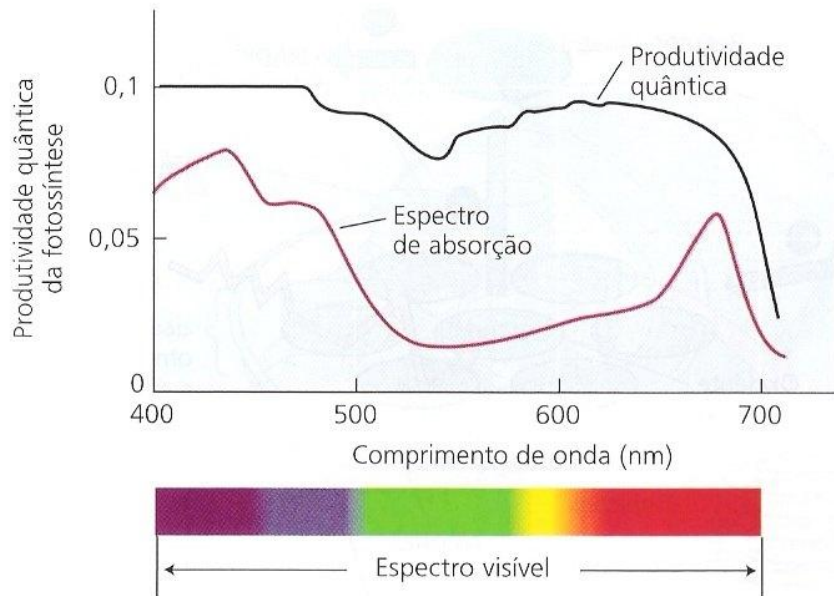
- **Identificação dos fotossistemas:**

- **queda no vermelho:**

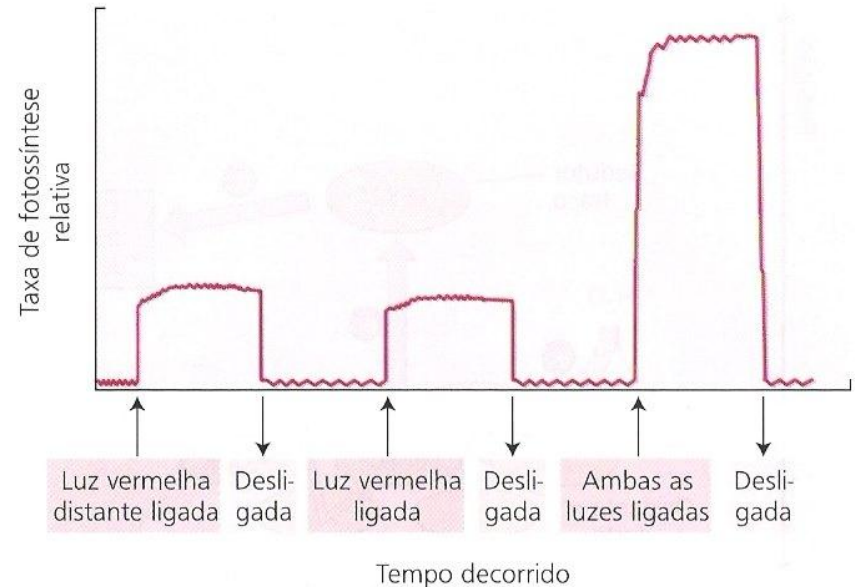
- produção quântica (recíproca do número de fótons necessários para a redução de uma molécula de  $\text{CO}_2$  em açúcar) em resposta à variação no comprimento de onda
    - queda drástica na produção quântica quando o material iluminado com radiação na faixa do vermelho-longo (acima de 680 nm)
    - “*red drop*”

- **efeito Intensificador de Emerson:**

- plantas iluminadas com lâmpadas vermelhas (isoladamente) ou com lâmpadas vermelho-longo (isoladamente)
    - taxa de fotossíntese relativa menor do que quando elas eram iluminadas com as duas lâmpadas ao mesmo tempo
    - valor encontrado superior ao somatório da produção quântica de cada uma das lâmpadas



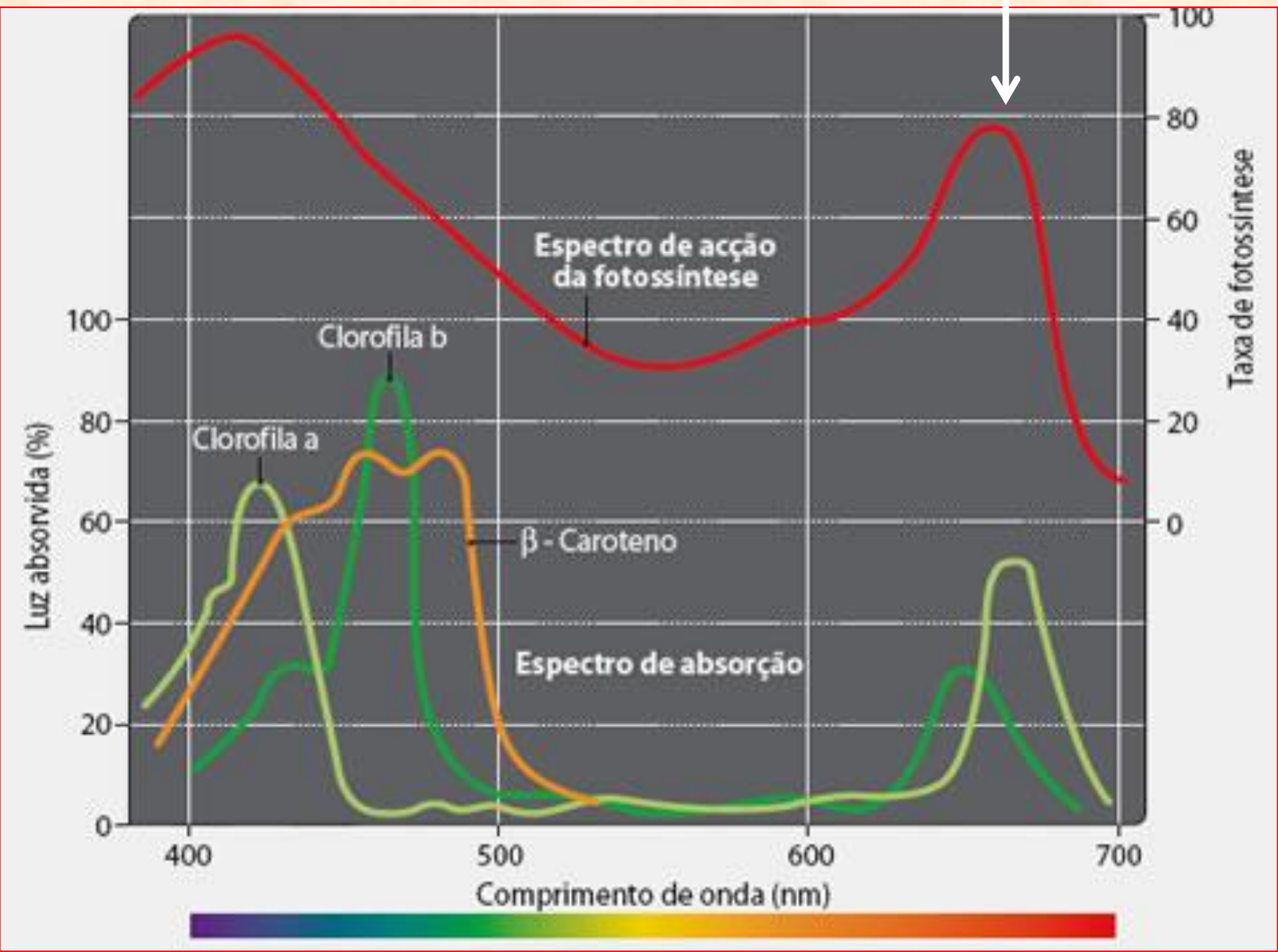
**FIGURA 7.12** O efeito de queda no vermelho. A produtividade quântica da fotossíntese (curva negra) cai drasticamente na luz vermelho distante com comprimentos de onda maiores do que 680 nm, indicando que a luz vermelha distante sozinha é ineficiente para induzir a fotossíntese. A pequena queda próximo dos 500 nm reflete a eficiência um pouco menor da fotossíntese utilizando a luz absorvida pelos pigmentos acessórios, carotenóides.



**FIGURA 7.13** Efeito de melhora. Quando luz de comprimento de onda no vermelho e vermelho distante é aplicada em conjunto, a taxa de fotossíntese resultante é maior do que a taxa fotossintética para cada um dos comprimentos de onda aplicados separadamente. O efeito de melhora forneceu evidências em favor do conceito de que a fotossíntese é realizada por dois sistemas fotoquímicos trabalhando em conjunto, com uma pequena diferença em seus comprimentos de onda ótimos.



*Red Drop*

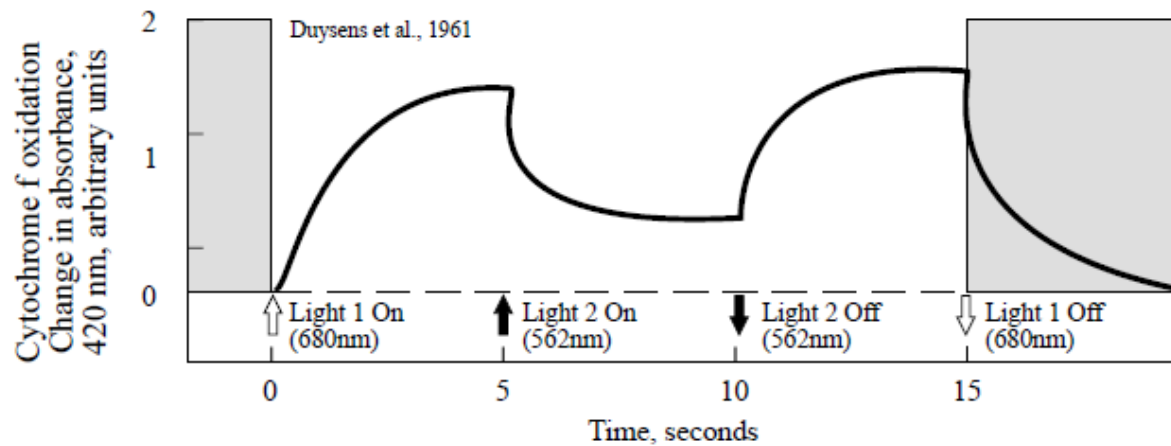


## – *Duysens e colaboradores (1961):*

- amostra de algas vermelhas iluminadas com luz de comprimento de onda longo:
  - citocromo intensamente oxidado
  - luz de comprimento de onda curto ligada ao mesmo tempo  $\Rightarrow$  efeito de oxidação parcialmente revertido (redução parcial)
  - desligamento dessa lâmpada  $\Rightarrow$  oxidação alcançava novamente o seu nível máximo
  - estado de redução total do citocromo somente obtido com desligamento da lâmpada vermelho-longo

## – Efeito antagonístico:

- explicado por *Hill e Bendall (1960)*
- mecanismo fotossintético envolve dois eventos:
  - *um oxida os citocromos*
  - *outro atua reduzindo esses transportadores de elétrons*



**Fig. 1.** Experimental evidence for the concept of photosynthetic unit of 2400 Chls per  $O_2$  evolved (top left), for the "Red drop" and the Emerson Enhancement Effect (top right), for the presence of Chl *a* along with Chl *b* (in green algae), or fucoxanthin (in diatoms) in the short-wavelength system of Emerson (middle left), and the antagonistic effect of two lights on the redox state of Cyt *f*, proving the series scheme of photosynthesis (bottom). Also shown are photographs of Robert Emerson and Otto Warburg. See text, and Govindjee (2000) for references and further details.

- Atualmente:
  - dois *fotossistemas*
  - complexos protéicos pigmentados
    - um dos fotossistemas absorve luz na faixa de comprimento de onda mais curto (680 nm = fotossistema II)
    - o outro absorve radiação de comprimento de onda na região do vermelho-longo (700 nm = fotossistema I)
      - explicação para o *Efeito Intensificador de Emerson* e para o “*Red Drop*”
- ***Fotossistema II (PSII):***
  - produz um forte oxidante (P680) capaz de oxidar a molécula de água
- ***Fotossistema I:***
  - produz um forte redutor (P700<sup>+</sup>) capaz de reduzir a NADP<sup>+</sup> a NADPH

- **Estrutura básica dos fotossistemas:**

- proteínas estruturais

- *complexo antena (pigmentos acessórios):*

- analogia às antenas parabólicas das televisões:

- captam e afunilam o sinal até o centro de reação

- sinal deve chegar numa forma conhecida (decodificada) e em intensidade adequada na periferia da antena para que ele possa ser transformado em estímulo no centro de reação

- caso o sinal tenha características desconhecidas ou seja fraco, o resultado será a ausência de estímulo

- *centro de reação:*

- constituído por uma molécula de **clorofila a “especial”**

- efetivamente, é o único pigmento que participa da fotossíntese (reações redox e CTE)

- “Complexos antenas”:

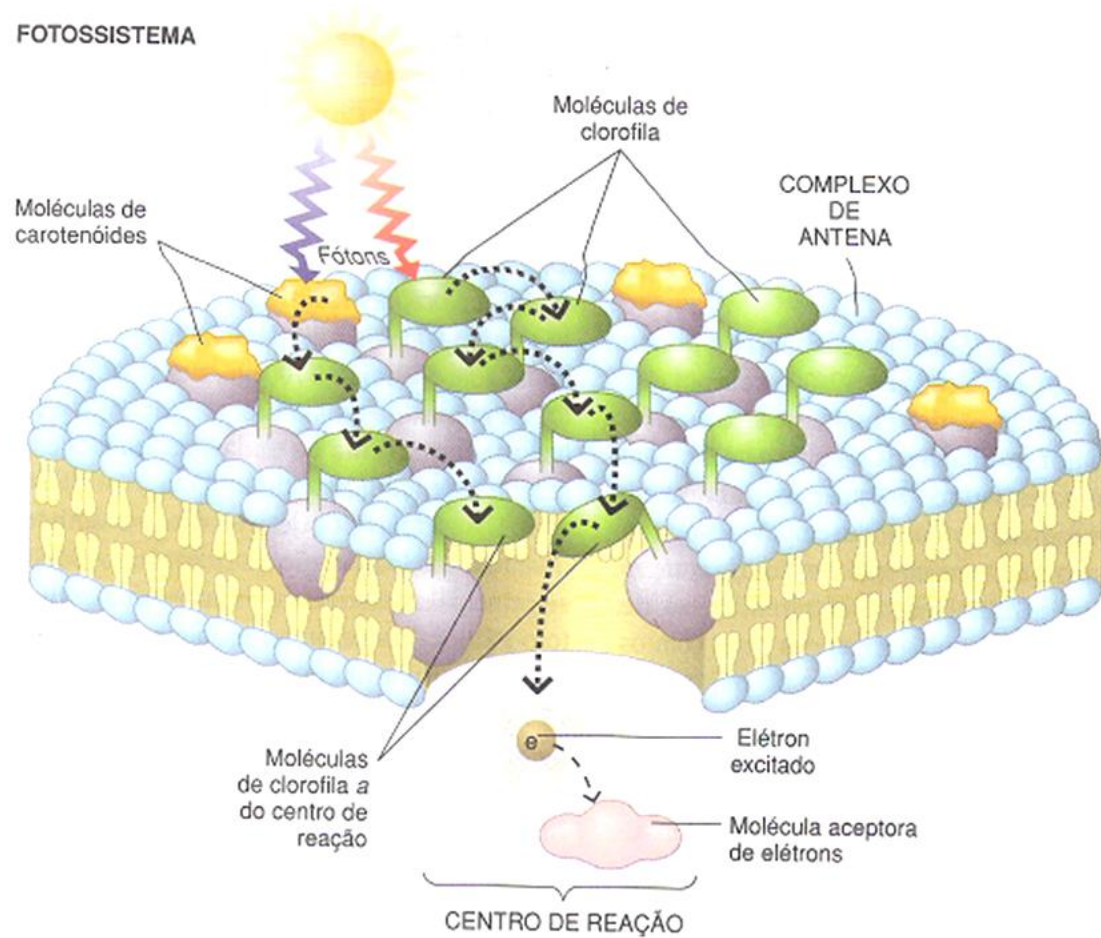
- carotenóides (periferia)

- absorvem no azul-violeta
- maior tolerância ao excesso de energia
- energia absorvida transferida às clorofilas processo físico (*ressonância*)

- fótons transferidos (ressonância) pigmentos que estão próximos:

- outras moléculas de carotenóides e de clorofilas a e b
- fóton de energia adequada, por ressonância, molécula à molécula de pigmentos vão se tornando excitadas.
- energia de excitação chega até os centros de reação dos fotossistemas
- moléculas de *clorofila a* especiais inicialmente *excitadas* e, posteriormente, *oxidadas*
- cadeia de transporte de elétrons entra em funcionamento
- caso a energia do fóton seja baixa:
  - excitação perdida durante transferência de energia entre pigmentos
- fótons com excesso de energia:
  - podem causar danos ao aparelho fotossintético:
    - » *foto-oxidação*
    - » degradação de proteínas e de lipídios das membranas
    - » danos aos próprios pigmentos das antenas

# FOTOSSISTEMA



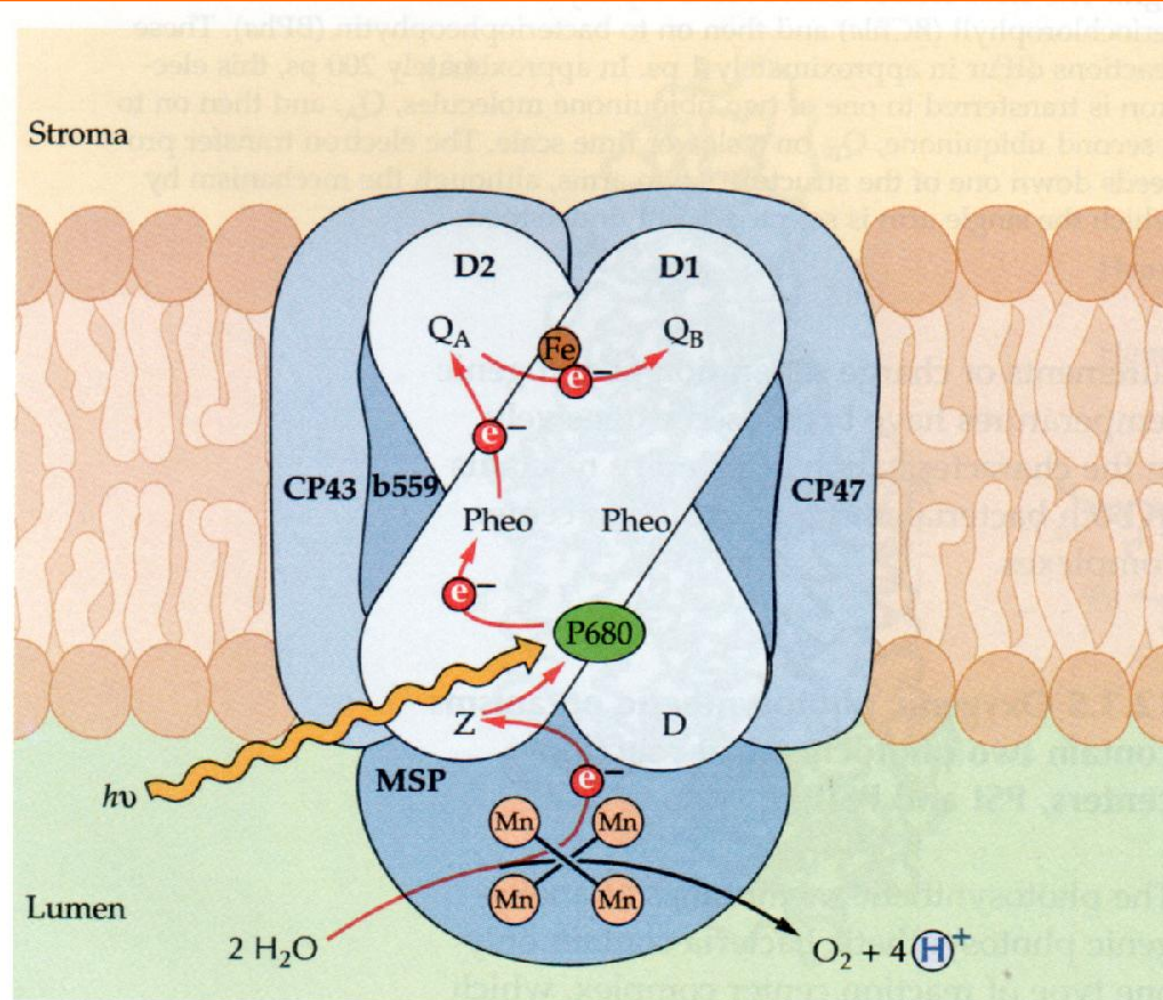
- **Fotossistema II (PSII):**

- identificação posterior ao fotossistema I (PSI)
- **complexo antena (“sistema coletor de luz”)**
  - aproximadamente 250 moléculas de *cla* / *clb* (1/1)
  - número menor de moléculas de carotenóides
  - centro de reação:
    - P680 = molécula de clorofila a especial
    - pico máximo de absorção de luz em 680 nm = vermelho
- **complexo de Evolução do Oxigênio (CEO)**
  - fotoxidação (fotólise) da água:



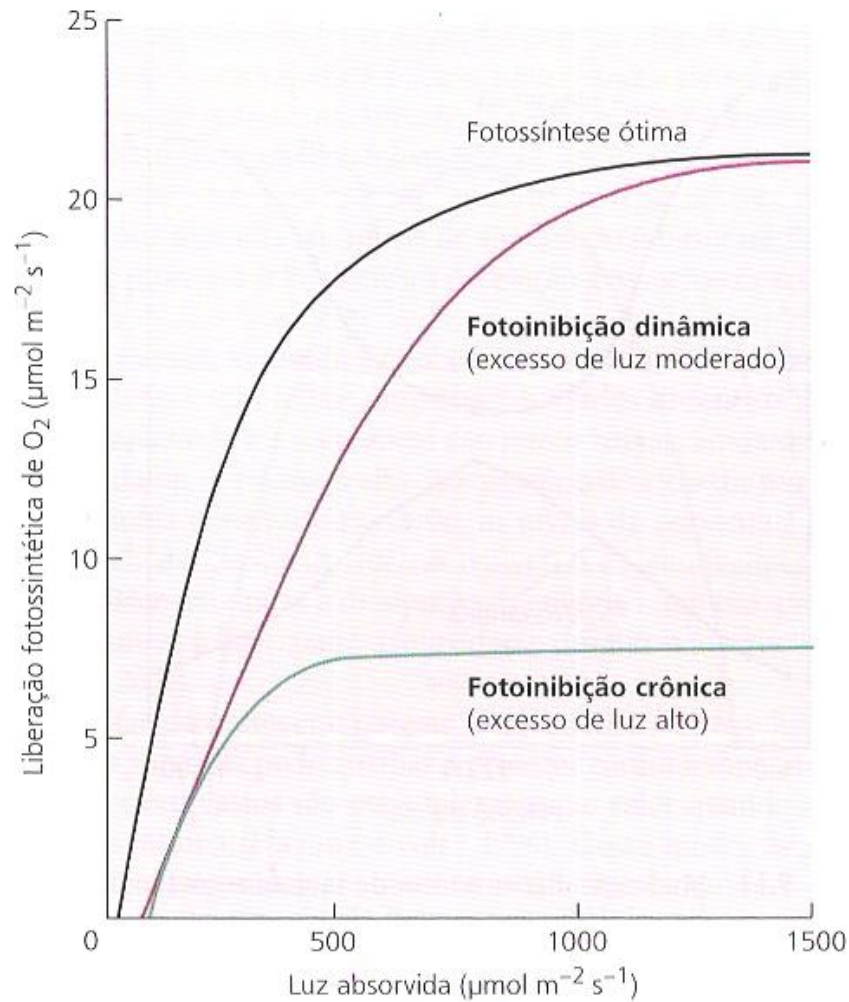
- H<sub>2</sub>O:
  - agente redutor da CTE



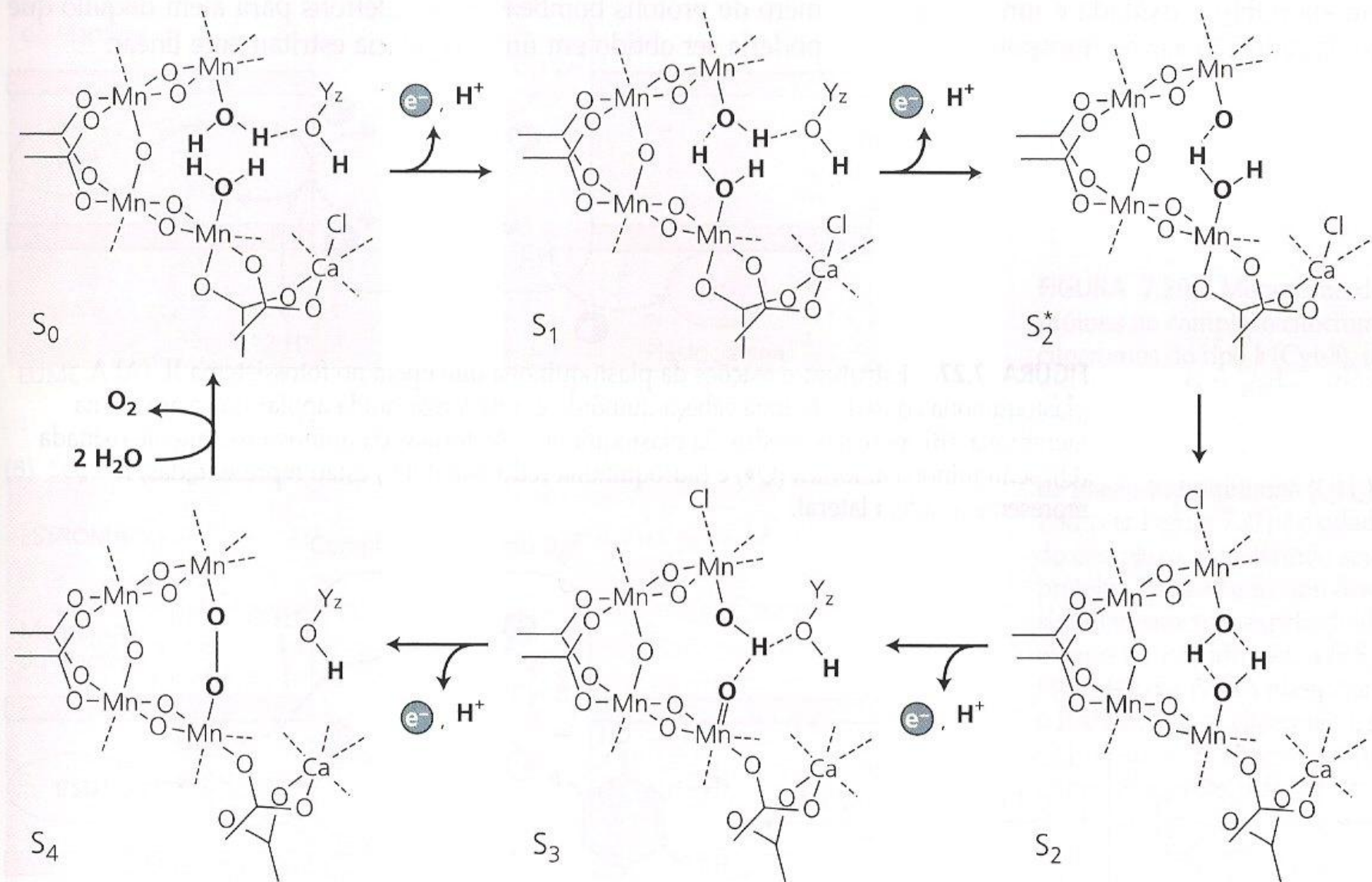


**Figure 12.12**

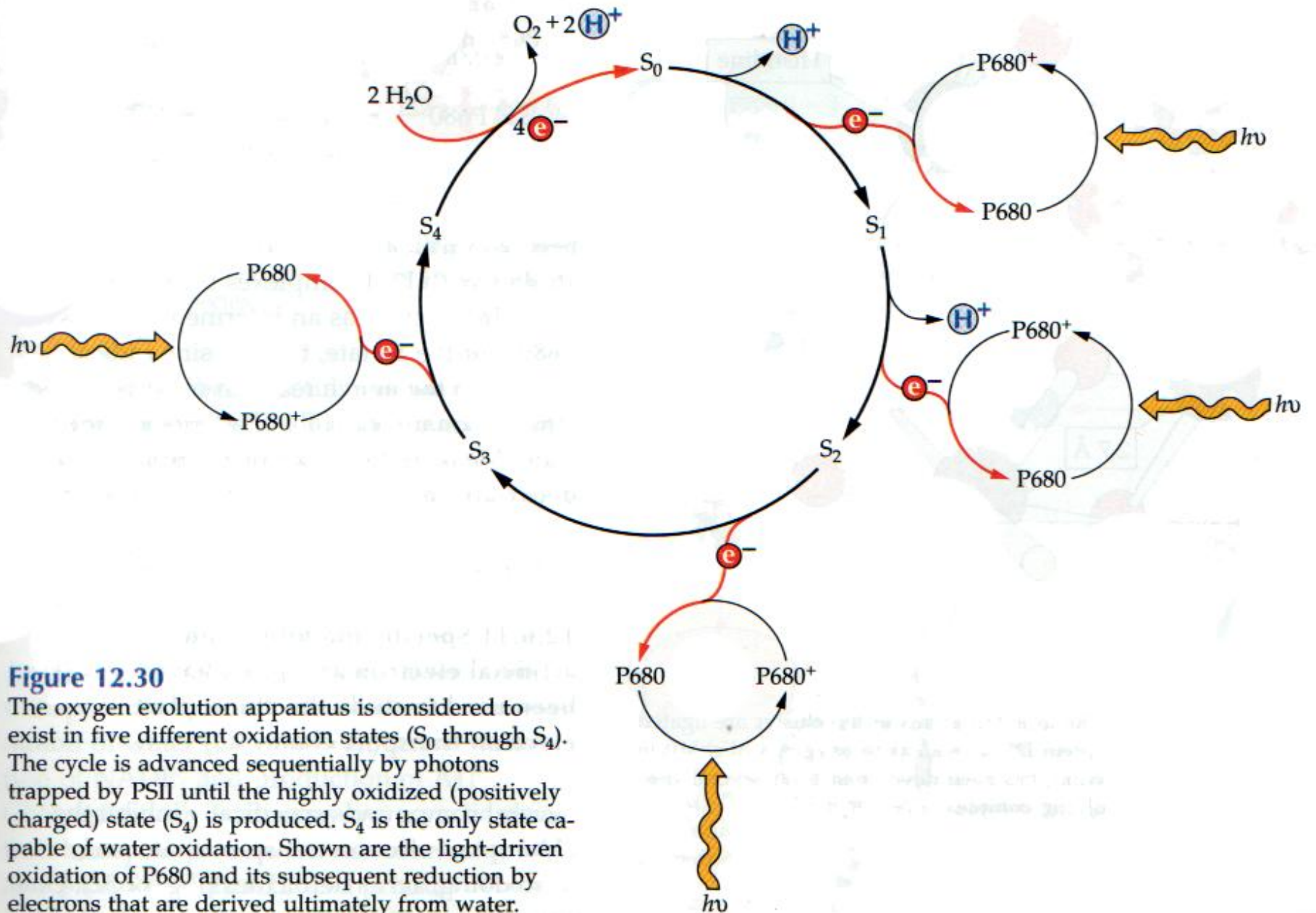
Structural model of the PSII reaction center, a schematic representation showing the structure dominated by the two PSII reaction center proteins D1 and D2. The model is based on analogies with the bacterial reaction center complex (see Fig. 12.10). Electrons are transferred from P680 to pheophytin (Pheo) and subsequently to two plastoquinone molecules, Q<sub>A</sub> and Q<sub>B</sub>. P680<sup>+</sup> is reduced by Z, a tyrosine residue in the D1 subunit. The oxidation of water by the Mn cluster is also indicated. CP43 and CP47, chlorophyll *a*-binding proteins. D1 is susceptible to photochemical damage and undergoes active turnover (see Chapter 14; Box 9.6).



**FIGURA 9.15** Mudanças nas curvas de fotossíntese em resposta à luz, causadas pela fotoinibição. A exposição a níveis moderados de excesso de luz pode diminuir a eficiência quântica (inclinação reduzida da curva), sem redução da taxa fotossintética máxima, condição denominada fotoinibição dinâmica. A exposição a níveis altos de excesso de luz leva à fotoinibição crônica, na qual o dano ao cloroplasto decresce a eficiência quântica e a taxa fotossintética máxima (Osmond, 1994).



**FIGURA 7.26** Modelo do ciclo dos estados S da liberação do oxigênio no PSII. Os estágios sucessivos na oxidação da água via complexo de liberação de oxigênio Mn são mostrados. Yz é um radical de tirosina que é um transportador intermediário de elétrons entre o P680 e o agrupamento de Mn (segundo Tommos e Babcock, 1998).



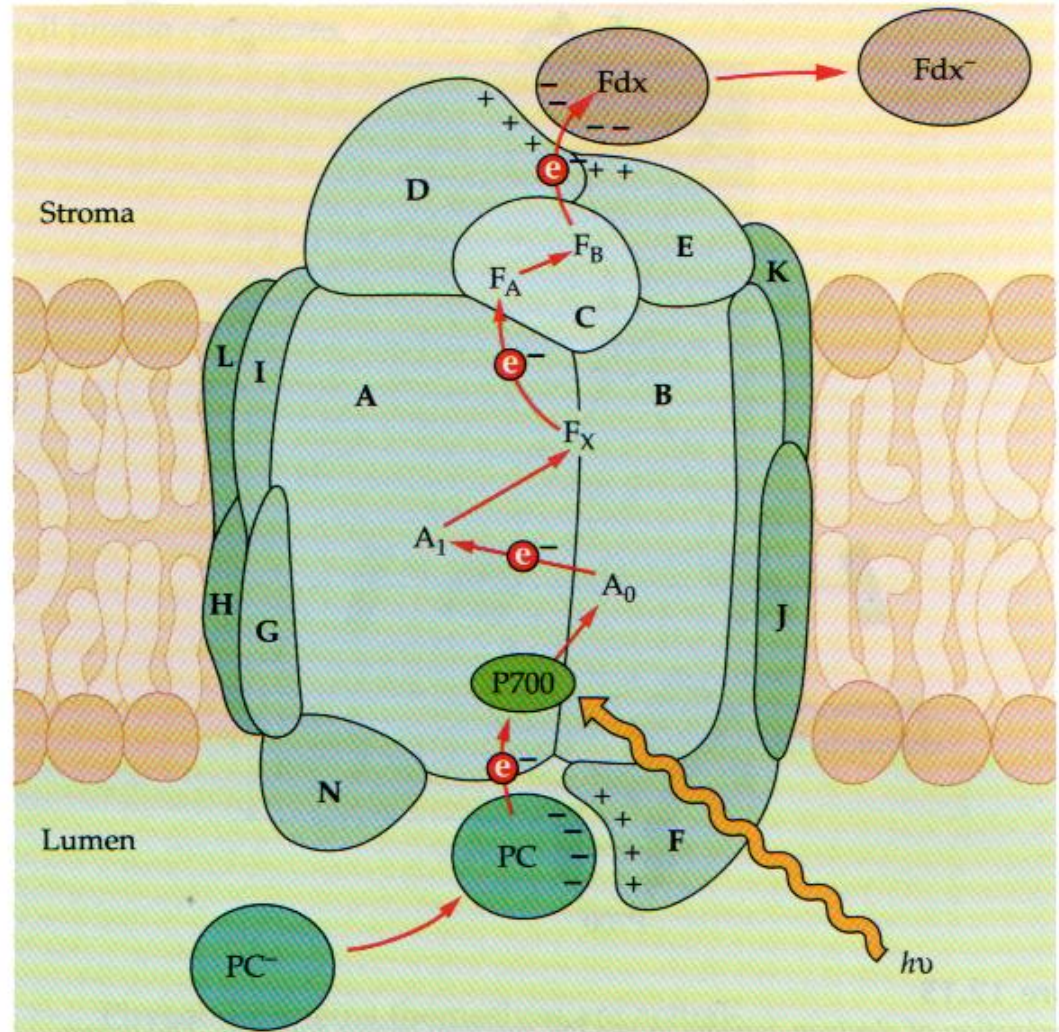
**Figure 12.30**

The oxygen evolution apparatus is considered to exist in five different oxidation states ( $S_0$  through  $S_4$ ). The cycle is advanced sequentially by photons trapped by PSII until the highly oxidized (positively charged) state ( $S_4$ ) is produced.  $S_4$  is the only state capable of water oxidation. Shown are the light-driven oxidation of P680 and its subsequent reduction by electrons that are derived ultimately from water.

- **Fotossistema I (PSI):**
  - descoberto primeiro que o PSII
  - complexo antena (“sistema coletor de luz”)
  - aproximadamente 250 moléculas de *cla/clb* (proporção de 4/1)
  - número menor de moléculas de carotenóides
  - centro de reação PSI:
    - P700 = molécula de clorofila *a* especial com pico máximo de absorção de luz em 700 nm (vermelho-longo)
  - *ferredoxina NADP<sup>+</sup>-redutase*
    - redução do NADP<sup>+</sup> a NADPH
- **Heliófilas:**
  - relação PSII/PSI  $\approx 1,5/1$
- **Umbrófilas:**
  - a proporção é reduzida

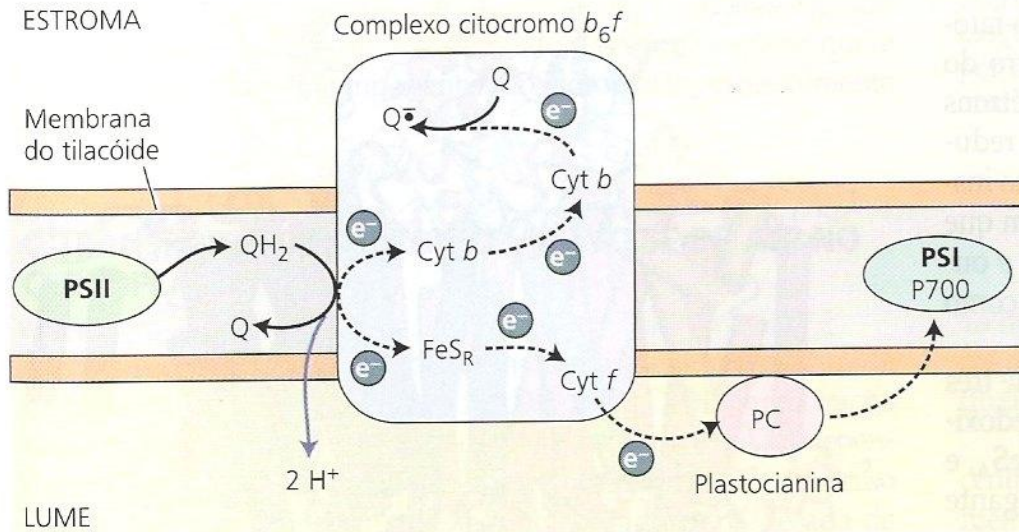
**Figure 12.13**

Structural model of the PSI reaction center, a schematic representation showing the organization of the two major proteins in this complex, the *psaA* and *psaB* subunits, designated here as A and B. Electrons are transferred from P700 to a chlorophyll molecule,  $A_0$ , then on to the  $A_1$  electron acceptor, phylloquinone. Electron transfer then proceeds through a series of Fe-S centers, designated  $F_X$ ,  $F_A$ , and  $F_B$ , and ultimately to the soluble iron-sulfur protein, ferredoxin (Fdx). P700<sup>+</sup> received electrons from reduced plastocyanin (PC). Several PSI subunits, such as *psaF*, *psaD*, and *psaE* are involved in the binding of soluble electron transfer substrates to the PSI complex.

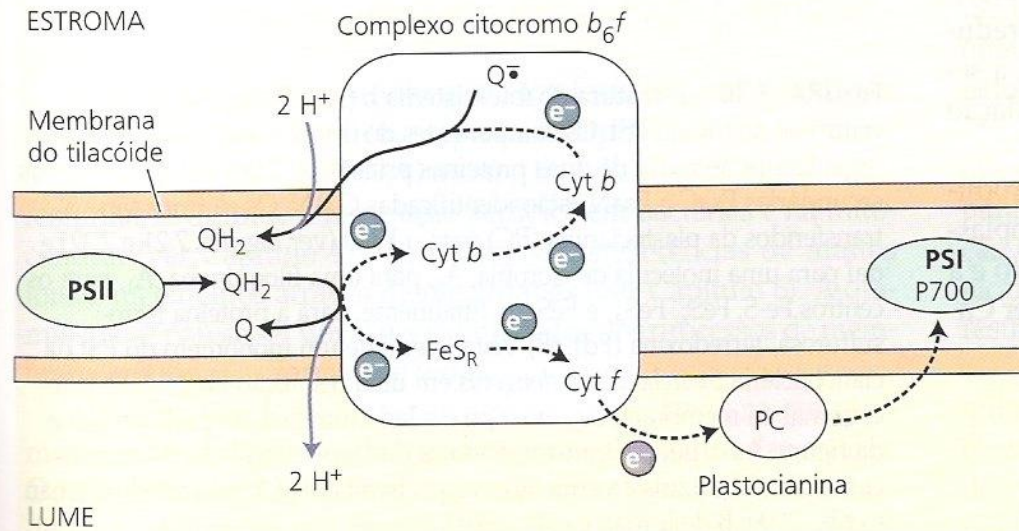


- *Citocromo  $b_{6f}$*  :
  - faz a conexão entre os fotossistemas
  - complexo protéico não pigmentado
  - proteínas transportadoras de elétrons citocromo  $b_6$  e citocromo  $f$
  - associado ao *pool de plastoquinonas*
    - *bomba lançadeira de prótons*
    - *aumenta o gradiente de potencial eletroquímico*
    - *fotofosforilação cíclica*

(A) Primeira QH<sub>2</sub> oxidada



(B) Segunda QH<sub>2</sub> oxidada

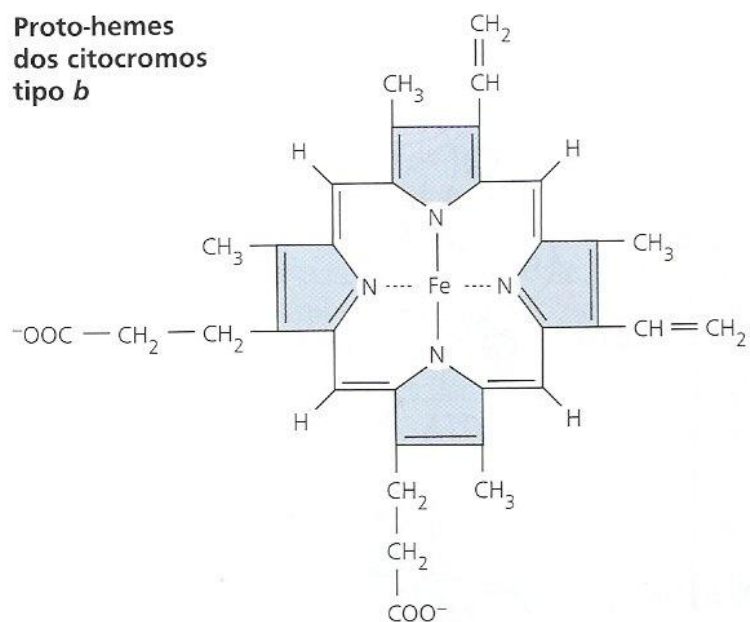


**FIGURA 7.29** Mecanismo de transferência de elétrons e prótons no complexo citocromo *b<sub>6</sub>f*, o qual contém dois citocromos do tipo *b* (Cyt-*b*), um citocromo tipo *c* (Cyt *c*, historicamente chamado de citocromo *f*), uma proteína férrica Rieske Fe-S (FeS<sub>R</sub>) e dois sítios de oxirredução de quinonas. (A) O processo acíclico ou linear: uma molécula de plasto-hidroquinona (QH<sub>2</sub>) produzida pela ação do PSII (ver Figura 7.27) é oxidada próximo do lado luminal do complexo, transferindo seus dois elétrons para a proteína Rieske Fe-S e um dos citocromos tipo *b* e, simultaneamente, expelindo dois prótons para o lume. O elétron transferido para a FeS<sub>R</sub> é passado para o citocromo *f* (Cyt *f*) e daí para a plastocianina (PC), a qual irá reduzir o P700 do PSI. O citocromo tipo *b* reduzido transfere um elétron ao outro citocromo tipo *b*, o qual irá reduzir uma quinona (Q) ao estado de semiquinona (Q<sup>•-</sup>) (ver Figura 7.27). (B) O processo cíclico: uma segunda QH<sub>2</sub> é oxidada com um elétron indo da FeS<sub>R</sub> para a PC e finalmente para o P700. O segundo elétron viaja através dos dois citocromos tipo *b* e reduz a semiquinona a plasto-hidroquinona, pegando, ao mesmo tempo, dois prótons do estroma. Em geral, quatro prótons são transportados pela membrana para cada dois elétrons enviados ao P700.

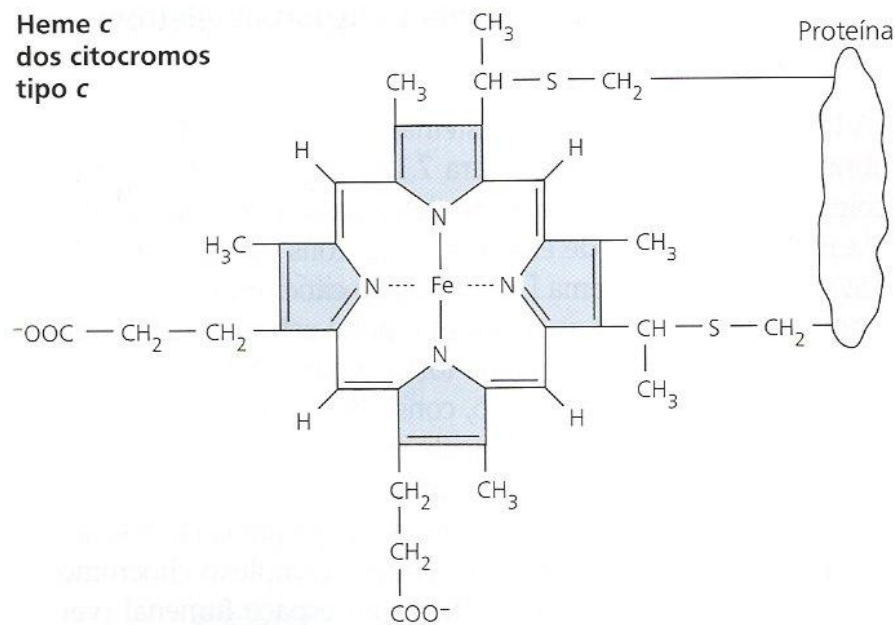




**Proto-hemes  
dos citocromos  
tipo *b***

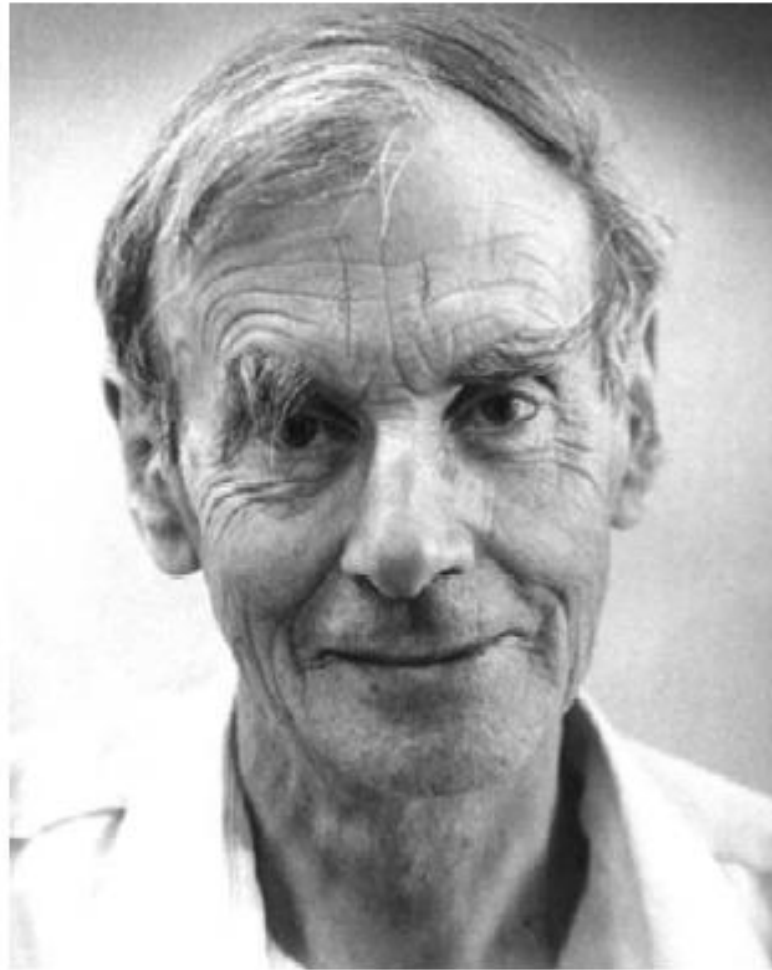


**Heme *c*  
dos citocromos  
tipo *c***



**FIGURA 7.28** Estrutura dos grupos prostéticos dos citocromos tipo *b* e *c*. O grupo proto-heme (também chamado de protoporfirina IX) é encontrado nos citocromos do tipo *b*, o grupo heme *c* nos citocromos do tipo *c*. O grupo heme *c* é ligado covalentemente à proteína por ligações tioéteres com dois resíduos de cisteína na proteína; o grupo proto-heme não está covalentemente ligado à proteína. O íon Fe se encontra no estado de oxidação 2+ nos citocromos reduzidos e no estado de oxidação 3+ nos citocromos oxidados.

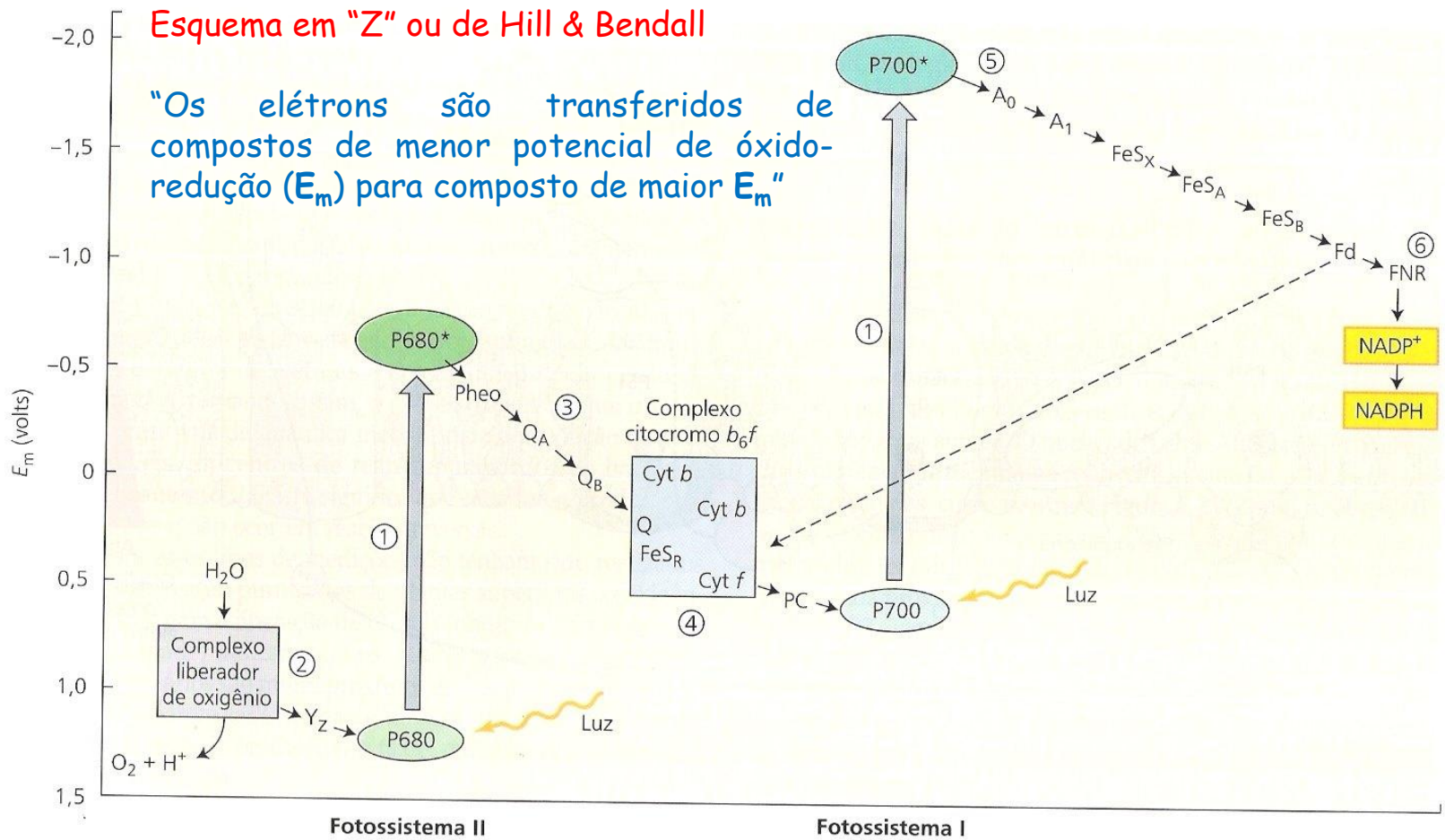
- Hill e Bendall (década de 30):
  - “Esquema em Z”
  - “Esquema de Hill e Bendal”
  - “Reação de Hill”
    - funcionamento CTE = “*foto-fosforilação oxidativa*”
    - composto plotado em sistema cartesiano
    - valores médios (metade oxidado e metade reduzido) dos potenciais de oxido-redução (**Em**)
    - unidade de voltagem (V ou mV).
    - quanto menor o **Em**, **maior** é o *potencial óxido-redução* = doação de elétrons



*Figure 1.* Robert Hill (1899–1991).

## Esquema em "Z" ou de Hill & Bendall

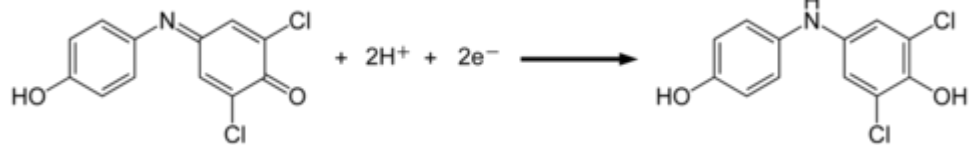
"Os elétrons são transferidos de compostos de menor potencial de óxido-redução ( $E_m$ ) para composto de maior  $E_m$ "



**FIGURA 7.21** Detalhamento do esquema Z para organismos fotossintetizantes produtores de  $O_2$ . Os carreadores redox estão posicionados no ponto médio de seu potencial redox (em pH 7). (1) As setas verticais representam a absorção de fótons pelas clorofilas do centro de reação: P680 para o fotossistema II (PSII) e P700 para o fotossistema I (PSI). A clorofila do centro de reação PSII excitada,  $P680^*$ , transfere um elétron para a feofitina (Pheo). (2) No lado oxidante do PSII (à esquerda da seta que une o P680 ao  $P680^*$ ), o P680 oxidado pela luz é re-reduzido pelo  $Y_z$ , que recebeu elétrons via oxidação da água. (3) No lado redutor do PSII (à direita da seta que une o P680 ao  $P680^*$ ), a feofitina transfere elétrons para os aceptores  $Q_A$  e  $Q_B$ , que são plastoquinonas. (4) O complexo citocromo  $b_6/f$  transfere elétrons para a plastocianina (PC), uma proteína solúvel, que, por sua vez, reduz o  $P700^+$  (P700 oxidado). (5) Acredita-se que o aceitador de elétrons do  $P700^*$  ( $A_0$ ) seja uma clorofila e o aceitador seguinte ( $A_1$ ), uma quinona. Uma série de proteínas ferro-sulfurosas ligadas à membrana ( $FeS_x$ ,  $FeS_A$ , e  $FeS_B$ ) transfere elétrons para uma ferredoxina solúvel (Fd). (6) A flavoproteína solúvel ferredoxina-NADP redutase (FNR) reduz o  $NADP^+$  a NADPH, o qual é utilizado no ciclo de Calvin para reduzir o  $CO_2$  (ver Capítulo 8). A linha tracejada indica o fluxo cíclico de elétrons ao redor do PSI (segundo Blakenship e Prince, 1985).

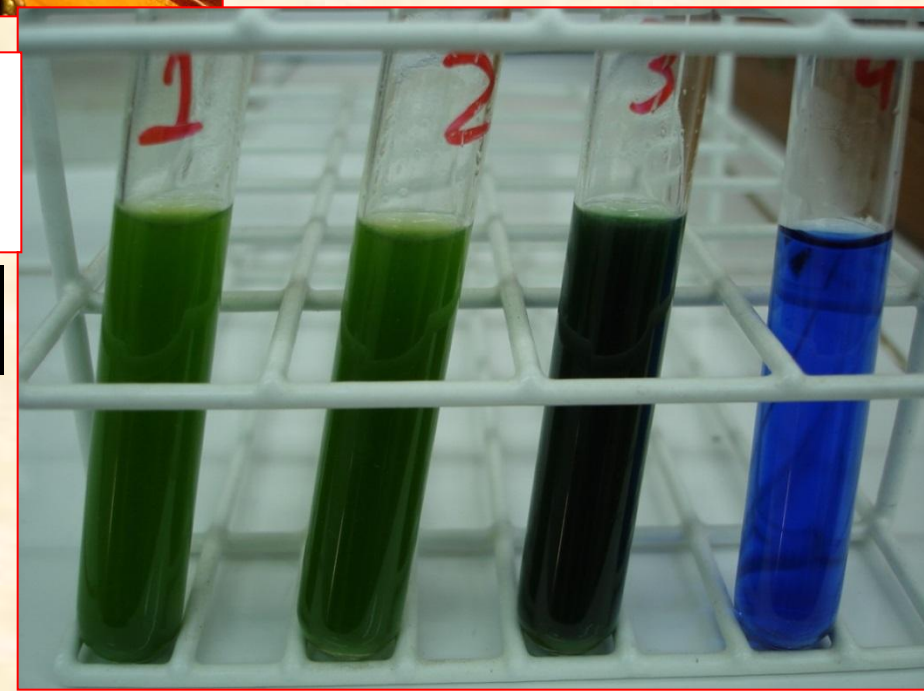


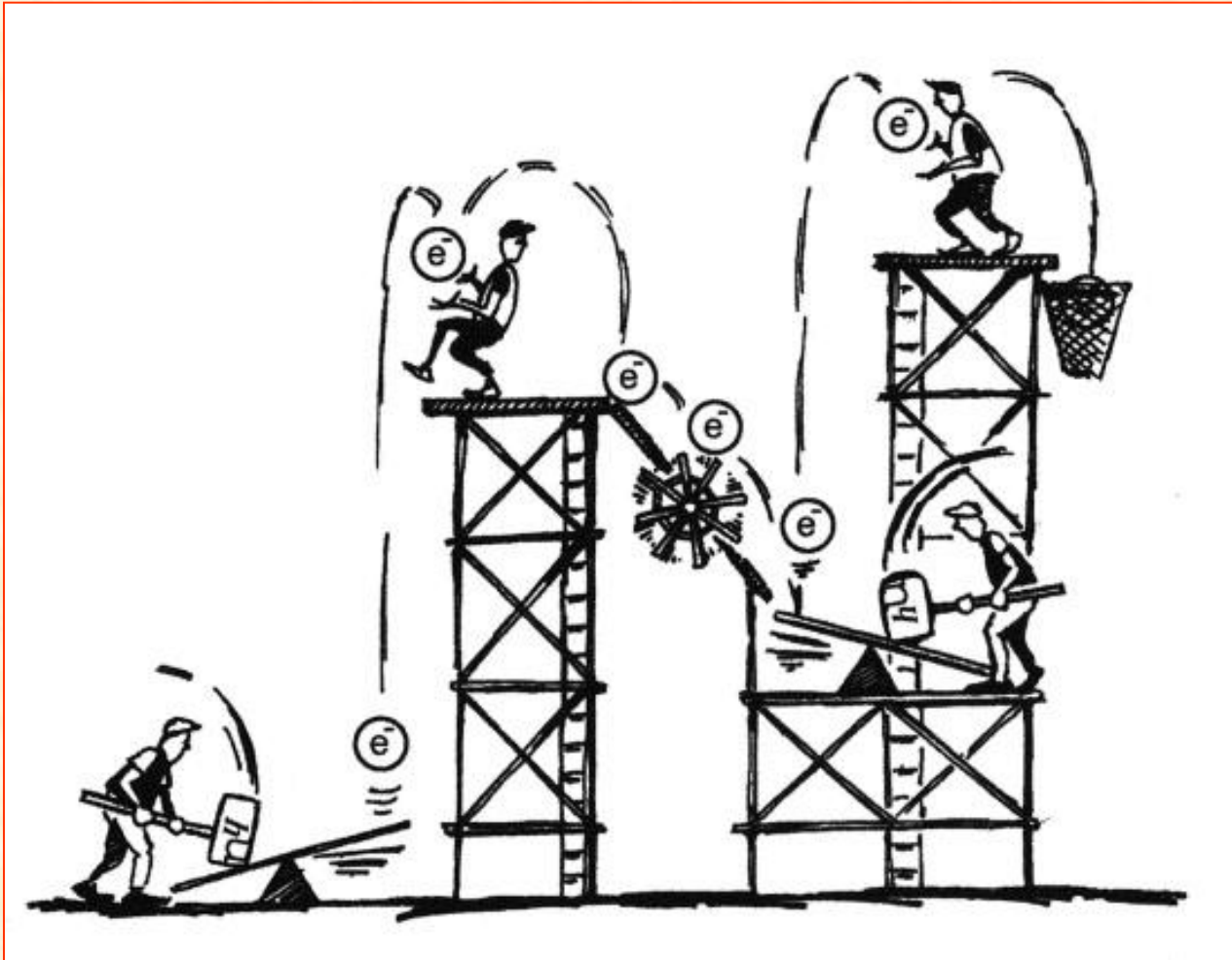
**Reação de Hill em cloroplastos isolados  
utilizando o DCPIP  
(DCPIP - 2,6-dichlorophenolindophenol)**



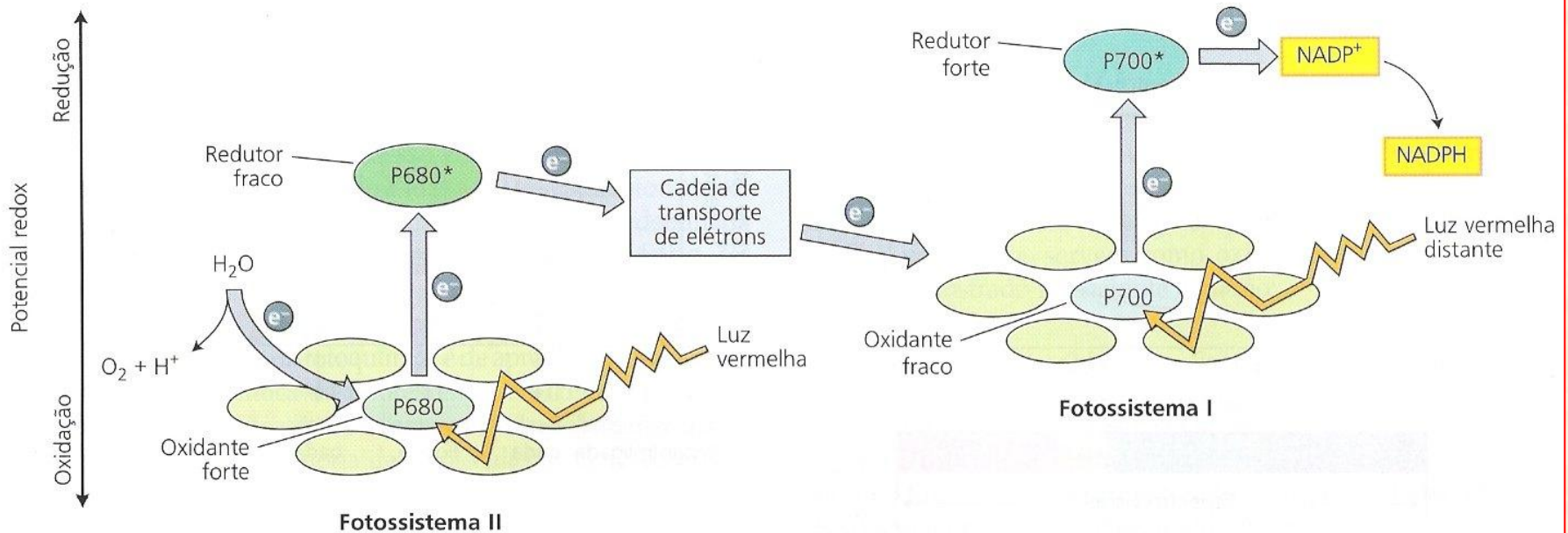
DCPIP oxidado  
(Azul)

DCPIP reduzido  
(Incolor)





Cartoon representation of Z-scheme



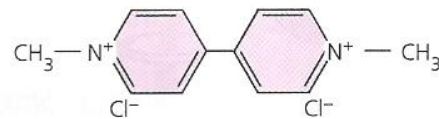
**FIGURA 7.14** Esquema Z da fotossíntese. A luz vermelha absorvida pelo fotossistema II (PSII) produz um oxidante forte e um redutor fraco. A luz vermelha distante absorvida pelo fotossistema I (PSI) produz um oxidante fraco e um forte redutor forte. O oxidante forte gerado pelo PSII oxida a água, enquanto o redutor forte produzido pelo PSI reduz o  $NADP^+$ . Este esquema é básico para a compreensão do transporte de elétrons da fotossíntese. O P680 e o P700 referem-se ao comprimento de onda de máxima absorção das clorofilas do centro de reação no PSII e PSI, respectivamente.



(A)

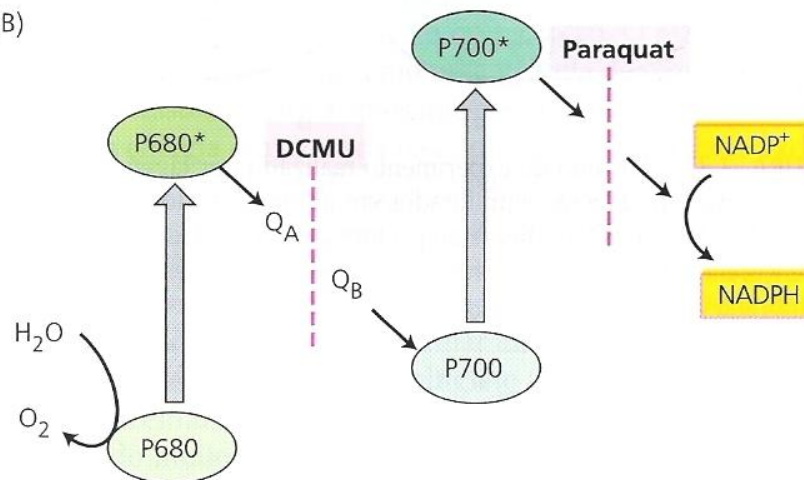


**DCMU** (diuron)  
(diclorofenil-dimetiluréia)



**Paraquat**  
(metil viologen)

(B)



**FIGURA 7.31** Estrutura química e mecanismo de ação de dois importantes herbicidas. (A) Estrutura química do diclorofenil-dimetiluréia (DCMU) e metil viologen (paraquat), herbicidas que bloqueiam o fluxo de elétrons fotossintéticos. O DCMU é também conhecido como diuron. (B) Sítios de ação dos dois herbicidas. O DCMU bloqueia o fluxo de elétrons nos aceptores quinona do fotossistema II, por competição com o sítio de ligação da plastoquinona. O paraquat atua recebendo elétrons dos aceptores primários do fotossistema I.

- **Fotofosforilação oxidativa:**

- síntese de ATP e funcionamento da CTE
- formação do gradiente de potencial eletroquímico
- excitação dos pigmentos nas antenas dos fotossistemas
- transferência de energia (*ressonância*) até o centro de reação
  - ativa o funcionamento da CTE
- PSII:
  - excitação  $P_{680} \Rightarrow P_{680}^* \Rightarrow P680^+$
  - distanciamento dos elétrons do núcleo
    - alteração do potencial eletroquímico (***Em***)
    - *oxidação* (perda de elétrons)
    - $P680^+ \Rightarrow$  *feofitina*  $\Rightarrow$  *quinonas* (**QA** e **QB**)  $\Rightarrow$  *citocromo b6/f*

## – foto-oxidação da água (fotólise):

- reposição elétrons moléculas de clorofilas a especiais ( $P_{680}$ )

- $P_{680}$ :

- **únicas moléculas que sofrem reações redoxes**

- demais pigmentos (inclusive **Cl**a, Clb e carotenóides):

- » pigmentos acessórios

- » destruição torna impossível regeneração

## – Complexo de Evolução do Oxigênio (CEO)

- fotoxidação (fotólise) da água:



## – $\text{H}_2\text{O}$ : agente redutor da CTE

## – PSI:

- excitação dos pigmentos da antena (por *ressonância*) até o centro de reação (P700)
- $P_{700} \Rightarrow P_{700}^* \Rightarrow P_{700}^+$
- $P_{700}^+ \Rightarrow$  transferência elétrons para intermediários
  - A, X e *ferredoxina NADP<sup>+</sup>-redutase*
  - ***ferredoxina NADP<sup>+</sup>-redutase***:
    - » enzima responsável pela redução do **NADP<sup>+</sup>** a **NADPH**
- elétrons removidos da molécula  $P_{700}$ :
  - repostos por elétrons do PSII através da *plastocianina* (PC)
  - em última análise:
    - » elétrons provenientes da água (agente redutor)
- **NADP<sup>+</sup>**  $\Rightarrow$  **agente oxidante** da CTE da fotossíntese
- funcionamento da CTE e fotoxidação da água:
  - produção de ATP (fosforilação oxidativa) e de NADPH

- **Partição de energia entre os dois fotossistemas:**
  - envolve a participação do LHCII
  - quinase protéica:
    - fosforila treonina do LHCII
      - não fosforilado  $\Rightarrow$  LHCII envia mais energia ao PSII
      - fosforilado  $\Rightarrow$  LHCII manda mais energia ao PSI
  - quinase ativada:
    - plastoquinona acumula no estado reduzido  $\Rightarrow$  excesso de ativação do PSII
    - LHCII fosforilado:
      - migra da região empilhada para a não empilhada
      - interações repulsivas das cargas negativas nas membranas
        - » **estado 2**
    - plastoquinona mais oxidada:
      - quinase desativada
      - fosforilação da LHCII reduzida por uma fosfatase
      - LHCII volta para as regiões dos grana
        - » **estado 1**

- **fosforilação oxidativa:**

- *cíclica* ou *não-cíclica*

- **cíclica:**

- PSI pode trabalhar independentemente do PSII
    - elétrons da  $P_{700}$  voltam para o citocromo  $b_{6/f}$
    - reforça o gradiente de potencial eletroquímico (síntese de ATP)
    - não ocorre produção de NADPH
    - deficiência de  $CO_2$  no mesofilo:
      - » fechamento estomático por estresses hídricos
      - » deficiência de moléculas de  $NADP^+$
      - » fluxo de elétrons para o  $O_2 \Rightarrow$  *formação de radicais livres*

- **acíclica:**

- elétrons fluem diretamente da água, através dos fotossistemas II, citocromo  $b_{6/f}$  e fotossistema I, até a  $NADP^+$
    - produz poder redutor (NADPH) e ATP

- ***CF<sub>o</sub>:CF<sub>1</sub>-ATP-sintase:***

- fosforilação oxidativa
- *acoplamento quimiosmótico*

- **Teoria Quimiosmótica de Mitchell**

- fluxo de elétrons através da CTE:

- A formação de gradiente de potencial eletroquímico entre dois compartimentos separados por membrana semipermeável fornece a força motriz para síntese de ATP.

- dissipação gradiente:

- » *CF<sub>o</sub>:CF<sub>1</sub>-ATP-sintase*

- » inserido na membrana do tilacóide

- » porção CF<sub>o</sub> ⇒ membrana

- » porção CF<sub>1</sub> ⇒ imersa no estroma



Peter Mitchell



– Canal da *CFo:CF1-ATP-sintase*:

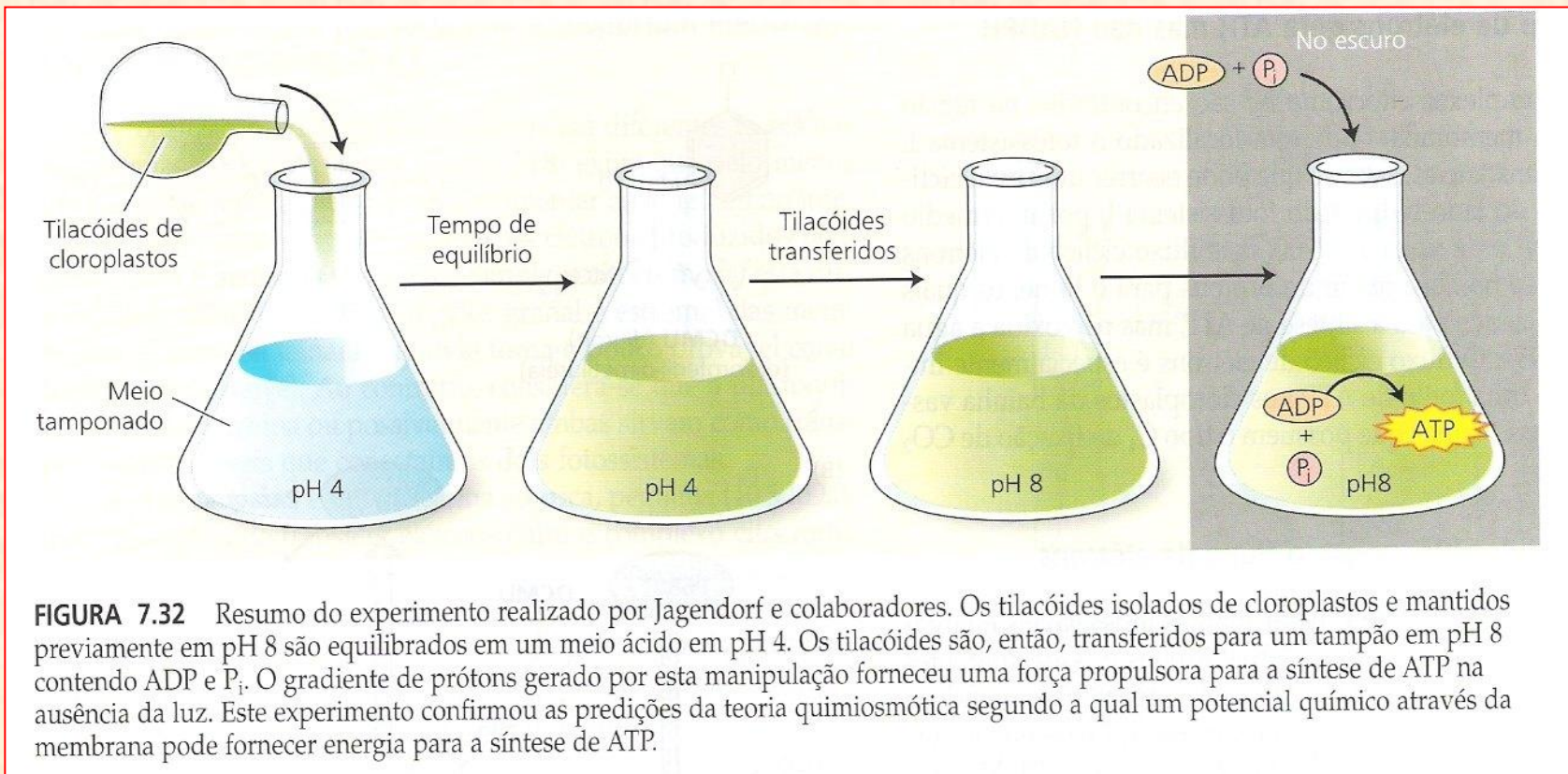
- fluxo H<sup>+</sup> a favor do gradiente
- volta dos H<sup>+</sup> para o estroma do cloroplasto
- energia potencial da dissipação do gradiente:
  - força motriz para síntese de ATP
  - Força próton-motora ( $\Delta p$ ):
    - » somatório do potencial químico de prótons (diferença de pH) e do potencial elétrico trans-membrana ( $\Delta E$ ):
    - »  $\Delta p = \Delta E - 59 (\text{pHi} - \text{pHo})$
    - » **1 unidade de pH = potencial de membrana de 59 mV**

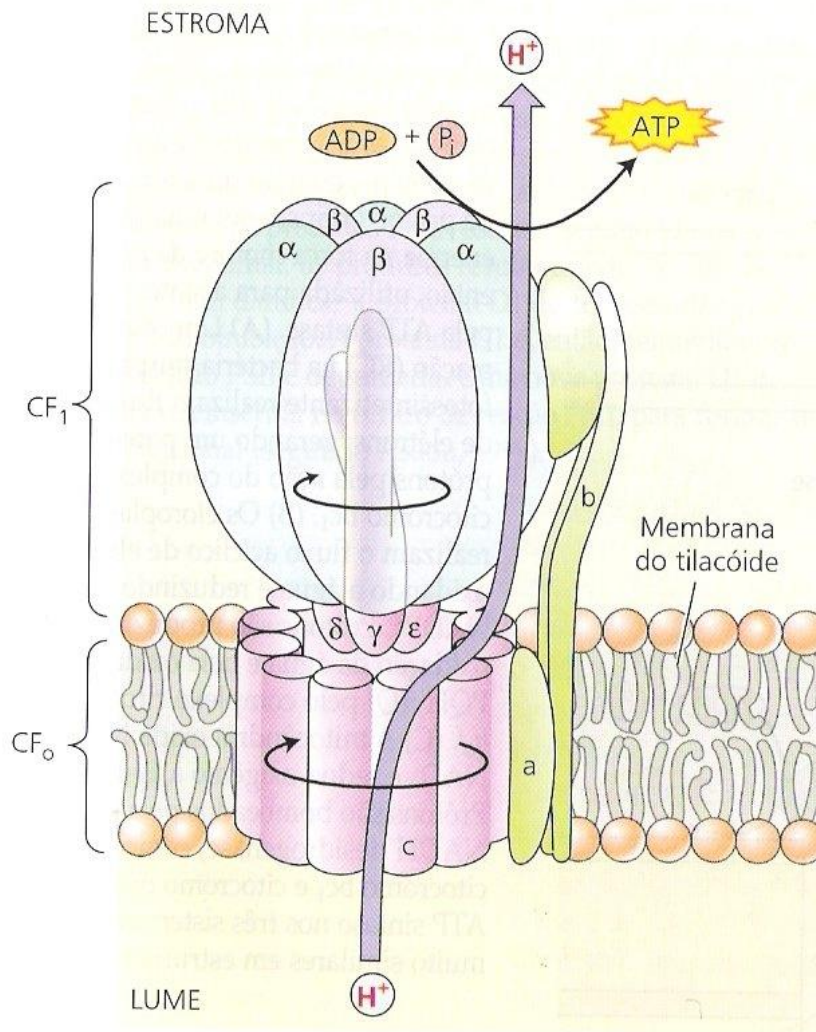
– Síntese de 1 molécula de ATP:

- »  $\Delta G_{\text{H}^+} = - 5,06 \text{ Kcal/mol}$
- »  $\Delta G_{3\text{H}^+} = - 15 \text{ Kcal/mol}$
- »  $\Delta G = - 11 \text{ a } - 13 \text{ Kcal/mol} \Rightarrow 1 \text{ ATP}$

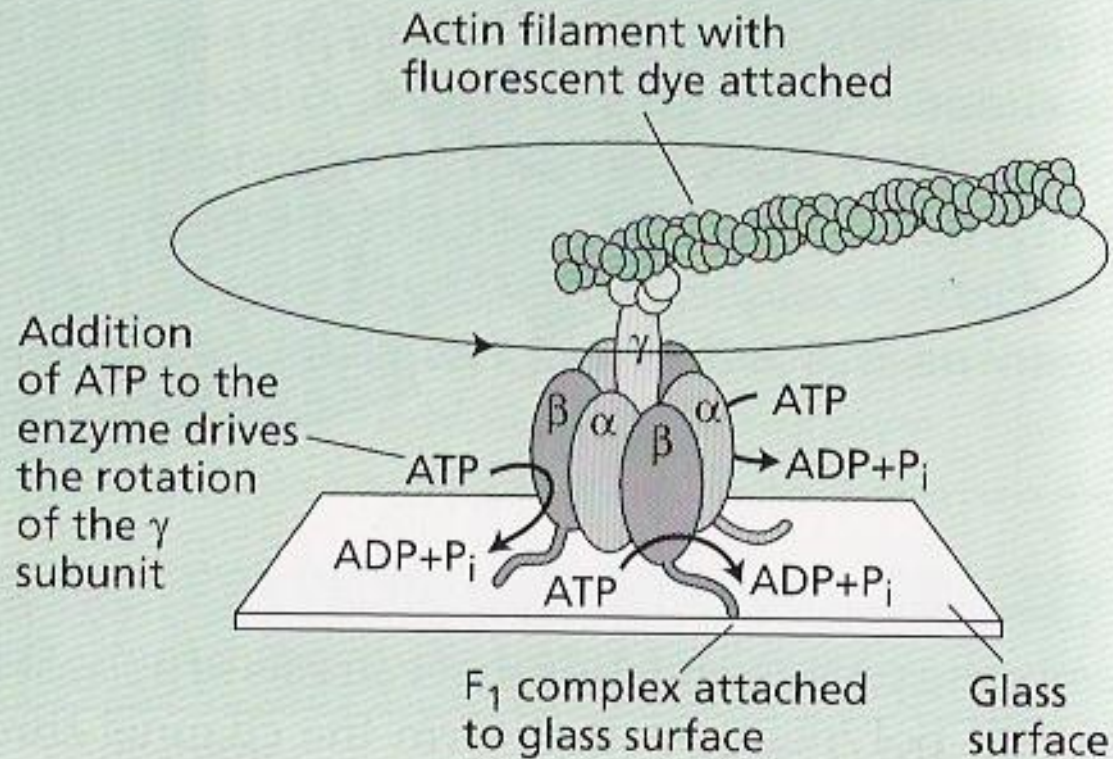
– Portanto:

- » **cada 3 H<sup>+</sup>** que retornam ao estroma
- » **1 molécula de ATP é produzida**

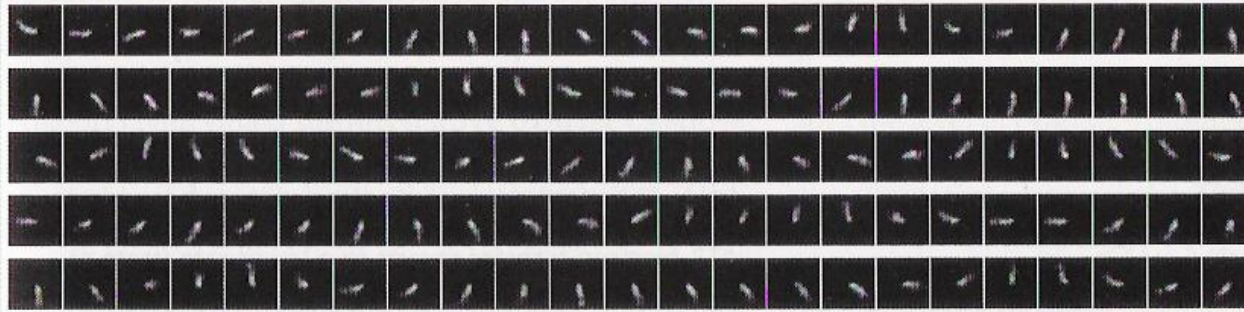




**FIGURA 7.33** Estrutura da ATP sintase. Esta enzima consiste de um grande complexo com múltiplas subunidades, CF<sub>1</sub>, ligado no lado estromal da membrana à uma porção integral de membrana conhecida como Cf<sub>0</sub>. A CF<sub>1</sub> consiste de cinco diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria de α<sub>3</sub>, β<sub>3</sub>, γ, δ, ε. A Cf<sub>0</sub> contém provavelmente quatro diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria da a, b, b', c<sub>12</sub>.



**Figure 2** A method for visualizing rotation of the  $\gamma$  subunit. A fluorescently labeled actin filament was attached to one protruding end of the  $\gamma$  subunit. The F<sub>1</sub> 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  $\gamma$  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  $\gamma$  subunit using another protein as a "glue." They then attached the  $F_1$  complex upside down to a glass surface. If the  $\gamma$  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,

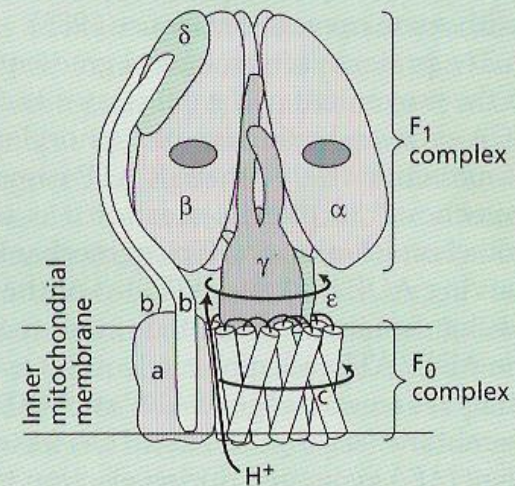
the fluorescently tagged actin filament, which is large enough to visualize in a light microscope, reports the rotation of the  $\gamma$  subunit.

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  $\gamma$  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  $\gamma$  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  $\delta$  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  $\gamma$  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  $\delta$  subunit is located on the outside of the  $\beta$  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  $\gamma$  subunit (and possibly the  $F_0$  complex) serves as the "rotor." (From Junge et al. 1997.)

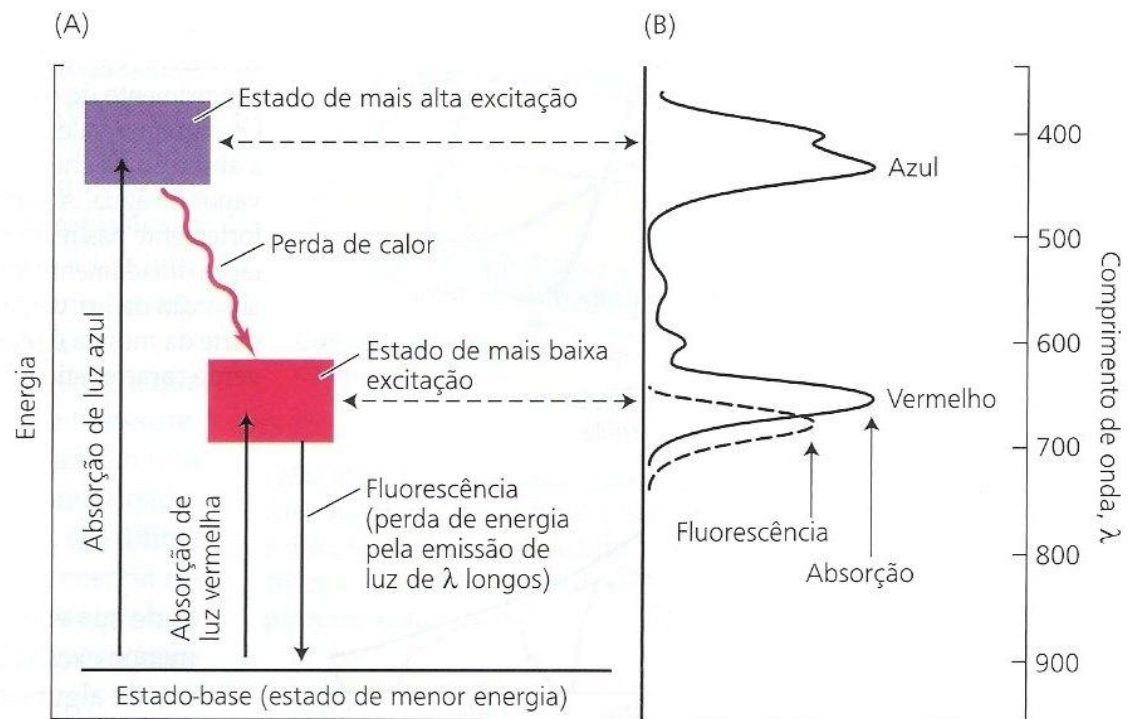


- **formação do gradiente de potencial eletroquímico:**
  - funcionamento da CTE
- **Depende:**
  - qualidade e intensidade de radiação nas antenas dos fotossistemas
  - radiações *azul-violeta* e *vermelha-vermelho-longo* mais eficientes
  - **radiação vermelha:**
    - maior eficiência que a azul
    - nível energético  $\Rightarrow$  transferência imediata de energia de excitação (por *ressonância*)
  - **radiação azul:**
    - energia perdida inicialmente (*calor*)
    - transferência de excitação quando dissipado parte da energia
    - parte da energia de cada fóton sempre é perdida na forma de calor
      - independe da energia (cor = faixa do espectro = comprimento de onda)

- **Fluorescência:**

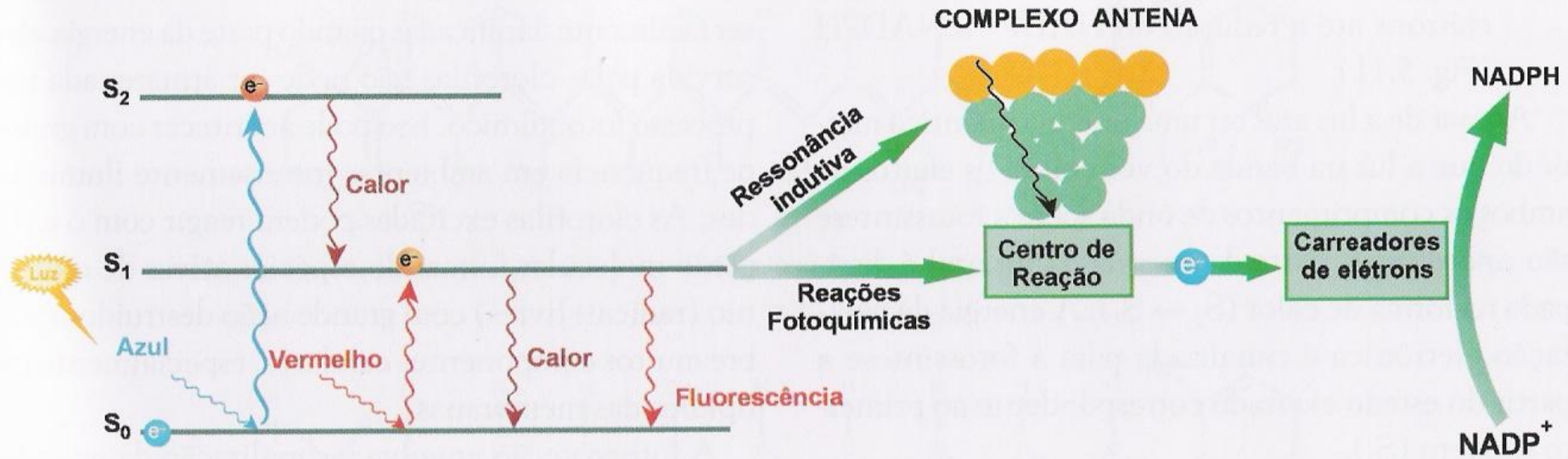
- dissipa parte do excesso de energia
- emitida na região do vermelho pelas moléculas de clorofilas
- *emissão de radiação em comprimento de onda maior que o recebido*
  - medição da fluorescência
  - detecção da ocorrência de estresses de diferentes origens
  - fluorescência  $\Rightarrow$  medida de *eficiência fotoquímica*
  - eficiência como que os *fótons absorvidos pela antena são convertidos em poder redutor (NADPH)*
  - *utilização de fluorímetros*

**FIGURA 7.5** Absorção e emissão de luz pela clorofila. (A) Diagrama mostrando o nível energético. A absorção ou emissão de luz é indicada pelas linhas verticais que conectam o estado-base com os estados excitados dos elétrons. As bandas de absorção da clorofila no azul e no vermelho (que absorvem fótons azuis e vermelhos, respectivamente) correspondem às setas verticais para cima, significando que a energia absorvida da luz provoca uma alteração na molécula do estado-base para um estado excitado. As setas que apontam para baixo indicam fluorescência, onde a molécula vai do estado de baixa excitação para o estado-base, enquanto reemite energia na forma de fótons. (B) Espectros de absorção e fluorescência. A banda de absorção nos comprimentos de onda longos (vermelho) da clorofila corresponde à luz que possui a energia necessária para causar a transição do estado-base para o primeiro estado de excitação. A banda de absorção nos comprimentos de onda curtos (azul) corresponde à transição para o estado de alta excitação.

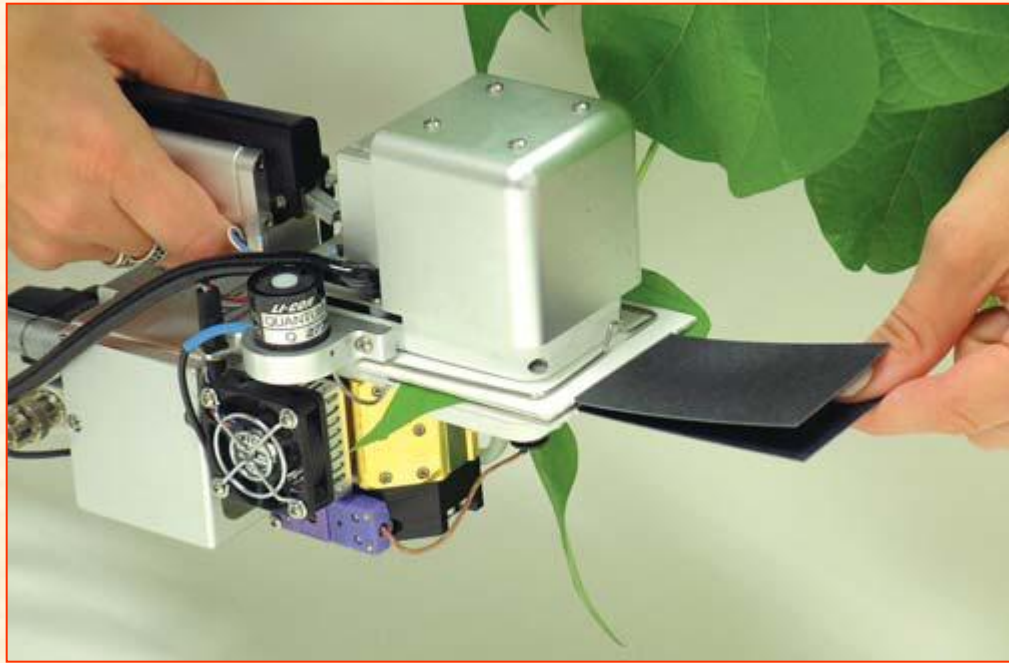
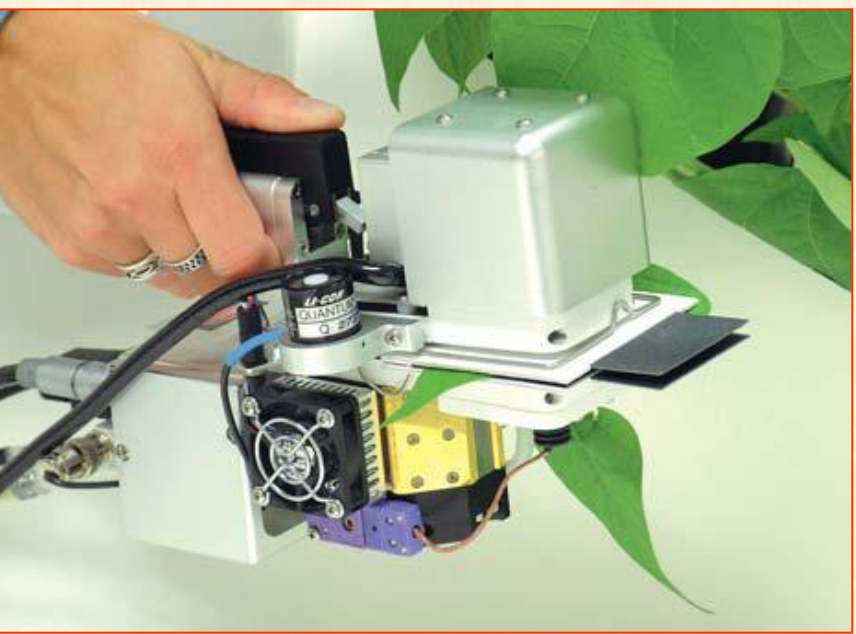
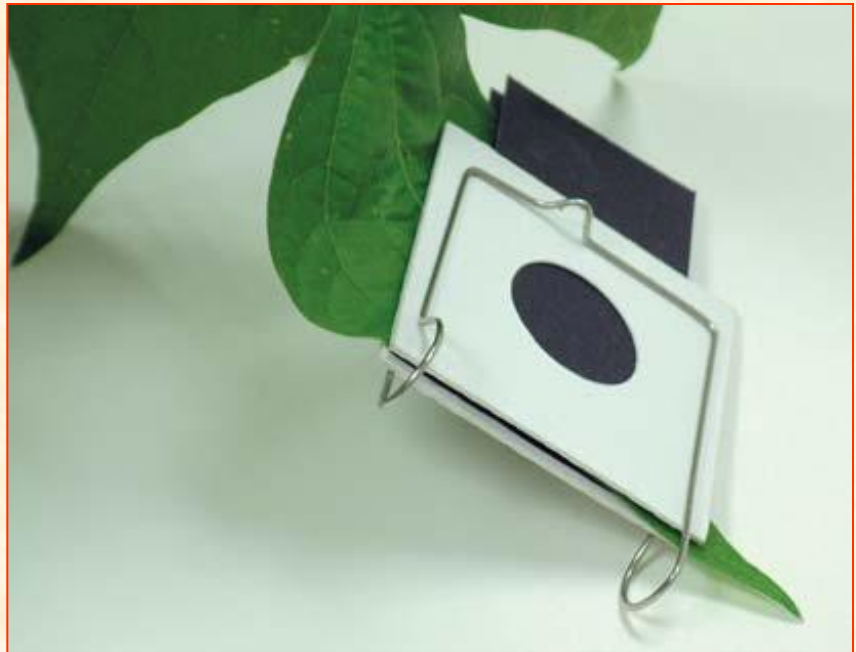
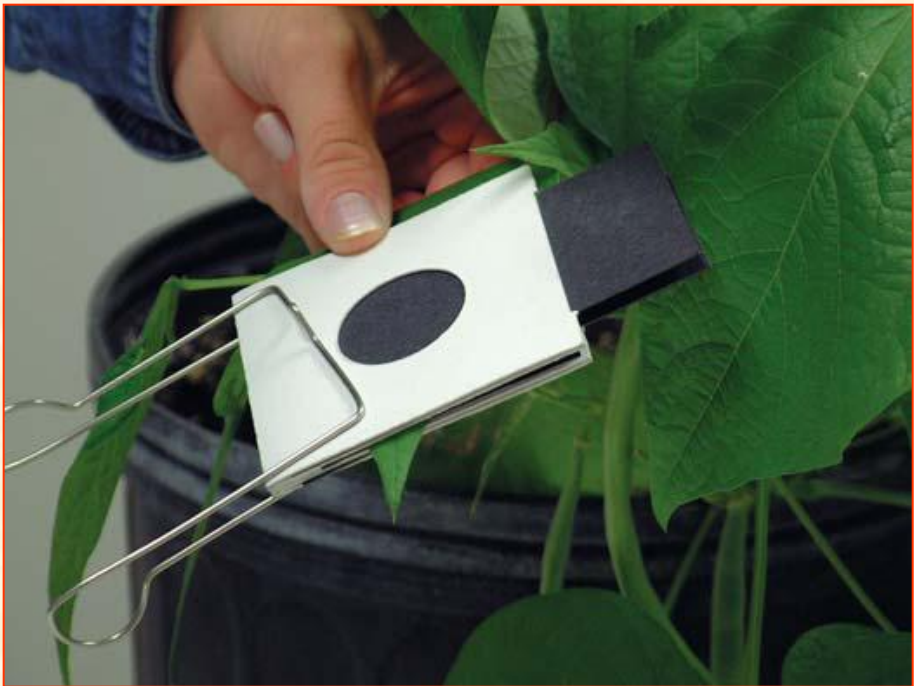




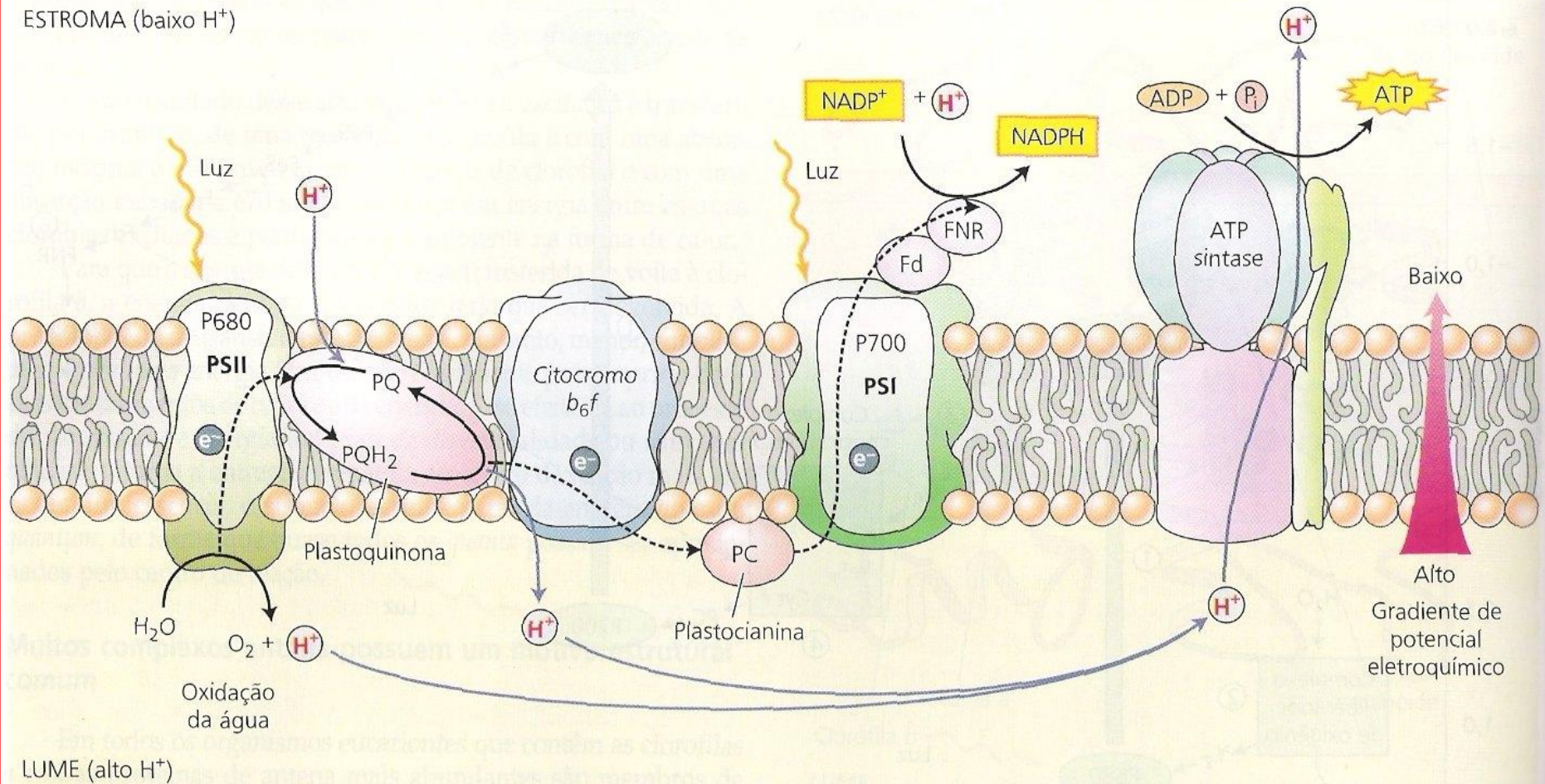
## Dissipação do Estado de Excitação eletrônica nas Antenas dos Fotossistemas



**Fig. 5.11** Modelo esquemático, simplificado, dos níveis de energia da clorofila excitada pela absorção de luz monocromática e o destino da energia de excitação eletrônica. A energia de excitação eletrônica pode ser dissipada de 4 formas: calor, emissão de luz (fluorescência), transferência de energia de excitação elétron-elétron (ressonância indutiva) nos complexos antena e reações redox nas membranas dos tilacóides, gerando ATP e poder redutor (NADPH e ferredoxina reduzida).

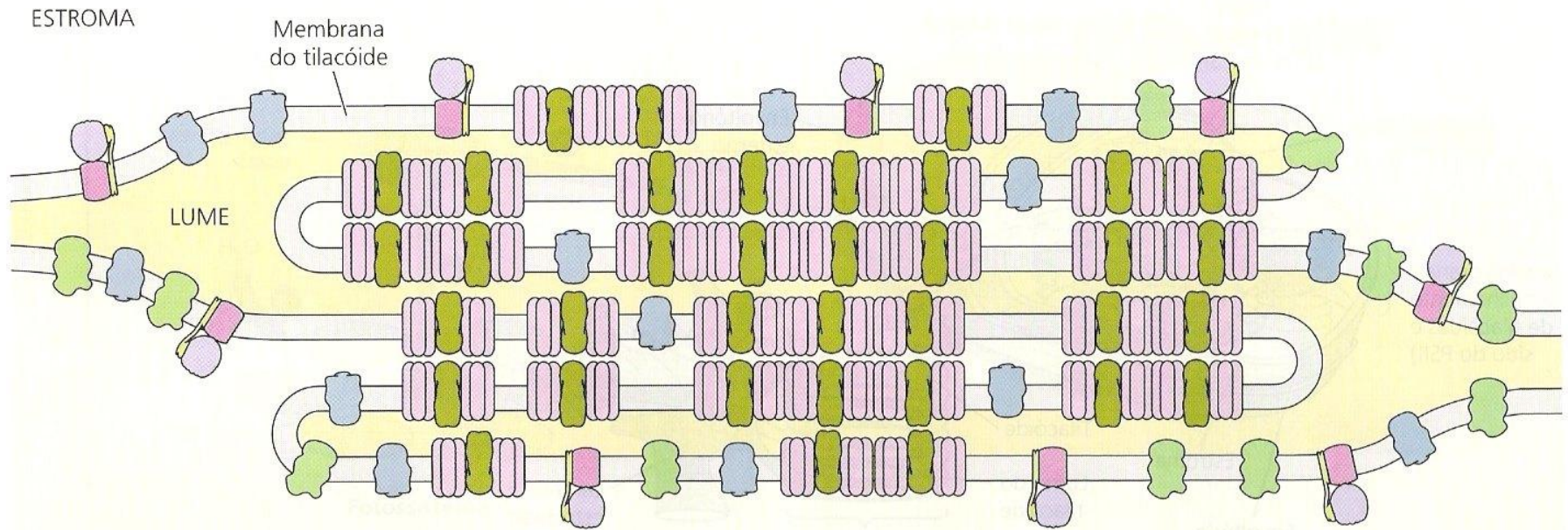


ESTROMA (baixo  $H^+$ )



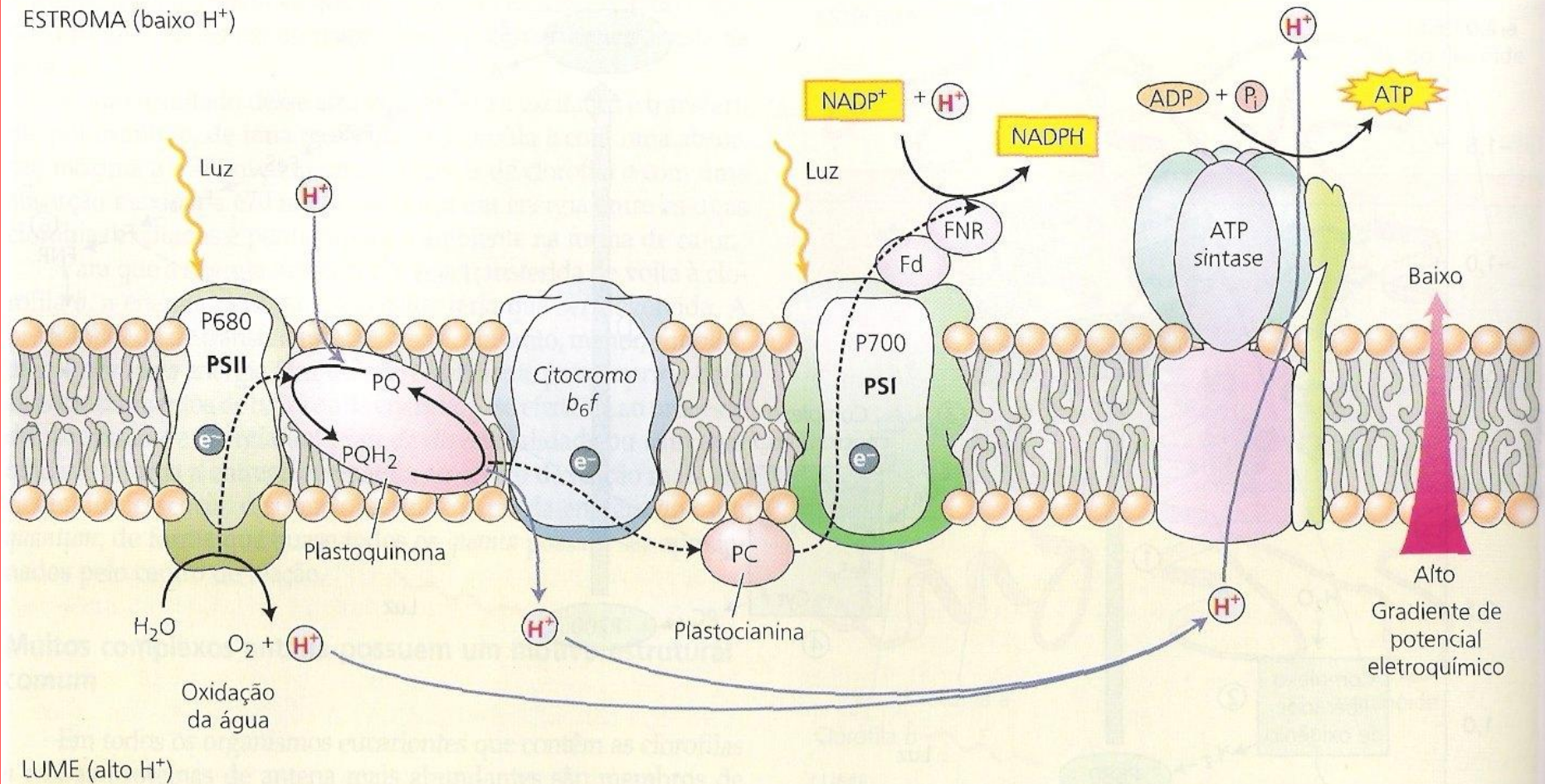
LUME (alto  $H^+$ )

**FIGURA 7.22** A transferência de elétrons e prótons na membrana do tilacóide é feita vetorialmente por quatro complexos protéicos. A água é oxidada e os prótons são liberados no lúmen pelo PSII. O PSI reduz o  $NADP^+$  a  $NADPH$  no estroma, por meio da ferredoxina (Fd) e da flavoproteína ferredoxina-NADP redutase (FNR). Os prótons são também transportados para o lúmen pelo complexo citocromo  $b_6f$  e contribuem para o gradiente eletroquímico. Tais prótons necessitam, então, difundir-se até a enzima ATP sintase, onde sua difusão através do gradiente de potencial eletroquímico será utilizada para sintetizar ATP no estroma. A plastoquinona reduzida ( $PQH_2$ ) e a plastocianina transferem elétrons para o citocromo  $b_6f$  e para o PSI, respectivamente. As linhas tracejadas representam a transferência de elétrons; as linhas sólidas representam o movimento de prótons.



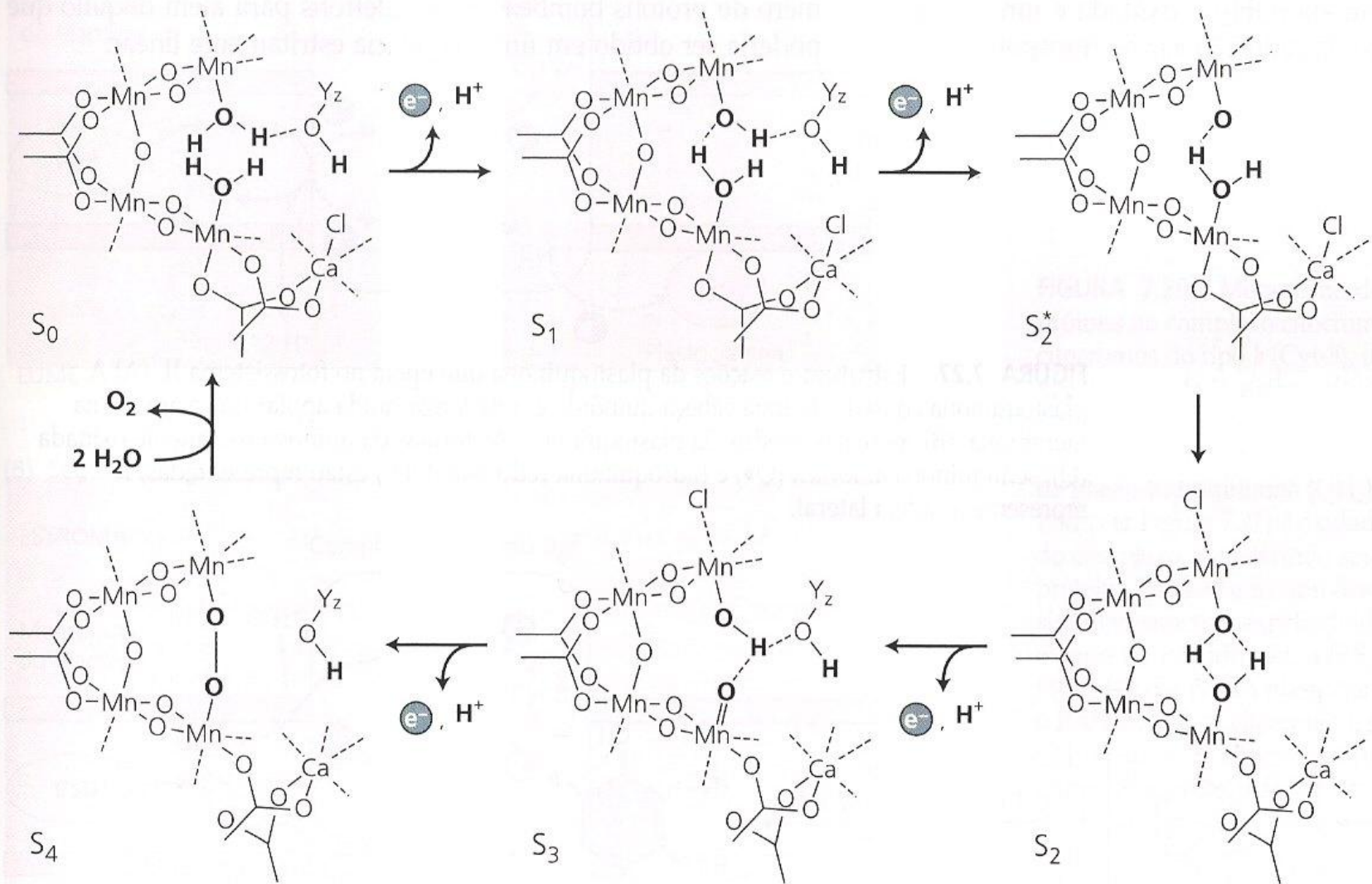
**FIGURA 7.18** Organização dos complexos protéicos da membrana do tilacóide. O fotossistema II está localizado predominantemente na região empilhada das membranas dos tilacóides; o fotossistema I e a ATP sintase encontram-se na região não empilhada projetando-se para o estroma. Os complexos citocromo  $b_6f$  estão distribuídos regularmente nas duas áreas. Esta separação lateral dos dois fotossistemas exige que os elétrons e prótons produzidos pelo fotossistema II sejam transportados por uma distância considerável, antes que possam sofrer a ação do fotossistema I e da enzima responsável pela união do ATP (segundo Allen e Forsberg, 2001).

ESTROMA (baixo  $H^+$ )



LUME (alto  $H^+$ )

**FIGURA 7.22** A transferência de elétrons e prótons na membrana do tilacóide é feita vetorialmente por quatro complexos protéicos. A água é oxidada e os prótons são liberados no lúmen pelo PSII. O PSI reduz o  $NADP^+$  a  $NADPH$  no estroma, por meio da ferredoxina (Fd) e da flavoproteína ferredoxina-NADP redutase (FNR). Os prótons são também transportados para o lúmen pelo complexo citocromo  $b_6f$  e contribuem para o gradiente eletroquímico. Tais prótons necessitam, então, difundir-se até a enzima ATP sintase, onde sua difusão através do gradiente de potencial eletroquímico será utilizada para sintetizar ATP no estroma. A plastoquinona reduzida ( $PQH_2$ ) e a plastocianina transferem elétrons para o citocromo  $b_6f$  e para o PSI, respectivamente. As linhas tracejadas representam a transferência de elétrons; as linhas sólidas representam o movimento de prótons.

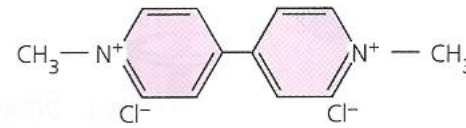


**FIGURA 7.26** Modelo do ciclo dos estados S da liberação do oxigênio no PSII. Os estágios sucessivos na oxidação da água via complexo de liberação de oxigênio Mn são mostrados. Yz é um radical de tirosina que é um transportador intermediário de elétrons entre o P680 e o agrupamento de Mn (segundo Tommos e Babcock, 1998).

(A)

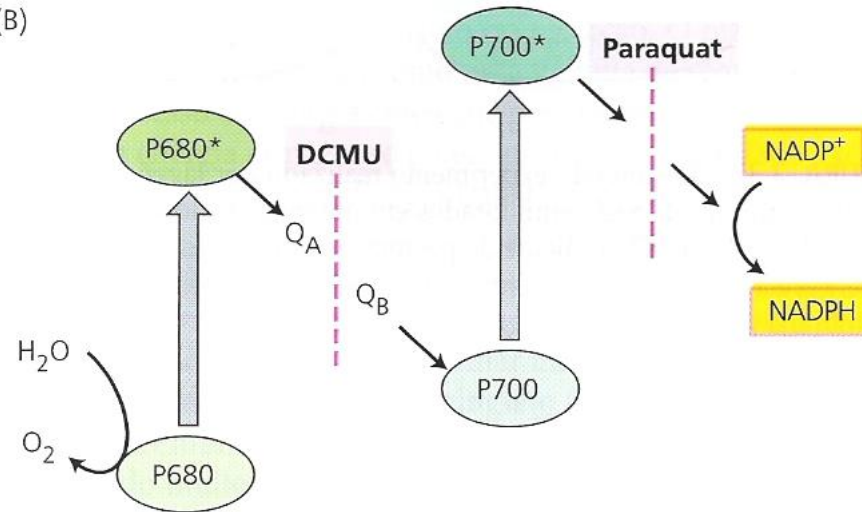


**DCMU** (diuron)  
(diclorofenil-dimetiluréia)



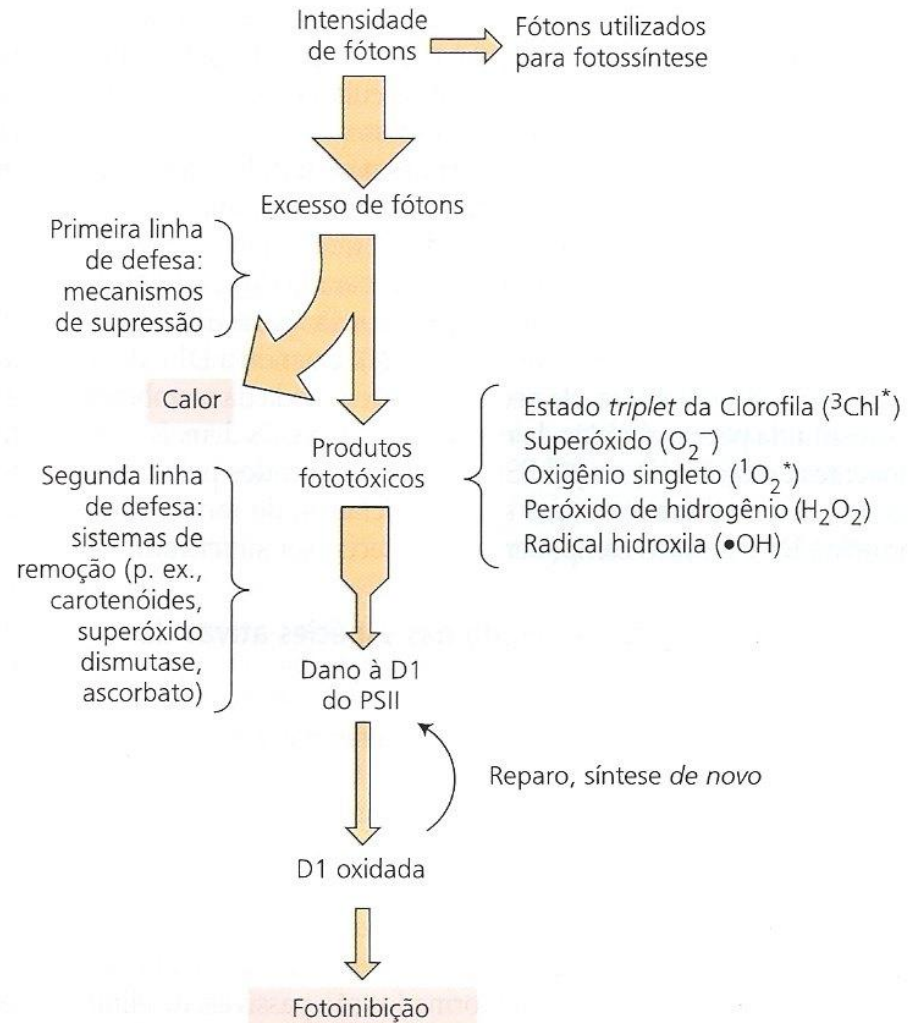
**Paraquat**  
(metil viologen)

(B)



**FIGURA 7.31** Estrutura química e mecanismo de ação de dois importantes herbicidas. (A) Estrutura química do diclorofenil-dimetiluréia (DCMU) e metil viologen (paraquat), herbicidas que bloqueiam o fluxo de elétrons fotossintéticos. O DCMU é também conhecido como diuron. (B) Sítios de ação dos dois herbicidas. O DCMU bloqueia o fluxo de elétrons nos aceptores quinona do fotossistema II, por competição com o sítio de ligação da plastoquinona. O paraquat atua recebendo elétrons dos aceptores primários do fotossistema I.

**FIGURA 7.35** Visão geral da regulação da captura de fótons e da proteção e reparo de dano causado pela luz. A proteção ao dano causado pela luz é um processo com muitos níveis. A primeira linha de defesa é a supressão do dano pelo *quenching* do excesso de excitação na forma de calor. Se essa defesa não for suficiente e se formarem produtos tóxicos, uma variedade de sistemas de remoção elimina os produtos reativos. Se a segunda linha de defesa também falhar, os produtos resultantes do excesso de excitação podem danificar a proteína D1 do fotossistema II. Este dano leva à fotoinibição. A proteína D1 é, então, removida do centro de reação PSII e degradada. Uma nova proteína D1 é sintetizada e inserida no centro de reação PSII, para formar uma unidade funcional (segundo Asada, 1999).







“O Green Point, estádio mais caro da Copa da África do Sul. Custou cerca de R\$ 1 bilhão, impressiona pela beleza externa e por estar muito bem localizado na Cidade do Cabo, mas seu gramado não fica atrás”

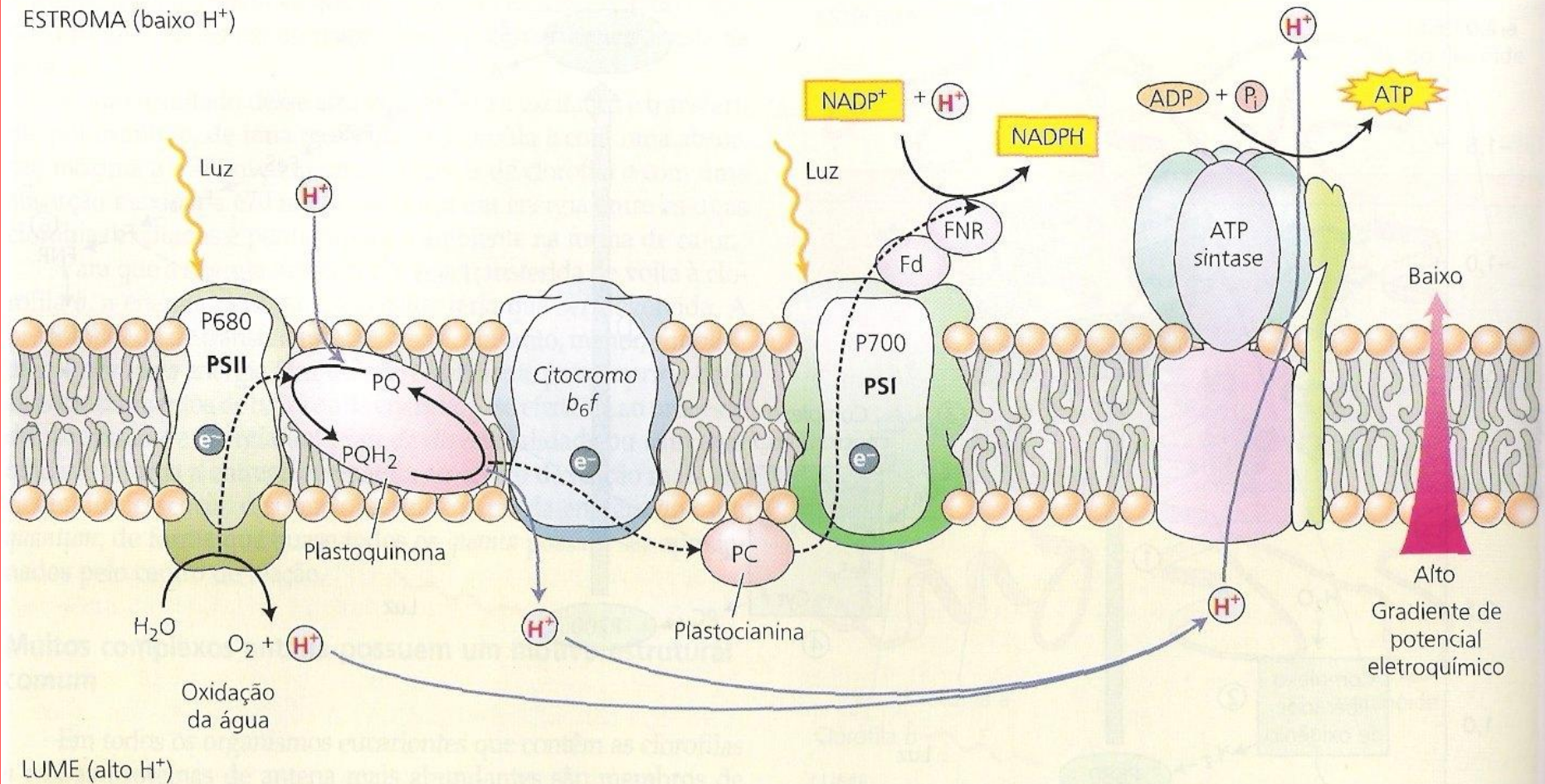
<http://www.linkes.blog.br/estadio-de-r-1-bilhao-da-copa-e-gramado-que-nunca-viu-sol>







ESTROMA (baixo  $H^+$ )



LUME (alto  $H^+$ )

**FIGURA 7.22** A transferência de elétrons e prótons na membrana do tilacóide é feita vetorialmente por quatro complexos protéicos. A água é oxidada e os prótons são liberados no lume pelo PSII. O PSI reduz o  $NADP^+$  a  $NADPH$  no estroma, por meio da ferredoxina (Fd) e da flavoproteína ferredoxina-NADP redutase (FNR). Os prótons são também transportados para o lume pelo complexo citocromo  $b_6f$  e contribuem para o gradiente eletroquímico. Tais prótons necessitam, então, difundir-se até a enzima ATP sintase, onde sua difusão através do gradiente de potencial eletroquímico será utilizada para sintetizar ATP no estroma. A plastoquinona reduzida ( $PQH_2$ ) e a plastocianina transferem elétrons para o citocromo  $b_6f$  e para o PSI, respectivamente. As linhas tracejadas representam a transferência de elétrons; as linhas sólidas representam o movimento de prótons.

# Fase Bioquímica:

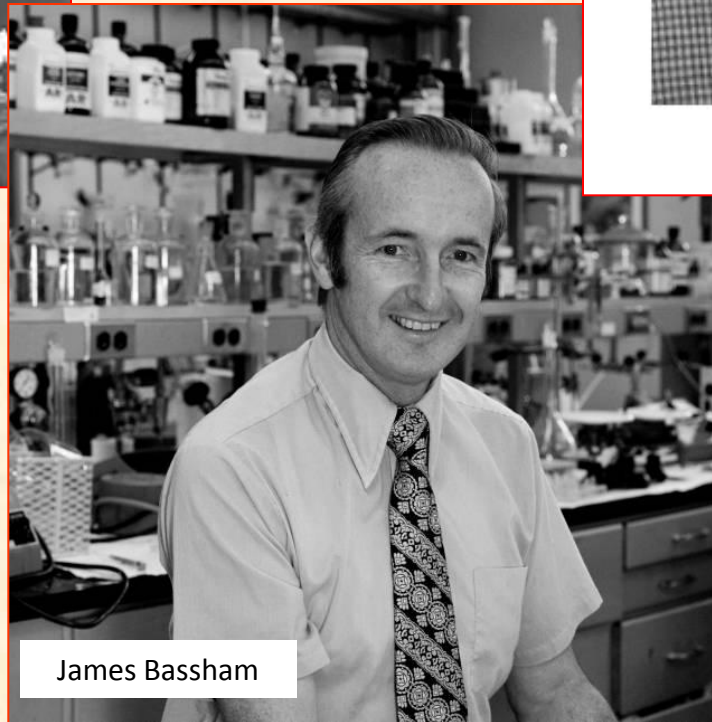
- Fase Fotoquímica:
  - transformação da energia luminosa em energia química
    - luz  $\Rightarrow$ 
      - ATP e NADPH<sub>2</sub>
      - utilizados na transformação do CO<sub>2</sub> atmosférico em açúcares
- ***Fase Bioquímica:***
  - elucidada por Melvin Calvin e colaboradores
  - início dos estudos em 1950
  - Calvin & Benson:
    - Ciclo de Redução do Carbono Fotossintético
    - Ciclo de Calvin (Ciclo de Calvin & Benson)
    - Ciclo C<sub>3</sub>
    - Prêmio Nobel de Química no ano de 1961 para M. Calvin



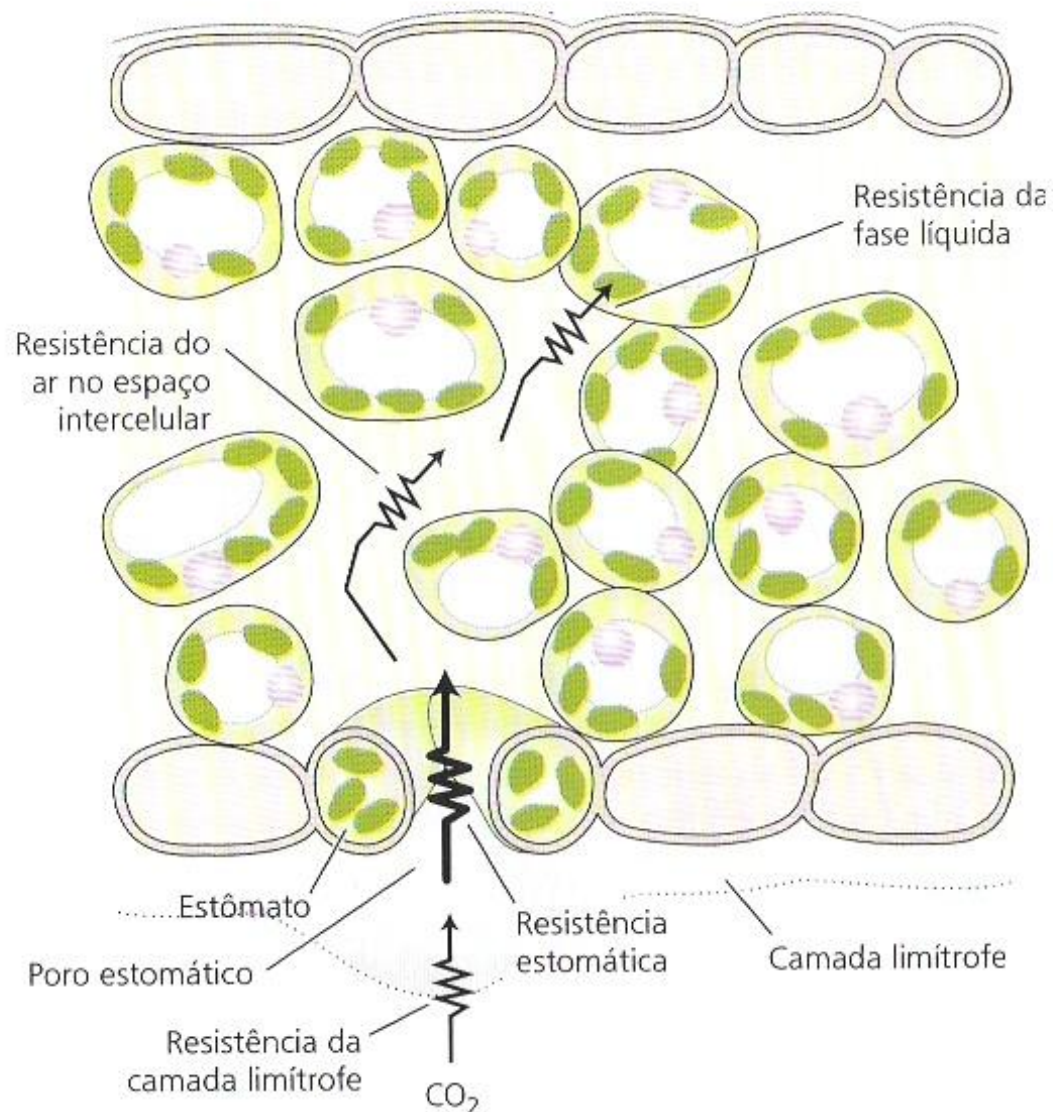
Melvin Calvin



Andrew A. Benson



James Bassham



**FIGURA 9.17** Pontos de resistência à difusão do CO<sub>2</sub> do exterior da folha para os cloroplastos. O poro estomático é o ponto de maior resistência à difusão do CO<sub>2</sub>.\*

- **O Ciclo C<sub>3</sub>:**

- ocorre universalmente nas plantas
- único Ciclo para transformação de CO<sub>2</sub> em açúcar
- demais Ciclos:
  - adaptações a condições ambientais desfavoráveis

- **Incorporação do CO<sub>2</sub> nos tecidos:**

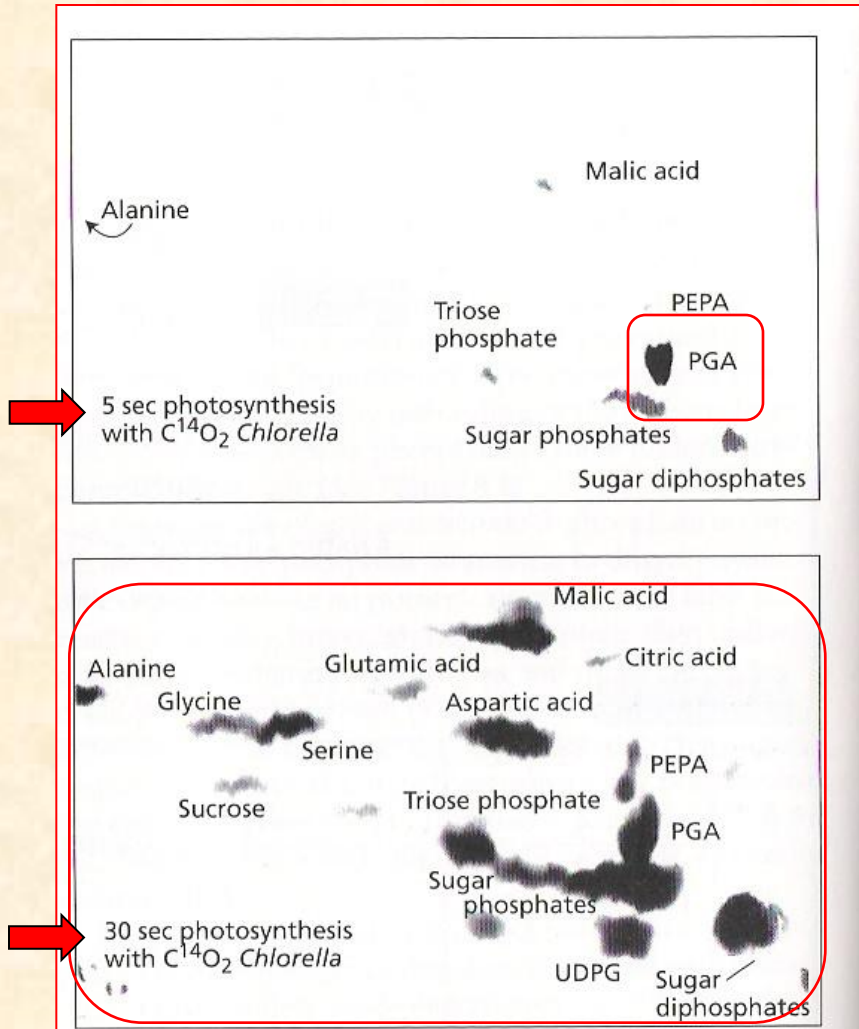
- difusão do lado externo da folha ⇒ estômatos
- estômatos ⇒ câmaras sub-estomáticas
- membranas ⇒ plasmática e envelope do cloroplasto
- estroma ⇒ enzimas e intermediários do Ciclo



- Calvin & Benson:
  - *Chlorella*
  - recipiente transparente contendo água
  - iluminação lâmpada incandescente
  - $^{14}\text{CO}_2$  injetado no interior do recipiente
  - coleta da solução em etanol fervente
  - avaliado por cromatografia em papel
    - auto-radiografia com padrões conhecidos



- principais substâncias encontradas:
  - *ácidos orgânicos*
- $\pm 5$  segundos de exposição ao  $^{14}\text{CO}_2$ :
  - mancha principal e mais concentrada
  - comparação com os padrões conhecidos:
    - mancha identificada
      - $\Rightarrow$  **ácido 3-fosfoglicérico (APG)**
    - primeira a substância estável do Ciclo
    - três carbonos  $\Rightarrow$  Ciclo  $\text{C}_3$
    - **APG:**
      - sempre é o primeiro produto estável formado
      - independente da espécie analisada



**Figure 8.5** Autoradiograms showing the labeling of carbon compounds in the alga *Chlorella* after exposure to  $^{14}CO_2$ . The time intervals shown in the figures indicate the length of exposure to the radiolabel. At the indicated time intervals, the reaction was terminated, by plunging of the contents into boiling alcohol. The labeled compounds in the cell homogenates were then separated by paper chromatography. The heavy labeling of 3-phosphoglycerate (PGA) after the shorter exposure indicates that it is the first stable intermediate of the Calvin (reductive pentose phosphate) cycle. (After Bassham 1965.)



– substância solúvel no estroma:

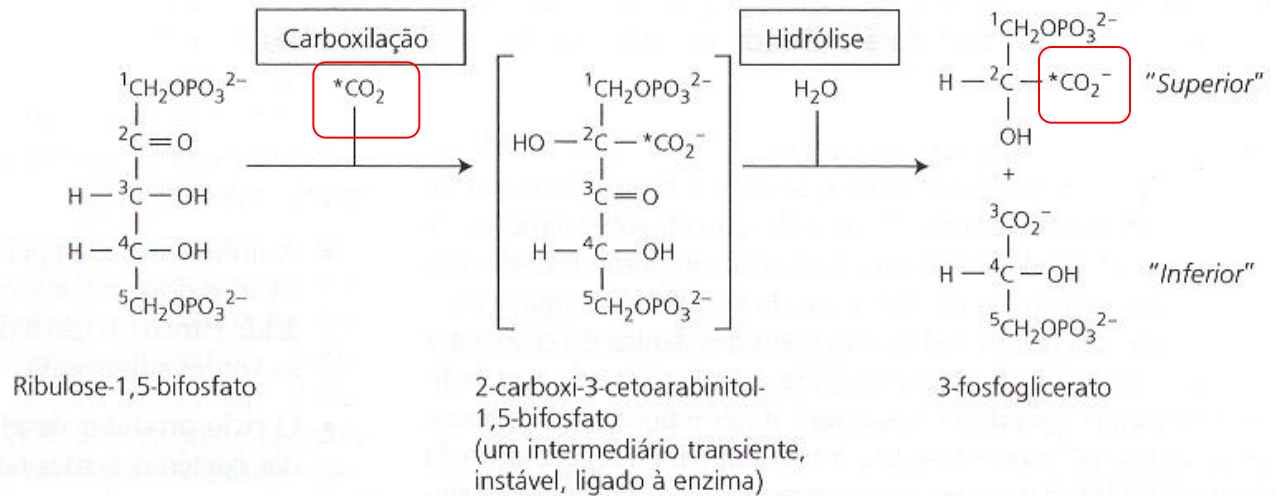
- com *dois carbonos*:
- substância com *cinco carbonos* sempre presente:
  - *Ribulose 1,5-bisfosfato* (RuBP),
    - »  $\text{CO}_2 + \text{RuBP} \Rightarrow \text{2-carboxi-3-cetoarabinitol-1,5-bisfosfato}$
    - » quebra em *duas* moléculas de APG
    - » apenas uma é radioativa (quando se utiliza  $^{14}\text{CO}_2$ )

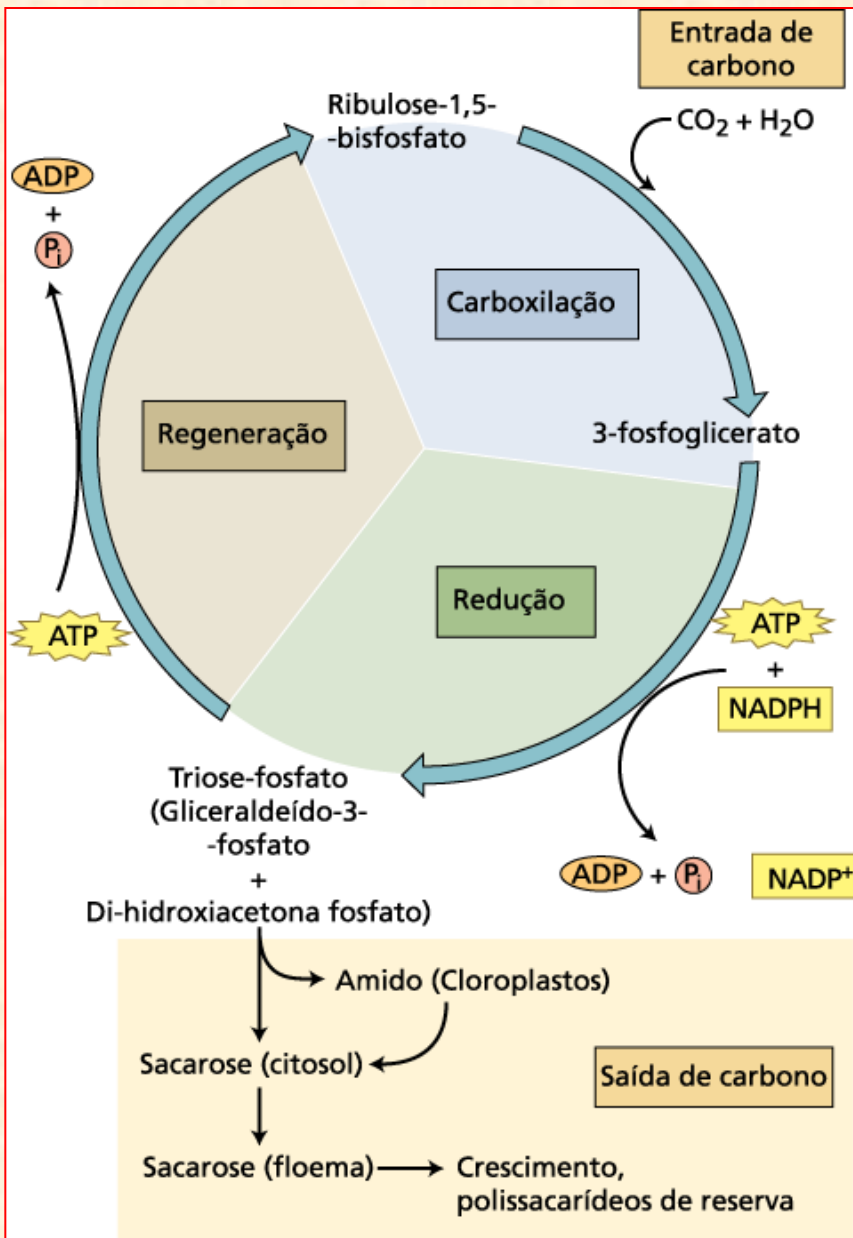
- **Ciclo de Calvin (1950):**

– **1ª. Fase:**

- *carboxilação* da RuBP pelo  $\text{CO}_2$
- catalise enzimática:
  - *Ribulose 1,5-bisfosfato carboxilase* (*RuBPcase*)
  - Inicialmente:
    - » RuBP combina apenas com  $\text{CO}_2$

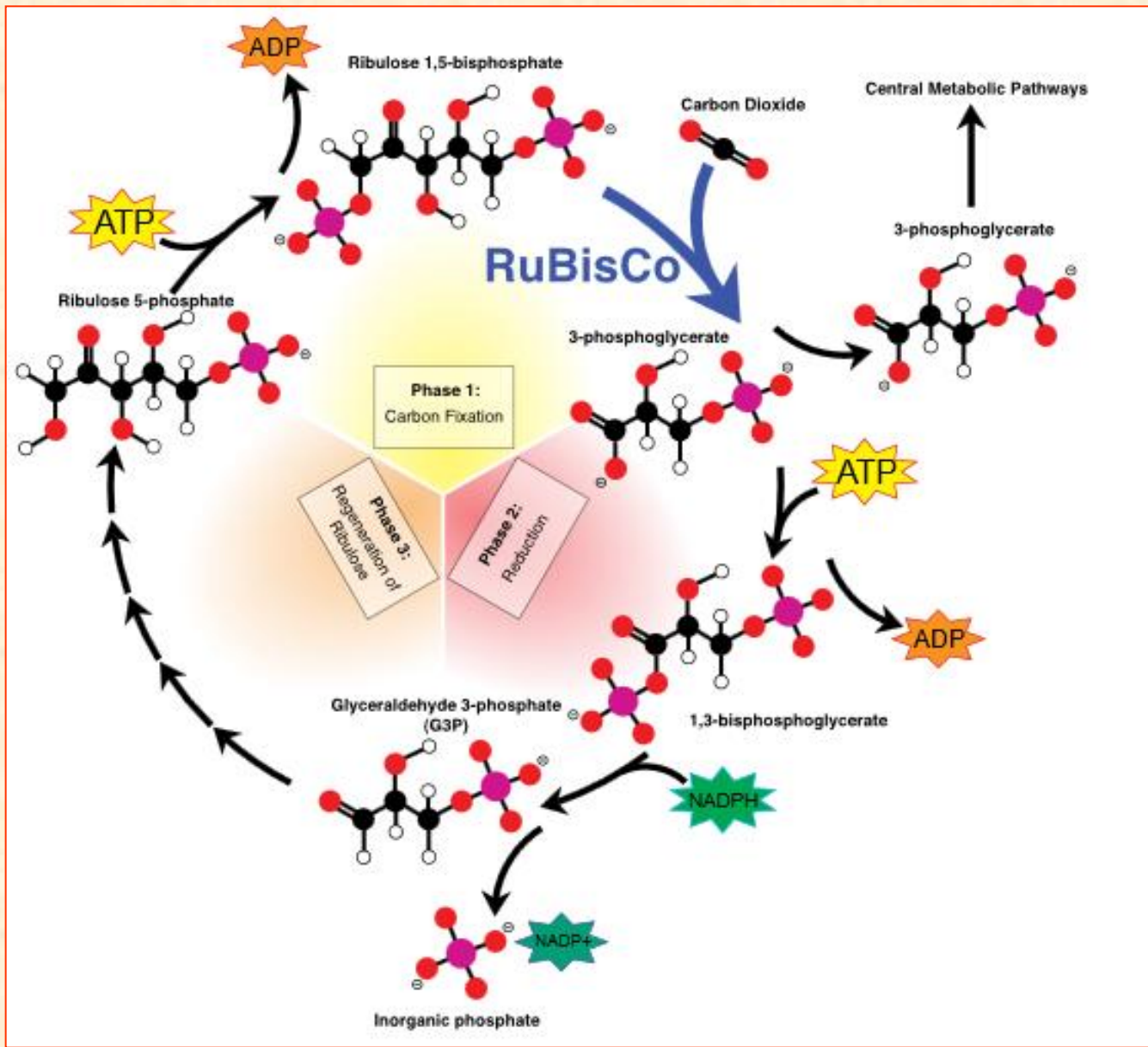
**FIGURA 8.4** A carboxilação da ribulose-1,5-bifosfato pela rubisco.





**FIGURA 8.2** O ciclo de Calvin opera em três estágios: (1) carboxilação, em que o carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ) é covalentemente ligado a um esqueleto de carbono; (2) redução, que forma um carboidrato (triosefosfato) ao custo do ATP formado fotoquimicamente e de agentes redutores na forma de NADPH; e (3) regeneração, a qual reconstitui a ribulose-1,5-bisfosfato acceptora do  $\text{CO}_2$ . Em situação de equilíbrio, a entrada de  $\text{CO}_2$  iguala-se à saída de triosefosfatos. Este último serve como precursor da biossíntese do amido no cloroplasto ou fuem para o citosol para a biossíntese de sacarose. A sacarose é carregada na seiva do floema e utilizada para crescimento ou para síntese de polissacarídeos em outras partes da planta.

$\text{CO}_2$  (+4)  
 APG (+3)  
 3-PGAlD (+1)





- **2ª. Fase:**

- **Redução:**

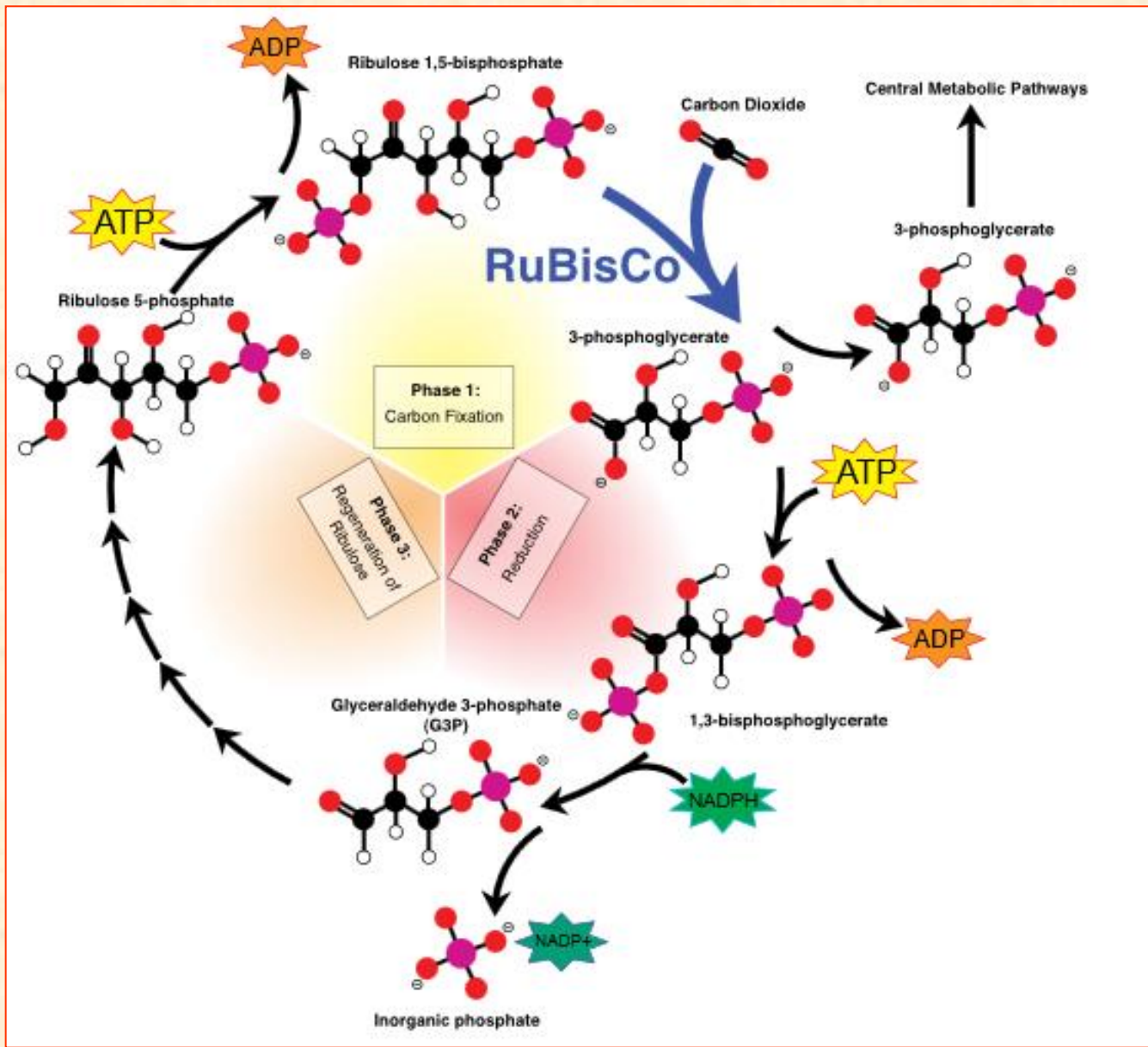
- fosforilação do APG  $\Rightarrow$  ATP (fase fotoquímica)
- redução do APG  $\Rightarrow$  NADPH<sub>2</sub> (fase fotoquímica)
- *produto final:*
  - $\Rightarrow$  triose fosfatada (*gliceraldeído 3-fosfato* = 3PGAld)
    - $\Rightarrow$  carbono presente no CO<sub>2</sub> (forma mais oxidada = +4)
    - $\Rightarrow$  carbono do APG (+3)
    - $\Rightarrow$  carbono do 3PGAld (+1)

- transformação *ácido* (APG) em *aldeído* (3PGAld):

- *processo de redução* (os aldeídos são mais reduzidos que ácidos)
- 3PGAld:
  - *primeiro açúcar* formado em *qualquer planta* (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> ou CAM)
  - Ciclo de Calvin único responsável pela transformação do CO<sub>2</sub> em açúcares

- **açúcares:**

- *aldeídos* ou *cetonas*
- 3PGAld  $\Rightarrow$  isomerização  $\Rightarrow$  cetona (*dihidroxi acetona fosfato* = DHAP)



- **3ª. Fase:**

- **Regeneração da RuBP:**

- última etapa do Ciclo de Calvin
- fundamental para o funcionamento do Ciclo
- cada seis moléculas de CO<sub>2</sub> incorporadas à RuBP
- 1/6 dos carbonos originam carboidratos mais complexos:
  - sacarose, glicose, frutose, amido, celulose, etc.
  - pouca glicose livre é produzida nas células fotossintetizantes

- **Sacarose:**

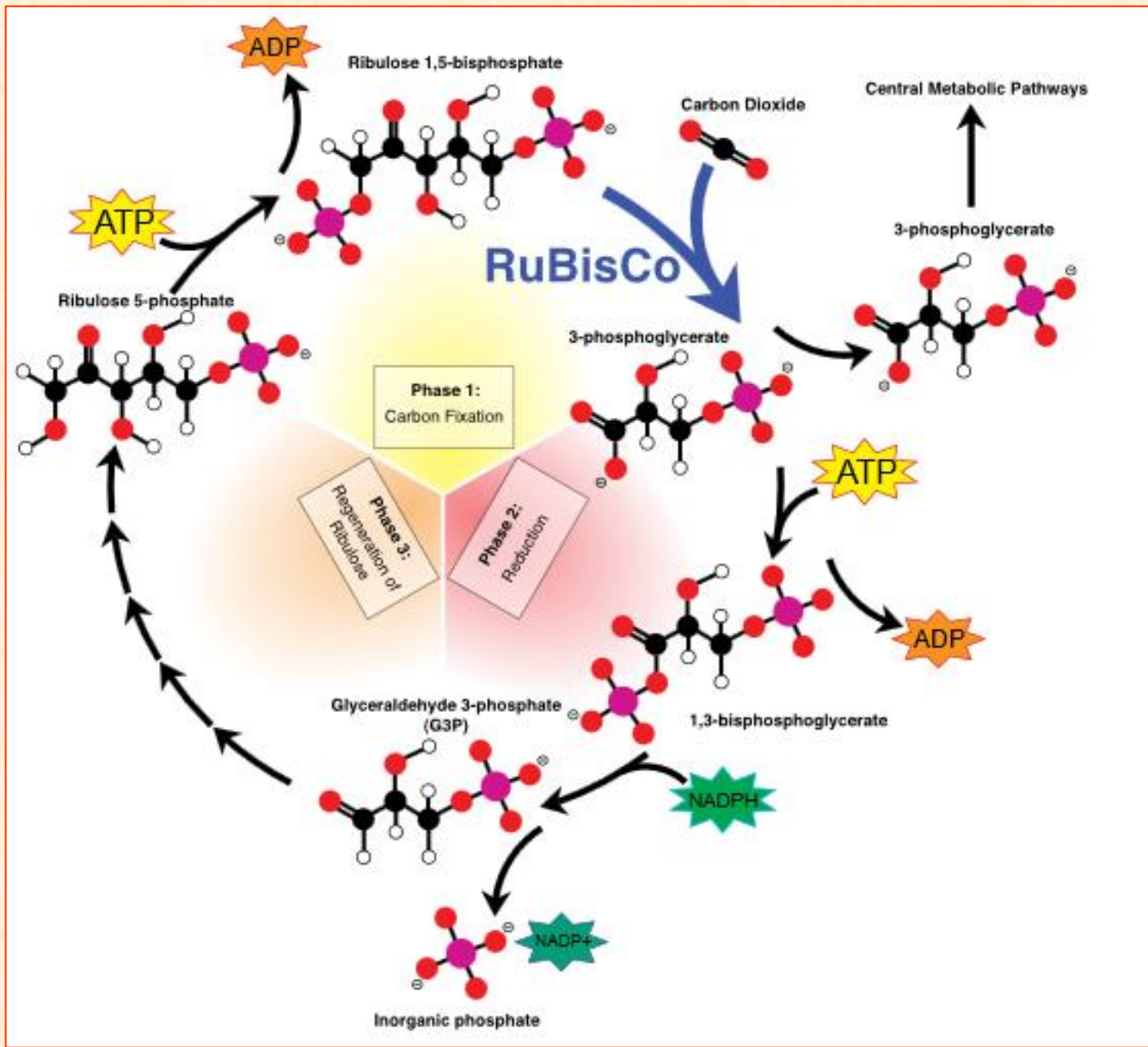
- maior parte transformada em sacarose
- principal forma de açúcares transportada através do floema
- não pode ser sintetizada e nem armazenada no cloroplasto
- ruptura osmótica
- síntese citossólica produção de vários intermediários

- **Amido:**

- principal forma de carboidratos armazenada nas plantas
- armazenamento no estroma dos cloroplastos (amido primário)

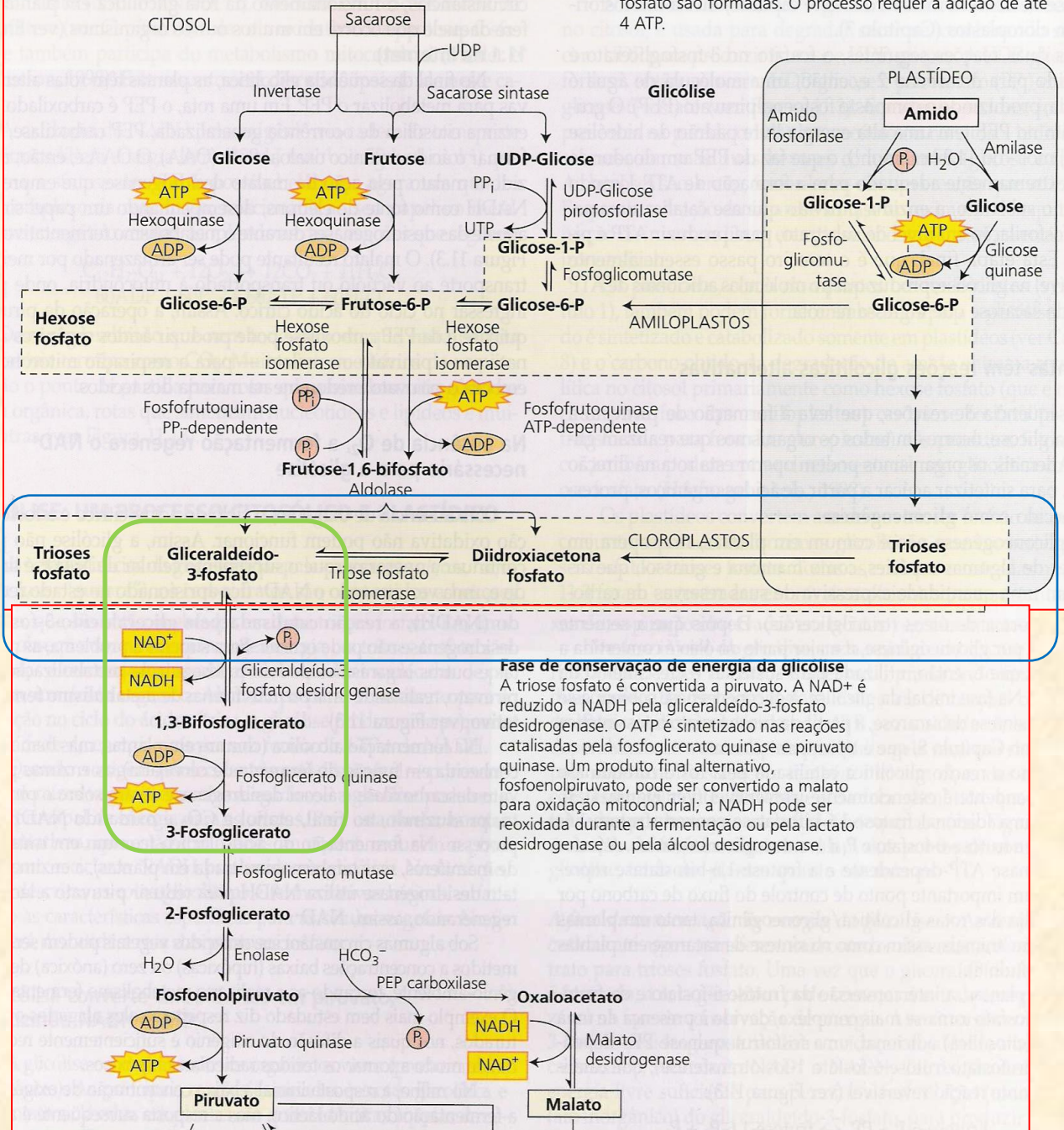
- 5/6 são utilizados para a regeneração da RuBP:

- xilulose, ribose, sedo-heptulose, etc
- produto final a RuBP
- consumo de ATPs produzidos na fase fotoquímica



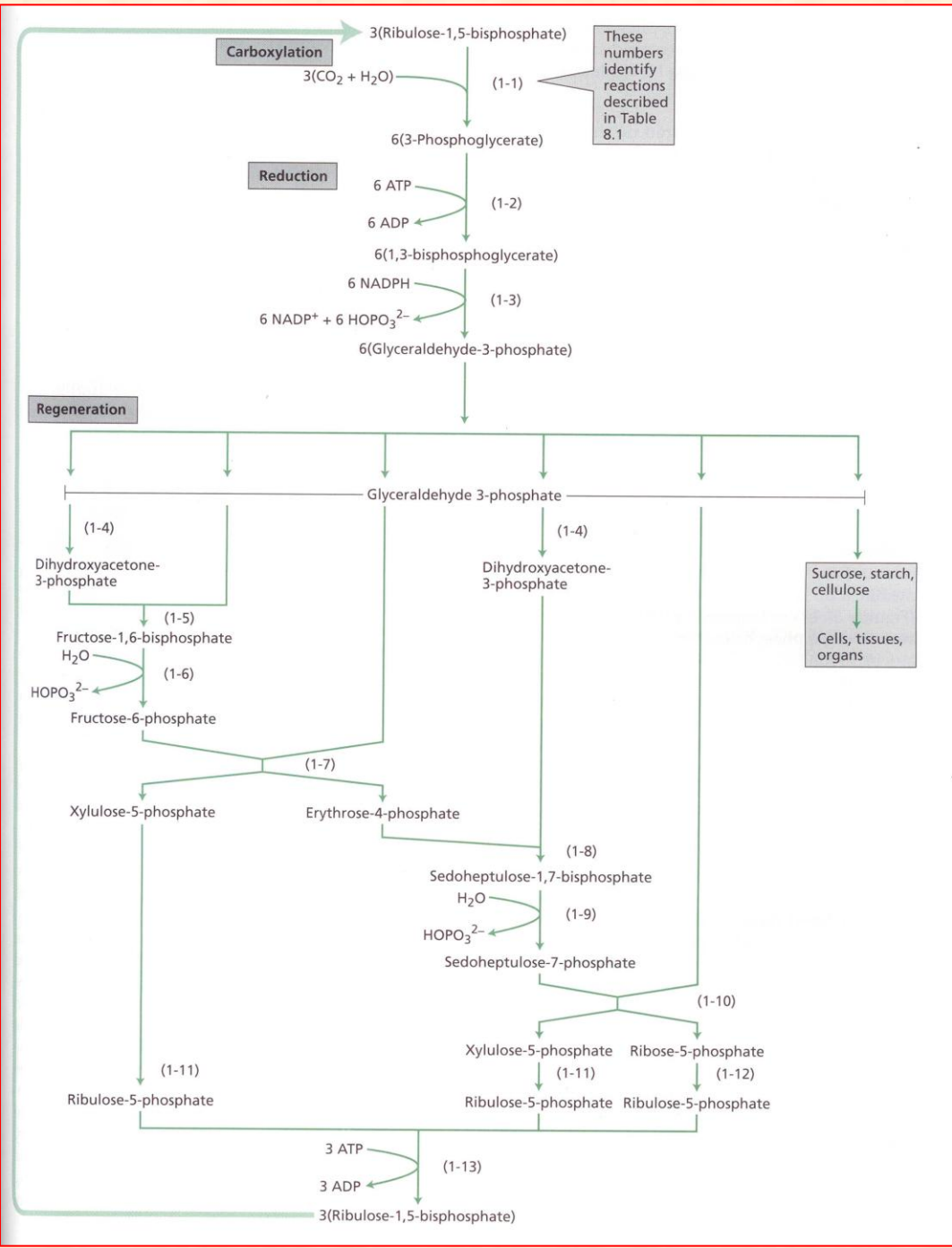
(A)

**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.



Ciclo C<sub>3</sub>

**Fase de conservação de energia da glicólise**  
A triose fosfato é convertida a piruvato. A NAD<sup>+</sup> 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.



**Carboxylation**

3(Ribulose-1,5-bisphosphate)

3(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)

(1-1)

These numbers identify reactions described in Table 8.1

6(3-Phosphoglycerate)

**Reduction**

6 ATP

6 ADP

(1-2)

6(1,3-bisphosphoglycerate)

6 NADPH

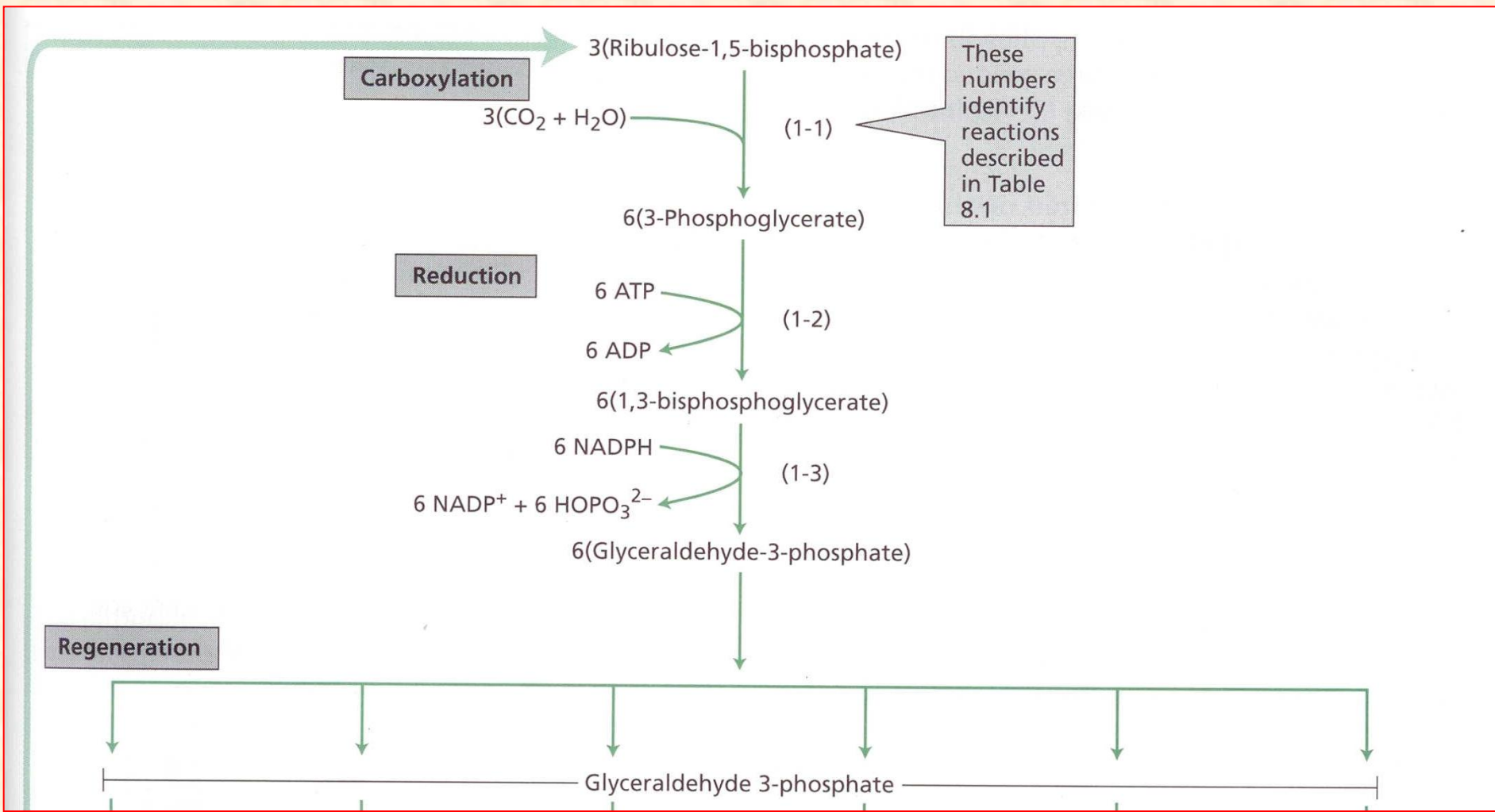
6 NADP<sup>+</sup> + 6 HOPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

(1-3)

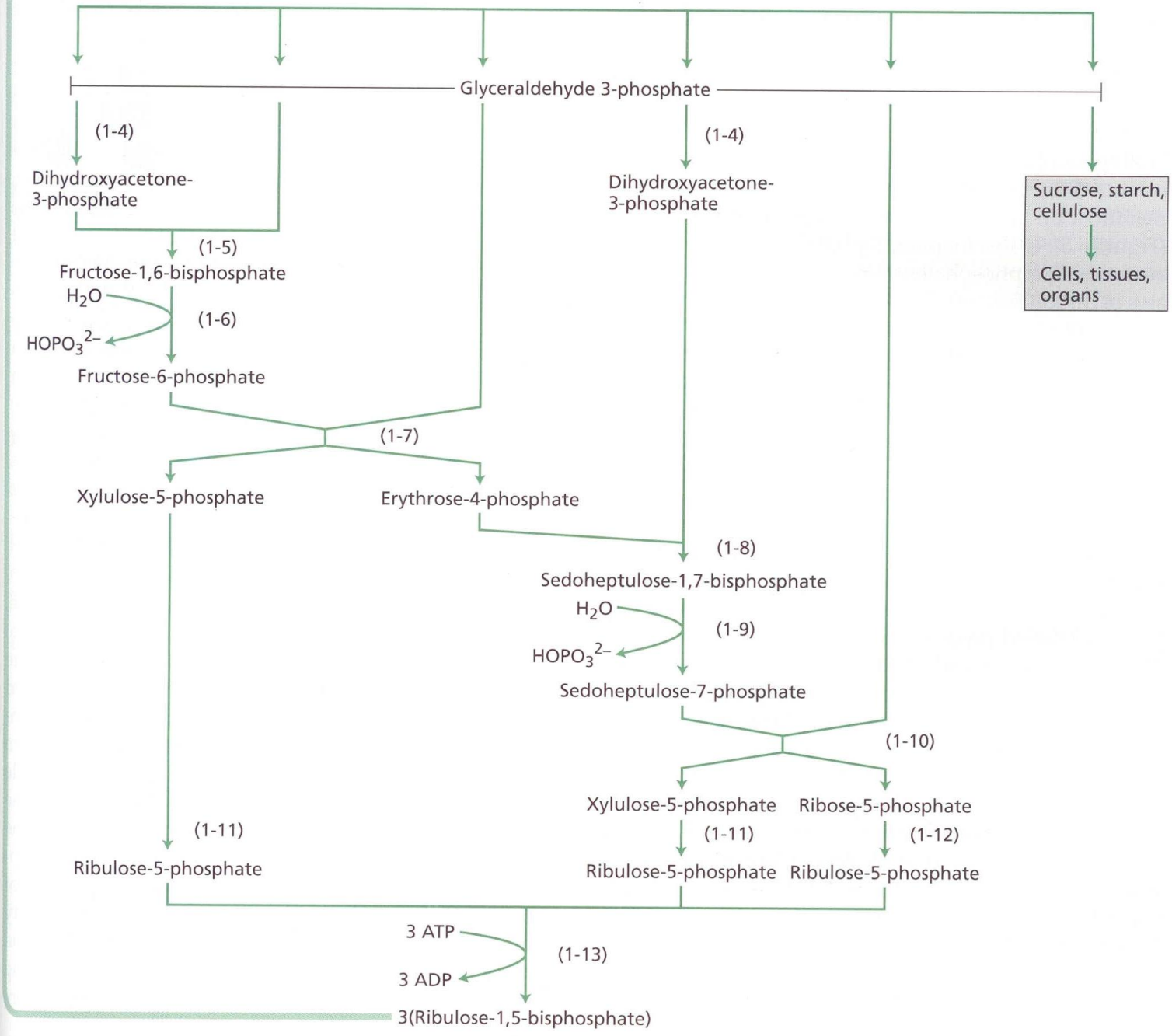
6(Glyceraldehyde-3-phosphate)

**Regeneration**

Glyceraldehyde 3-phosphate



Regeneration





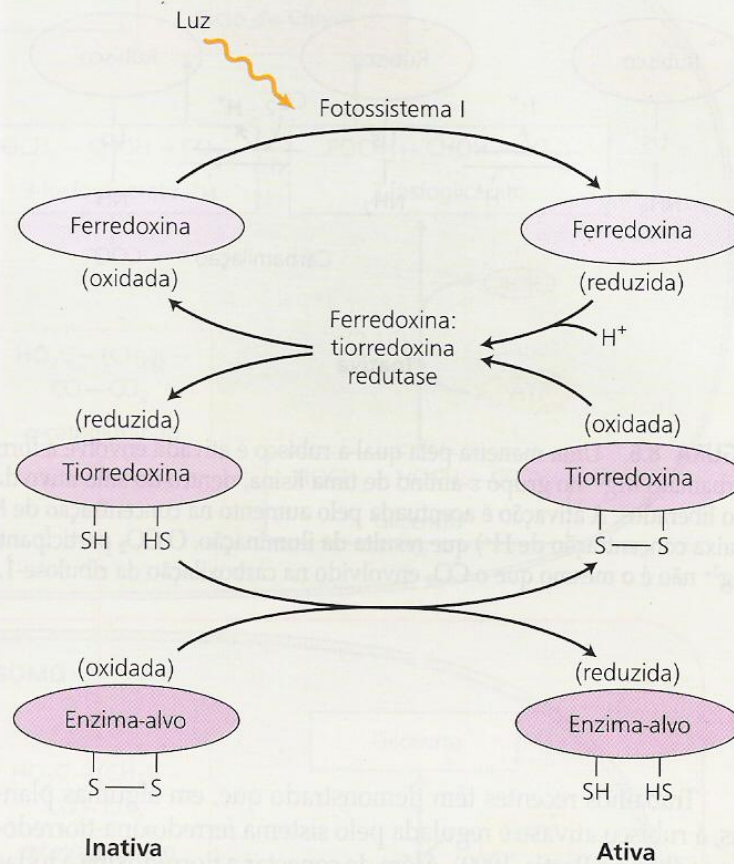
**TABELA 8.1****Reações do ciclo de Calvin**

Enzima	Reação
1. Ribulose-1,5-bifosfato carboxilase/oxigenase	$6 \text{ Ribulose-1,5-bifosfato} + 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 12 \text{ (3-fosfoglicerato)} + 12 \text{ H}^+$
2. 3-Fosfoglicerato quinase	$12 \text{ (3-Fosfoglicerato)} + 12 \text{ ATP} \rightarrow 12 \text{ (1,3-bifosfoglicerato)} + 12 \text{ ADP}$
3. NADP:gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase	$12 \text{ (1,3-Bifosfoglicerato)} + 12 \text{ NADPH} + 12 \text{ H}^+ \rightarrow 12 \text{ gliceraldeído-3-fosfato} + 12 \text{ NADP}^+ + 12 \text{ P}_i$
4. Triosefosfato isomerase	$5 \text{ Gliceraldeído-3-fosfato} \rightarrow 5 \text{ diidroxiacetona-3-fosfato}$
5. Aldolase	$3 \text{ Gliceraldeído-3-fosfato} + 3 \text{ diidroxiacetona-3-fosfato} \rightarrow 3 \text{ frutose-1,6-bifosfato}$
6. Frutose-1,6-bifosfatase	$3 \text{ Frutose-1,6-bifosfato} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ frutose-6-fosfato} + 3 \text{ P}_i$
7. Transcetolase	$2 \text{ Frutose-6-fosfato} + 2 \text{ gliceraldeído-3-fosfato} \rightarrow 2 \text{ eritrose-4-fosfato} + 2 \text{ xilulose-5-fosfato}$
8. Aldolase	$2 \text{ Eritrose-4-fosfato} + 2 \text{ diidroxiacetona-3-fosfato} \rightarrow 2 \text{ Sedo-heptulose-1,7-bifosfato}$
9. Sedo-heptulose-1,7-bifosfatase	$2 \text{ Sedo-heptulose-1,7-bifosfato} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ sedo-heptulose-7-fosfato} + 2 \text{ P}_i$
10. Transcetolase	$2 \text{ Sedo-heptulose-7-fosfato} + 2 \text{ gliceraldeído-3-fosfato} \rightarrow 2 \text{ ribose-5-fosfato} + 2 \text{ xilulose-5-fosfato}$
11a. Ribulose-5-fosfato epimerase	$4 \text{ Xilulose-5-fosfato} \rightarrow 4 \text{ ribulose-5-fosfato}$
11b. Ribose-5-fosfato isomerase	$2 \text{ Ribose-5-fosfato} \rightarrow 2 \text{ ribulose-5-fosfato}$
12. Ribulose-5-fosfato quinase	$6 \text{ Ribulose-5-fosfato} + 6 \text{ ATP} \rightarrow 6 \text{ ribulose-1,5-bifosfato} + 6 \text{ ADP} + 6 \text{ H}^+$

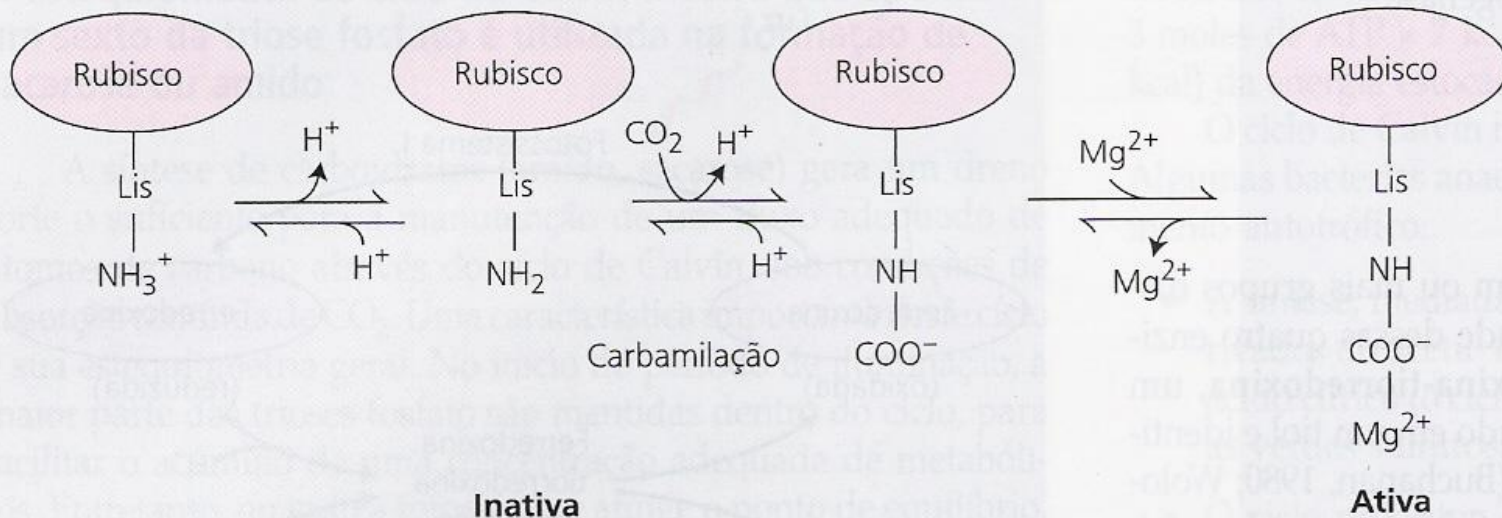
Líquido:  $6 \text{ CO}_2 + 11 \text{ H}_2\text{O} + 12 \text{ NADPH} + 18 \text{ ATP} \rightarrow \text{Frutose-6-fosfato} + 12 \text{ NADP}^+ + 6 \text{ H}^+ + 18 \text{ ADP} + 17 \text{ P}_i$

Nota:  $\text{P}_i$  simboliza fosfato inorgânico.

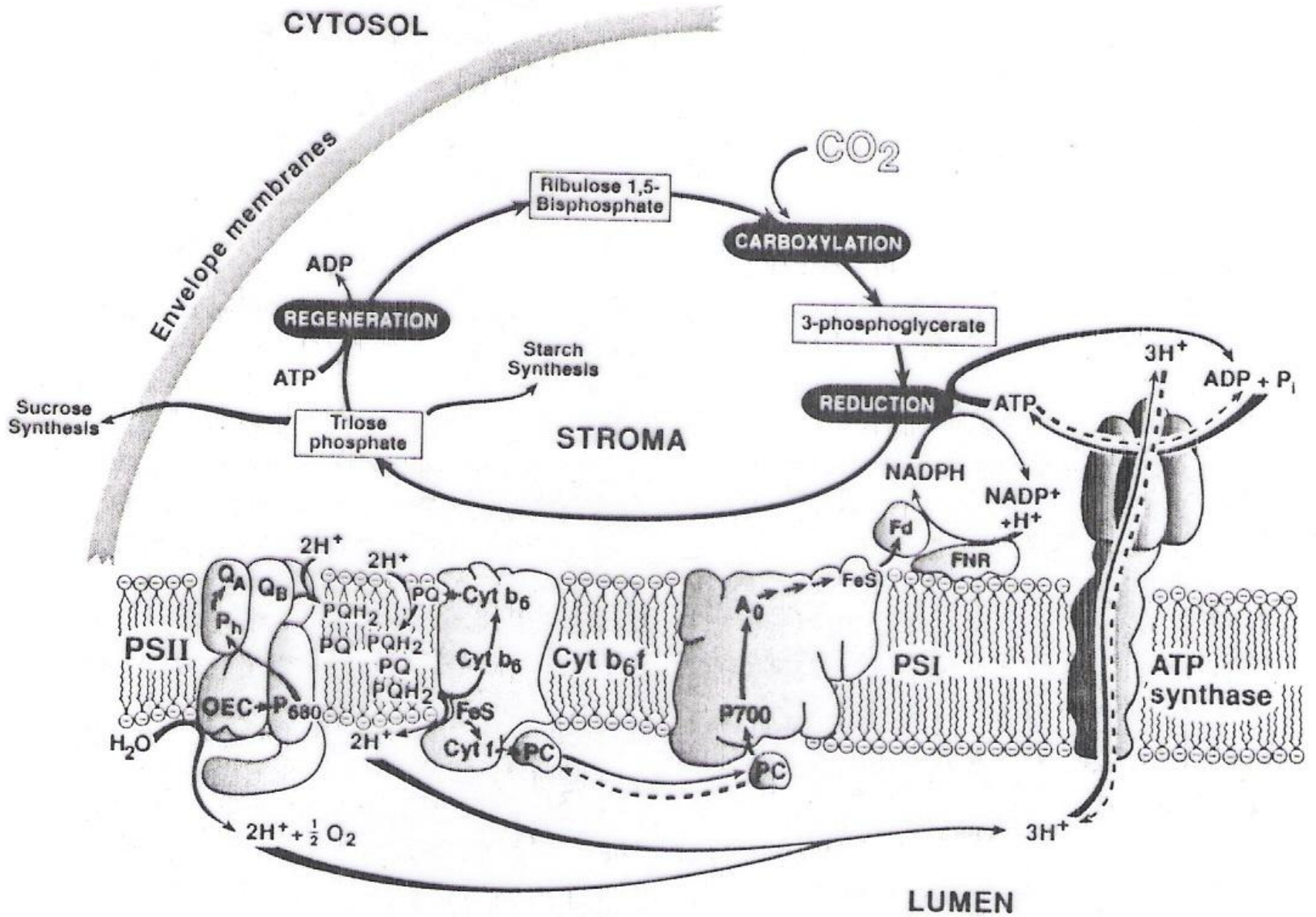
- **Ativação de enzimas Ciclo de Calvin:**
  - dependente de luz
    - Rubisco
    - NADP:gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase
    - frutose-1,6-bifosfatase
    - sedo-heptulose-1,7-bisfosfatase
    - ribulose-5-fosfato quinase
- **As últimas 4 enzimas:**
  - apresentam um ou mais grupos sulfito (-S-S-)
  - luz controla a atividade dessas enzimas:
    - sistema **ferredoxina-tiorredoxina**



**FIGURA 8.5** O sistema ferredoxina-tiorredoxina reduz enzimas específicas na luz. A partir da redução, as enzimas biossintéticas são convertidas do estado inativo para um estado ativo. O processo de ativação inicia na luz pela redução da ferredoxina pelo fotossistema I (ver Capítulo 7). A ferredoxina reduzida mais dois prótons são utilizados para reduzir o grupo catalítico ativo dissulfeto ( $-S-S-$ ) da enzima ferro-sulfurosa ferredoxina:tiorredoxina redutase, o que, por sua vez, reduz a ligação dissulfeto ( $-S-S-$ ) altamente específica da pequena proteína regulatória tiorredoxina (ver [Tópico 8.4 na Internet](#), para mais detalhes). A forma reduzida ( $-SH HS-$ ) da tiorredoxina reduz, então, a ligação dissulfeto crítica (converte  $-S-S-$  a  $-SH HS-$ ) de uma enzima-alvo, levando, desse modo, à ativação daquela enzima. O sinal de luz é, assim, convertido a um sinal sulfidril, ou  $-SH$ , via ferredoxina e a enzima ferredoxina:tiorredoxina redutase.



**FIGURA 8.6** Uma maneira pela qual a rubisco é ativada envolve a formação de um complexo carbamato- $Mg^{2+}$  no grupo  $\epsilon$ -amino de uma lisina, dentro do sítio ativo da enzima. Dois prótons são liberados. A ativação é acentuada pelo aumento na concentração de  $Mg^{2+}$  e pH mais elevado (baixa concentração de  $H^+$ ) que resulta da iluminação. O  $CO_2$  participante da reação carbamato- $Mg^{2+}$  não é o mesmo que o  $CO_2$  envolvido na carboxilação da ribulose-1,5-bifosfato.

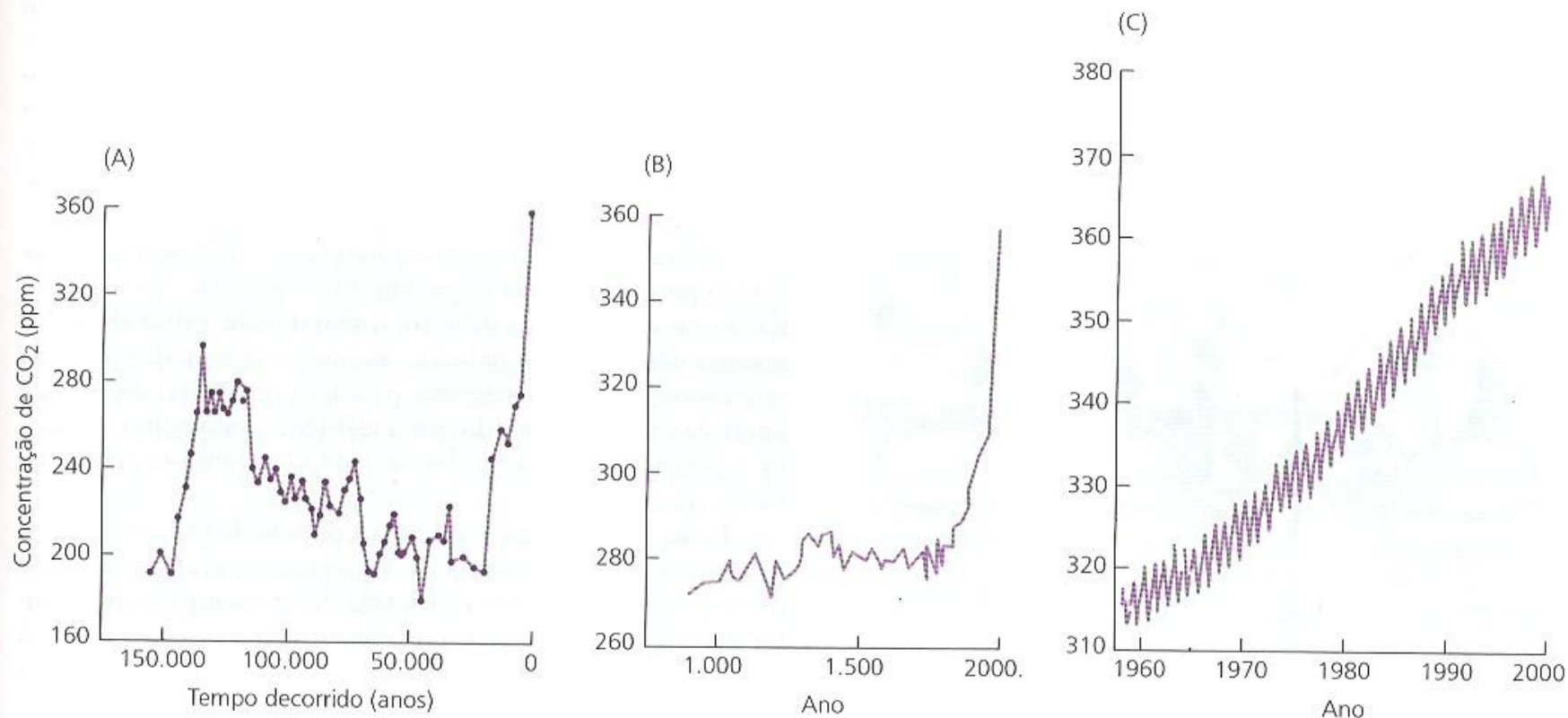


A atmosfera terrestre vivenciou consequências sofridas pelas mudanças para a manutenção da vida na Terra. Há aproximadamente 3,5 bilhões de anos o planeta passou por um processo importante que foi o aparecimento de vida na Terra, que acarretou uma série de desequilíbrios na atmosfera. Nesse período, a atmosfera possuía características reduzoras com uma crosta castigada por altas doses de radiação UV (ultravioleta) e rica em hidrogênio, metano e amônia. A intensa radiação solar promoveu a transformação do metano e da amônia a nitrogênio e dióxido de carbono através de processos fotoquímicos (Jardim, 2001). Atualmente, com o aumento da concentração de O<sub>2</sub> a atmosfera apresenta características oxidantes.

## Composição química em alguns planetas do Sistema Solar (%)

\*Composição provável antes do aparecimento da vida no planeta

Gás	Vênus	Marte	Terra*	Terra atual
CO <sub>2</sub>	96,5	95	98	0,037
N <sub>2</sub>	3,5	2,7	1,9	79
O <sub>2</sub>	Traços	0,13	traços	21
Argônio	Traços	1,6	0,1	1,0



**FIGURA 9.16** Concentração do CO<sub>2</sub> atmosférico, desde 160.000 anos passados até o presente. (A) As concentrações do CO<sub>2</sub> atmosférico no passado, determinadas a partir de bolhas apreendidas no gelo glacial da Antártica, eram muito mais baixas do que os níveis atuais. (B) Nos últimos 1.000 anos, a elevação da concentração de CO<sub>2</sub> coincide com a revolução industrial e com o aumento da queima de combustíveis fósseis. (C) As concentrações atuais do CO<sub>2</sub> atmosférico, medidas em Mauna Loa, Havaí, continuam a aumentar. A natureza ondulada do traço é causada pela mudança nas concentrações do CO<sub>2</sub> atmosférico associada ao crescimento das culturas agrícolas. A cada ano, a concentração mais alta de CO<sub>2</sub> é observada em maio, justamente antes do estação de crescimento no hemisfério Norte, e a concentração mais baixa é observada em outubro (Barnola e cols., 1994, Keeling e Whorf, 1994, Neftel e cols., 1994 e Keeling e cols., 1995).

## BOX 8.1

### Carbon Dioxide: Some Important Physicochemical Properties

AN UNDERSTANDING of the mechanism of CO<sub>2</sub> fixation requires knowledge of the physical and chemical properties of CO<sub>2</sub>, particularly those related to its interaction with water. The amount of any gas dissolved in water is proportional to its partial pressure ( $P_{\text{gas}}$ ) above the solution (Henry's law) and its Bunsen absorption coefficient ( $\alpha$ ). The Bunsen absorption coefficient is the volume of gas absorbed by one volume of water at a pressure of 1 atmosphere and is temperature dependent, decreasing as the temperature rises. The solubility of a gas therefore decreases with increasing temperature. Thus, for a given temperature,

$$[\text{gas}] \mu\text{M} = P_{\text{gas}} \times \alpha \times \frac{10^6}{V_0}$$

where  $V_0$  is the normal volume of an ideal gas at standard temperature and pressure ( $V_0 = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ ).

We can calculate the partial pressure of a gas by multiplying the mole fraction of the gas by the total pressure. The mole fraction of a gas is its partial volume divided by the total volume of all the gases present. Thus, the mole fractions of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in air are 0.0345% and 20.95%, respectively. At sea level, atmospheric pressure is about 0.1 MPa, so the partial pressures of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are  $3.4 \times 10^{-5}$  and  $2.1 \times 10^{-2}$  MPa, respectively. From these values and those of  $\alpha$ , the corresponding solution concentrations of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> can be computed by the equation given above. The table presents values for these concentrations at different temperatures.

These values place considerable constraints on carboxylation. As a car-

boxylase, rubisco must be capable of operating efficiently even at the rather low concentrations of CO<sub>2</sub> available to it. Rubisco also functions as an oxygenase in photorespiration (as we'll see later in this chapter), so the solution concentration of O<sub>2</sub> is also important. Because of the different temperature dependences of the Bunsen absorption coefficients  $\alpha(\text{CO}_2)$  and  $\alpha(\text{O}_2)$ , the concentrations of these two gases vary with temperature such that the ratio of [CO<sub>2</sub>] to [O<sub>2</sub>] decreases as the temperature increases. This effect is important biologically, because as the temperature increases, the ratio of carboxylation to oxygenation catalyzed by rubisco decreases and the ratio of photorespiration to photosynthesis thus increases.

Temperature (°C)	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> )	[CO <sub>2</sub> ] ( $\mu\text{M}$ in solution)	$\alpha$ (O <sub>2</sub> )	[O <sub>2</sub> ] ( $\mu\text{M}$ in solution)	$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$
5	1.424	21.93	0.0429	401.2	0.0515
15	1.019	15.69	0.0342	319.8	0.0462
25	0.759	11.68	0.0283	264.6	0.0416
35	0.592	9.11	0.0244	228.2	0.0376



- **Otto Heinrich Warburg (1920):**

- plantas  $C_3$  (1950) atmosfera enriquecida  $O_2$ :

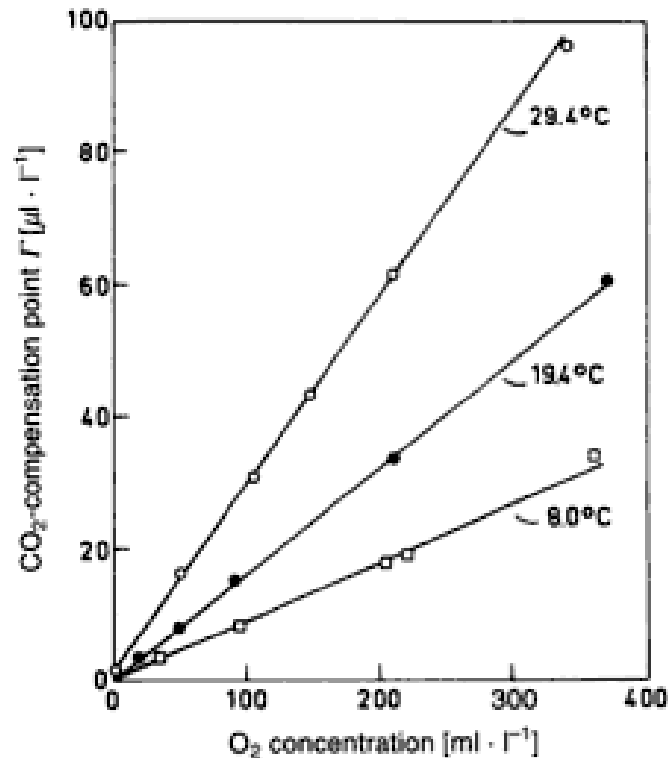
- taxa fotossintética reduzida

- perda de parte dos carbonos que foram incorporados em presença de luz

- fenômeno contrário aos objetivos da fotossíntese

- “*Efeito Warburg*” = *Fotorrespiração*

## Efeito Warburg



**Fig. 14.18.** The relation between O<sub>2</sub> concentration and CO<sub>2</sub> compensation point,  $\Gamma$ , at three different leaf temperatures. Experimental material: Leaves of *Atriplex patula* ( $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  at 400–700 nm). The straight lines extrapolate to zero. This is further experimental proof of light inhibition of mitochondrial CO<sub>2</sub> production (“dark respiration”), which is normally saturated with O<sub>2</sub> at  $< 50 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$  (see p. 230). (After Björkman et al. 1970)

## Relação mL/L e % [CO<sub>2</sub>]:

20  $\mu\text{L/L} = 0,002\%$

40  $\mu\text{L/L} = 0,004\%$

60  $\mu\text{L/L} = 0,006\%$

80  $\mu\text{L/L} = 0,008\%$

100  $\mu\text{L/L} = 0,010\%$

## Relação mL/L e % [O<sub>2</sub>]:

100 mL/L = 10%

200 mL/L = 20%

210 mL/L = 21%

300 mL/L = 30%

400 mL/L = 40%



## Otto H. Warburg

Nobel de Fisiologia e Medicina, 1931

(natureza e modo de ação de enzimas respiratórias)

- **Causas da fotorrespiração = Efeito Warburg**

- RuBPcase:

- na verdade a enzima é uma *carboxilase - oxigenase*
    - *ribulose 1,5-bifosfato carboxilase/oxigenase* ⇨ **RUBISCO**

- **RUBISCO:**

- proteína mais abundante das folhas (até 40% do total)
    - enzima solúvel no estroma do cloroplasto
    - ativação estimulada por CO<sub>2</sub>, Mg<sup>2+</sup> e por pH básico
    - pH básico depende da fase fotoquímica
      - formação do gradiente de potencial eletroquímico
    - relação carboxilase/oxigenase normal = 3/1
      - atmosfera 0,035% de CO<sub>2</sub> e 21% de O<sub>2</sub>
      - até 25°C
      - boa disponibilidade de água

- **Fotorrespiração:**

- *perda líquida de 25% dos carbonos incorporados (CO<sub>2</sub>) em presença de luz*
  - através dos estômatos

- **Primeira reação do Ciclo:**

- *oxigenação da RuBP pela RUBISCO*
- produtos :

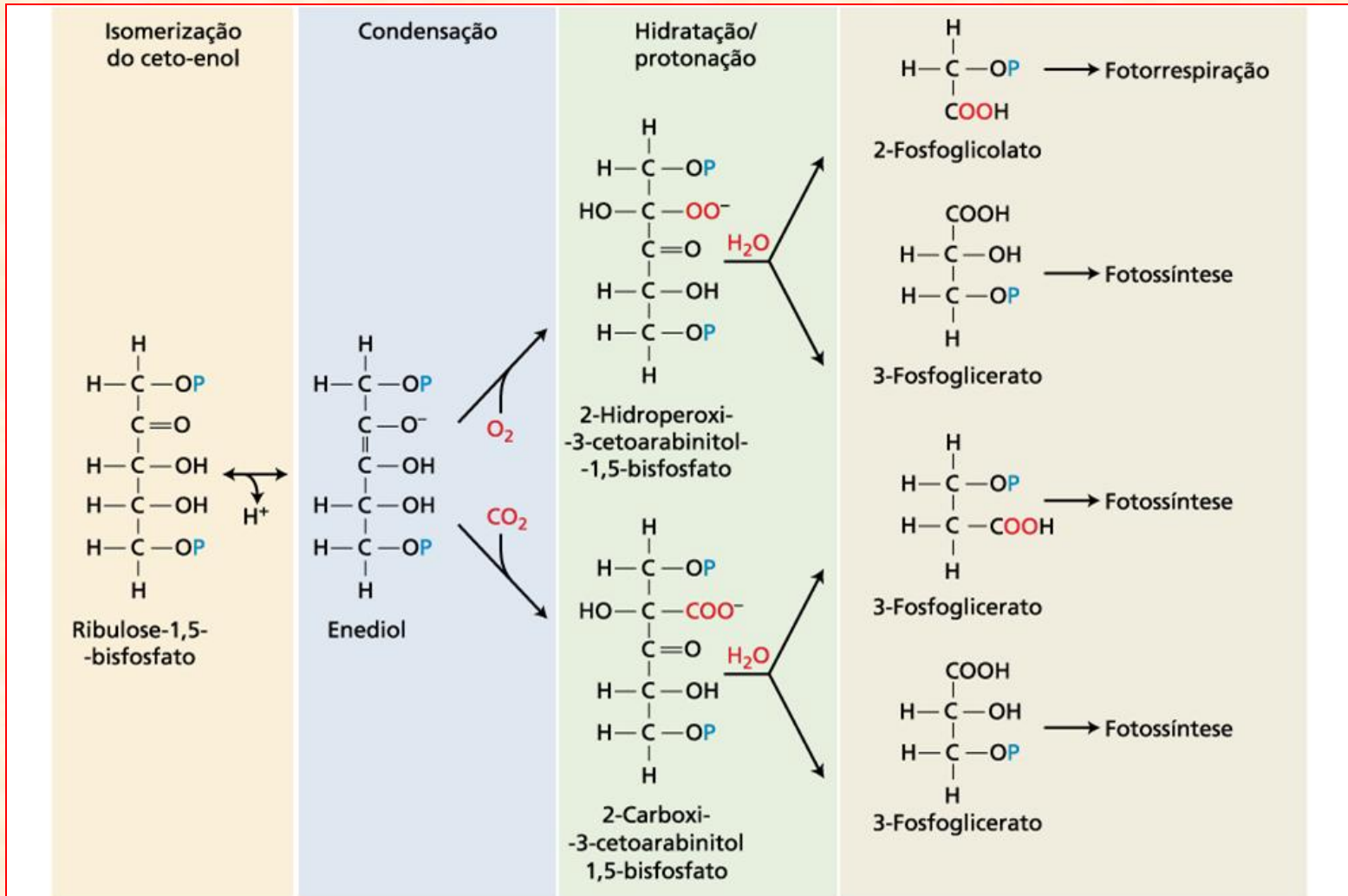
- 1 molécula APG (3C)

- 1 molécula ácido fosfoglicólico (APGlicólico) = 2C

- $RUBP + O_2 + RUBISCO \Rightarrow APG (3C) + APGlicólico (2C)$

- *APGlicólico (2C)  $\Rightarrow$  Fotorrespiração = **Ciclo C<sub>2</sub>***

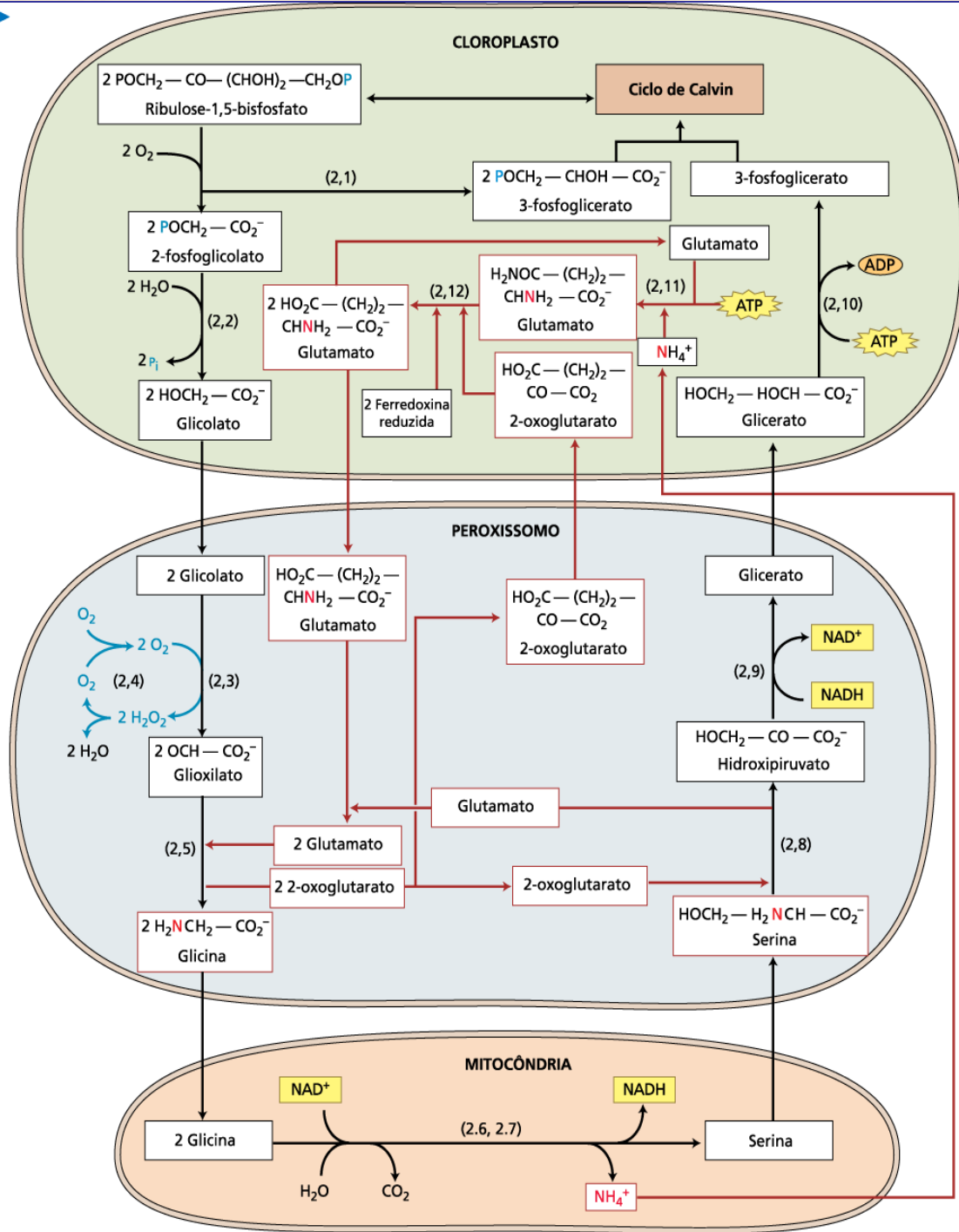
- **Participação de 3 organelas:**
  - *cloroplastos, peroxissomos e mitocôndrias*
- **Cloroplastos:**
  - após a formação do *APGlicólico*:
    - produção do *glicolato* ⇒ transportado para os *peroxissomos*
- **Peroxisomos:**
  - glicolato transformado em *glioxilato*
    - reação gera a produção de  $H_2O_2$
    - rapidamente quebrado pela ação da *catalase*
    - glioxilato transformado em *glicina* (reação de *transaminação*) ⇒ mitocôndrias
- **Mitocôndrias:**
  - formação de *serina* (*liberada uma molécula de  $CO_2$*  ⇒ molécula perdida para a atmosfera através dos estômatos)
  - *serina retorna* para os *peroxissomos* ⇒ hidróxipiruvato ⇒ *glicerato*
  - *glicerato* ⇒ transportado para o interior dos *cloroplastos*
    - *glicerato* ⇒ fosforilado ⇒ origina o *APG* (fechando o Ciclo)
- **APG - 3C ⇒ APGlicólico - 2C ⇒ 1 molécula de  $CO_2$  perdida:**
  - Estequiometria:
    - necessárias **2** moléculas de **APGlicólico** para que o Ciclo  $C_2$  tenha início
    - entram **4 C (2 x APGlicólico)** no Ciclo Fotorrespiratório, perde-se **1C ( $CO_2$ )** e retornam **3C (APG)**
    - perda total de **25%** dos carbonos



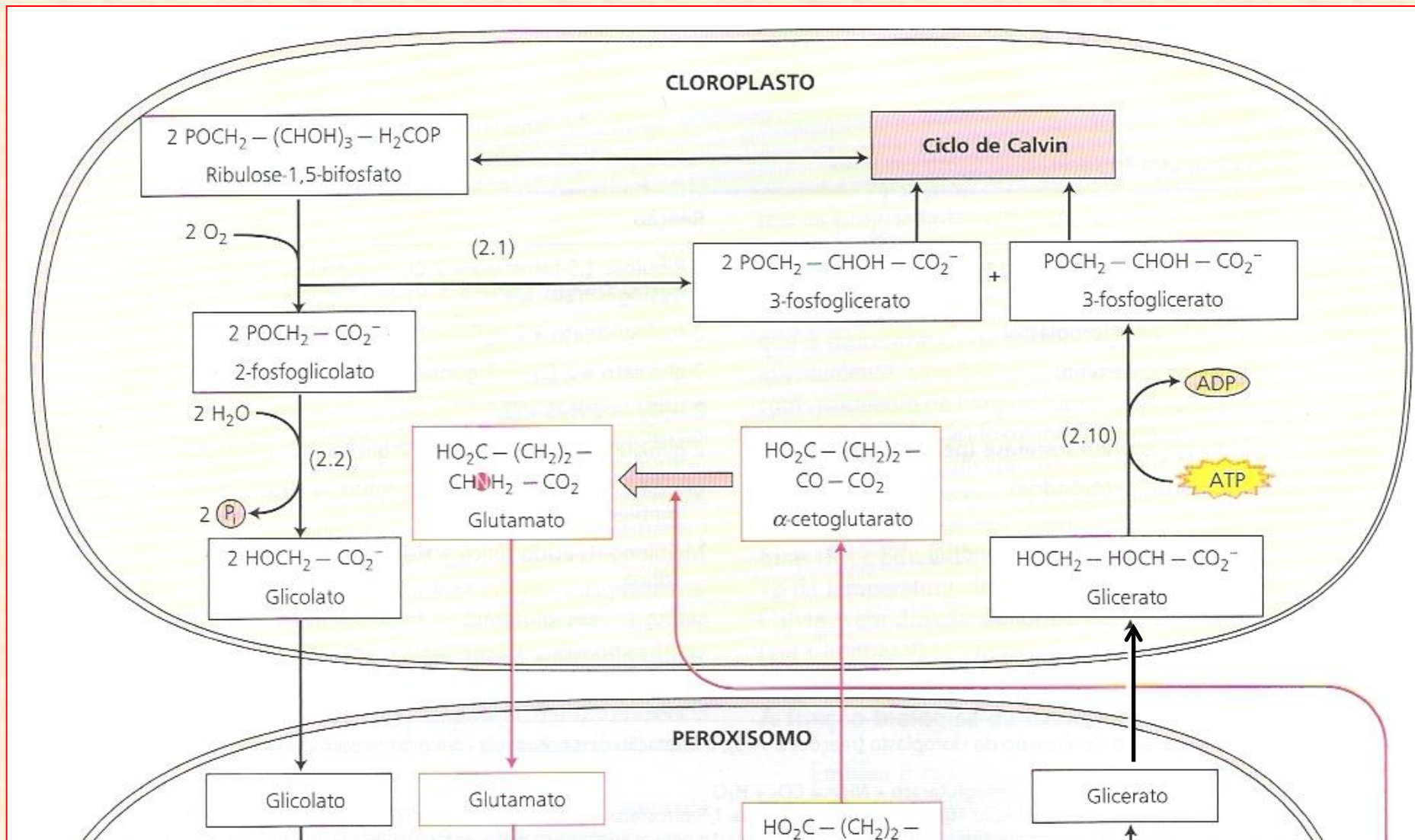
**FIGURA 8.4** A carboxilação e oxigenação da ribulose-1,5-bisfosfato catalisada pela rubisco. A ligação da ribulose-1,5-bisfosfato a rubisco facilita a formação de um enediol intermediário ligado à enzima que pode ser atacado pelo CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> na posição do carbono 2. Com CO<sub>2</sub> o produto é um intermediário de 6 carbonos (2-carboxil-3-cetoarabinitol 1,5-bisfosfato); com O<sub>2</sub> o produto é um intermediário reativo de 5 carbonos (2-hidroperoxi-3-cetoarabinitol

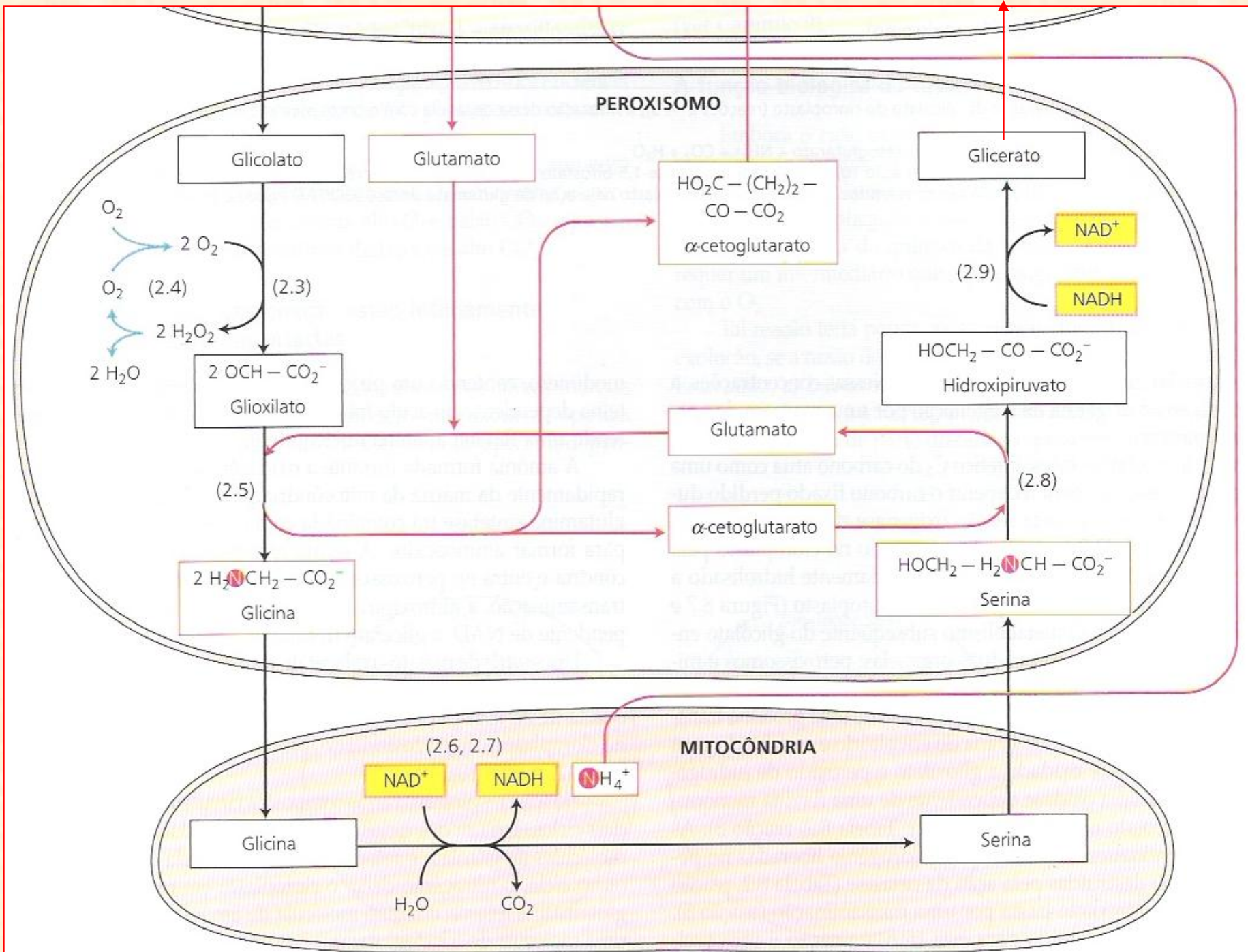
1,5-bisfosfato). A hidratação desses intermediários no carbono 3 desencadeia a quebra da ligação carbono-carbono entre os carbonos 2 e 3, produzindo duas moléculas de 3-fosfoglicerato (atividade de carboxilase) ou uma molécula de 2-fosfoglicolato e uma molécula de 3-fosfoglicerato (atividade de oxigenase). O importante efeito fisiológico da atividade oxigenase é descrita na seção "O Ciclo Oxidativo Fotossintético C4 do Carbono".

**FIGURA 8.8** O funcionamento do ciclo oxidativo fotossintético  $C_2$  envolve a cooperação entre três organelas: cloroplastos, peroxissomos e mitocôndrias. No *cloroplasto*, a atividade oxigenase da rubisco produz duas moléculas de 2-fosfoglicolato, que a fosfoglicolato fosfatase converte em duas moléculas de glicolato e duas moléculas de fosfato inorgânico. Duas moléculas de glicolato (quatro carbonos) e uma molécula de glutamato fluem do cloroplasto para o peroxissomo. Nos peroxissomos, o glicolato é oxidado pelo  $O_2$  a glioxilato numa reação catalisada pela glioxilato oxidase. A glioxilato:glutamato aminotransferase catalisa a conversão do glioxilato e do glutamato em glicina e 2-oxoglutarato. A glicina flui dos peroxissomos para o mitocôndria, onde duas moléculas de glicina (quatro carbonos) produzem uma molécula de serina (três carbonos) com a consequente liberação de  $CO_2$  (um carbono) e  $NH_4^+$  pela ação sucessiva do complexo glicina descarboxilase e serina hidrometiltransferase. A serina é então transportada de volta ao peroxissomo e transformada em glicerato (três carbonos) pela ação sucessiva da serina aminotransferase e hidroxipiruvato redutase. O glicerato e o 2-oxoglutarato (dos peroxissomos) e o  $NH_4^+$  (da mitocôndria) retornam aos cloroplastos num processo que recupera parte do carbono (três carbonos) e todo o nitrogênio perdido na fotorrespiração. O glicerato é fosforilado a 3-fosfoglicerato e incorporado de volta ao ciclo de Calvin-Benson. No estroma do cloroplasto, a glutamina sintetase e a glutamato sintase dependente da ferredoxina (GOGAT) – utilizando nitrogênio inorgânico ( $NH_4^+$ ) e 2-oxoglutarato – recuperam o nitrogênio perdido inicialmente no glutamato exportado. Ver Tabela 8.2 para uma descrição de cada reação numerada.

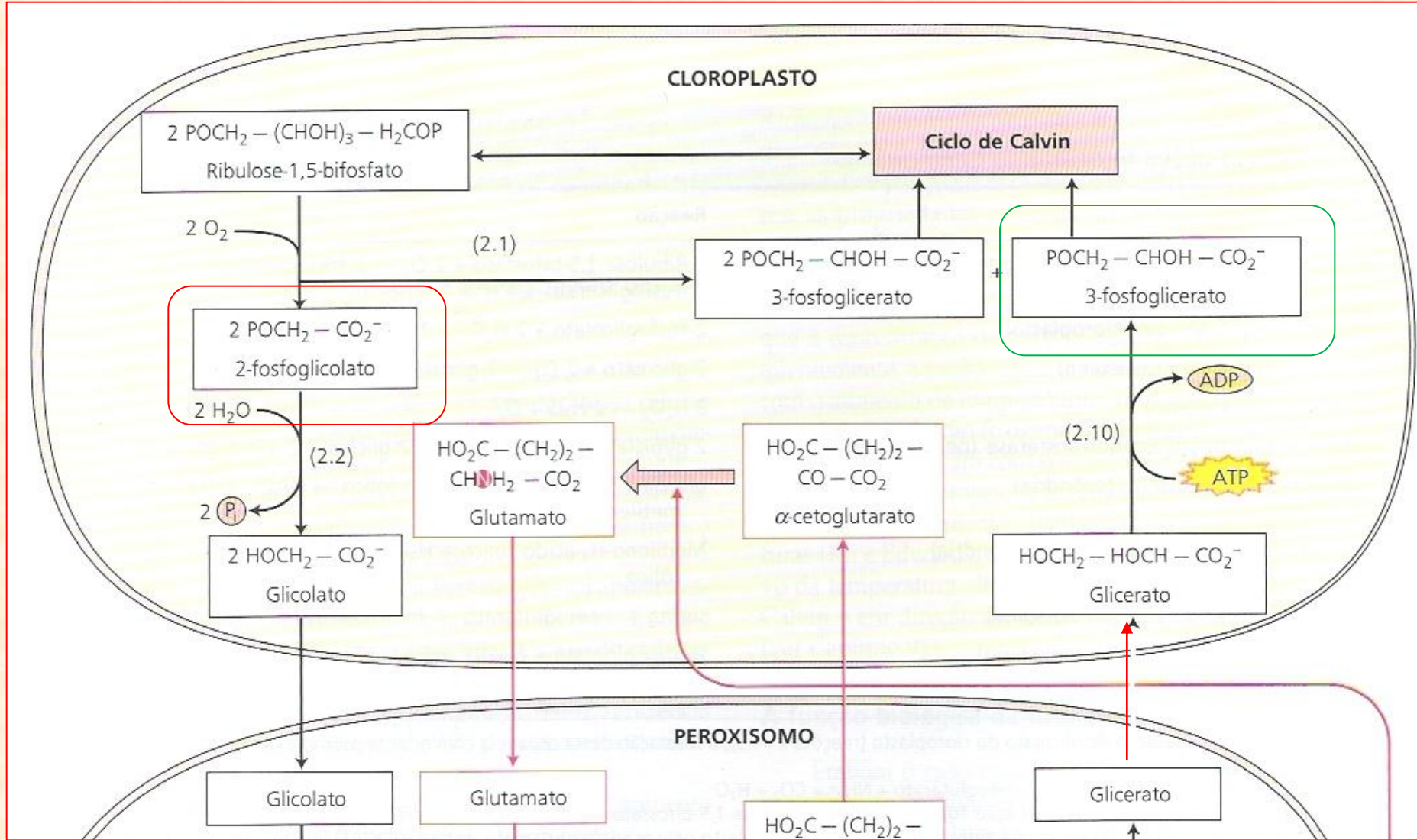








Saem 2 moléculas de Ác. fosfoglicólico (2 x 2C = 4C)  
 Perde um CO<sub>2</sub> (1C)  
 Retorna 1 molécula de Ác. fosfoglicérico (3C)



Perda de 25% dos carbonos incorporado ou recuperação de 75% dos carbonos incorporados ?????

**TABELA 8.2****Reações do ciclo oxidativo fotossintético C<sub>2</sub> do carbono**

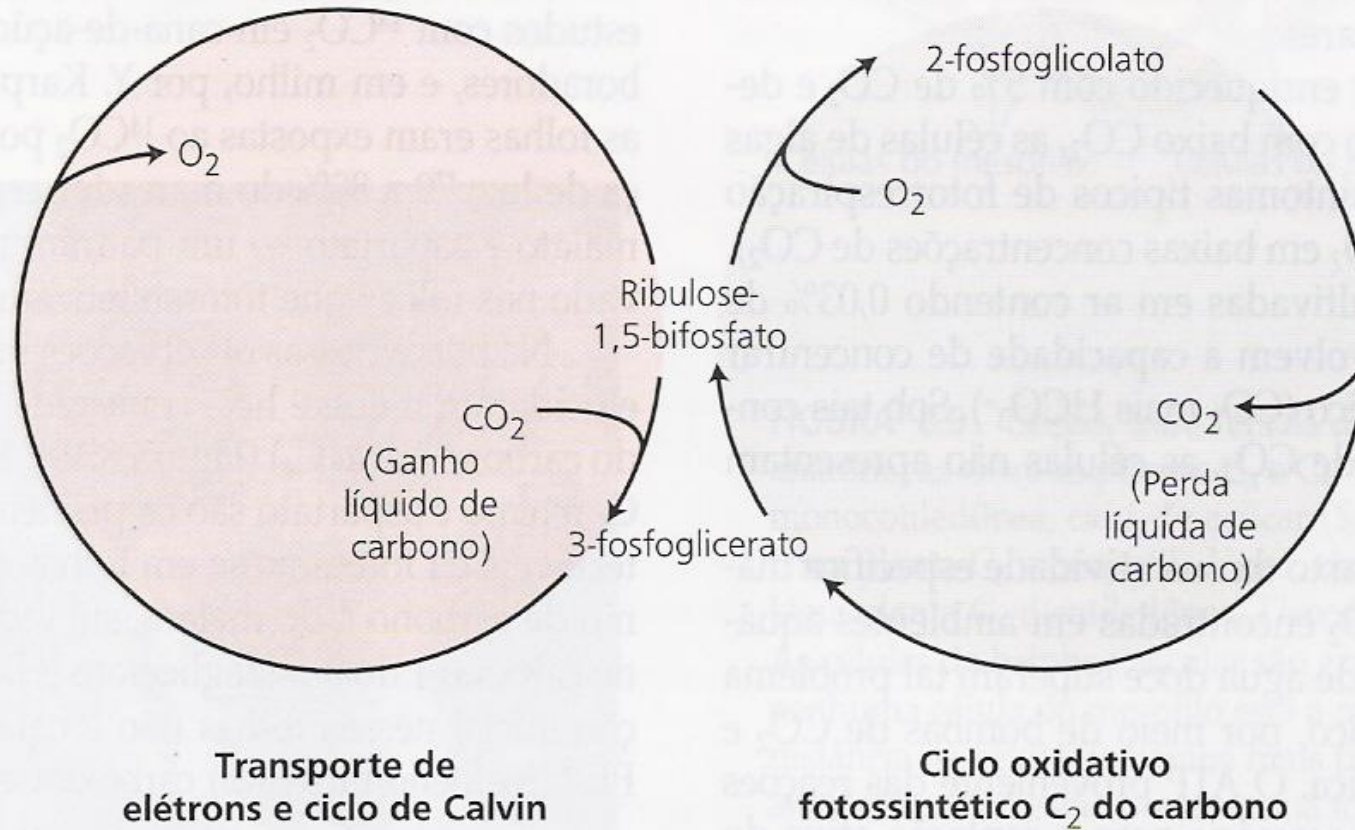
Enzima	Reação
1. Ribulose-1,5-bifosfato carboxilase/oxigenase (cloroplasto)	2 Ribulose-1,5-bifosfato + 2 O <sub>2</sub> → 2 fosfoglicolato + 2 3-fosfoglicerato + 4 H <sup>+</sup>
2. Fosfoglicolato fosfatase (cloroplasto)	2 fosfoglicolato + 2 H <sub>2</sub> O → 2 glicolato + 2 P <sub>i</sub>
3. Glicolato oxidase (peroxissomo)	2 glicolato + 2 O <sub>2</sub> → 2 glioxilato + 2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
4. Catalase (peroxissomo)	2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2 H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
5. Glioxilato:glutamato aminotransferase (peroxissomo)	2 glioxilato + 2 glutamato → 2 glicina + 2 α-cetoglutarato
6. Glicina descarboxilase (mitocôndria)	glicina + NAD <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + H <sub>4</sub> -ácido fólico → NADH + CO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + metileno-H <sub>4</sub> -ácido fólico
7. Serina hidroximetiltransferase (mitocôndria)	Metileno-H <sub>4</sub> -ácido fólico + H <sub>2</sub> O + glicina → serina + H <sub>4</sub> -ácido fólico
8. Serina aminotransferase (peroxissomo)	serina + α-cetoglutarato → hidroxipiruvato + glutamato
9. Hidroxipiruvato redutase (peroxissomo)	Hidroxipiruvato + NADH + H <sup>+</sup> → glicerato + NAD <sup>+</sup>
10. Glicerato quinase (cloroplasto)	Glicerato + ATP → 3-fosfoglicerato + ADP + H <sup>+</sup>

Observações: Quando da liberação de glicolato do cloroplasto (reações 2 → 3), a interação dessa organela com o peroxissomo e o mitocôndria desencadeia a seguinte reação geral:



O 3-fosfoglicerato formado no cloroplasto (reação 10) é convertido a ribulose-1,5-bifosfato por meio das reações redutiva e regenerativa do ciclo de Calvin. A amônia e o α-cetoglutarato são convertidos a glutamato no cloroplasto pela ação da glutamato sintase (GOGAT) ligada à ferredoxina.

P<sub>i</sub> significa fosfato inorgânico.



**FIGURA 8.8** O fluxo de carbono na folha é determinado pelo balanço entre dois ciclos mutuamente opostos. Enquanto o ciclo de Calvin é capaz de operar independentemente na presença de substratos adequados gerados pelo transporte fotossintético de elétrons, o ciclo oxidativo fotossintético  $C_2$  do carbono requer uma operação continuada do ciclo de Calvin para regenerar seu material inicial, ribulose-1,5-bifosfato.

## • **Funções e/ou causas da Fotorrespiração:**

- Fotorrespiração  $\Rightarrow$  origem bioquímica RUBISCO atuar como oxigenase
  - Por que essa enzima atua dessa forma?
    - *inexistência de co-evolução paralela* às alterações na composição gasosa da atmosfera atual
    - relação  $\text{CO}_2$  e de  $\text{O}_2$   $\Rightarrow$  modificada em relação à atmosférica primitiva
  - atmosfera primitiva:
    - mais  $\text{CO}_2$  e muito menos  $\text{O}_2$  que a atual (0,037% de  $\text{CO}_2$  e 21% de  $\text{O}_2$ )
    - provavelmente não trazia problemas para a fotossíntese
    - RUBISCO atuava quase que exclusivamente como carboxilase

## • **Explicações possíveis para a não co-evolução da RUBISCO:**

- plantas são submetidas a condições de estresse hídrico:
  - primeiro fenômeno observado é o fechamento estomático
  - concentração interna de  $\text{CO}_2$  sítios de carboxilação da RUBISCO cai extremamente
  - sobram moléculas de ATP e de  $\text{NADPH}_2$
  - faltam moléculas de  $\text{NADP}^+$   $\Rightarrow$  não há  $\text{CO}_2$  suficiente para ser reduzido

- elétrons da CTE  $\Rightarrow$  continuam a ser estimulados pela luz
- elétrons  $\Rightarrow$  doados a outros agentes oxidantes  $\Rightarrow$   $O_2$
- formação de espécies reativas de oxigênio (EROs)

– **EROs**  $\Rightarrow$  radicais livres

- degradam a estrutura dos cloroplastos
- danos irreversíveis ao aparelho fotossintético

- *Ciclo Fotorrespiratório:*

– *Prováveis funções:*

- mecanismo de proteção contra danos
- recirculação interna de carbono ( $CO_2$ ) nas folhas,
- consumo de  $NADPH_2$
- redução dos riscos de formação de radicais livres

- **As plantas C<sub>3</sub> exclusivas:**

- fotorrespiração mesmo em atmosfera normal e com adequada disponibilidade de água

- análise otimista:

- fotorrespiração recupera **75%** dos carbonos do Ciclo
- evita perda total
- 25% dos carbonos perdidos ⇒ desenvolvimento completo da planta

- **Enriquecimento atmosfera com CO<sub>2</sub> (adubação carbônica):**

- mostra que a fotorrespiração reduz a produtividade das plantas C<sub>3</sub>
  - plantas de ambientes com temperaturas amenas (ótimo 25°C)
  - boa disponibilidade de água
  - rendimento reduzido em condições adversas:
    - » aumento da temperatura e baixa disponibilidade de água
    - » aumento da fotorrespiração
    - » solubilidade CO<sub>2</sub> mais reduzida do que a do O<sub>2</sub>
    - » **RUBISCO** aumenta a sua atuação como **oxigenase**



- Aquecimento global e aumento do efeito estufa:
- aquecimento global:
  - diretamente associado aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera
  - aumentos na temperatura não são tão intensos
  - plantas C<sub>3</sub> poderiam se beneficiar com esse aumento
  - **fotorrespiração:**
    - reduzida em resposta ao aumento na disponibilidade de CO<sub>2</sub>
    - risco de “savanização” da Floresta Tropical Úmida (*rain forest*)

### - *Protocolo de Kyoto (1997)*

- Meta principal:
  - redução na emissão de carbono na atmosfera
    - » “Mecanismo de Desenvolvimento Limpo”
    - » “Programas de Créditos de Carbono”
    - » “Sequestro de Carbono”

- **Programa de Crédito de Carbono:**
  - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
    - países que poluem muito investem em países que poluem menos
    - redução na emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera
    - Incorporação de carbonos
- **O Brasil:**
  - baixa emissão de carbono em atividades industriais
  - reduzida queima de combustíveis fósseis
  - florestas tropicais (as árvores são C<sub>3</sub>)
  - potencialmente incorporam mais CO<sub>2</sub>
  - reduzem a disponibilidade na atmosfera
- **Carbono é apenas “sequestrado”:**
  - queimadas liberam o carbono para a atmosfera
  - Brasil é um dos países que mais polui pelas queimadas
  - grande contribuição para o aumento do efeito estufa

- **Plantas C<sub>3</sub>:**

- feijão, soja, algodão, quase 100% das espécies arbóreas e as gramíneas típicas de clima frio (trigo e o arroz, por exemplo)

- **Estudos realizados em ambientes controlados (adubação carbônica em estufas e *fitotrons*):**

- enriquecimento da atmosfera com CO<sub>2</sub> (até a concentração de 2%)
  - aumentos na produtividade dessas plantas em mais de 20%
  - demonstração que a fotorrespiração é economicamente prejudicial
    - atuação da RUBISCO quase que totalmente como carboxilase
    - redução nas proporções de atuação da RUBISCO como oxigenase
    - evita ou minimiza a fotorrespiração

- **Inicialmente:**

- único mecanismo fotossintético existente em plantas ⇒ C<sub>3</sub>
  - mecanismos complementares ao C<sub>3</sub>:
    - adaptações fisiológicas
    - eliminam e/ou minimizam as desvantagens da fotorrespiração
    - três diferentes mecanismos visam limitar a fotorrespiração



*Fitotrons*





**Open Top Chambers (OTCs)**  
Câmaras de topo Aberto

**Free - Air CO<sub>2</sub> Enrichment**  
Sistema FACE



Ensaio em OTC's (mai/jul 2012)



Coffea arabica cv. Catuai IAC 144 e Obatã vermelho IAC 1669-20 germinados em casa de vegetação



Transferidos aos 6/7 pares de folhas p/ vasos com substrato Plantmax @Café

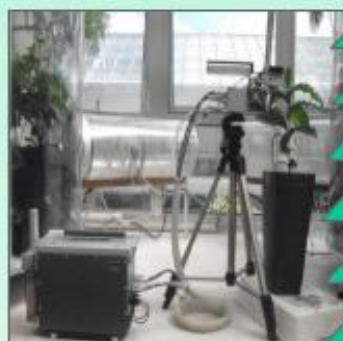


101 dias

Cultivados em OTCs  
\*380 ppm CO<sub>2</sub>  
\*760 ppm CO<sub>2</sub>

Coletas de folhas nos tempos. 0h, 24h, 48h, 96h, 7d, 14d e 28dias após inoculação

Inoculação com esporos de *H. vastatrix* raça II (suspensão urediniospóros 200mg/mL) Aos 16 dias de cultivo em OTC



Curvas A x RFA (IRGA Li-Cor 6400 XT)

16 dias

22 dias

32 dias

68 dias

82 dias

96 dias

Carboidratos

\*Açúcares solúveis totais

\*Açúcares redutores

\*Amido

18 dias

25 dias

39 dias

82 dias

96 dias

\*Monossacarídeos

\*Oligossacarídeos

(HPAEC/PAD)

18 dias

Congresso Fisiologia Vegetal 2013

# Free - Air CO<sub>2</sub> Enrichment Sistema FACE



# Free - Air CO<sub>2</sub> Enrichment Sistema FACE







**Usina solar PS10, na Espanha:** Pesquisadores tentam comparar a eficiência na fotossíntese e nos sistemas fotovoltaicos, uma tarefa difícil, porém necessária, para o desenvolvimento tecnológico da energia solar. (foto: Wikimedia Commons/ afloresm – CC BY 2.0)





**Na usina Gemasolar, ninguém se preocupa quando o céu está nublado: graças a uma tecnologia única no mundo, a energia acumulada quando o sol brilha permite produzir eletricidade mesmo à noite ou em dias chuvosos.**

Seu mecanismo é "muito fácil de ser explicado": os painéis, ao refletir a luz do sol sobre a torre, transmitem a ela "uma concentração de energia equivalente a 1.000 vezes a que recebemos em terra". A energia é armazenada em um enorme recipiente de sais dissolvidos, a uma temperatura superior a 500 graus. Os sais vão servir, em seguida, para produzir vapor e este aciona uma turbina, gerando assim a eletricidade, como numa usina termelétrica solar clássica.

## Artificial Photosynthesis System

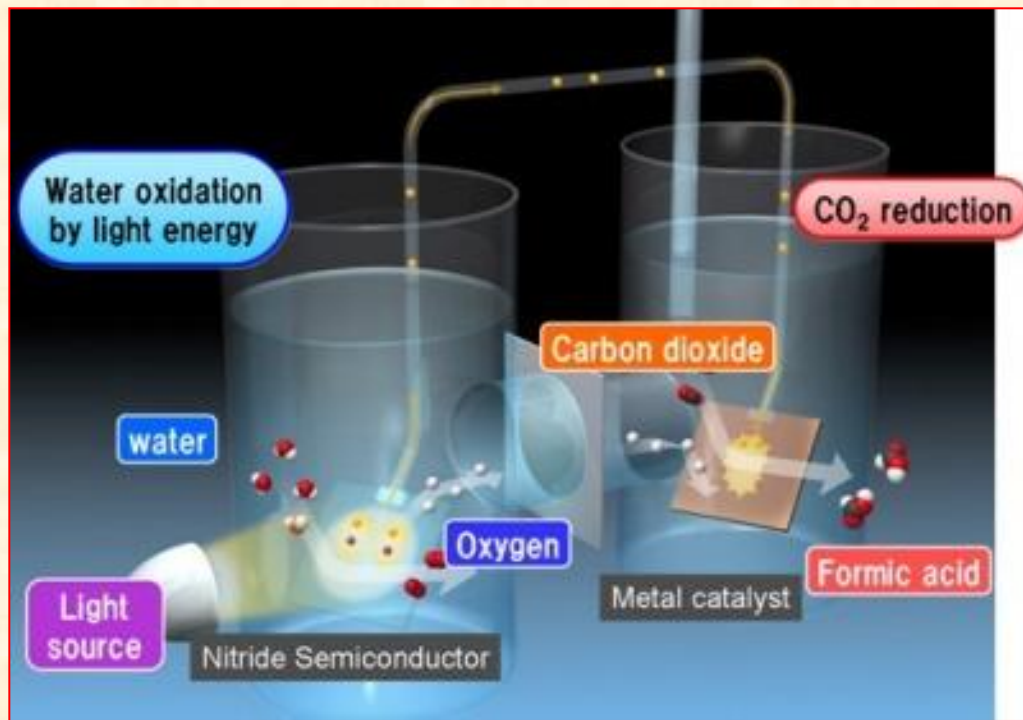


**A tecnologia desenvolvida pela Panasonic permite reduzir os níveis de dióxido de carbono da atmosfera através de um sistema de fotossíntese com o mesmo nível de eficiência das plantas.**

O nível de eficiência anunciado de 0,2% parece ser um valor muito baixo, mas, segundo a informação da Panasonic, é um valor ao nível de eficiência semelhante ao conseguido pelas plantas.

O sistema, batizado de *Artificial Photosynthesis System*, imita as plantas na medida em que produz oxigénio e substâncias orgânicas a partir da água e dióxido de carbono. Por enquanto, o produto orgânico resultante é, sobretudo, ácido fórmico, mas a Panasonic pretende desenvolver a tecnologia de modo a ser aplicada em fábricas para transformar dióxido de carbono em etanol.

[http://www.youtube.com/watch?feature=player\\_embedded&v=q2IPQWL3o0U](http://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=q2IPQWL3o0U)



**Diagrama de operação do novo sistema de fotossíntese artificial da Panasonic**

O sistema desenvolvido pela Panasonic consegue uma eficiência de conversão de energia solar de 0,2% – valor que é obtido através da divisão da energia dos materiais produzidos pela energia da radiação aplicada. A referida eficiência de 0,2% é alegadamente similar à da fotossíntese das plantas na produção de biomassa: a Toyota Central R&D Laboratories anunciou ao público um sistema do género em 2011, mas a sua eficiência era de somente 0,04%. O novo processo não se limita apenas a dividir a água em hidrogénio e oxigénio – à semelhança de algumas tecnologias reveladas nos últimos anos – mas utiliza também o hidrogénio resultante de forma a converter o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em ácido fórmico ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ), um composto usado pela indústria química no fabrico de corantes e perfumes.

De acordo com a Panasonic o processo consiste na exposição de um nitreto semiconductor no interior de um reservatório de água à luz solar, convertendo-o assim num foto-eléctrodo que divide a água em iões de hidrogénio ( $\text{H}^+$ ) e electrões ( $\text{e}^-$ ). Estes últimos são de seguida excitados com a ajuda de um catalisador metálico de maneira a desencadear a redução do  $\text{CO}_2$  e a produção do ácido fórmico. Esta solução é bastante simples, principalmente em relação a sistemas anteriores que se baseavam em processos de vários passos e utilizavam compostos complexos.

A Panasonic afirma igualmente que o processo pode ser ampliado à escala comercial, usa tanto luz solar direta como concentrada, e apresenta uma taxa de produção de compostos proporcional à radiação utilizada. Os investigadores envolvidos na pesquisa sugerem que pode vir a ser usada para capturar  $\text{CO}_2$  em incineradores e centrais termoeléctricas

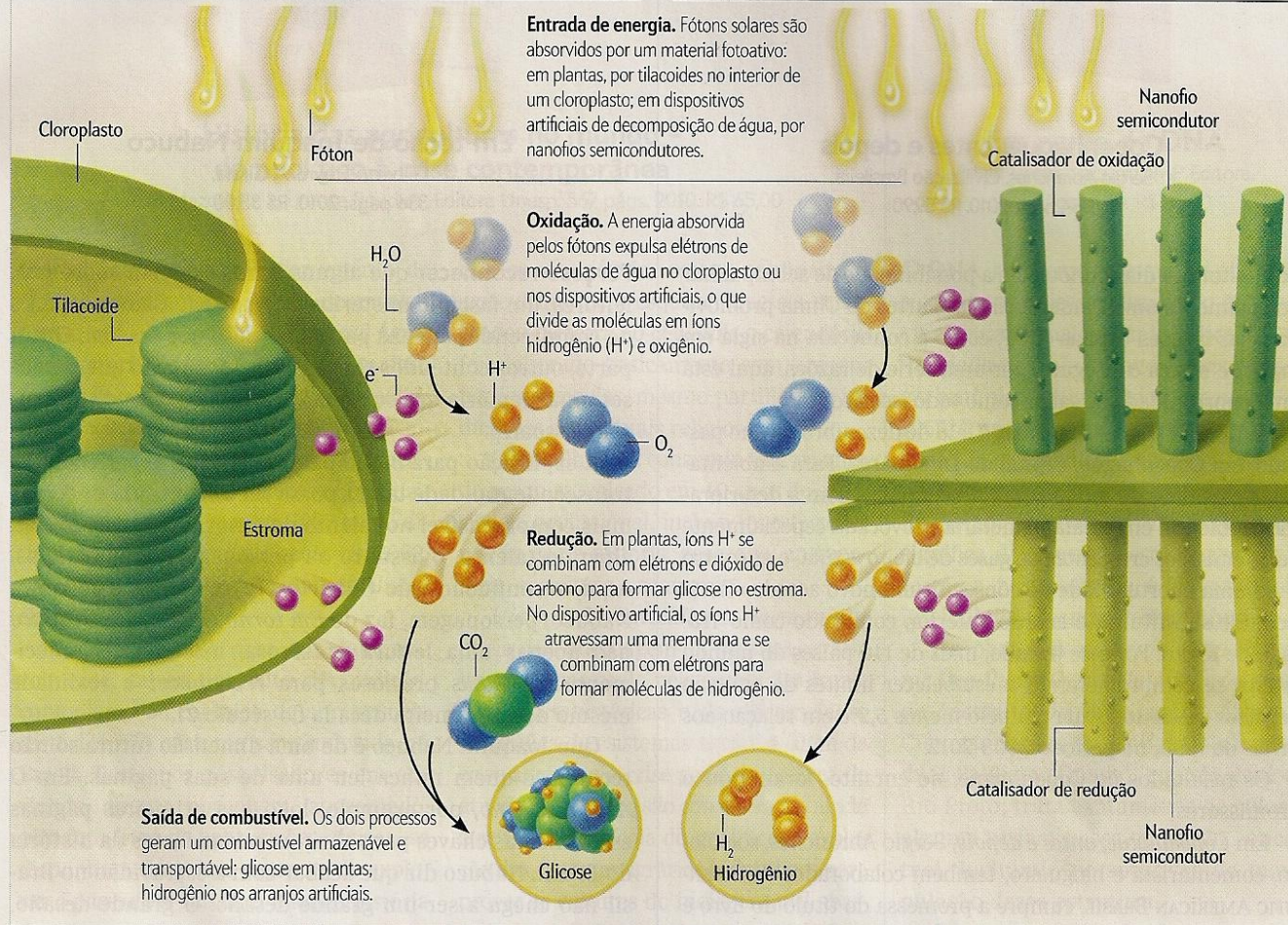
# Nanofios Solares Imitam a Natureza

Plantas aproveitam a energia do Sol para transformar dióxido de carbono e água em glicose – combustível químico que pode ser utilizado ou armazenado (à esquerda). Pesquisadores estão desenvolvendo folhas artificiais que

usam a luz solar para dissociar moléculas de água e, assim, gerar combustível hidrogênio. O grupo do Caltech projeta uma pequena folha com uma disposição de nanofios de silício que poderiam produzir hidrogênio (à direita).

## Folha Natural

## Folha Artificial



**Folha Artificial:** através de nanofios semicondutores a energia solar é captada, com esta energia o catalizador presente entre os nanofios oxida a água separando-a em oxigênio e hidrogênio; o oxigênio é liberado para o meio e o hidrogênio armazenado como fonte de energia.

C<sub>3</sub>



Feijão



C<sub>3</sub>



Soja

dreamstime.com



C<sub>3</sub>



Arroz



**Arroz de Sequeiro -Terras altas**



C<sub>3</sub>

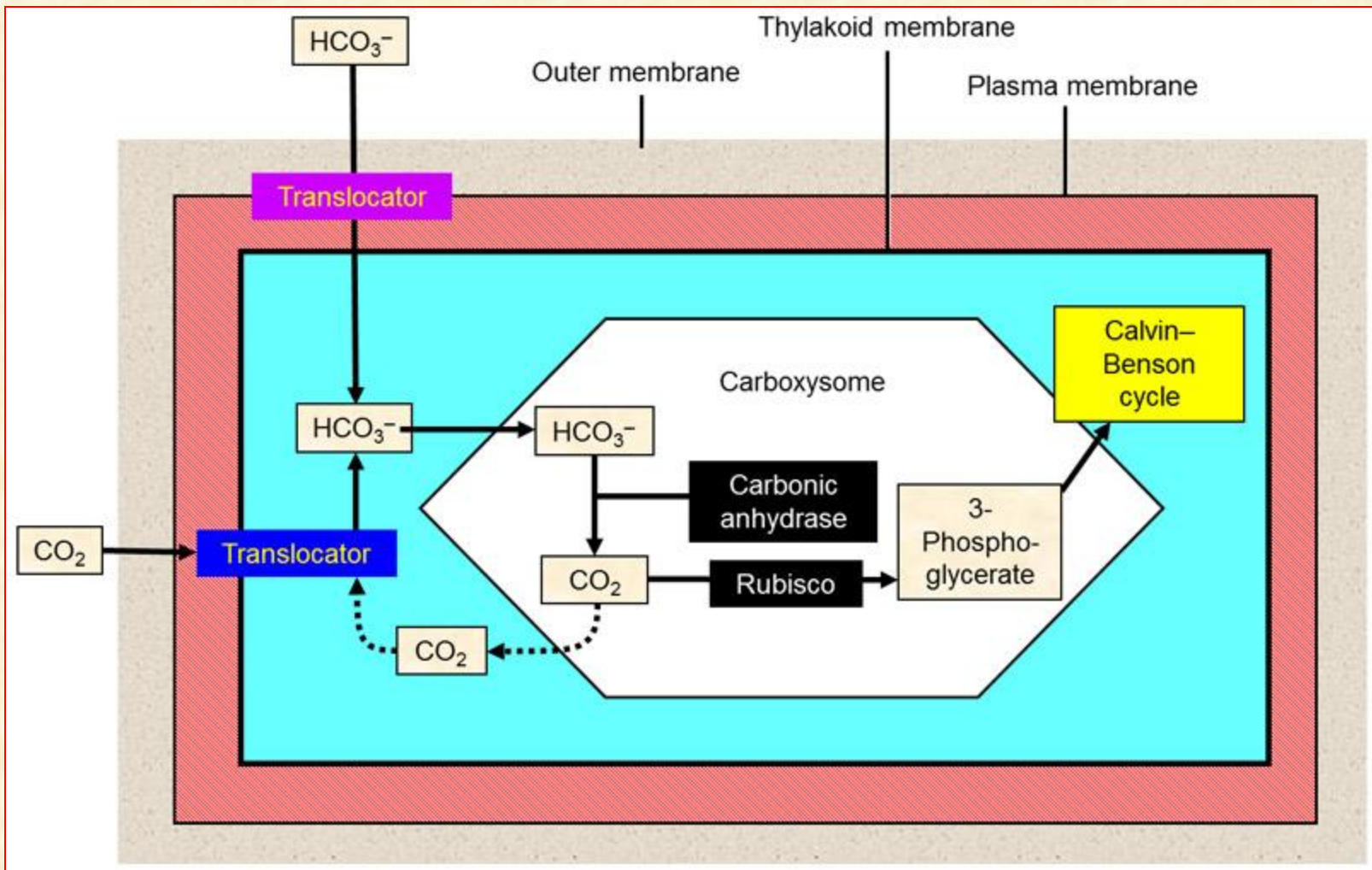


Trigo

# Sistemas Fotossintéticos sem Fotorrespiração Aparente

# Mecanismos que minimizam a ocorrência da Fotorrespiração:

- **1. Bombeamento Ativo de  $\text{CO}_2$  /  $\text{HCO}_3^-$  :**
  - organismos marinhos (algas e cianobactérias)
  - plantas aquáticas submersas:
    - *Elodea canadensis*, *Myriophyllum brasiliensis*, etc.
- transporte ativo de  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  para o interior dos tecidos
- consumo de ATP:
  - produzido na fase fotoquímica da fotossíntese
- **Bombas (ATPases):**
  - ativadas somente em atmosfera com concentração reduzida de  $\text{CO}_2$
  - $\text{HCO}_3^-$  acumulado convertido  $\text{CO}_2$  ação da *anidrase carbônica* (AC)
  - concentração interna de  $\text{CO}_2$  que pode atingir até **50 mM**
  - RUBISCO  $\Rightarrow$  atua quase que exclusivamente como **carboxilase**



**Concentração interna de CO<sub>2</sub> atinge até 50 mM**

Rubisco atua exclusivamente como carboxilase

Desaparece a fotorrespiração



# Algas



NASA quer lançar fazendas de algas flutuantes



A Alemanha investiu pesadamente na pesquisa e no desenvolvimento de energias renováveis. Cientista testando algas cultivadas em um projeto-piloto para a redução do dióxido de carbono para usinas de energia movidas a carvão na RWE Energy Company, em Bergheim, Alemanha (© Roberto Pfeil/AP Images)



## Plantas Subaquáticas

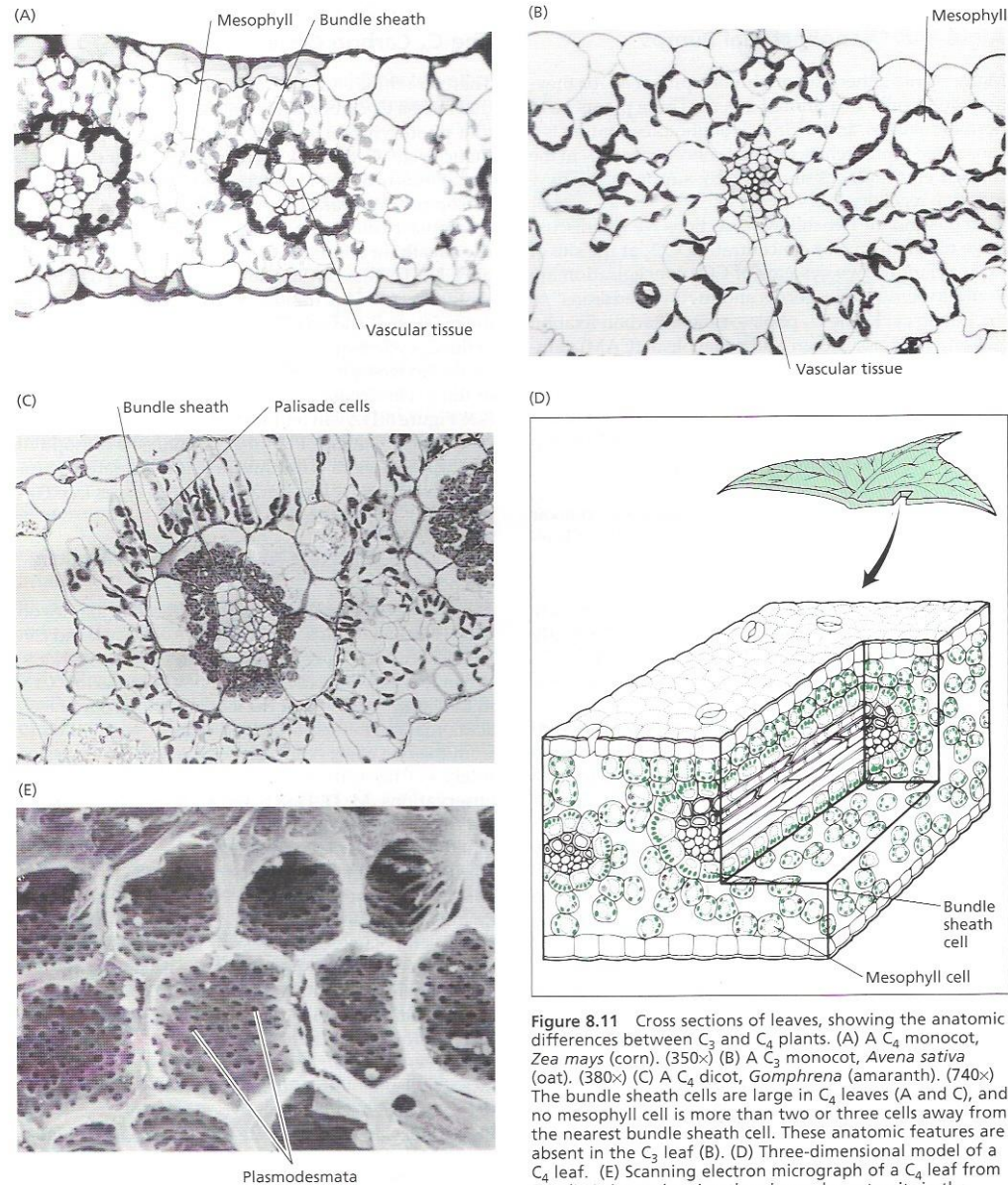




## • 2. Ciclo C<sub>4</sub> ou Ciclo de Hatch & Slack:

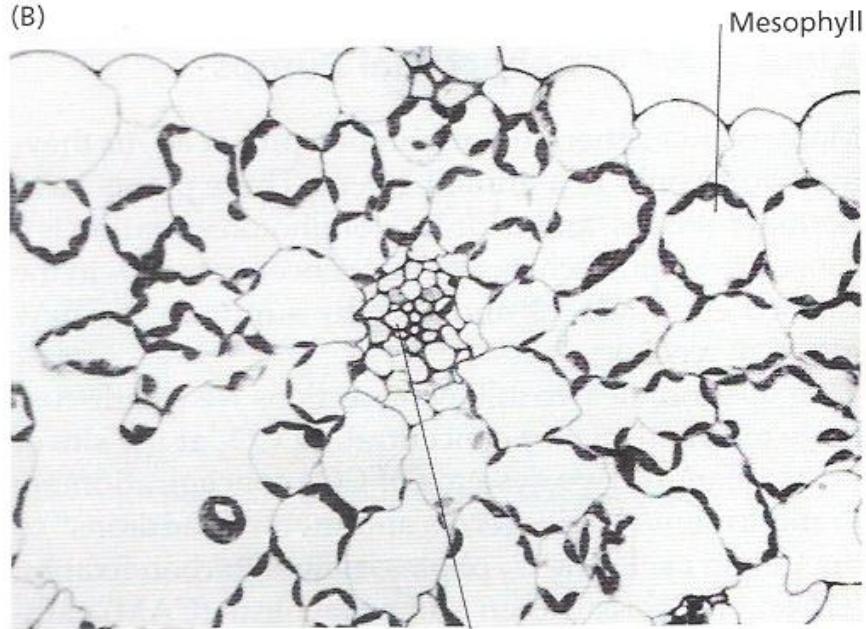
- trabalhos preliminares realizados com a utilização de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>:
  - cana-de-açúcar (H.P. Kotshack *et al.*, Hawai-USA)
  - milho (Y. Karpilov *et al.*, Kazan, Rússia)
- primeiro produto estável com quatro carbonos (oxalacetato)
- Hatch e Slack (1966, Austrália):
  - “Fotossíntese em folhas de cana-de-açúcar: uma nova reação de carboxilação e uma via de formação de açúcar”
  - elucidaram o Ciclo hoje denominado C<sub>4</sub> (1977)
- **Características importantes das plantas C<sub>4</sub>:**
  - anatomia especial
    - separação espacial dos tecidos nas folhas:
      - células do mesofilo
      - células da bainha dos feixes vasculares
        - » anatomia *Kranz* ⇒ palavra alemã que significa *halo* ou *concêntrica*
        - » poucos relatos ocorrência metabolismo C<sub>4</sub> em plantas sem anatomia Kranz

# Morfologia interna de plantas $C_3$ e $C_4$



**Figure 8.11** Cross sections of leaves, showing the anatomic differences between  $C_3$  and  $C_4$  plants. (A) A  $C_4$  monocot, *Zea mays* (corn). (350 $\times$ ) (B) A  $C_3$  monocot, *Avena sativa* (oat). (380 $\times$ ) (C) A  $C_4$  dicot, *Gomphrena* (amaranth). (740 $\times$ ) The bundle sheath cells are large in  $C_4$  leaves (A and C), and no mesophyll cell is more than two or three cells away from the nearest bundle sheath cell. These anatomic features are absent in the  $C_3$  leaf (B). (D) Three-dimensional model of a  $C_4$  leaf. (E) Scanning electron micrograph of a  $C_4$  leaf from *Triodia irritans*, showing the plasmodesmata pits in the bundle sheath cell walls through which metabolites of the  $C_4$  photosynthetic carbon cycle are thought to be transported. (1450 $\times$ ) (A, B, and C from Edwards and Walker 1983; photographs by S. E. Fredrick and E. H. Newcomb; D from Lüttge and Higinbotham 1979; E from Craig and Goodchild 1977.)

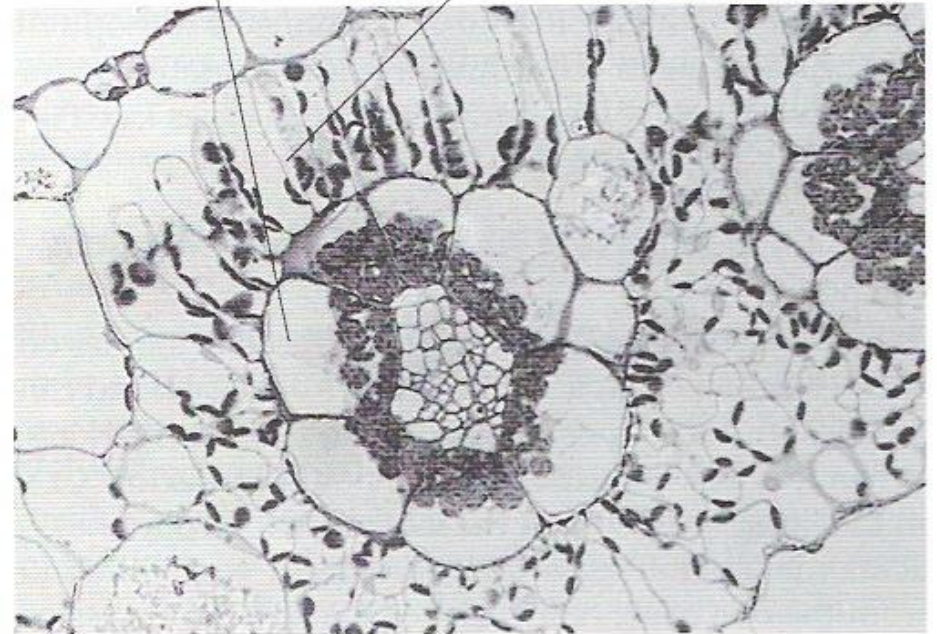
(B)



C<sub>3</sub>

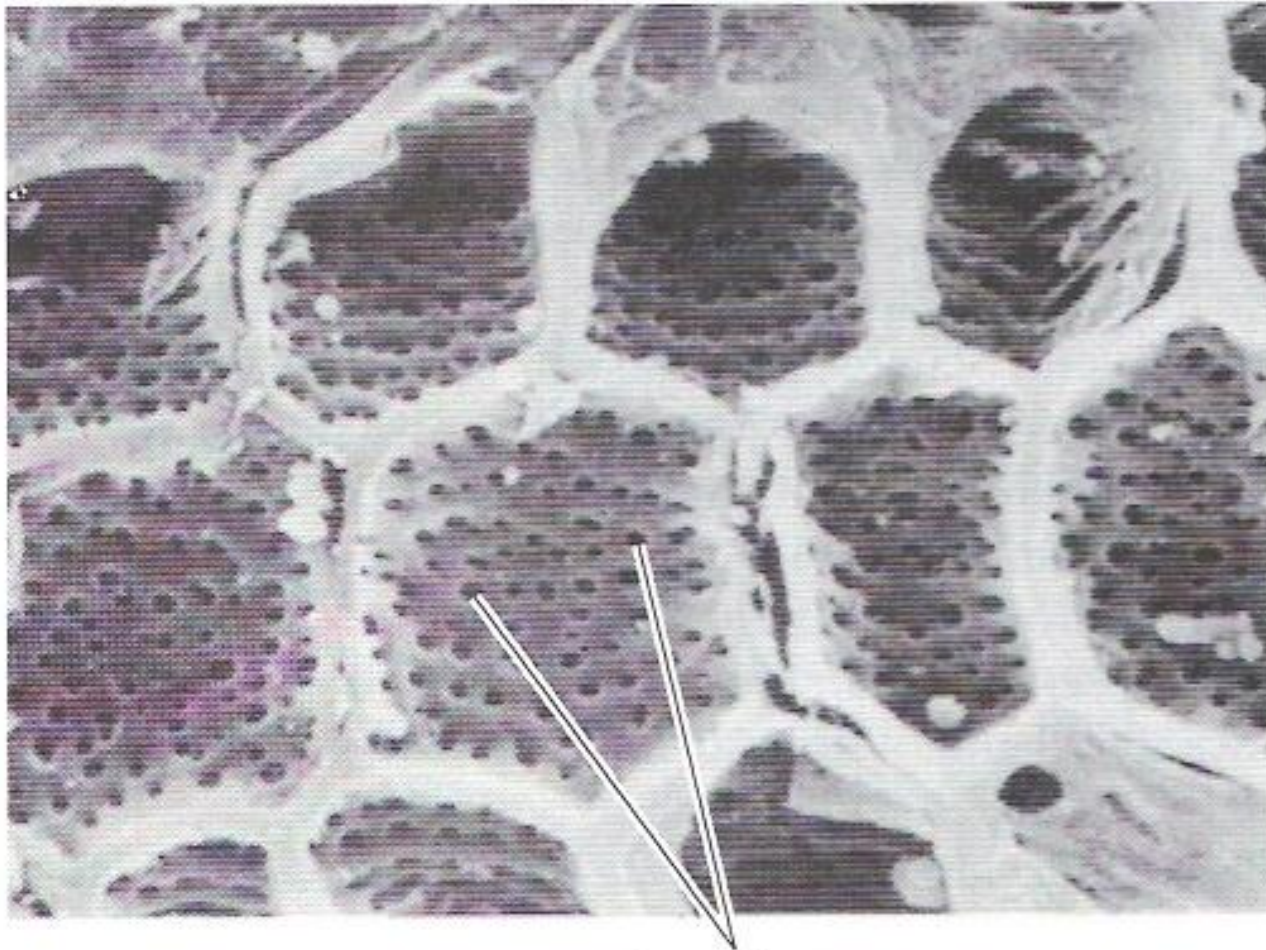
Bundle sheath

Palisade cells



C<sub>4</sub>

(E)



Plasmodesmata

# • Etapas do Ciclo $C_4$ :

## • 1ª. Etapa:

### – Carboxilação:

- ocorre no citossol
- $CO_2$  (mais precisamente  $HCO_3^-$   $\Rightarrow$  formado pela *anidrase carbônica*)
- combina-se com o *fosfoenolpiruvato* (**PEP** – 3 carbonos na molécula)
- formação de *ácido orgânico* de quatro carbonos  $\Rightarrow$  **ácido oxalacético (AOA)**
- reação catalisada pela *PEPcase* (citossólica)
- **PEPcase** enzima que atua somente como **carboxilase**
- apresenta elevada afinidade (baixo  $K_m$ ) por carbonato (ao contrário da RUBISCO)

## • **Ácido oxalacético (AOA):**

- rapidamente transformado em dois outros ácidos orgânicos:
  - *malato* ou *aspartato*

## • 2ª. Etapa:

### – Transporte:

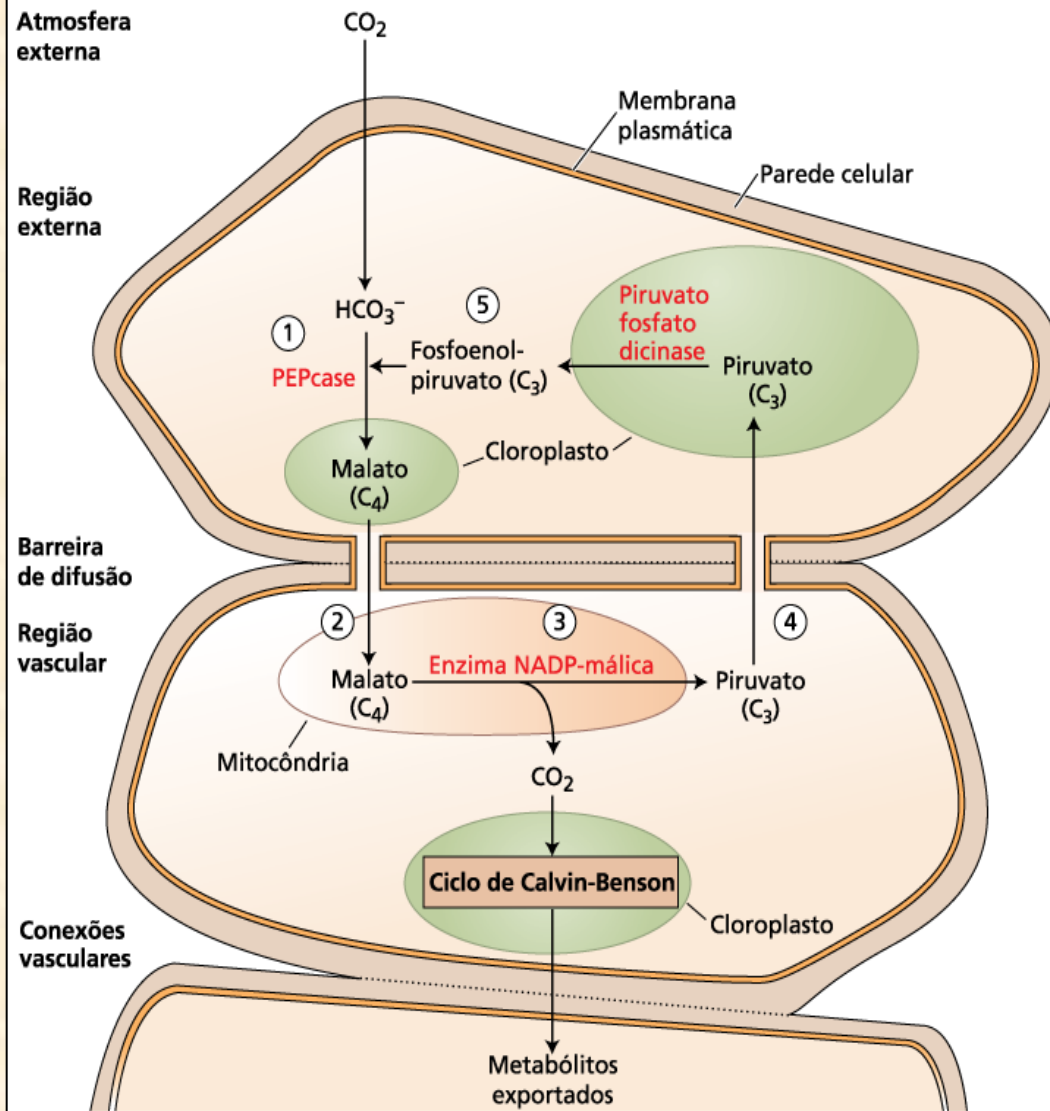
- **um dos ácidos** é transportado para as células da bainha
- via conexões plasmodesmáticas:
  - grande número nas células limítrofes entre as células do mesófilo e as células da bainha

## • 3ª. Etapa:

### – Descarboxilação:

- o ácido orgânico transportado é descarboxilado por uma das três enzimas já identificadas
- $CO_2$  liberado nas células da bainha é incorporado à RuBP pela ação da RUBISCO
- aumento da concentração de  $CO_2$  pela descarboxilação
- RUBISCO atua praticamente como carboxilase

- Portanto nas  $C_4$ :
  - primeiro açúcar formado também será o *3PGA*ld
  - em essência, todas as plantas são  $C_3$
- **4ª. Etapa:**
  - **Regeneração do PEP:**
    - o ácido ou a substância de três carbonos formada após a descarboxilação é transportado de volta às células no mesofilo
- **Resultado da concentração das células do mesofilo com  $CO_2$ :**
  - redução da atuação da RUBISCO como oxigenase
  - Se alguma reação de fotorrespiração ocorrer:
    - $CO_2$  que seria perdido através dos estômatos é recapturado
    - elevada eficiência de carboxilação da *PEPcase*
- **Portanto:**
  - plantas  $C_4$  não apresentam fotorrespiração aparente
    - não detectável pelos métodos de trocas gasosas
  - sob o ponto de vista bioquímico ela pode ocorrer
    - RUBISCO oxigena a RUBP (1ª. reação da fotorrespiração)
    - sem perda líquida de carbonos em presença de luz



**FIGURA 8.11** O ciclo fotossintético C4 do carbono envolve cinco estágios sucessivos em dois compartimentos diferentes. (1) Na periferia das células foliares (região externa), PEPcase catalisa a reação do  $\text{HCO}_3^-$  com fosfoenolpiruvato (PEP), um composto de 3 carbonos. O produto de 4 carbonos da reação, oxalacetato, é convertido em malato ou aspartato (dependendo da espécie) pela NADP-malato desidrogenase ou aspartato aminotransferase, respectivamente (ver Tabela 8.4). Por simplicidade, o malato é mostrado nesta figura. (2) O ácido de 4 carbonos flui por meio de uma barreira de difusão para a região vascular. (3) Uma enzima de descarboxilação (p. ex., enzima NAD-málica) libera o  $\text{CO}_2$  do ácido de 4 carbonos, produzindo um ácido de 3 carbonos (p. ex., piruvato). A captura do  $\text{CO}_2$  liberado pelos cloroplastos na região vascular cria um grande excesso de  $\text{CO}_2$  relativo ao  $\text{O}_2$  ao redor da rubisco, desta forma facilitando a assimilação do  $\text{CO}_2$  pelo ciclo de Calvin-Benson. (4) O ácido de 3 carbonos residual flui de volta à região em contato com a atmosfera externa. (5) Fechando o ciclo  $\text{C}_4$ , a enzima piruvato-fosfato dicinase catalisa a regeneração do PEP, o receptor de  $\text{HCO}_3^-$ , para outra volta

do ciclo. O consumo de duas moléculas de ATP por mole de  $\text{CO}_2$  fixado (ver Tabela 8.4, reações 7 e 8) impulsiona o ciclo  $\text{C}_4$  na direção das setas, desta forma bombeando  $\text{CO}_2$  da atmosfera para o ciclo de Calvin-Benson. O carbono assimilado deixa o cloroplasto e, após ser convertido a sacarose no citoplasma, entra no floema para translocação a outras partes da planta.

### TABELA 8.3

#### Reações do ciclo fotossintético C<sub>4</sub> do carbono

Enzima	Reação
1. Fosfoenolpiruvato (PEP) carboxilase	Fosfoenolpiruvato + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> → oxalacetato + P <sub>i</sub>
2. NADP:malato desidrogenase	Oxalacetato + NADPH + H <sup>+</sup> → malato + NADP <sup>+</sup>
3. Aspartato aminotransferase	Oxalacetato + glutamato → aspartato + α-cetoglutarato
4. Enzima NAD(P) málica	Malato + NAD(P) <sup>+</sup> → piruvato + CO <sub>2</sub> + NAD(P)H + H <sup>+</sup>
5. Fosfoenolpiruvato carboxiquinase	Oxalacetato + ATP → fosfoenolpiruvato + CO <sub>2</sub> + ADP
6. Alanina aminotransferase	Piruvato + glutamato ↔ alanina + α-cetoglutarato
7. Adenilato quinase	AMP + ATP → 2 ADP
8. Piruvato-ortofosfato diquinase	Piruvato + P <sub>i</sub> + ATP → fosfoenolpiruvato + AMP + PP <sub>i</sub>
9. Pirofosfatase	PP <sub>i</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 P <sub>i</sub>

Nota: P<sub>i</sub> e PP<sub>i</sub> significam fosfato inorgânico e pirofosfato, respectivamente.



- **Ciclo C<sub>4</sub>:**

- *separação espacial:*

- *assimilação e incorporação do carbono*
    - *carboxilação através do Ciclo de Calvin*
      - *primeira* ⇒ *mesofilica*
      - *segunda* ⇒ *característica das células da bainha*

- **Resultado:**

- praticamente desaparece a fotorrespiração
  - aumenta a eficiência fotossintética
    - ambientes com temperatura mais elevada e secos

- **Todavia:**

- concentração de carbono nas células da bainha:
    - elevação no custo energético

Tipo de planta:	CO <sub>2</sub>	ATP	NADPH <sub>2</sub>
<i>Plantas C<sub>3</sub></i>	1	3	2
<i>Plantas C<sub>4</sub></i>	1	5	2

**TABELA 8.4****Cálculo da energia do ciclo fotossintético C<sub>4</sub> do carbono**

Fosfoenolpiruvato + H <sub>2</sub> O + NADPH + CO <sub>2</sub> (mesofilo)	→ malato + NADP <sup>+</sup> + P <sub>i</sub> (mesofilo)
Malato + NADP <sup>+</sup>	→ piruvato + NADPH + CO <sub>2</sub> (bainha vascular)
Piruvato + P <sub>i</sub> + ATP	→ fosfoenolpiruvato + AMP + PP <sub>i</sub> (mesofilo)
PP <sub>i</sub> + H <sub>2</sub> O	→ 2 P <sub>i</sub> (mesofilo)
AMP + ATP	→ 2 ADP
Líquido: CO <sub>2</sub> (mesofilo) + ATP + 2 H <sub>2</sub> O	→ CO <sub>2</sub> (bainha vascular) + 2 ADP + 2 P <sub>i</sub>

**Custo para concentrar CO<sub>2</sub> dentro da célula da bainha vascular = 2 ATP por CO<sub>2</sub>**

Notas: Como mostrado na reação 1 da Tabela 8.3, o H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> exibidos na primeira linha desta tabela reagem com o fosfoenolpiruvato na forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

P<sub>i</sub> e PP<sub>i</sub> significam fosfato inorgânico e pirofosfato, respectivamente.

- **Concentração de CO<sub>2</sub> nas células da bainha:**
  - consome 2 ATPs a mais que as C<sub>3</sub>
  - plantas C<sub>4</sub> devem compensar o maior consumo de ATP:
    - aumento da atividade fotossintética
      - ambientes com temperatura elevada (ótimo de 35°C)
      - reduzida disponibilidade de água
      - alta luminosidade
  - **Em ambientes frios e sombreados:**
    - plantas C<sub>3</sub> apresentam maior eficiência que as C<sub>4</sub>
    - menor consumo energético (ATP) e baixo ponto de compensação luminoso
- **Ciclo C<sub>4</sub>:**
  - ocorre em 16 famílias (mono- e eudicotiledôneas)
  - proeminente em Poaceae (milho, cana, milho, sorgo, *Panicum*), Chenopodiaceae (*Atriplex*) e Cyperaceae
  - espécies arbóreas:
    - único relato de planta C<sub>4</sub> existente é restrito a uma Euphorbiaceae (*Euphorbia forbesii*)
    - Aproximadamente 1% de todas as espécies conhecidas são C<sub>4</sub>

## Photosynthesis by Sugar-cane Leaves

### A NEW CARBOXYLATION REACTION AND THE PATHWAY OF SUGAR FORMATION

BY M. D. HATCH AND C. R. SLACK

*David North Plant Research Centre, The Colonial Sugar Refining Co. Ltd.,  
Indooroopilly, Queensland, Australia*

*(Received 7 March 1966)*

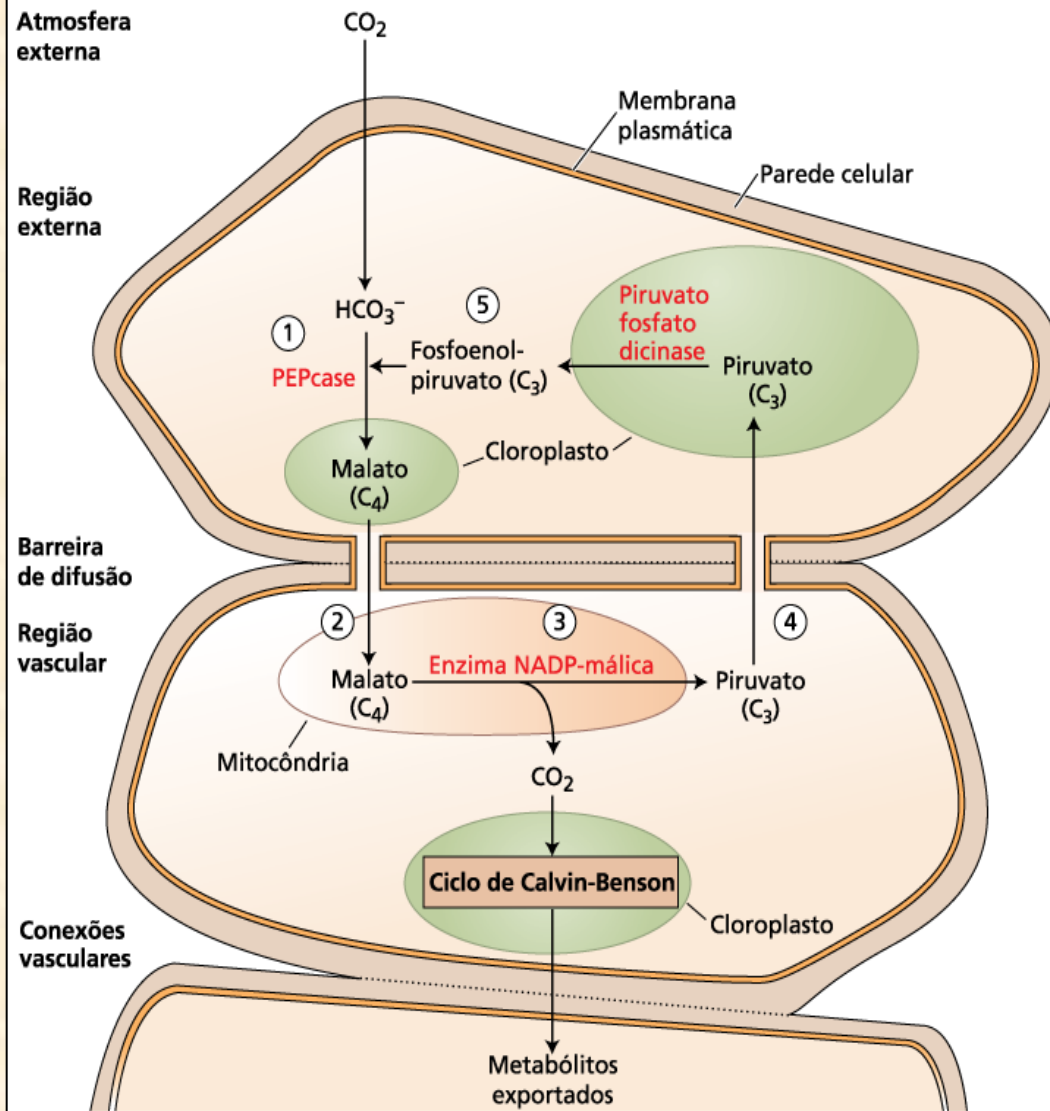
1. Radioactive products in detached leaf segments were examined after periods of steady-state photosynthesis in  $^{14}\text{CO}_2$ . 2. After exposure to  $^{14}\text{CO}_2$  for approx. 1 sec. more than 93% of the fixed radioactivity was located in malate, aspartate and oxaloacetate. After longer periods large proportions of the radioactivity appeared in 3-phosphoglycerate, hexose monophosphates and sucrose. Similar results were obtained with leaves still attached to the plant. 3. Radioactivity appeared first in C-4 of the dicarboxylic acids and C-1 of 3-phosphoglycerate. The labelling pattern in hexoses was consistent with their formation from 3-phosphoglycerate. 4. The reaction giving rise to  $\text{C}_4$  dicarboxylic acid appears to be the only quantitatively significant carboxylation reaction. 5. Evidence is provided that the radioactivity incorporated into the  $\text{C}_4$  dicarboxylic acid pool is transferred to sugars via 3-phosphoglycerate. A scheme is proposed to account for these observations.



*Figure 2.* Participants at the 1970 meeting on photosynthesis and photorespiration held in Canberra, Australia. As indicated in the text, this was a critical meeting for the general acceptance of the  $C_4$  process. In the front row, from the left: Barry Osmond, Irwin Ting, Clanton Black, Eric Waygood, and Martin Gibbs. In the second row, from the left: Ed Tolbert, Ralph Slatyer, John Lyttleton, Roger Slack, John Downton, Harry Beevers, and Hal Hatch. Hugo Kortschak is immediately behind Hal Hatch on the right of the third row. You may also recognize Ulrich Heber and Kozi Asada on the left of the third row.

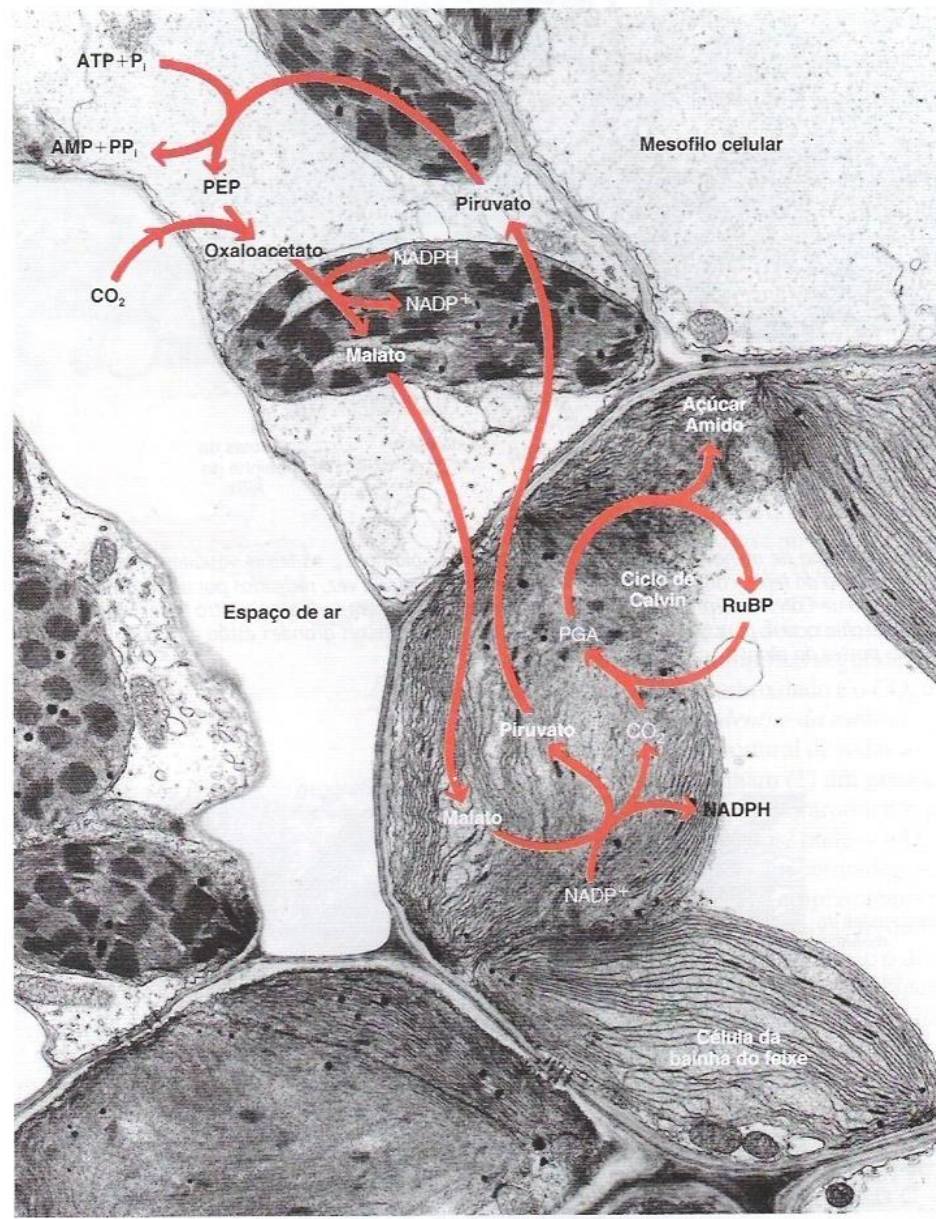


*Figure 3.* Some of the original and more recent of the contributors to the C<sub>4</sub> photosynthesis story gathered after a small C<sub>4</sub> meeting held in Canberra in 1996. From left to right: Hediaki Usuda, Jim Berry, Roger Slack, Hal Hatch, Gerry Edwards, and Ryuzi Kanai.



**FIGURA 8.11** O ciclo fotossintético C4 do carbono envolve cinco estágios sucessivos em dois compartimentos diferentes. (1) Na periferia das células foliares (região externa), PEPcase catalisa a reação do  $\text{HCO}_3^-$  com fosfoenolpiruvato (PEP), um composto de 3 carbonos. O produto de 4 carbonos da reação, oxalacetato, é convertido em malato ou aspartato (dependendo da espécie) pela NADP-malato desidrogenase ou aspartato aminotransferase, respectivamente (ver Tabela 8.4). Por simplicidade, o malato é mostrado nesta figura. (2) O ácido de 4 carbonos flui por meio de uma barreira de difusão para a região vascular. (3) Uma enzima de descarboxilação (p. ex., enzima NAD-málica) libera o  $\text{CO}_2$  do ácido de 4 carbonos, produzindo um ácido de 3 carbonos (p. ex., piruvato). A captura do  $\text{CO}_2$  liberado pelos cloroplastos na região vascular cria um grande excesso de  $\text{CO}_2$  relativo ao  $\text{O}_2$  ao redor da rubisco, desta forma facilitando a assimilação do  $\text{CO}_2$  pelo ciclo de Calvin-Benson. (4) O ácido de 3 carbonos residual flui de volta à região em contato com a atmosfera externa. (5) Fechando o ciclo  $\text{C}_4$ , a enzima piruvato-fosfato dicinase catalisa a regeneração do PEP, o acceptor de  $\text{HCO}_3^-$ , para outra volta

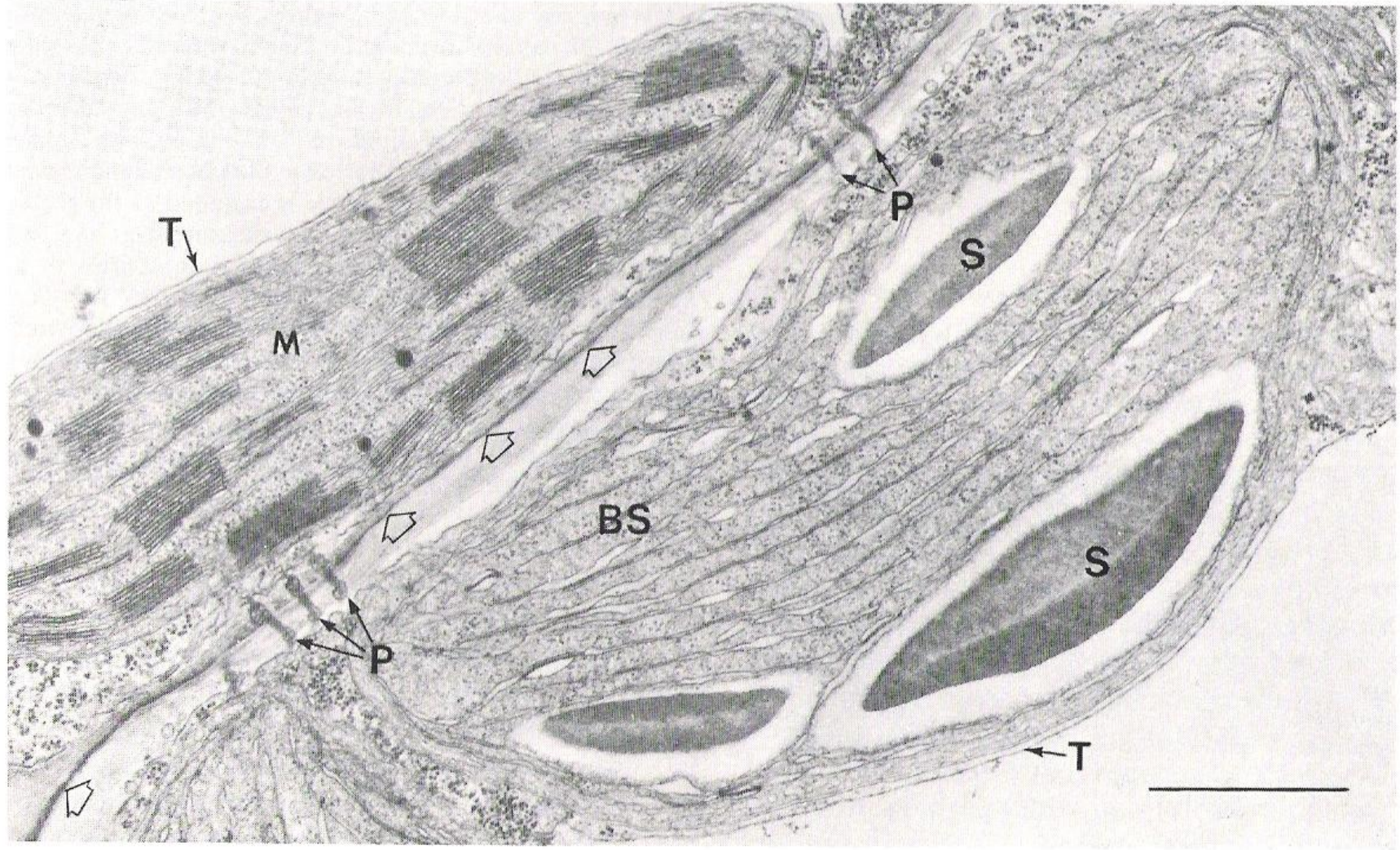
do ciclo. O consumo de duas moléculas de ATP por mole de  $\text{CO}_2$  fixado (ver Tabela 8.4, reações 7 e 8) impulsiona o ciclo  $\text{C}_4$  na direção das setas, desta forma bombeando  $\text{CO}_2$  da atmosfera para o ciclo de Calvin-Benson. O carbono assimilado deixa o cloroplasto e, após ser convertido a sacarose no citoplasma, entra no floema para translocação a outras partes da planta.



1 μm

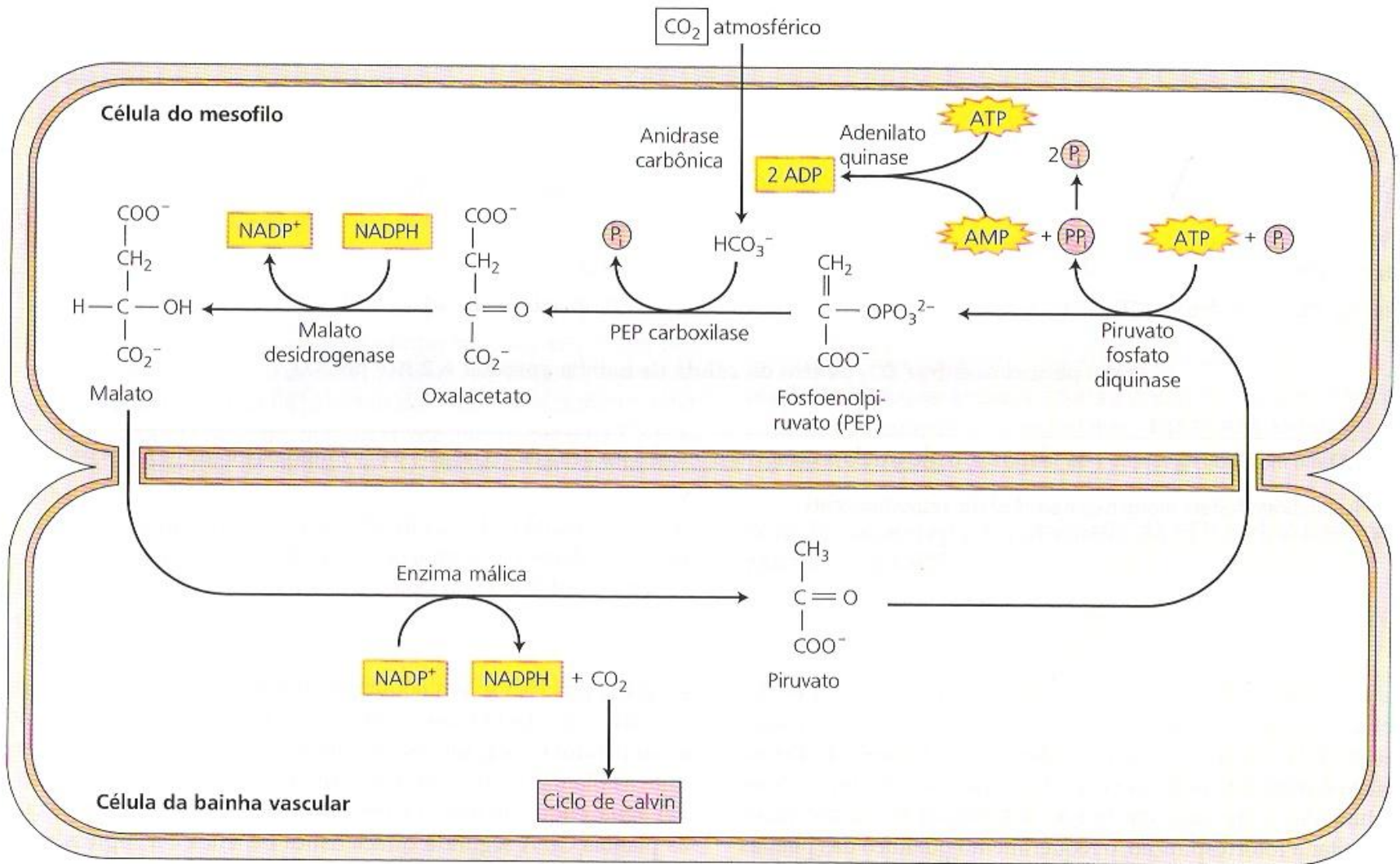
724  
 Via de fixação do carbono em milho (*Zea mays*), uma planta C<sub>4</sub>. O dióxido de carbono é fixado primeiramente nas células do mesofilo como oxaloacetato, e rapidamente convertido em malato. O malato é então transportado para células da bainha do feixe, onde o CO<sub>2</sub> é liberado para entrar no ciclo de Calvin, finalmente produzindo açúcares e amido. O piruvato retorna às células do mesofilo para regeneração de fosfoenolpiruvato (PEP). Portanto, há uma separação espacial entre a via C<sub>4</sub>, que ocorre nas células do mesofilo, e o ciclo de Calvin, que se localiza nas células da bainha do feixe.





**Fig. 15.5.** Chloroplast dimorphism in the leaf of  $C_4$  grasses. Experimental material: Maize (*Zea mays*). The electron micrograph shows a cross-section along the cell wall, which runs diagonally across the picture. The cell wall is between a mesophyll cell (*left*) and a bundle sheath cell (*right*). The *broad arrows* show a suberised limiting layer in the cell wall, which is traversed by two groups of plasmodesmata (*P*). *Left*

A grana-containing starch-free mesophyll chloroplast (*M*); *right* a grana-free, starch-containing (*S*) chloroplast of the bundle sheath (*BS*). Both chloroplasts are separated from the tonoplast (*T*), which limits the vacuole, by a very thin layer of cytoplasm. Bar represents  $1 \mu\text{m}$ . (After Gunning and Steer 1975)



**FIGURA 8.11** A rota fotossintética C<sub>4</sub>. A hidrólise de dois ATPs força o ciclo na direção das setas, bombeando, assim, CO<sub>2</sub> da atmosfera para o ciclo de Calvin dos cloroplastos da bainha vascular.

## Diferenças entre os Mecanismos de Fotossíntese C<sub>4</sub>:

Principal ácido de 4C transportado para as células da bainha:	Enzima de descarboxilação:	Local da descarboxilação	Principal ácido ou substância de 3C que retorna às células do mesofilo:	Exemplo de planta:
Malato	Enzima málica dependente de NADP (EM-NADP)	(cloroplasto)	Piruvato	Milho, cana-de-açúcar, sorgo
Aspartato	Enzima málica dependente de NAD (EM-NAD)	(mitocôndria)	Alanina	Mileto, <i>Panicum</i>
Aspartato	Fosfoenol piruvato carboxiquinase (PEP-CK)	(citoplasma)	Alanina/piruvato	<i>Panicum maximum</i>

**Milho, Cana, Sorgo**

**EM-NADP (cloroplastos)**  
BUNDLE SHEATH CELL

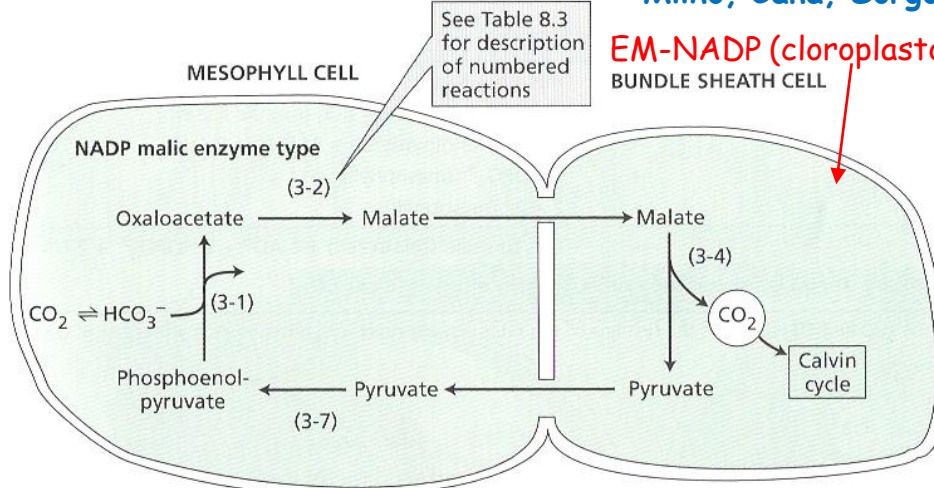
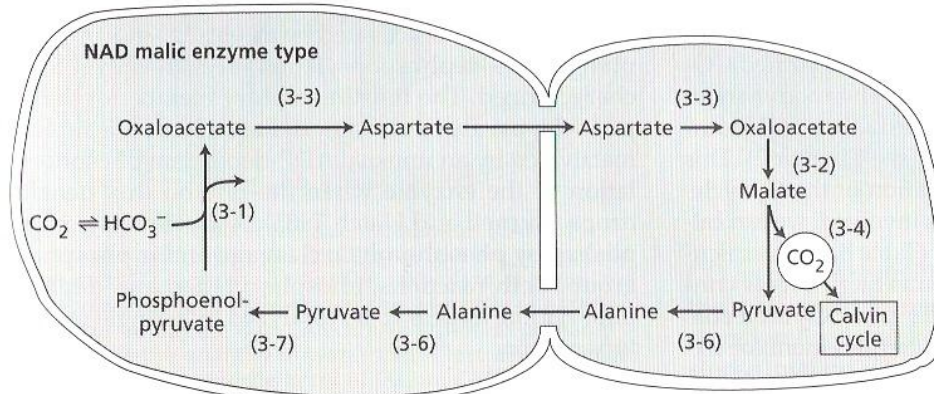
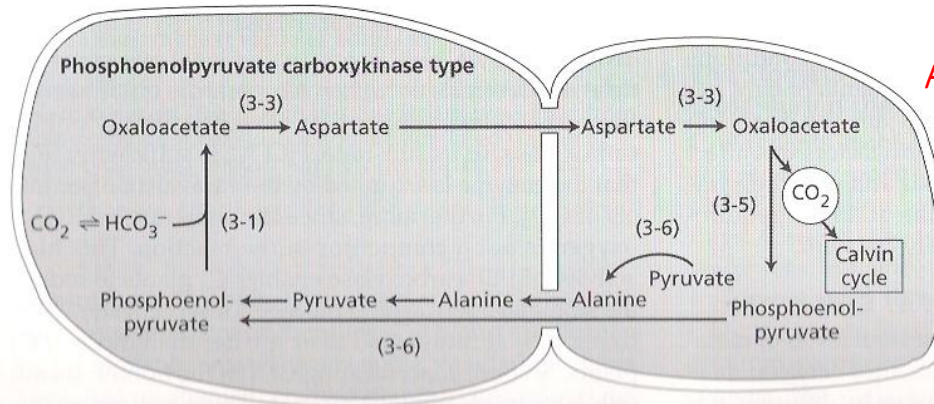


Figure 8.13 The three variants of the C<sub>4</sub> photosynthetic carbon cycle. The variants differ principally in (1) the nature of the four-carbon acid (malate or aspartate) transported into the bundle sheath cell and of the three-carbon acid (pyruvate or alanine) returned to the mesophyll cell and (2) the nature of the enzyme that catalyzes the decarboxylation step in the bundle sheath cell. The three variants are named after the enzymes that catalyze the decarboxylation reactions. Representatives of each variant include maize, crabgrass, sugarcane, sorghum (NADP malic enzyme); pigweed, millet (NAD malic enzyme); guinea grass (phosphoenolpyruvate carboxykinase).



**Mileto, Panicum - EM-NAD (mitocondrias)**



**Panicum maximum - PEP-CK (citossol)**

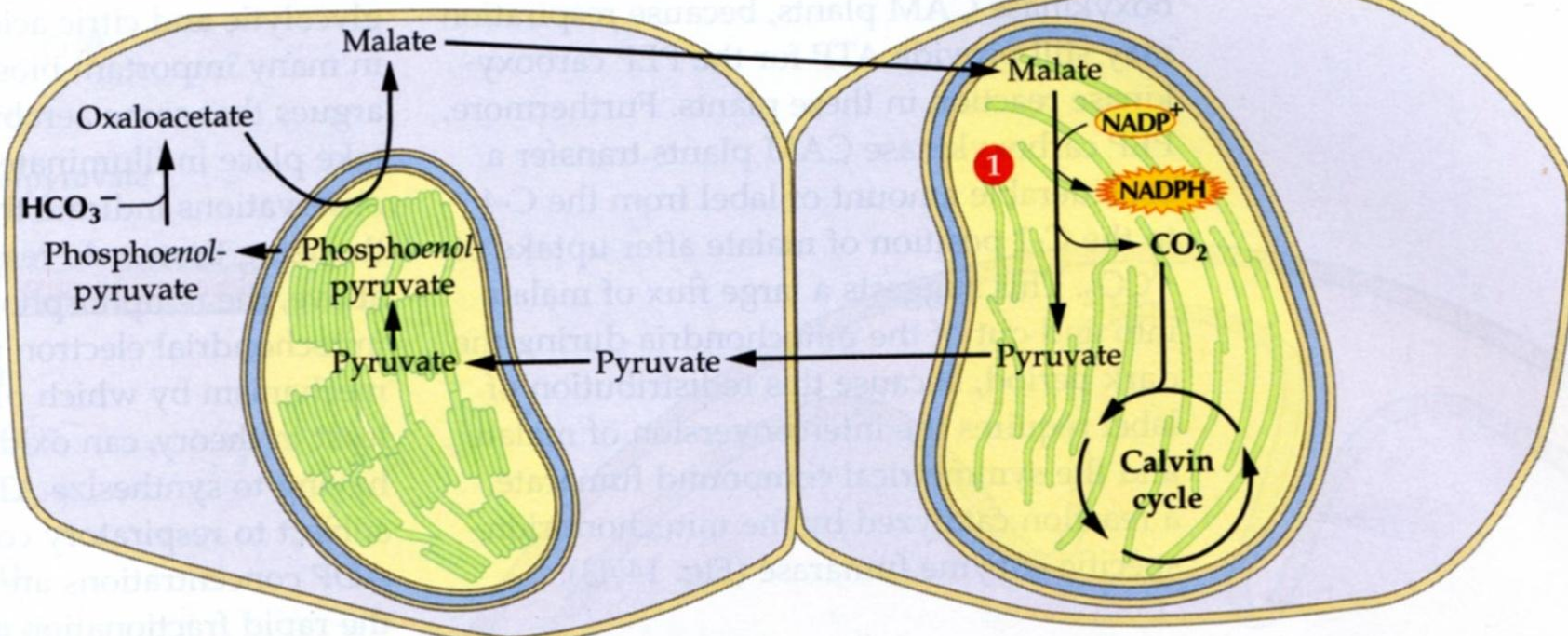
**Enzyme key**

- ① NADP<sup>+</sup>-malic enzyme
- ② NAD<sup>+</sup>-malic enzyme
- ③ PEP carboxy-kinase

Cana, Milho e Sorgo - EM-NADP  
(cloroplastos)

(A) Mesophyll cell

Bundle sheath cell

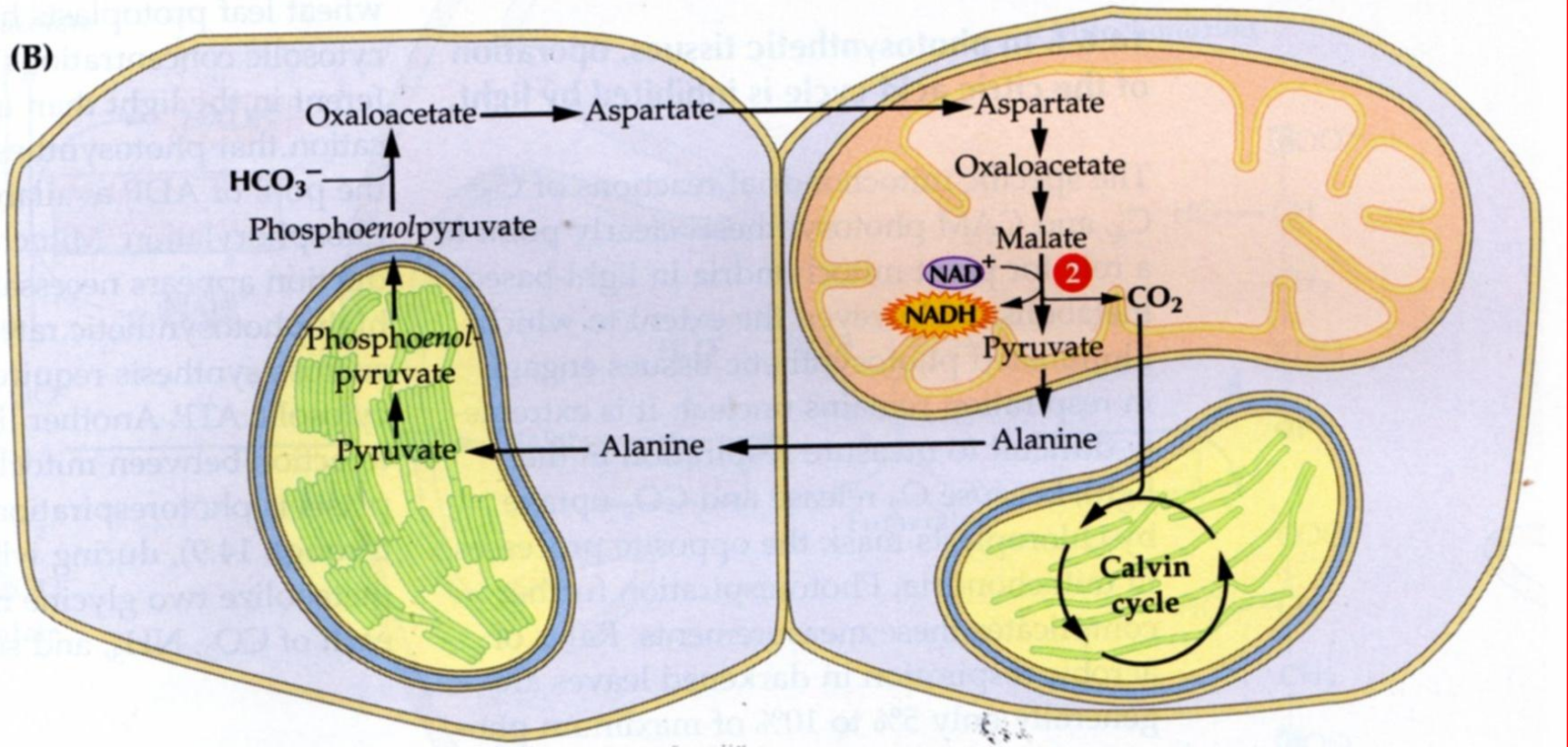


Enzyme key

- 1 NADP<sup>+</sup>-malic enzyme
- 2 NAD<sup>+</sup>-malic enzyme
- 3 PEP carboxy-kinase

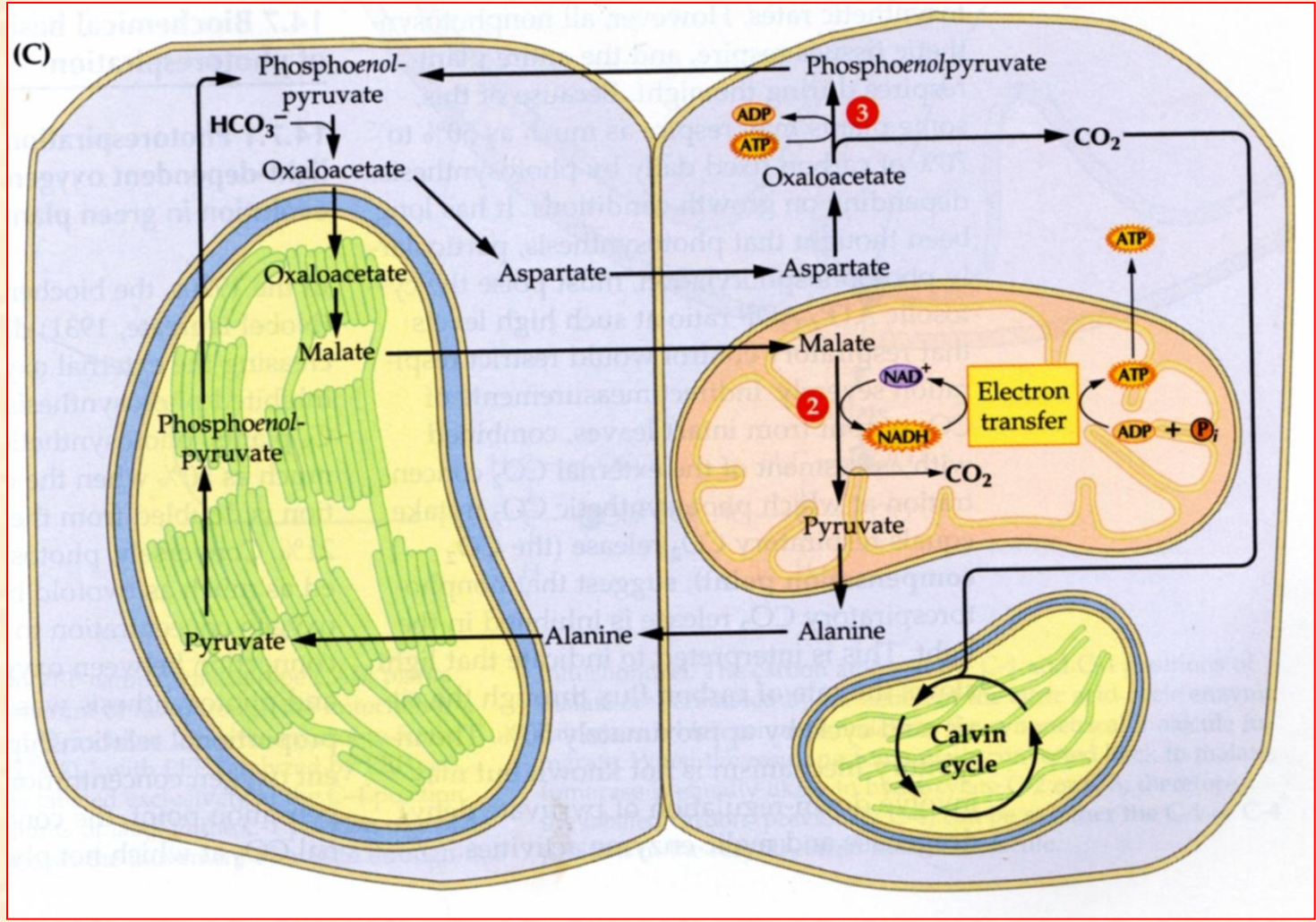
Mileto, *Panicum sp.* - EM-NAD  
(mitochondrias)

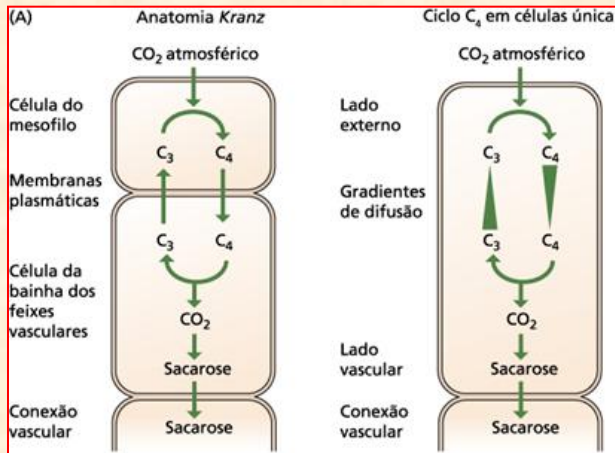
(B)



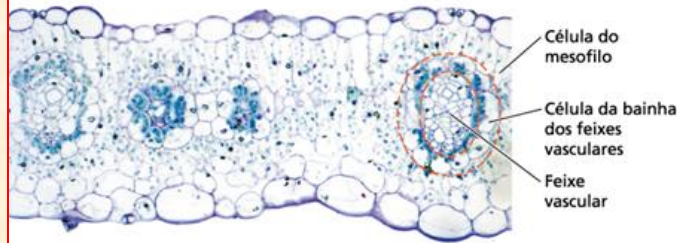
- Enzyme key**
- ① NADP<sup>+</sup>-malic enzyme
  - ② NAD<sup>+</sup>-malic enzyme
  - ③ PEP carboxy-kinase

*Panicum maximum* - PEP-CK  
(cytoplasma)

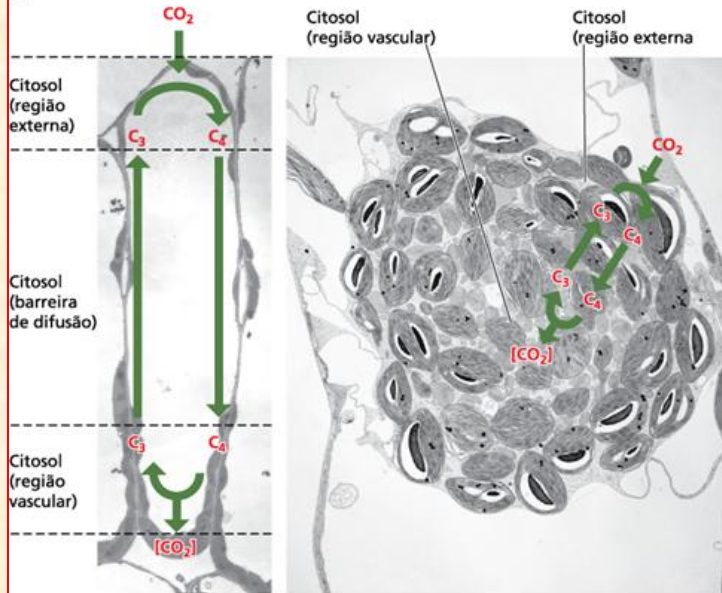




(B) Anatomia Kranz



(C) Célula individual



**FIGURA 8.12** A rota fotossintética  $C_4$  nas folhas. (A) Em quase todas as espécies  $C_4$  conhecidas, a assimilação fotossintética do  $CO_2$  requer o desenvolvimento da anatomia Kranz (painel à esquerda). Essa característica anatômica compartimentaliza as reações fotossintéticas em dois tipos distintos de células – células do mesofilo e células da bainha dos feixes vasculares –, que são organizadas concentricamente ao redor dos vasos. As células da bainha dos feixes vasculares circundam o tecido vascular, enquanto um anel externo de células do mesofilo fica na periferia da bainha e adjacente aos espaços intercelulares. As membranas que separam as células designadas para fixação do  $CO_2$  das células destinadas a reduzir o carbono são essenciais para a fotossíntese  $C_4$  em plantas terrestres. Algumas poucas plantas terrestres, tipificadas pela *Borczowia aralocaspica* e *Bienertia cycloptera*, contêm os equivalentes da compartimentalização  $C_4$  em uma única célula (painel à direita). Estudos das enzimas-chave destas plantas também revelam dois tipos dimórficos de cloroplastos, os quais estão localizados em diferentes compartimentos citoplasmáticos e possuem funções análogas às células do mesofilo e da bainha dos feixes vasculares na anatomia Kranz. (B) Anatomia Kranz em uma  $C_4$  dicotiledônea, *Flaveria australisica* (família Asteraceae) (740X). (C) Fotossíntese  $C_4$  em célula única. Diagramas do ciclo  $C_4$  estão superpostos em elétrons micrografias de *Borczowia aralocaspica* (esquerda) e *Bienertia cycloptera* (direita) (B, cortesia de Athena McKown; C, de Edwards et al., 2004).





Cana de açúcar



Milho

*Amarantus albus*



*Gonphrena globosa*



*Portulaca oleraceae L.*

<b>Processo</b>	<b>Plantas C<sub>3</sub></b>	<b>Plantas C<sub>4</sub></b>
<b>1. Fotorrespiração:</b>	Presente: 25 a 30% do valor da FS	Presente: não mensurável pelos métodos de trocas gasosas
<b>2. Primeiro produto estável:</b>	Ácido fosfoglicérico (3C)	Ácido oxalacético (4C)
<b>3. Ponto de Compensação de CO<sub>2</sub>:</b>	Alto: 50-150 ppm de CO <sub>2</sub>	Baixo: 0-10 ppm de CO <sub>2</sub>
<b>4. Anatomia foliar:</b>	Ausência de bainha vascular; quando presente não contém cloroplastos.	Diferenciação de células do mesofilo e bainha vascular contendo cloroplastos (existem exceções)
<b>5. Enzima primária de carboxilação:</b>	RUBISCO (K <sub>m</sub> ≈ 20 μM)	PEP-carboxilase (K <sub>m</sub> ≈ 5 μM)
<b>6. Efeitos do oxigênio (21%) sobre a fotossíntese:</b>	Inibição	Sem efeito
<b>7. Fotossíntese versus intensidade de luz:</b>	Satura em ≈ 1/3 da radiação solar máxima	Satura somente em radiação solar elevada
<b>8. Temperatura ótima para a fotossíntese:</b>	≈ 25°C	≈ 35°C
<b>9. Taxa de fotossíntese líquida em condições de saturação luminosa:</b>	15-35 mg CO <sub>2</sub> incorporado dm <sup>-2</sup> de folha h <sup>-1</sup>	40-80 mg CO <sub>2</sub> incorporado dm <sup>-2</sup> de folha h <sup>-1</sup>
<b>10. Consumo de água para produção de matéria seca:</b>	450-1000 g de H <sub>2</sub> O g <sup>-1</sup> de peso seco	250-350 g de H <sub>2</sub> O g <sup>-1</sup> de peso seco
<b>11. Conteúdo de nitrogênio na folha para atingir fotossíntese máxima:</b>	6,5-7,5% do peso seco	3,0-4,5% do peso seco
<b>12. Relação CO<sub>2</sub>:ATP:NADPH<sub>2</sub></b>	1:3:2	1:5:2

## Monocotiledôneas – C<sub>4</sub>:

### Cyperaceae:

- *Cyperus esculentus* L.
- *Cyperus rotundus* L. (Tiririca)

### Aristidoideae:

- *Aristida purpurea* Nutt.

### Eragrostoideae:

- *Chloris gayana* Kunth (Capim-rhodes)
- *Cynodon dactylum* (L.) Pers. (Grama Bermudas)
- *Eragrotis pilosa* (L.) Beauv.

### Panicoideae (Subfamília de gramínea = Poaceae):

- *Andropogon scoparius* Michx.
- *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop.
- *Panicum antidotale* Retz.
- *Panicum capillare* L.
- *Paspalum notatum* Flügge
- *Pennisetum purpureum* Schum. (Capim-gordura)
- *Saccharum officinarum* L. (Cana-de-açúcar)
- *Setaria italica* (L.) Beauv.
- *Sorghum bicolor* (L.) Moench. (Sorgo)
- *Zea Mays* L. (Milho)

## Monocotiledônea - C<sub>3</sub>:

### Cyperaceae:

- *Cyperus alternifolium gracillis* L.

### Graminae:

- *Andropogon repens* (L.) Beauv.
- *Agrotis alba* L.
- *Avena sativa* L. (Aveia)
- *Hordeum vulgare* L. (Cevada)
- *Oryza sativa* L. (Arroz)
- *Panicum commutatum* Schult.
- *Poa pratensis* L. (grama azul)
- *Triticum aestivum* L. (Trigo)

## Eudicotiledônea – C<sub>4</sub>:

### **Amaranthaceae:**

- *Amaranthus albus* L.
- *Atriplex rosea* L.
- *Gomphrena globosa* L.

### **Euphorbiaceae:**

- *Euphorbia maculata* L.
- *Euphorbia phorbesii* L.

### **Portulacaceae:**

- *Portulaca oleraceae* L.

## Eudicotiledôneaes - C<sub>3</sub>:

### **Chenopodiaceae:**

- *Atriplex hastata* L.
- *Beta vulgaris* L. (Beterraba)
- *Chenopodium album* L.
- *Spinacea oleraceae* L. (Espinafre)

### **Cruciferae:**

- *Brassica nigra* (L.) Koch. (Mostarda)

### **Compositae:**

- *Helianthus annus* L. (Girassol)
- *Lactuca sativa* L. (Alface)
- *Xanthium strumarium* L.

### **Leguminosae:**

- *Arachis hypogea* L. (Amendoim)
- *Glycine max* (L.) Merrill (Soja)
- *Phaseolus vulgaris* L. (Feijão)

### **Malvaceae:**

- *Gossypium hirsutum* L. (Algodão)

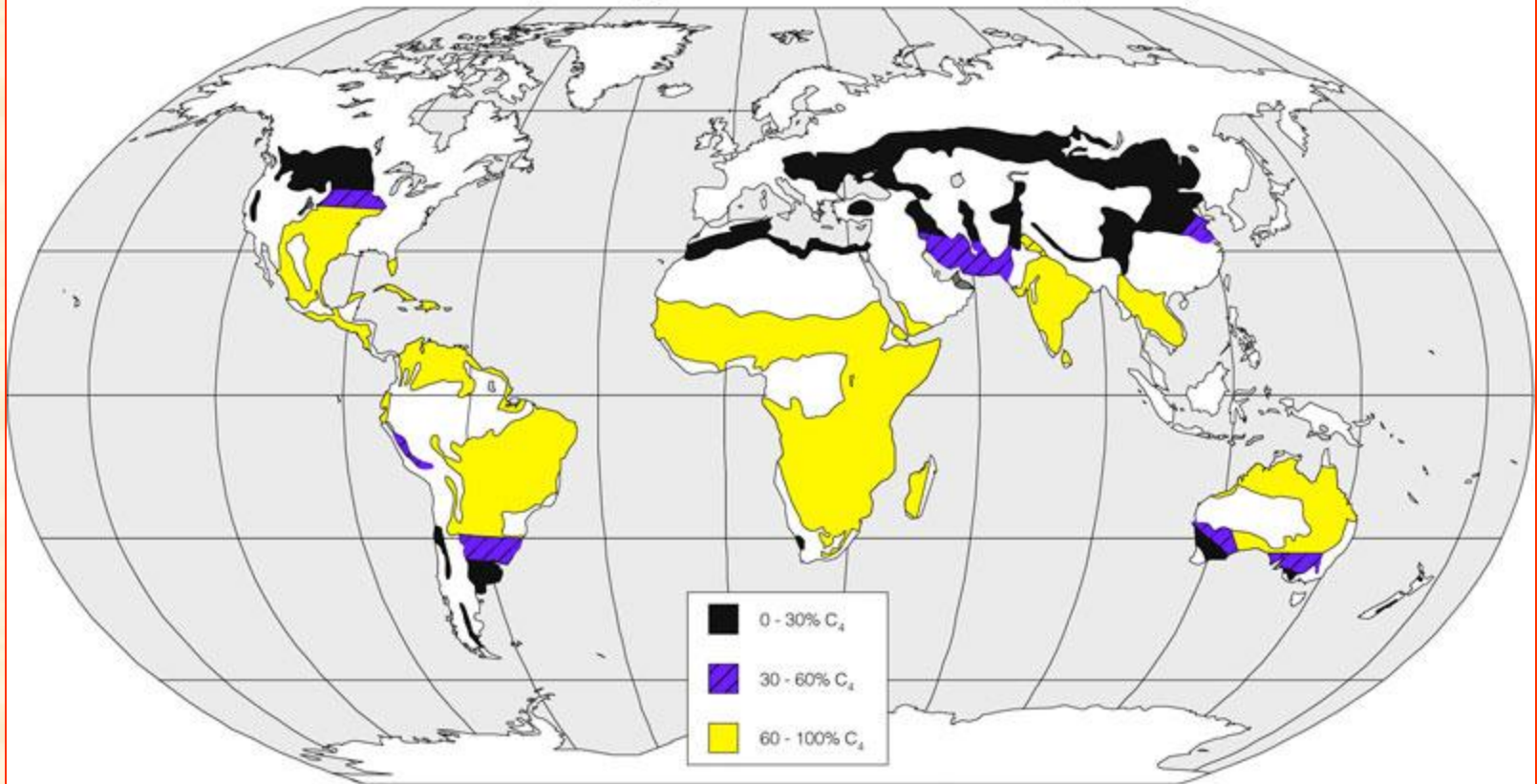
### **Solanaceae:**

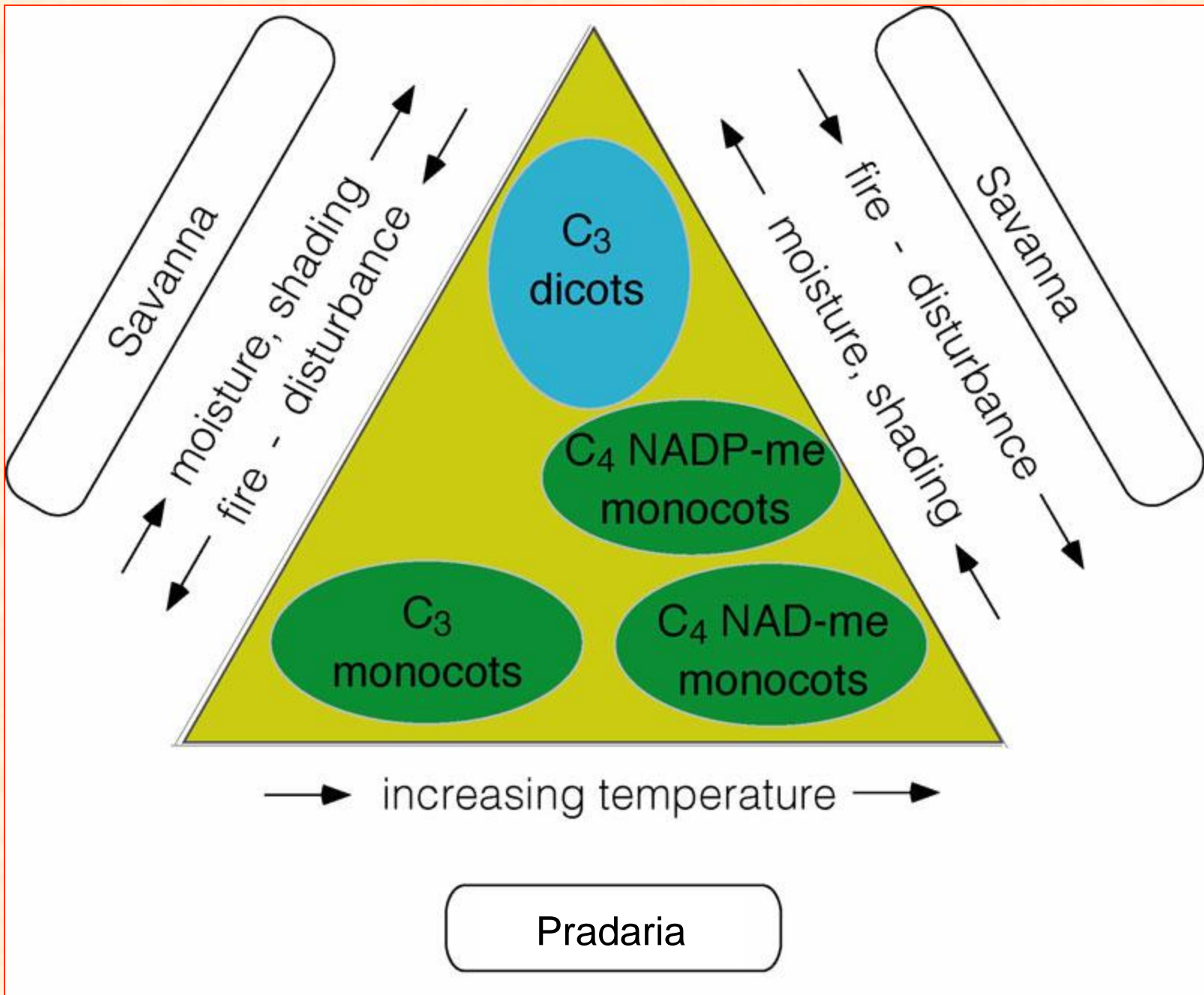
- *Datura stramonium* L.

### **Umbelliferae:**

- *Daucus carota* L. (Cenoura)

Distributions of  $C_3$  and  $C_4$  grasses in the savanna and steppe ecosystems





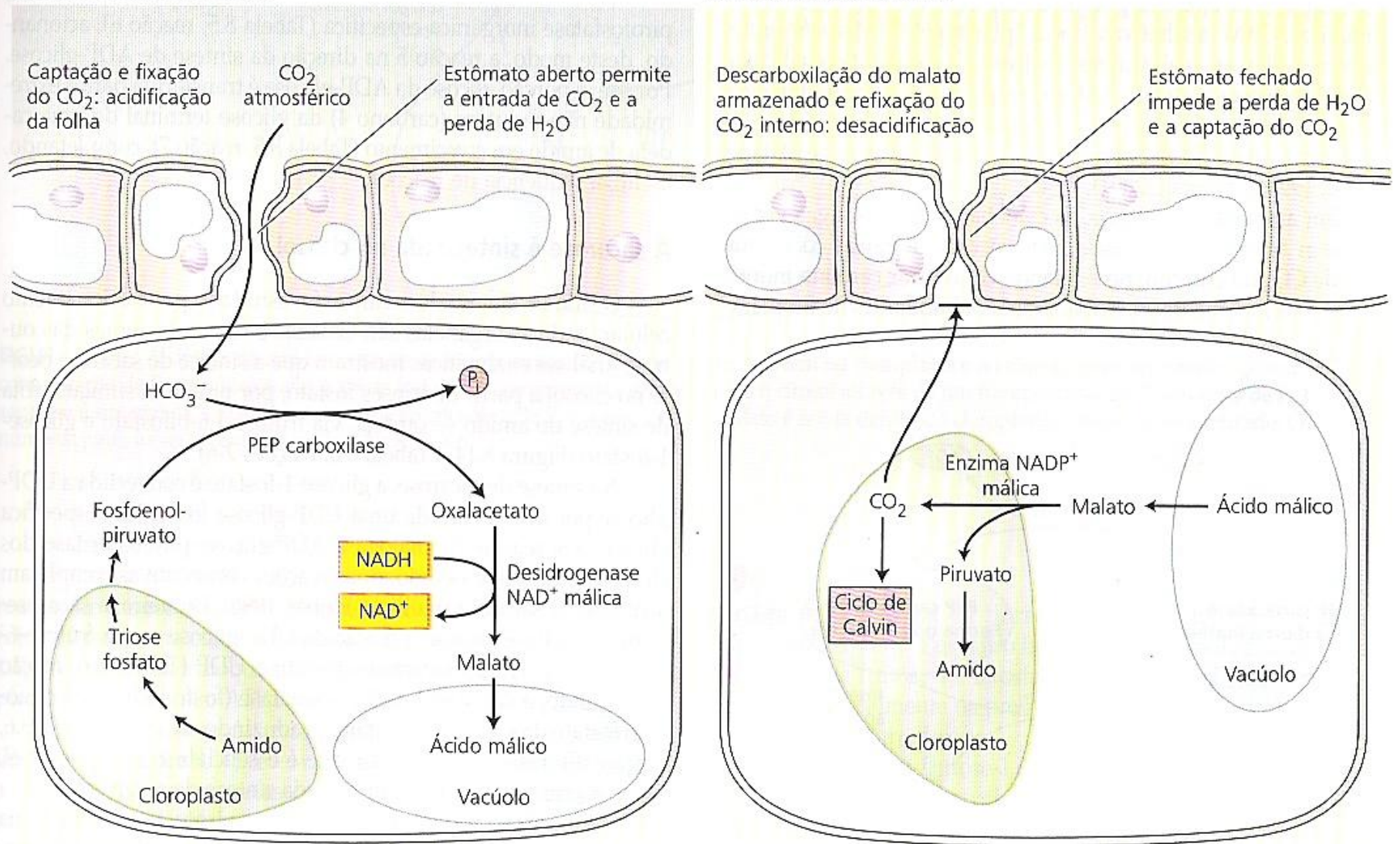


- **Metabolismo Ácido das Crassuláceas (MAC ou CAM):**
  - descoberto inicialmente em plantas da família das Crassulaceae
  - maioria das espécies apresenta tecidos suculentos
  - plantas típicas de regiões quentes e secas (até desérticas)
  - elevada tolerância à seca
    - *Principais famílias com Mecanismo Fotossintético CAM:*
      - Bromeliaceae, Liliaceae, Orchidaceae, Cactaceae, Euphorbiaceae, Portulacaceae
- ambiente muito seco e quente:
  - estômatos fechados durante o dia
  - **à noite:**
    - mecanismo para capturar o  $CO_2$  atmosférico
    - *armazenamento no vacúolo*  $\Rightarrow$  ácido málico
      - acidificação noturna dos tecidos  $\Rightarrow$  *Metabolismo Ácido das Crassuláceas*
  - **dia seguinte:**
    - saída do ácido málico do vacúolo  $\Rightarrow$  *descarboxilação* do malato no citossol
    - liberação de  $CO_2$  internamente  $\Rightarrow$  ambiente concentrando em  $CO_2$
    - estômatos literalmente fechados (condutância estomática é zero)
    - $CO_2$  não é perdido mesmo que a RUBISCO atue como oxigenase

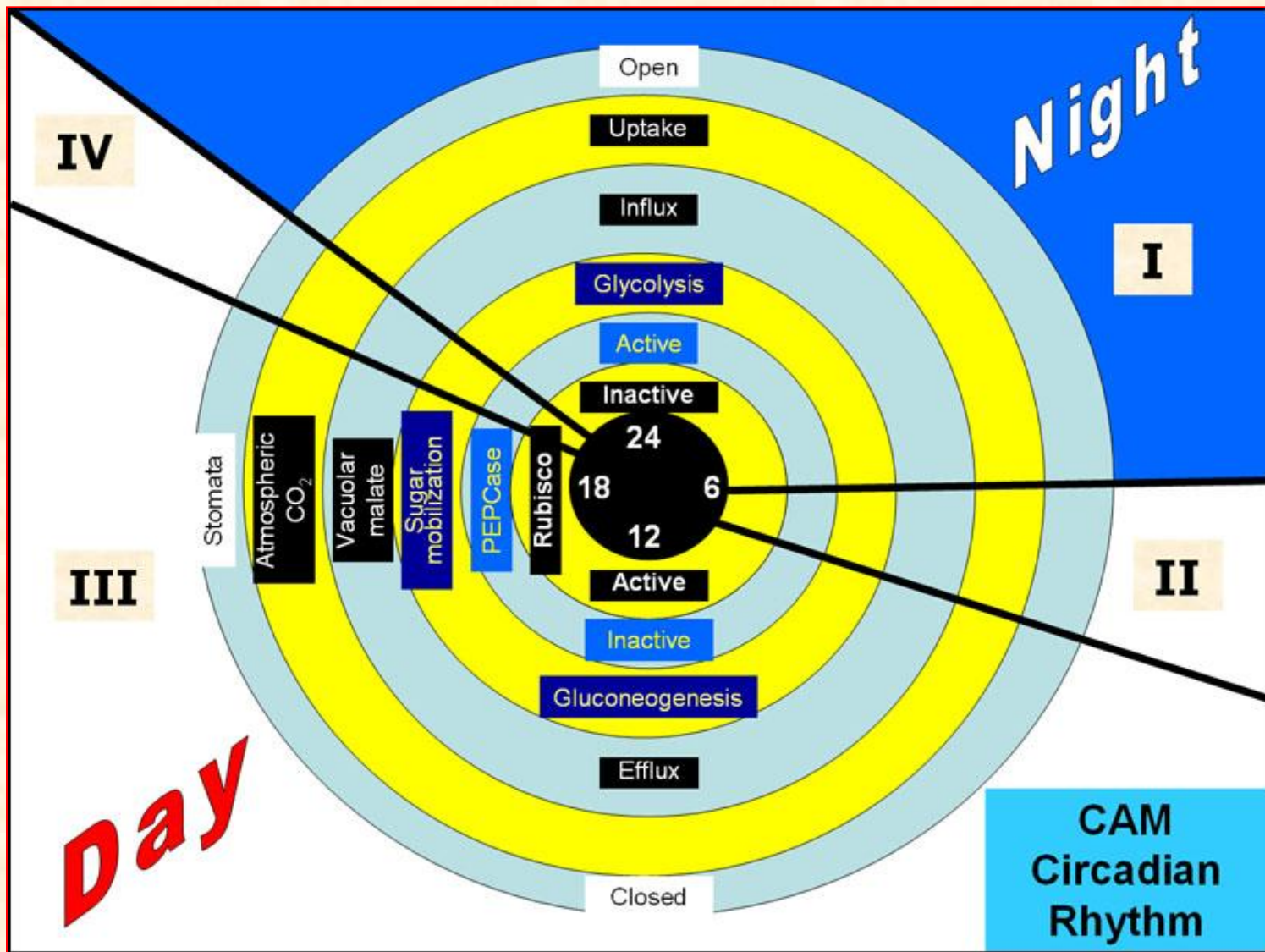
## Metabolismo CAM

Escuro: estômatos abertos

Luz: estômatos fechados



**FIGURA 8.12** Metabolismo ácido das crassuláceas (CAM). Separação temporal da captação do  $\text{CO}_2$  e das reações fotossintéticas: a captação e a fixação do  $\text{CO}_2$  ocorrem à noite, enquanto a descarboxilação e refixação do  $\text{CO}_2$  liberado internamente realizam-se durante o dia. A vantagem adaptativa das CAM é a redução da perda de água pela transpiração, conseguida pela abertura dos estômatos durante a noite.



**Phase I** comprises the nocturnal PEPCase-driven uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> and malic acid accumulation. **Phase II** is the transitional phase wherein an accelerated burst of CO<sub>2</sub> uptake takes place due to both the PEPCase-mediated and the Rubisco-mediated fixation of CO<sub>2</sub>. During diurnal **Phase III**, the uptake of atmospheric CO<sub>2</sub> is diminished and the decarboxylation of the vacuolar malic acid generates the stromal concentration of CO<sub>2</sub> needed for Rubisco-mediated CO<sub>2</sub> fixation via the Benson-Calvin cycle. **Phase IV** may include CO<sub>2</sub> uptake that is fixed directly by Rubisco.

## • Plantas CAM:

- também não apresentam fotorrespiração aparente
- incorporação do carbono à noite:
  - similar às plantas  $C_4$ :
    - *carboxilação* do fosfoenolpiruvato (PEP) pelo  $CO_2$
    - mais precisamente  $\Rightarrow$  carbonato ( $HCO_3^-$ )
    - ocorre no citossol com a participação da *PEPcase*, originando o AOA
    - AOA  $\Rightarrow$  transformado em *malato*:
      - » armazenado no *vacúolo* na forma de *ácido málico*
- no dia seguinte:
  - ácido málico  $\Rightarrow$  transportado para fora do vacúolo
    - descarboxilação pela *EM-NADP* (nos *cloroplastos*)
    - $CO_2$  liberado é incorporado à RuBP pela RUBISCO
  - **RUBISCO:**
    - atua praticamente como uma carboxilase exclusiva
    - elevada concentração de  $CO_2$  gerada internamente nos tecidos

- Nas plantas CAM:

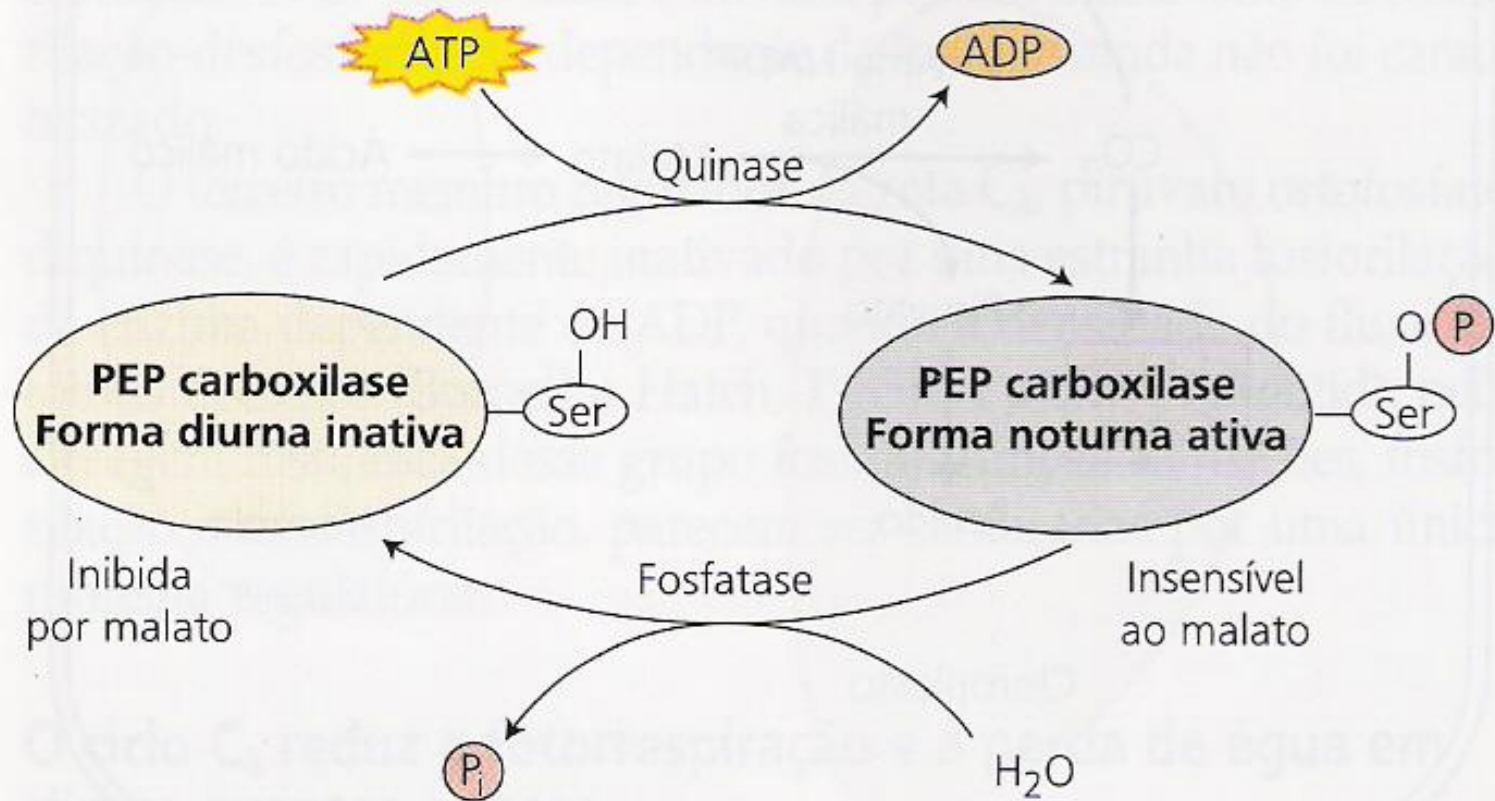
- *separação temporal:*

- *assimilação do carbono*  $\Rightarrow$  ocorre à noite
    - *fixação e redução*  $\Rightarrow$  ocorrem durante o dia (Ciclo de Calvin)
      - 3PGA (também é o primeiro açúcar formado)
      - plantas CAM = plantas  $C_4$   $\Rightarrow$  plantas  $C_3$  em essência

- Entretanto:

- se bem irrigadas e cultivadas em temperaturas amenas:

- plantas CAM funcionam exatamente como uma planta  $C_3$ :
      - abertura dos estômatos durante o dia
      - fotossíntese com a participação direta da RUBISCO
      - dispensam separação temporal dos processos
        - » **Portanto:**
        - » **podem apresentar fotorrespiração aparente**



**FIGURA 8.13** Regulação diária da fosfoenolpiruvato (PEP) carboxilase de planta CAM. A fosforilação de um resíduo de serina (Ser-OP) produz uma forma da enzima que é ativa durante a noite e relativamente insensível ao malato. Durante o dia, a desfosforilação da serina (Ser-OH) produz a forma da enzima que é inibida pelo malato.

# Crassulaceae



Plantas  
Suculentas







MR  
© TopTropicals.com

SENDERXTREM

SENDERXTREM



dreamstime.com

Cactus saguaro - USA



Cactus Saguario - USA





Mandacaru, Nordeste - BR



www.spagnollo.org.br

Foto: Dhiancarlos



Palma Forrageira





# Discriminação Isotópica do Carbono:

- **CO<sub>2</sub> atmosférico:**
  - contém isótopos de carbono <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C e <sup>14</sup>C
  - ocorrem naturalmente ⇨ proporções 98,9; 1,1 e 10<sup>-10</sup>%
    - <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> quantidades desprezíveis
- **<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>:**
  - propriedades químicas do <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> ⇨ idênticas às do <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>
  - leve diferença de massa (2,3%)
  - maioria das plantas assimila menos o <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> que o <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>
  - plantas discriminam contra os isótopos mais pesados de carbono
    - razões de <sup>13</sup>C para <sup>12</sup>C menores do que as encontradas na atmosfera
- **composição de isótopos de carbono:**
  - uso de um espectrômetro de massa:
    - $R = {}^{13}\text{CO}_2/{}^{12}\text{CO}_2$
  - composição de isótopos de plantas ( $\delta^{13}\text{C}$ ):
    - quantificada considerando uma base por mil (‰):
      - $\delta^{13}\text{C}\text{‰} = \left[ \left( \frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} \right) - 1 \right] \times 1000$

- **Valores típicos da razão de isótopos de carbono de plantas:**

- variam entre plantas  $C_3$ ,  $C_4$  e CAM:

- $C_3$  têm composição de isótopos ( $\delta^{13}C$ ) de aproximadamente **-28‰**
- $C_4$  têm composição de isótopos ( $\delta^{13}C$ ) de aproximadamente **-14‰**

- plantas  $C_3$  e  $C_4$  têm menos  $^{13}C$  do que o isótopo padrão ( $\delta^{13}C = -8‰$ )

- discriminação contra  $^{13}C$  durante o processo fotossintético

- **Explicação:**

- valores intrínsecos de discriminação das enzimas de carboxilação das plantas  $C_3$  e  $C_4$
- RUBISCO tem um valor de discriminação contra  $^{13}C$  de -30%
- PEPcarboxilase (PEPcase): efeito de discriminação muito menor (cerca de -2 a -6%)

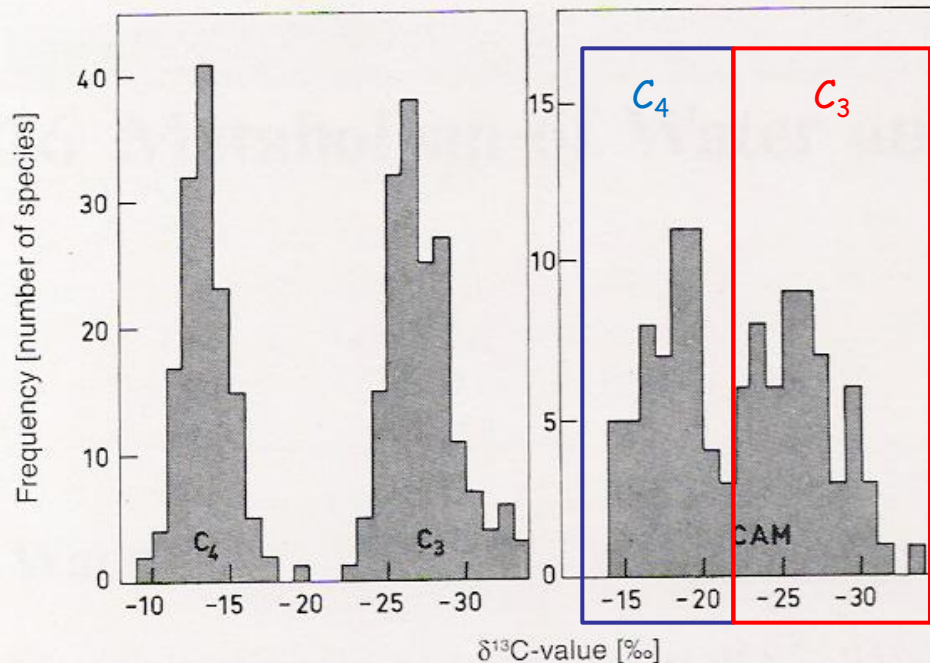
- **Plantas  $C_3$ :**

- discriminação potencial da RUBISCO não é totalmente expressa
- disponibilidade de  $CO_2$  no sítio de carboxilação torna-se um fator limitante
- maior discriminação ocorre quando a concentração interna de  $CO_2$  é alta

- estômatos encontram-se abertos
- facilita a perda de água
- menor eficiência no uso da água está relacionada com maior discriminação contra  $^{13}C$



- **Em função disso:**
  - discriminação de isótopos  $\Rightarrow$  utilizada identificação metabolismo CAM
  - planta funciona como CAM ou como  $C_3$ ?
  - depende das condições de umidade e da temperatura
    - plantas CAM:
      - valores intermediários de composição de isótopos ( $\delta^{13}\text{C}$ ) entre os de plantas  $C_3$  e  $C_4$
      - **plantas CAM sob estresse hídrico (fixam o  $\text{CO}_2$  à noite via PEPcase):**
        - »  $\delta^{13}\text{C}$  é semelhante ao de plantas  $C_4$
      - **plantas CAM bem hidratadas:**
        - » mudam a fotossíntese para o processo  $C_3$
        - » abertura estomática durante o dia
        - » fixação do  $\text{CO}_2$  via RUBISCO
        - » composição de isótopos desloca-se mais na direção da de plantas  $C_3$
  - **Portanto:**
    - valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de plantas CAM:
      - refletem quanto de carbono é fixado por meio da rota  $C_3$  *versus* a rota  $C_4$



**Fig. 15.12.**  $\delta^{13}\text{C}$  values in  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_3$  and CAM plants. The  $^{13}\text{C}$  content of ashed whole plants of the species identified by other characteristics (see Table 15.1) as belonging unequivocally to one of the three photosynthetic types was determined by mass spectrometry. Frequency curves (distribution functions) show that despite some deviation around the average values, it is possible to assign  $\text{C}_4$  and  $\text{C}_3$  plants on the basis of their respective  $\delta^{13}\text{C}$  values to separate populations. In contrast to this, CAM plants are much more heterogeneous, suggesting that they split into two subpopulations. The analysed CAM plants were grown at very different sites; therefore, this result agrees with the facultative use of the  $\text{C}_4$  pathway of  $\text{CO}_2$  fixation in this group of plants. (After Osmond and Ziegler 1975)

## Discriminação Isotópica $^{12}\text{C}$ e $^{13}\text{C}$ pelas enzimas de carboxilação

RUBISCO discrimina mais o  $^{12}\text{C}$  do  $^{13}\text{C}$  do que a PEPcase

**FS tipo  $\text{C}_4$ :** fixação noturna do  $\text{CO}_2$ ; estômatos fechados durante o dia

**FS tipo  $\text{C}_3$ :** fixação diurna do  $\text{CO}_2$ ; estômatos abertos durante o dia

- **Discriminação de isótopos ( $\delta^{13}\text{C}$ ):**
  - indicador preciso se Ciclo de Calvin (via RUBISCO) foi precedido por fixação acessória de  $\text{CO}_2$  através da PEPcase
- **Utilização da discriminação isotópica:**
  - identificação se açúcar de mesa (sacarose) é proveniente da cana-de-açúcar ( $\text{C}_4$ ) ou da beterraba ( $\text{C}_3$ )
  - determinação de fraude em mel de néctar de plantas  $\text{C}_3$  com sacarose de cana-de-açúcar ( $\text{C}_4$ )
  - Detecção da adulteração de vinhos, proveniente de fermentação da uva ( $\text{C}_3$ ), pela fermentação utilizando carboidratos de plantas  $\text{C}_4$

- **Algun dos mecanismos fotossintéticos é mais eficiente?**

⇒ não há mecanismo fotossintético mais eficiente do que o outro

- Plantas  $C_3$ ,  $C_4$  ou CAM:

- eficiência depende do ambiente natural ou de cultivo