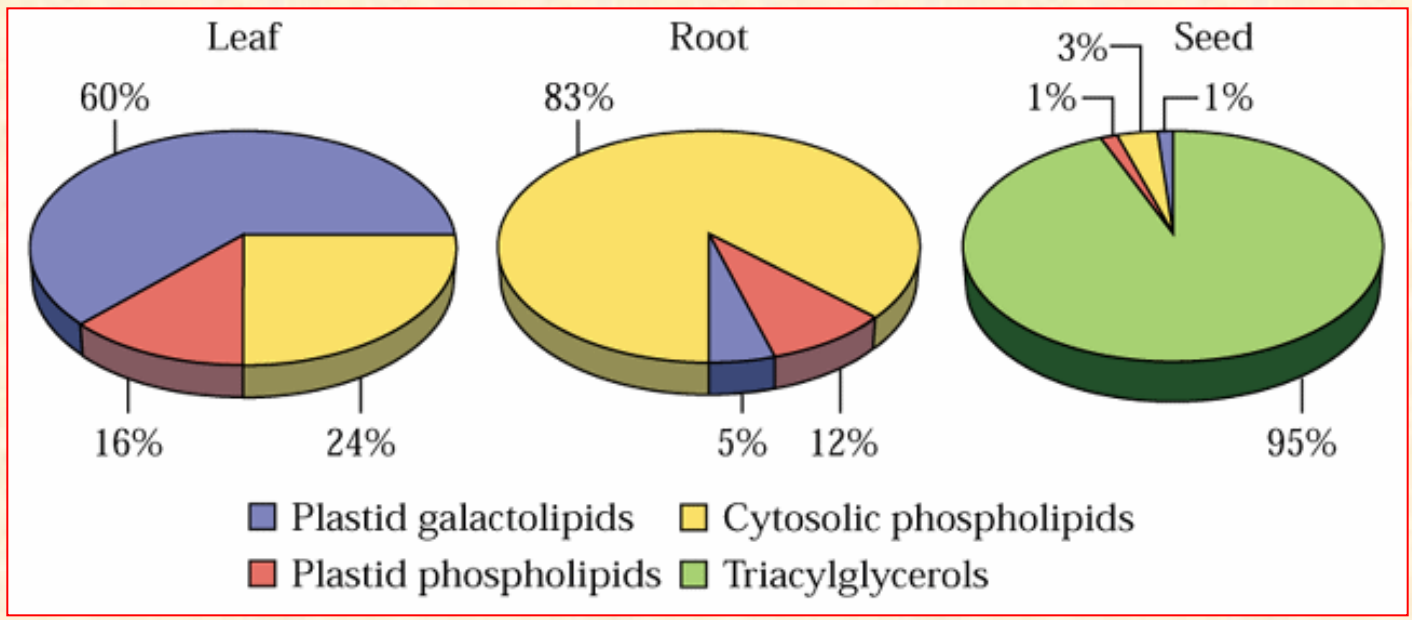
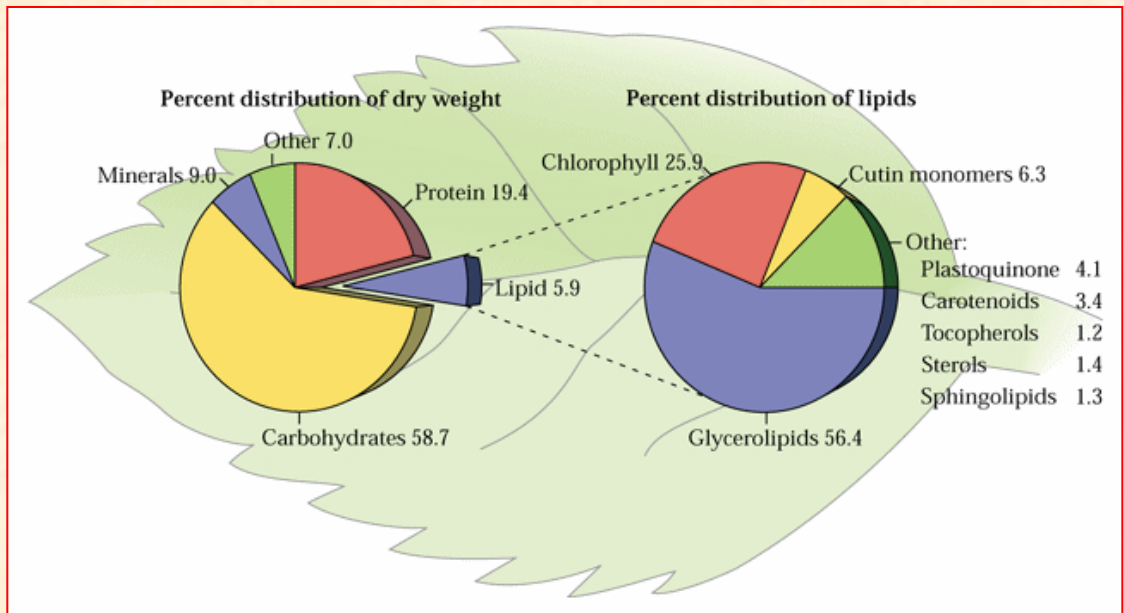
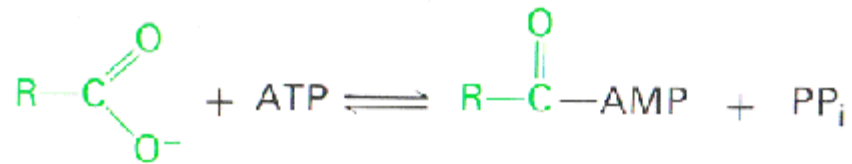


Síntese de Lipídios em Plantas:

- Animais:
 - gorduras ⇨ servem para o armazenamento de energia
- Plantas:
 - óleos ⇨ servem para o armazenamento ou reserva de carbono
- Gorduras e óleos:
 - formas importantes de armazenamento de carbono reduzido em sementes de oleaginosas
 - soja, girassol, amendoim e algodão
 - óleos ⇨ armazenamento em plantas não-domesticadas que apresentam sementes pequenas
 - abacate e azeitonas ⇨ também armazenam gorduras e óleos
 - grupo estruturalmente diverso de compostos hidrofóbicos
 - solúveis em solventes orgânicos e altamente insolúveis em água
 - forma de carbono mais reduzida que os carboidratos
 - oxidação completa de 1 g de gordura ou óleo (40 kJ ou 9,3 kcal de energia)
 - produz mais ATP que a oxidação de 1 g de amido (15,9 kJ ou 3,8 kcal)
 - **Todavia requer grande investimento de energia metabólica**
- Outros lipídios importantes :
 - estrutural e/ou funcionamento das plantas (não utilizados para armazenamento de energia)
 - ceras, cutina e suberina (cutícula protetora e outras estruturas que reduzem a perda de água)
 - terpenóides (isoprenóides)
 - incluem os carotenóides, relacionados à fotossíntese
 - esteróides presentes em muitas membranas

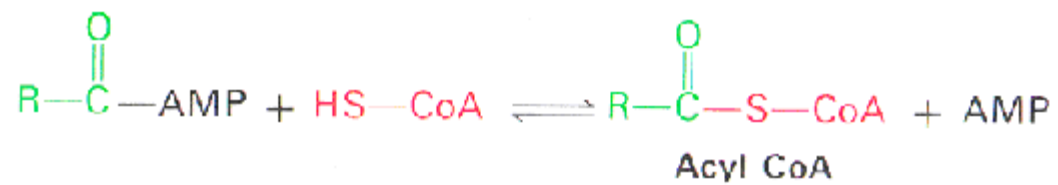


- **Gorduras e óleos:**
 - principalmente na forma de *triacilgliceróis* ou *triglicerídeos*
 - *acil* refere-se à porção de ácido graxo
 - moléculas de ácidos graxos :
 - unidas por ligações ésteres aos três grupos hidroxilas do glicerol
- **Ácidos graxos em plantas:**
 - normalmente ácidos carboxílicos de cadeia reta
 - número par de átomos de carbono
 - cadeias curtas (12 unidades)
 - cadeias longas (20 ou mais unidades)
 - óleos são líquidos à temperatura ambiente
 - presença de ligações insaturadas nos seus ácidos graxos
 - gorduras:
 - sólidas à temperatura ambiente
 - maior proporção de ácidos graxos saturados



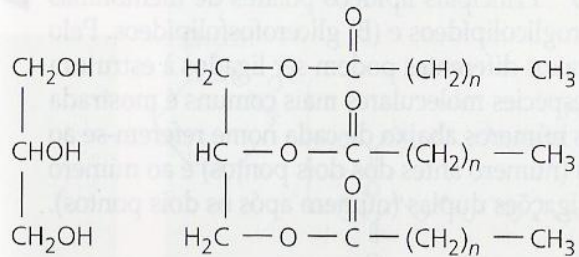
Fatty acid

Acyl adenylate



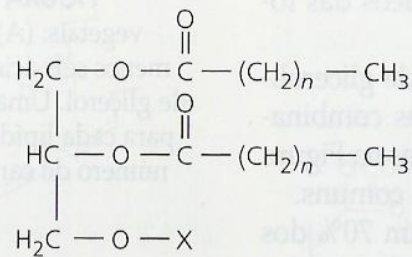
Óleos

Componente das membranas



Glicerol

Triacilglicerol
(o principal lipídeo armazenado)



Glicerolipídeo

X = H

Diacilglicerol (DAG)

X = HPO_3^{2-}

Ácido fosfatídico

X = $\text{PO}_3^{2-} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$

Fosfatidilcolina

X = $\text{PO}_3^{2-} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$

Fosfatidiletanolamina

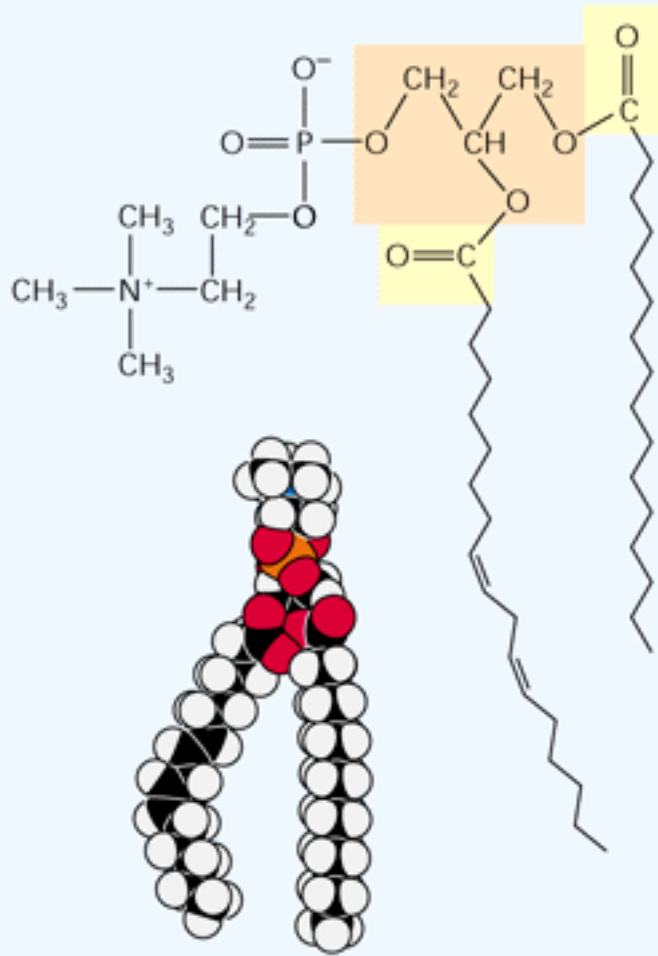
X = galactose

Galactolipídeos

FIGURA 11.14 Características estruturais de triacilgliceróis e glicerolipídeos polares em vegetais superiores. Os comprimentos das cadeias de carbono dos ácidos graxos, os quais sempre têm um número par de carbonos, variam de 12 a 20, mas são tipicamente 16 ou 18. Assim, o valor de n é normalmente 14 ou 16.

Componente das
membranas

(A) Phosphatidilcolina



Óleos

(B) Triacylglycerol

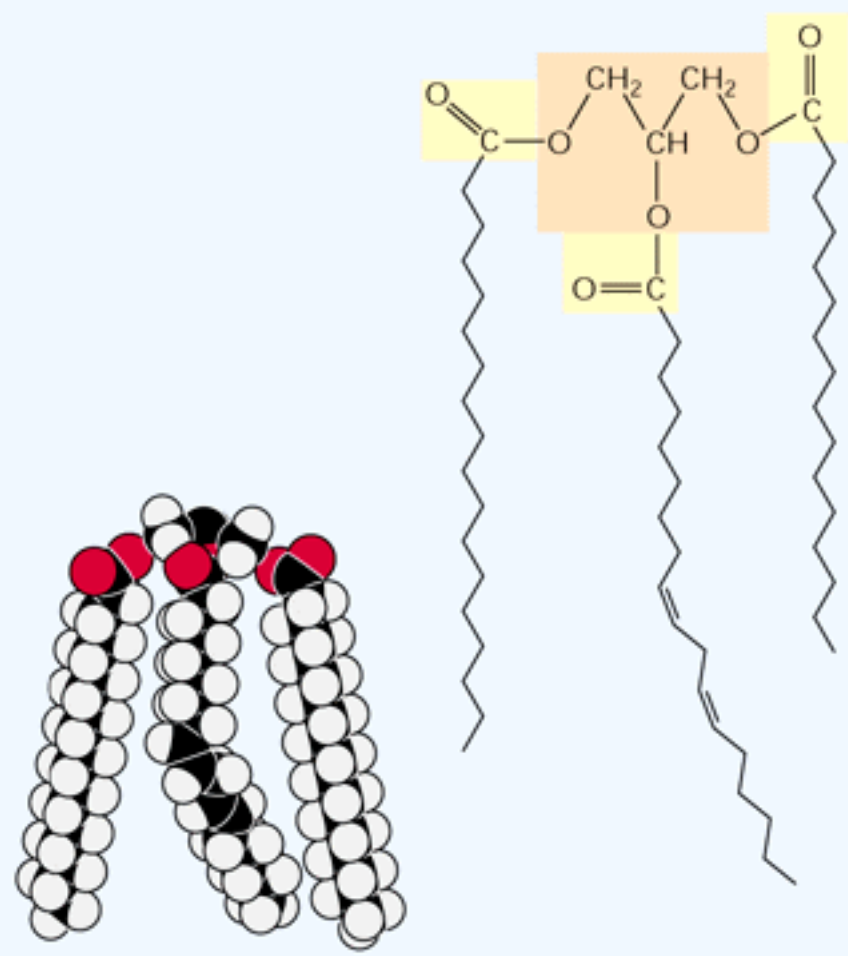


TABELA 11.3**Ácidos graxos comuns em tecidos de vegetais superiores**

Nome ^a	Estrutura
Ácidos graxos saturados	
Ácido láurico (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido mirístico (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido palmítico (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido esteárico (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Ácidos graxos insaturados	
Ácido oléico (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Ácido linoléico (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Ácido linolênico (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

^aCada ácido graxo tem uma abreviatura numérica. O número antes dos dois pontos representa o número total de carbonos; o número depois dos dois pontos é o número de ligações duplas.

- Óleo de sementes de amendoim = 9% de ácido palmítico (16:0), 59% de ácido oléico (18:1) e 21% de ácido linoléico (18:2)

- Óleo de sementes de algodão = 20% de ácido palmítico, 30% de ácido oléico e 45% de ácido linoléico.

Tabela 2. Faixa de variação da composição de ácidos graxos de amostras de óleos vegetais refinados (soja, girassol, canola e milho) comercializados no Estado de São Paulo, entre os anos de 2005 e 2007.

Ácido graxo	Óleo de soja	Óleo de girassol	Óleo de canola	Óleo de milho
	(n = 34)	(n = 7)	(n = 2)	(n = 6)
Valores expressos em % p/p de ésteres metílicos				
14:0	0,07-0,09	0,07-0,14	0,06-0,07	0,04-0,05
15:0	0,01-0,02	ND*-0,02	0,02	ND*-0,01
16:0	10,27-12,17	6,34-8,51	5,00-5,38	12,65-13,43
16:1	0,08-0,10	0,11	0,21-0,24	0,13-0,17
17:0	0,07-0,09	0,04-0,06	0,05	0,08
17:1	0,03-0,05	0,03	0,05-0,06	0,04
18:0	2,67-4,77	3,10-3,97	2,69-2,71	2,37-2,49
18:1 <i>cis</i>	22,57-25,82	18,44-28,10	59,88-60,85	34,44-35,68
18:1 <i>trans</i>	ND*-0,18	0,02-0,49	0,06-0,07	ND*-0,05
18:2 <i>cis</i>	48,11-54,65	55,66-63,11	19,83-20,85	42,23-44,90
18:2 <i>trans</i>	0,29-2,75	0,22-5,10	1,06-1,08	0,20-1,20
20:1	0,12-0,93	0,01-0,29	1,03-1,22	0,05-0,06
22:0	0,04-0,50	0,59	0,27-0,28	0,17-0,28
24:0	ND*-0,16	0,22-0,30	0,15-0,16	0,16-0,21
Ácidos graxos <i>trans</i>		Valores expressos em g por porção de óleo		
18:1 <i>trans</i>	ND-0,02	ND- 0,06	0,007-0,008	ND-0,006
18:2 <i>trans</i>	0,03- 0,33	0,03-0,60	0,125-0,127	0,02-0,14
18:3 <i>trans</i>	0,04-0,32	0,003-0,06	0,25-0,38	0,006-0,05
<i>trans</i> total	0,07-0,67	ND-0,72	0,007-0,515	ND-0,196

ND: não detectado (ND* <0,01%). n: número de amostras. Porção = 13 mL de óleo.

14:0 - Ác. Mirístico
 16:0 - Ác. Palmítico
 18:0 - Ác. Estearico
 18:1 - Ác. Oléico
 18:2 - Ác. Linoléico
 18:3 - Ác. Linolênico

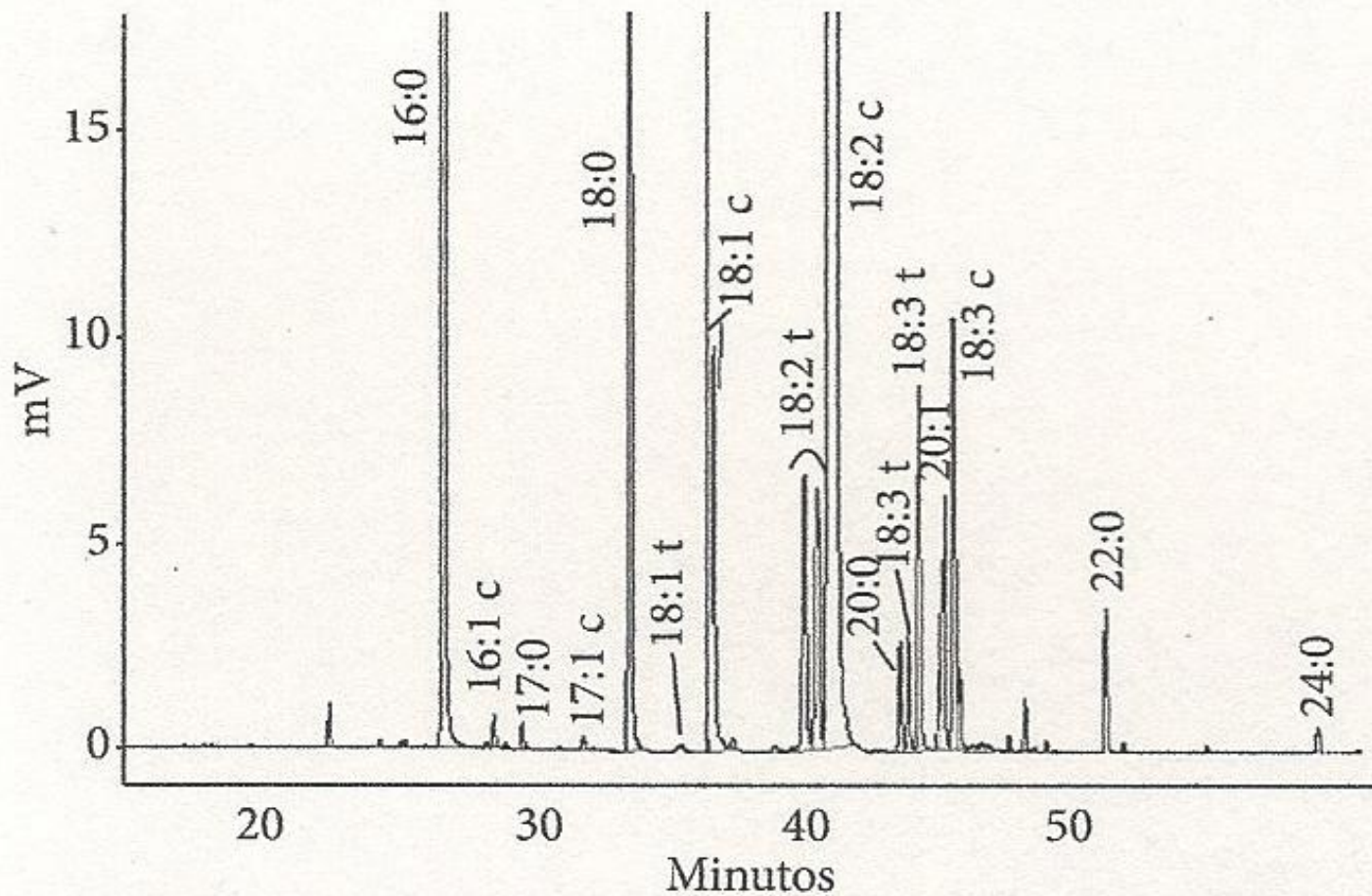


Figura 2. Cromatograma obtido pela análise por CG-DIC de óleo de soja refinado, analisado pelas seguintes condições cromatográficas: coluna SP 2560, 100 m; programação de temperatura da coluna: 45 °C; 1ª rampa 13 °C/min até 175 °C, 2ª rampa 4 °C/min até 215 °C (35 minutos); temperatura do injetor e detector: 250 °C; pressão na coluna: 175 kPa.

- **A composição dos ácidos graxos nos lipídios:**

- varia com a espécie
 - óleo de sementes de amendoim ⇒ 9% ácido palmítico (16:0), 59% ácido oléico (18:1); 21% ácido linoléico (18:2)
 - óleo sementes de algodão ⇒ 20% ácido palmítico, 30% ácido oléico e 45% ácido linoléico
- maioria das sementes:
 - triacilgliceróis são armazenados nos oleossomos (esferossomos, corpos lipídicos)

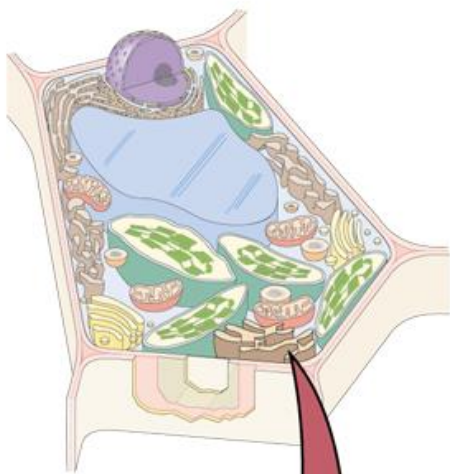
- **Oleossomos:**

- barreira de membrana pouco usual
- camada única de fosfolipídios
- ½ unidade de membrana:
 - porções hidrofílicas dos fosfolipídios expostas ao citossol
 - cadeias hidrofóbicas de hidrocarbonetos *acil* (ácidos graxos) para o interior dos triacilgliceróis
- estabilizados pela presença de proteínas denominadas *oleosinas*
 - cobrem a superfície
 - impedem que os fosfolipídios de corpos lipídicos adjacentes entrem em contato e se fusionem

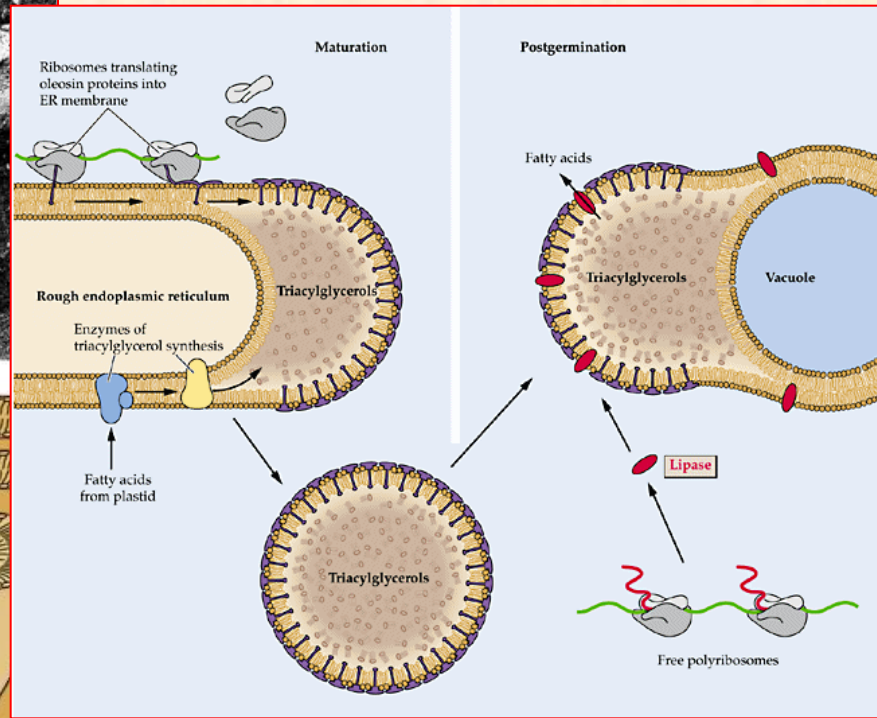
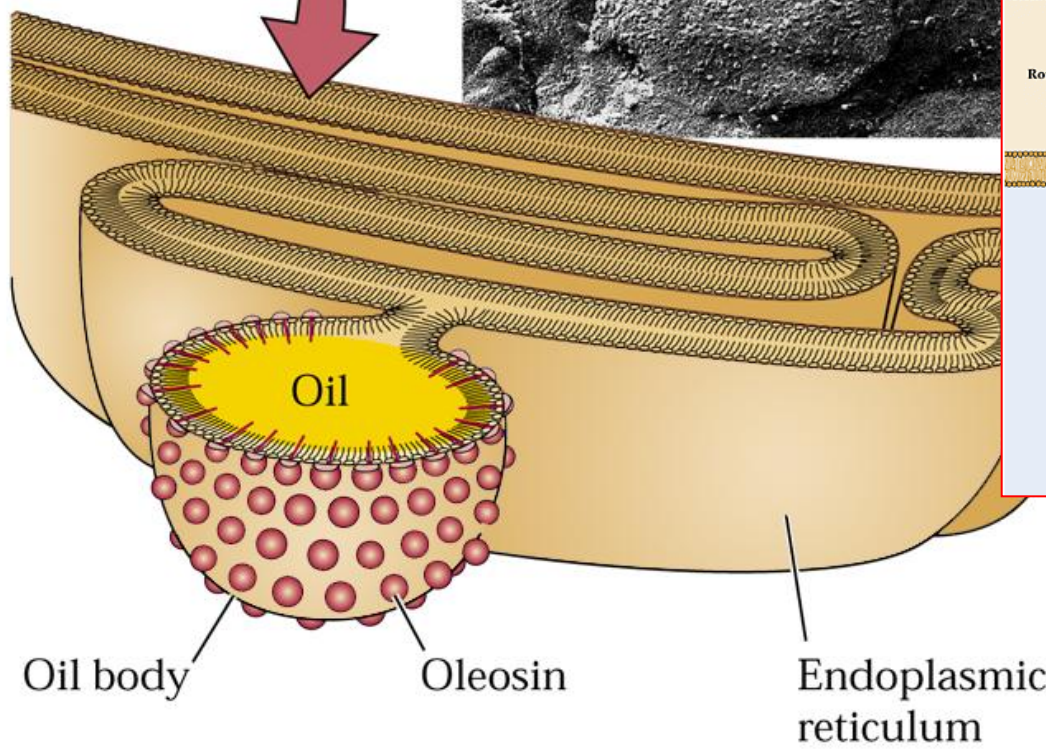
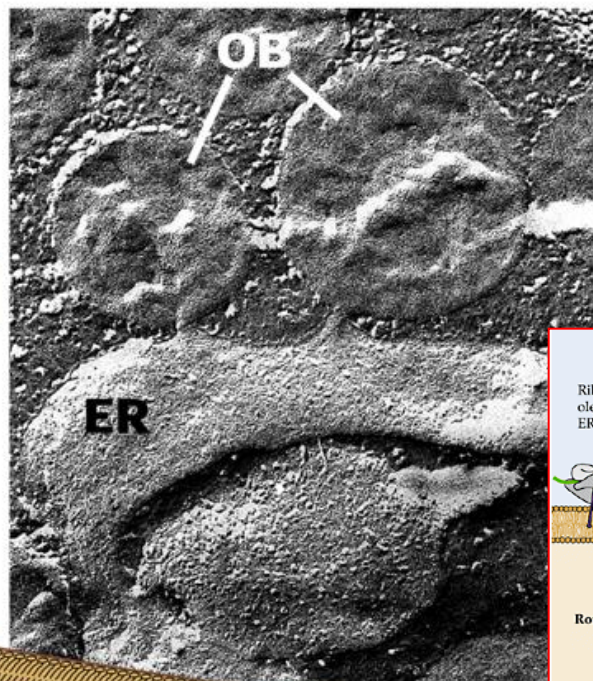
- **Estrutura de membrana singular nos oleossomos:**

- síntese é completada por enzimas localizadas nas membranas do retículo endoplasmático
- acúmulo de gorduras entre as duas monocamadas da bicamada lipídica da membrana do retículo
- bicamada intumesce e se separa à medida que mais gorduras são adicionadas
- corpo lipídico maduro se solta do retículo endoplasmático

(A)



(B)



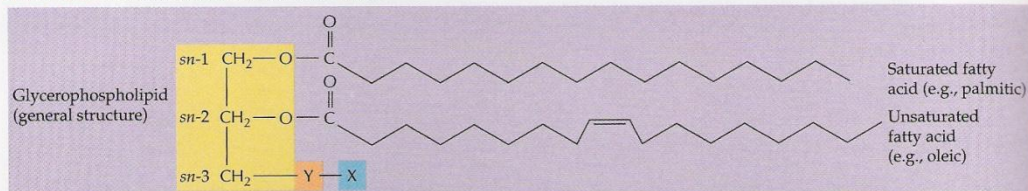
- **Membranas celulares:**
- constituídas de bicamadas de moléculas anfipáticas
 - porções polares e apolares.
 - porções polares (cabeça) em contato com o ambiente aquoso
 - porções apolares (hidrofóbicas) impedem a difusão aleatória de solutos entre os compartimentos
- ***Glicerolipídios polares:***
 - principais lipídios estruturais nas membranas
 - porção hidrofóbica:
 - consiste de duas cadeias de ácidos graxos de 16 a 18 carbonos esterificados nas posições 1 e 2 a uma estrutura de glicerol
 - Categorias de glicerolipídios polares:
 - *gliceroglicolipídios* (açúcares formam o grupamento terminal)
 - *glicerofosfolipídios* (o grupo terminal contém fósforo)

- **Membranas vegetais:**
 - possuem lipídios estruturais adicionais
 - esfingolipídios e esteróis
 - constituintes minoritários
- **Outros lipídios desempenham papéis específicos:**
 - na fotossíntese e em outros processos
 - clorofilas, plastoquinonas, carotenóides e tocoferóis
 - juntos contabilizam 1/3 dos lipídios das folhas
- **Membranas dos cloroplastos:**
 - 70% dos lipídios de membrana em tecidos fotossintéticos
 - dominadas por *gliceroglicolipídios*
- **Outras membranas das células:**
 - contêm *glicerofosfolipídios*
- **Tecidos não fotossintetizantes:**
 - fosfolipídios são os principais glicerolipídios das membranas

TABELA 11.4**Componentes glicerolipídicos das membranas celulares**

	Composição lipídica (porcentagem do total)		
	Cloroplasto	Retículo endoplasmático	Mitocôndria
Fosfatidilcolina	4	47	43
Fosfatidiletanolamina	—	34	35
Fosfatidilinositol	1	17	6
Fosfatidilglicerol	7	2	3
Difosfatidilglicerol	—	—	13
Monogalactosildiacylglicerol	55	—	—
Digalactosildiacylglicerol	24	—	—
Sulfolipídeo	8	—	—

Table 10.3 Major classes of membrane lipids



		Substituent		Name of lipid
Formula of Y	Name of X—OH	Formula of X		
	Water	—H		Phosphatidic acid (PA)
	Choline	—CH ₂ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃		Phosphatidylcholine (PC)
	Ethanolamine	—CH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺		Phosphatidylethanolamine (PE)
	Serine			Phosphatidylserine (PS)
	Glycerol	—CH ₂ CH(OH)CH ₂ OH		Phosphatidylglycerol (PG)
	Phosphatidylglycerol			Diphosphatidylglycerol (cardiolipin)
	<i>myo</i> -Inositol			Phosphatidylinositol (PI)
None	Sulfoquinovose			Sulfoquinovosyldiacylglycerol (SQD), also called sulfolipid (SL)
	Galactose			Monogalactosyldiacylglycerol (MGD)
	Digalactose			Digalactosyldiacylglycerol (DGD)

- **Biossíntese de Ácidos Graxos:**

- acetil-CoA \Rightarrow precursor
- envolve a condensação cíclica do *acetil-CoA*

- **Em plantas:**

- ácidos graxos:
 - sintetizados exclusivamente em plastídios (animais \Rightarrow citossol)
- enzimas da rota mantidas juntas:
 - complexo coletivo denominado **ácido graxo sintase**
 - permite que as reações ocorram mais eficientemente
- cadeias *acil* em crescimento:
 - ligadas covalentemente a uma proteína *acídica*:
 - baixo peso molecular
 - *proteína carregadora de acil* – **ACP** (**A**cyly **C**arrier **P**rotein)
 - quando conjugada à proteína carregadora *acil*:
 - cadeia de ácidos graxos é denominada **acil-ACP**

FIGURA 11.16 Ciclo da síntese de ácidos graxos em plastídeos de células vegetais.

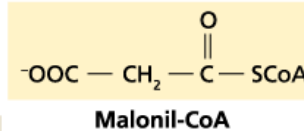
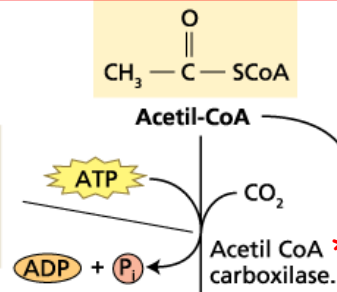
ACP - Proteína Carreadora de Acil

Ácido Graxo Sintase
Complexo enzimático coletivo envolvido na síntese de ácidos graxos

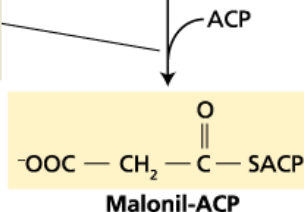
(*) Acetil-Co-A-carboxilase

Controla a taxa global de síntese de ácidos graxos

1. Esta é primeira etapa comprometida com a rota biossintética de ácidos graxos



2. Grupo malonil é transferido à proteína carreadora de acil.



Grupo acetato do Acetil-Co-A transferido para a enzima condensadora

3. O primeiro ciclo da síntese de ácidos graxos inicia aqui.

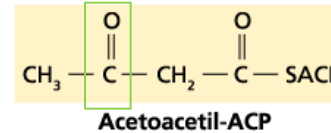
Enzima condensadora

Etapa de descarboxilação

5. O segundo ciclo da síntese de ácidos graxos inicia aqui.

Etapa de descarboxilação

ACP, CO₂



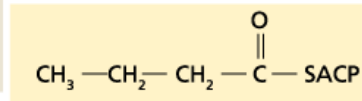
Enzima condensadora

(Continua em direção à cadeia de 16 a 18 carbonos de extensão)

6. O ciclo continua múltiplas vezes, adicionando unidades de acetato (2 carbonos) do malonil-ACP.

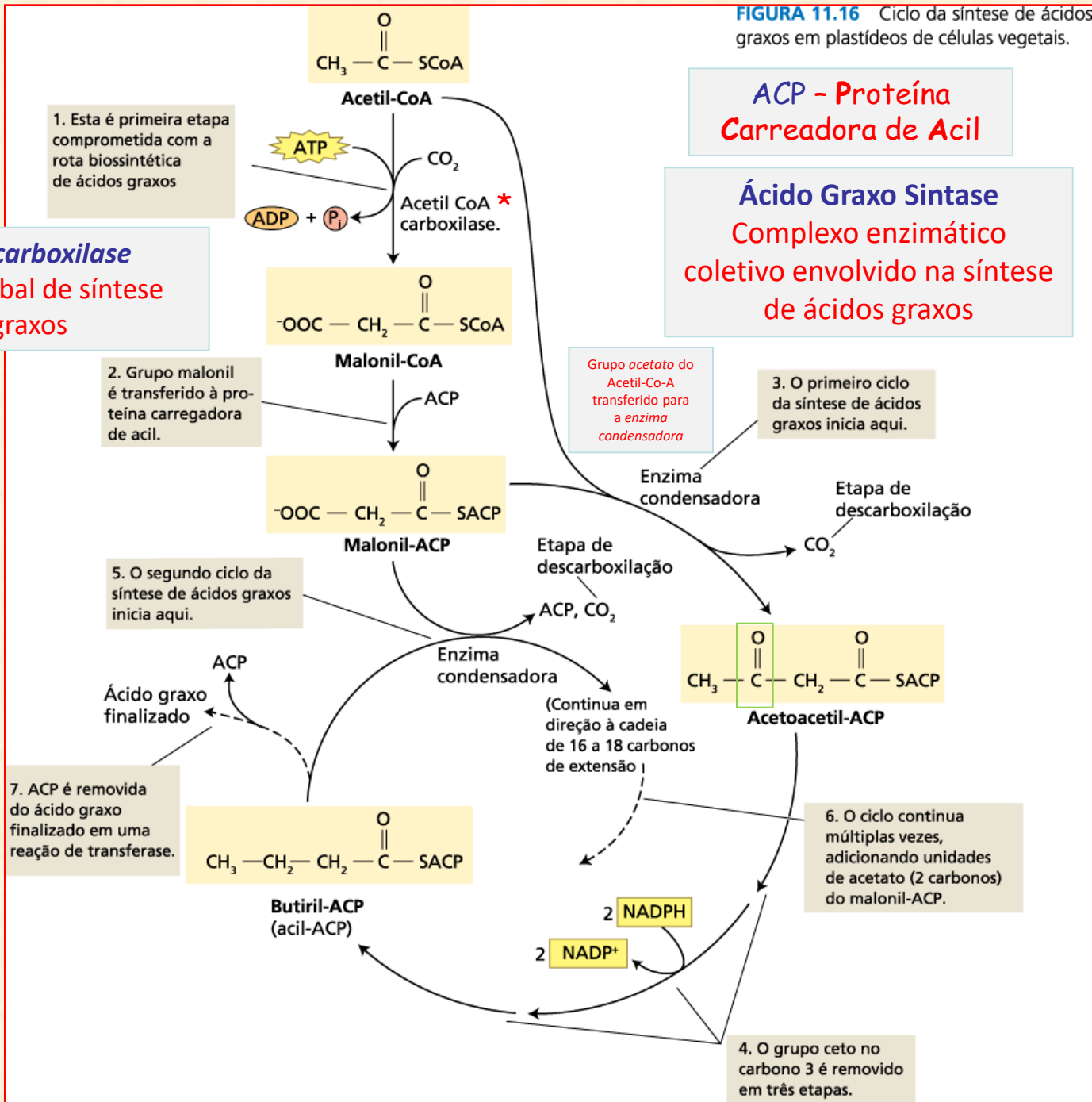
Ácido graxo finalizado

7. ACP é removida do ácido graxo finalizado em uma reação de transferase.



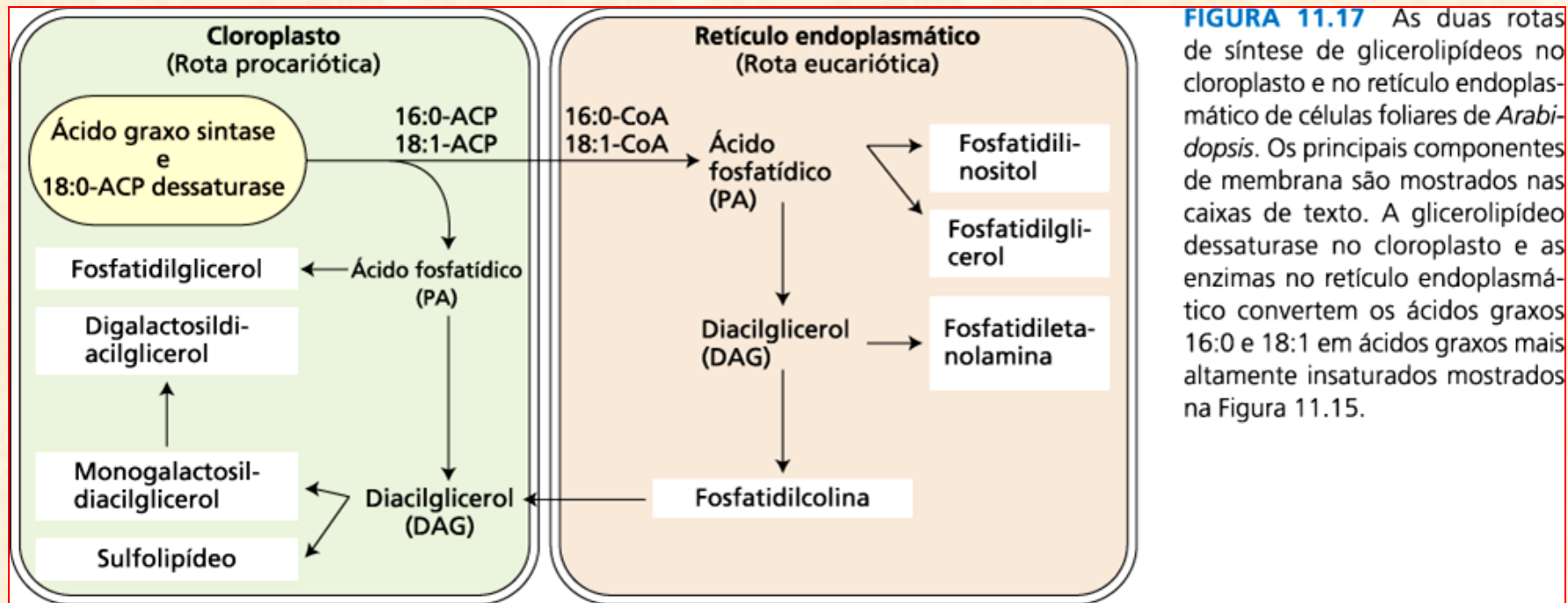
2 NADPH → 2 NADP⁺

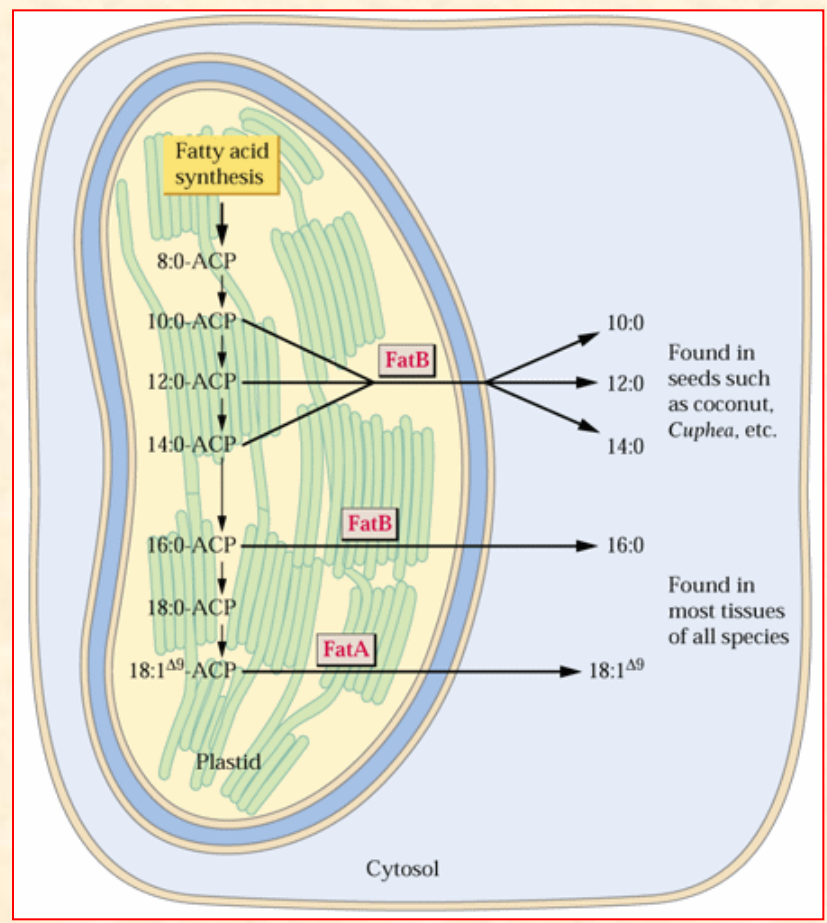
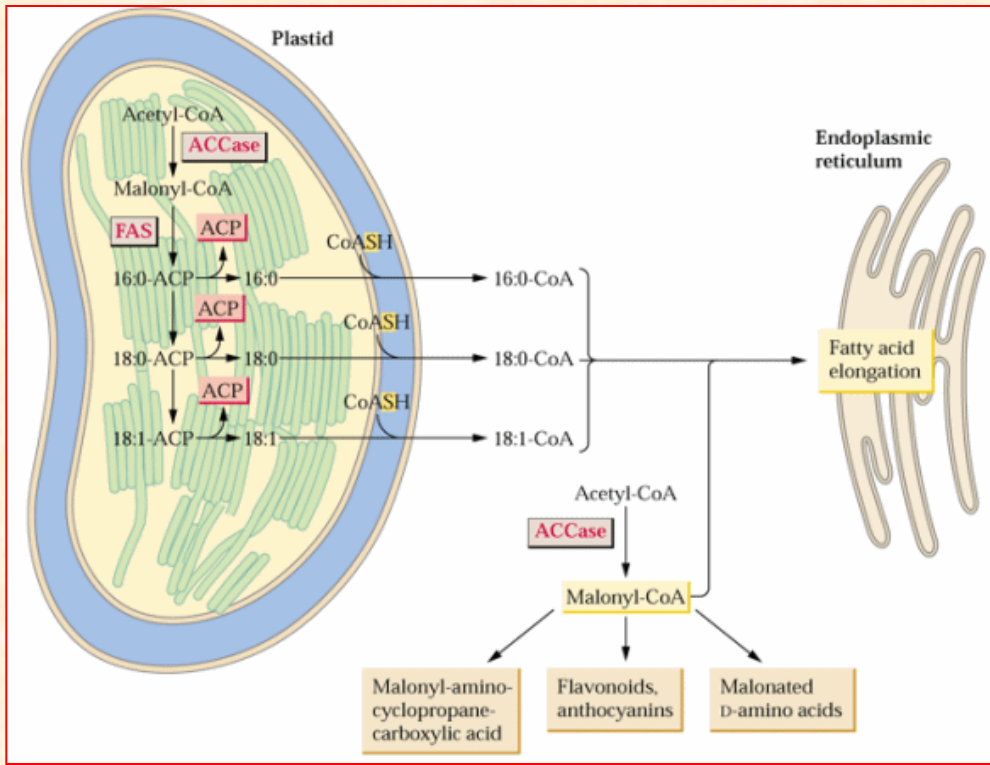
4. O grupo ceto no carbono 3 é removido em três etapas.



- **Dessaturases:**
 - proteínas integrais de membranas
 - encontradas nos cloroplastos e no retículo endoplasmático
 - cada *dessaturase* insere uma ligação dupla em uma posição específica da cadeia de ácidos graxos
 - enzimas agem sequencialmente para formar o 18:3 e o 16:3.
- **Ácidos graxos sintetizados nos plastídios:**
 - originam os glicerolipídios das membranas dos oleossomos
 - primeiras etapas de síntese dos glicerolipídios:
 - duas reações de *acilação*
 - transferem ácidos graxos da *acil-ACP* (*acil-CoA*) \Rightarrow *glicerol-3-fosfato*
 - forma *ácido fosfatídico*

- A ação de uma *fosfatase* específica:
 - produz *diacilglicerol (DAG)* a partir de *ácido fosfatídico*
 - *ácido fosfatídico*:
 - pode ser convertido diretamente em *fosfatidilinositol* ou em *fosfatidilglicerol*
 - DAG:
 - pode originar *fosfatidiletanolamina* ou *fosfatidilcolina*
- **Localização das enzimas de síntese dos *glicerolipídios*:**
 - sugere interação complexa e altamente regulada entre os cloroplastos (local de síntese dos ácidos graxos) e outros sistemas de membranas
- **Duas rotas:**
 - ***Rota procariótica (nos cloroplastos):***
 - utiliza os produtos 16:0-ACP e 18:1-ACP da síntese de ácidos graxos nos cloroplastos para sintetizar o ácido fosfatídico e derivados
 - alternativamente, ácidos graxos podem ser exportados ao citoplasma como CoA ésteres
 - ***Rota eucariótica (no retículo endoplasmático):***
 - rota eucariótica utiliza um conjunto separado de *aciltransferases* no retículo endoplasmático para incorporar os ácidos graxos em ácido fosfatídico e seus derivados





- **Em plantas superiores:**
 - *Arabidopsis* e espinafre:
 - as duas rotas contribuem quase igualmente para síntese de lipídios (cloroplastos)
 - outras espécies:
 - fosfatidilglicerol é o único produto da rota procariótica
 - demais lipídios do cloroplasto sintetizados inteiramente pela rota eucariótica
- **Síntese de *triacilgliceróis* (óleos) em sementes de oleaginosas:**
 - geralmente, a mesma descrita para *glicerolipídios*
 - *16:0* e *18:1-ACP*:
 - sintetizados nos plastídios das células e exportados como *CoA tioésteres*
 - incorporação no diacilglicerol (*DAG*) no retículo endoplasmático
- **Enzimas-chave no metabolismo de sementes oleaginosas:**
 - *acil-CoA:DAG aciltransferase* e a *PC:DAG aciltransferase*
 - catalizam a síntese dos triglicerídeos (éleos)

- **Composição lipídica e funções das membranas:**
 - tolerância ao frio:
 - capacidade de manutenção da fluidez das membranas
 - redução da temperatura a níveis próximos à zero:
 - decréscimo na fluidez das membranas nas espécies sensíveis ao frio
 - evento primário do dano por resfriamento (*chilling*):
 - » transição fase líquido-cristalina para uma fase gel nas membranas
 - grau de insaturação dos ácidos graxos:
 - determina o limite da temperatura na qual o dano ocorre
 - Tolerância a diferentes tipos de estresses ambientais:
 - alterações composição lipídica ou grau de insaturação da membrana
 - seca, alumínio, solos salinos, dentre outros.

- **Lipídios das membranas:**
 - alvos da ação de radicais livres (espécies reativas de oxigênio-EROs)
 - ***peroxidação dos lipídios:***
 - retirada átomo de hidrogênio das moléculas de ácidos graxos insaturados
 - rearranjo das ligações duplas resulta na formação de dieno conjugado
 - após o ataque por oxigênio molecular:
 - produz radicais peroxi-lipídicos e endoperóxidos
 - formação de endoperóxidos em ácidos graxos insaturados apresentando, pelo menos, três metilenos interrompidos por ligações duplas pode resultar na formação de aldeído malônico (MDA) ⇒ produto da degradação dos lipídios
 - Teste MDA-TBA (Ácido tiobarbitúrico)
- **Enzimas e do metabolismo antioxidativo não-enzimático:**
 - evitam e/ou minimizam danos às membranas causados pelas EROs
 - SODs, CATs, PODs, Sistema Ascorbato-Glutationa, etc.

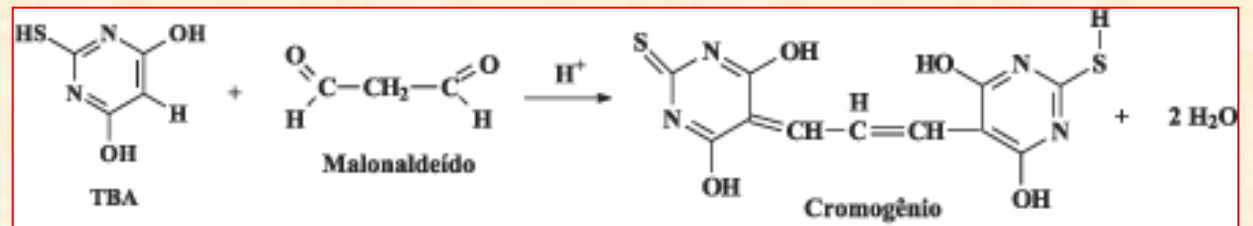


Figura 1. Reação do teste de TBA entre o ácido 2-tiobarbitúrico e o malonaldeído, formando o composto colorido, medido espectrofotometricamente a 532 nm

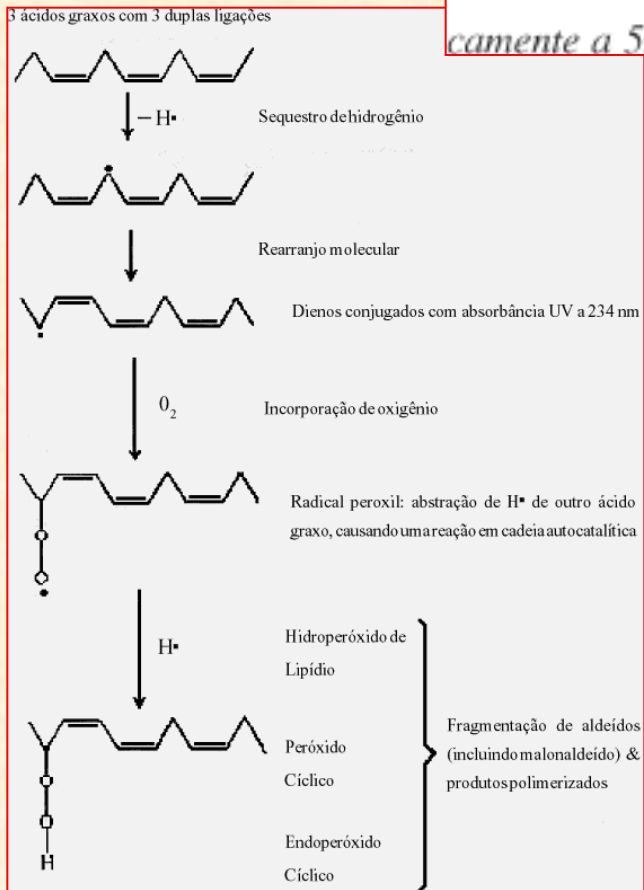
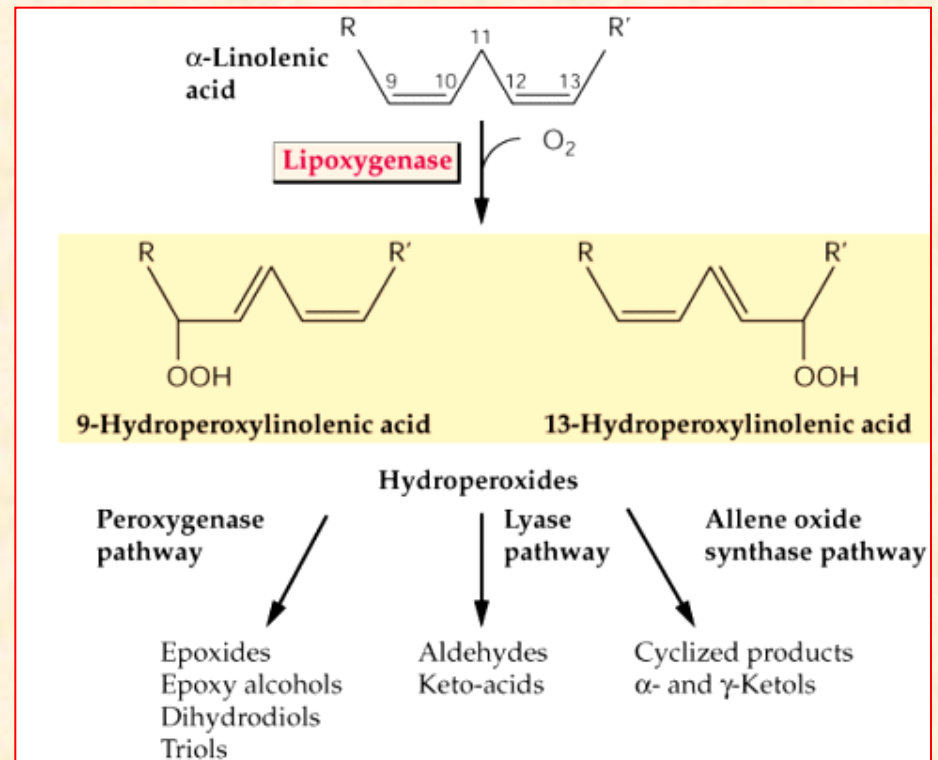


Figura 1. Peroxidação lipídica: uma reação em cadeia.

Fonte: Halliwell & Gutteridge (1991).



- **Lipídios de membranas:**

- importantes precursores de compostos sinalizadores

- ***Jasmonato:***

- derivado do *ácido linoléico*

- ativa as defesas vegetais contra insetos e muitos fungos fitopatogênicos

- ***Fosfatidilinositol-4-5-bifosfato (PIP₂):***

- mais importante dos derivados fosfatados do fosfatidilinositol (fosfoinosítídeos)

- **Em animais:**

- ativação mediada por receptores da *fosfolipase C*

- hidrólise do *PIP₂* a *inositol trifosfato (IP₃)* e *diacilglicerol*

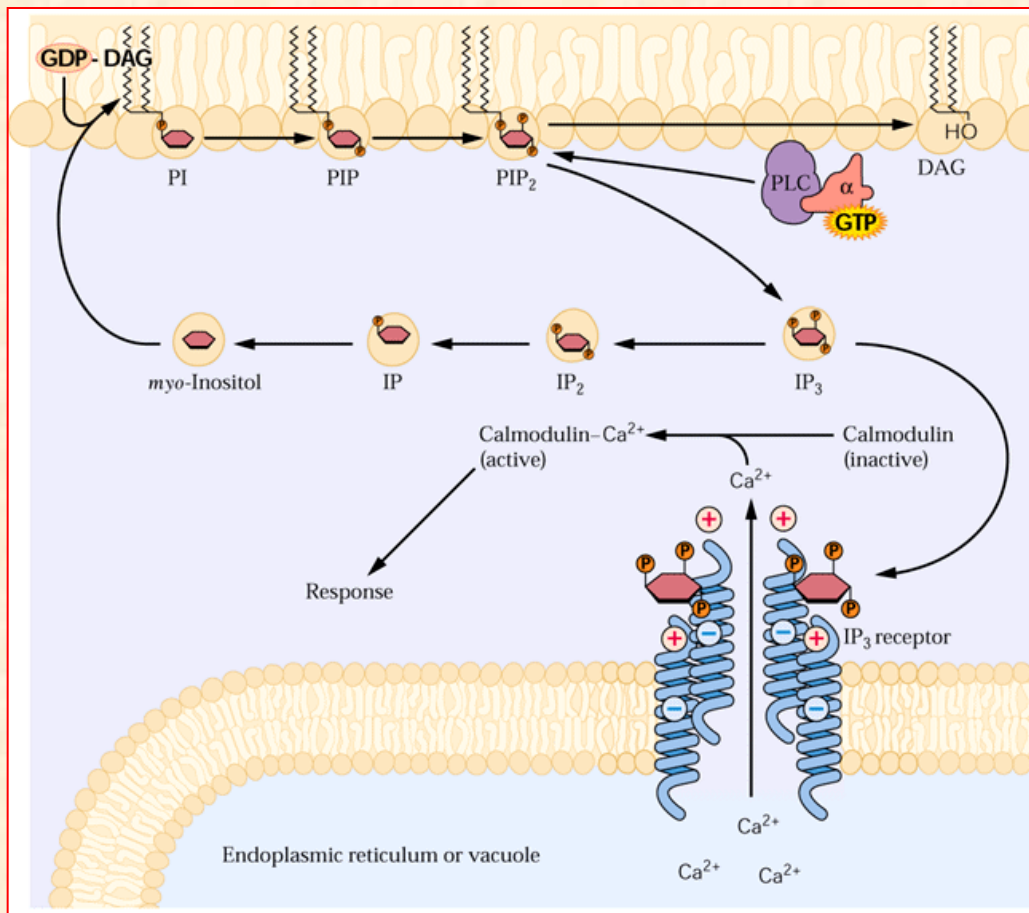
- ambos agem como mensageiros secundários intracelulares

- provavelmente também em plantas

- ação do *IP₃* na liberação do Ca^{2+} no citoplasma:

- associada à regulação de diferentes processos celulares

- fechamento estomático pela ação do ácido abscísico (ABA)



Quebra de Lipídios em Plantas:

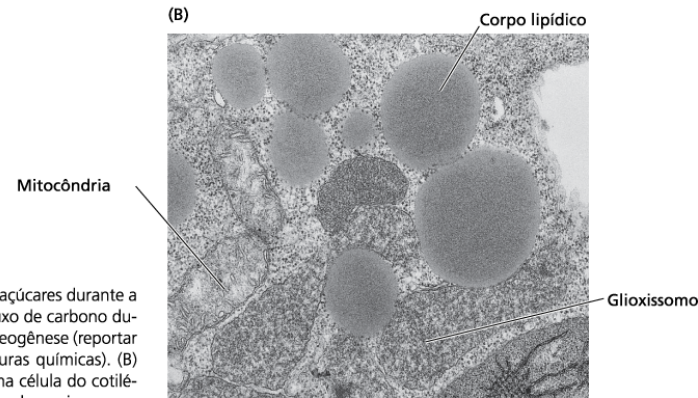
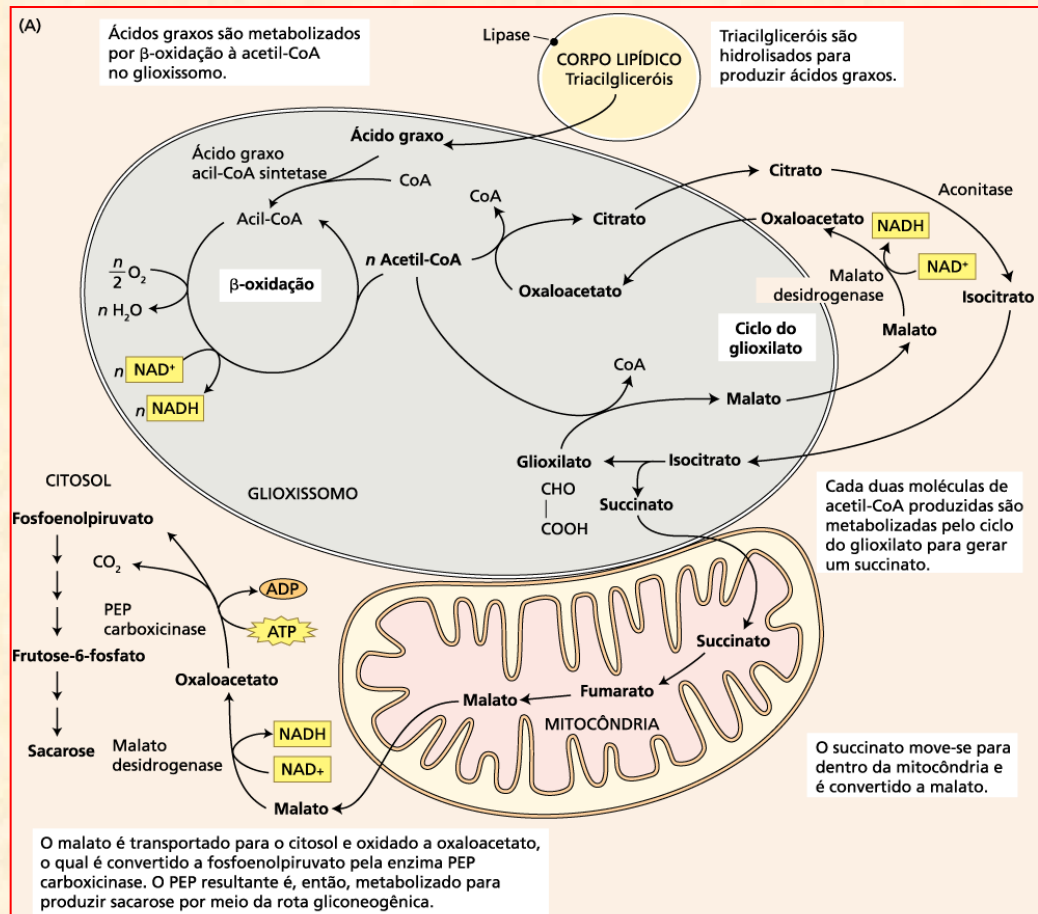
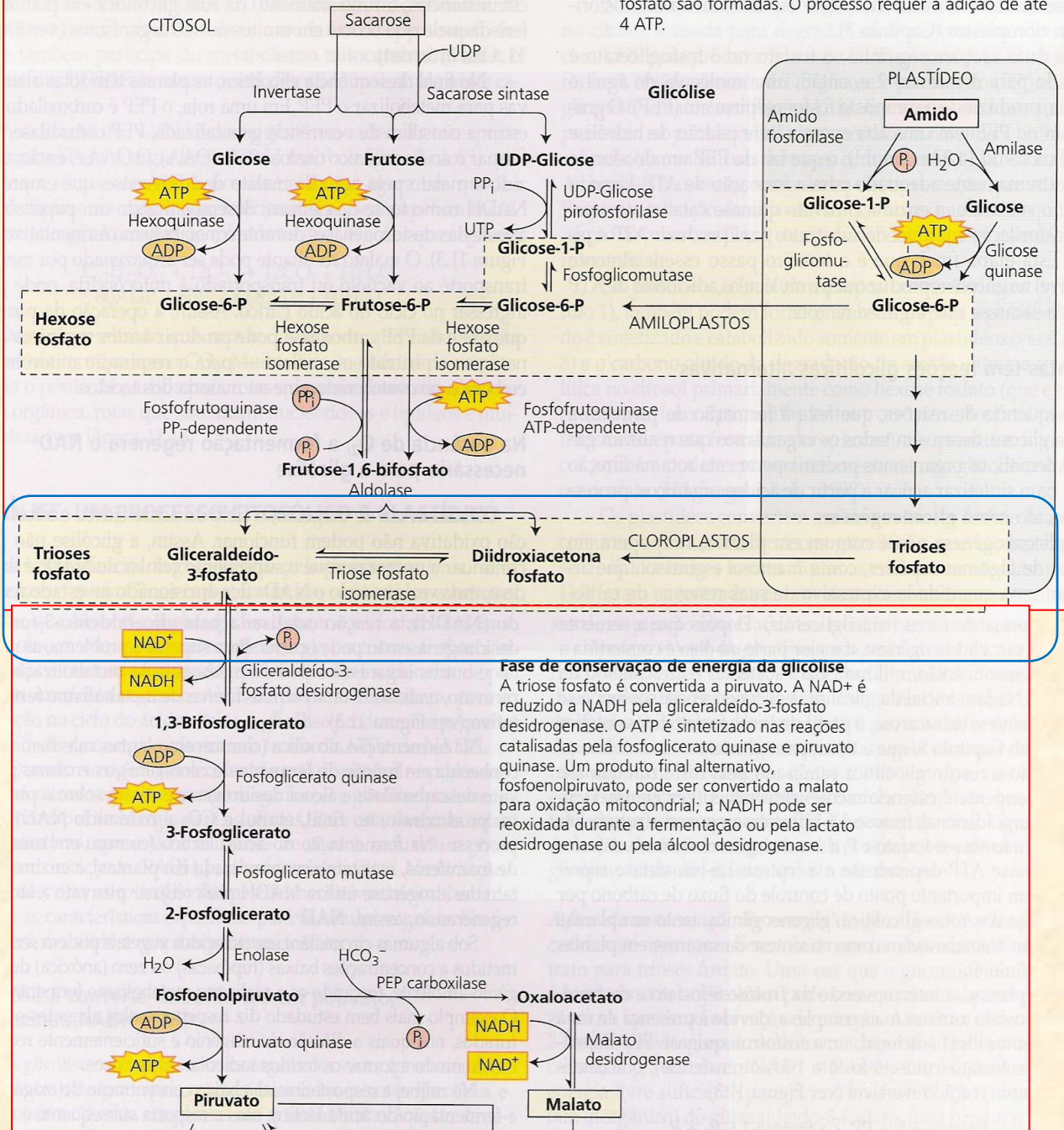


FIGURA 11.18 Conversão de gorduras em açúcares durante a germinação de sementes oleaginosas. (A) Fluxo de carbono durante a degradação de ácidos graxos e gliconeogênese (reportar às Figuras 11.2, 11.3 e 11.6 para as estruturas químicas). (B) Micrografia ao microscópio eletrônico de uma célula do cotilédone armazenador de óleos de uma plântula de pepino, mostrando glioxissomos, mitocôndrias e corpos lipídicos (B, cortesia de R. N. Trelease).

(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.



- **Transformação quantitativa dos óleos em carboidratos?**

- mamona:

- endosperma degenera após o consumo das reservas de lipídios e de proteínas

- sementes de girassol, algodão e abóboras

- cotilédones diferenciam em órgãos fotossintetizantes após as reservas serem consumidas
 - apenas uma parte dos lipídios é convertida em carboidratos exportáveis
 - maior parte dos carbonos derivados dos lipídios permanece nos cotilédones
 - contribuição para a síntese dos cloroplastos e de outras estruturas celulares

- **Transição na composição de organelas celulares:**

- redução na quantidade de *glioxissomos*

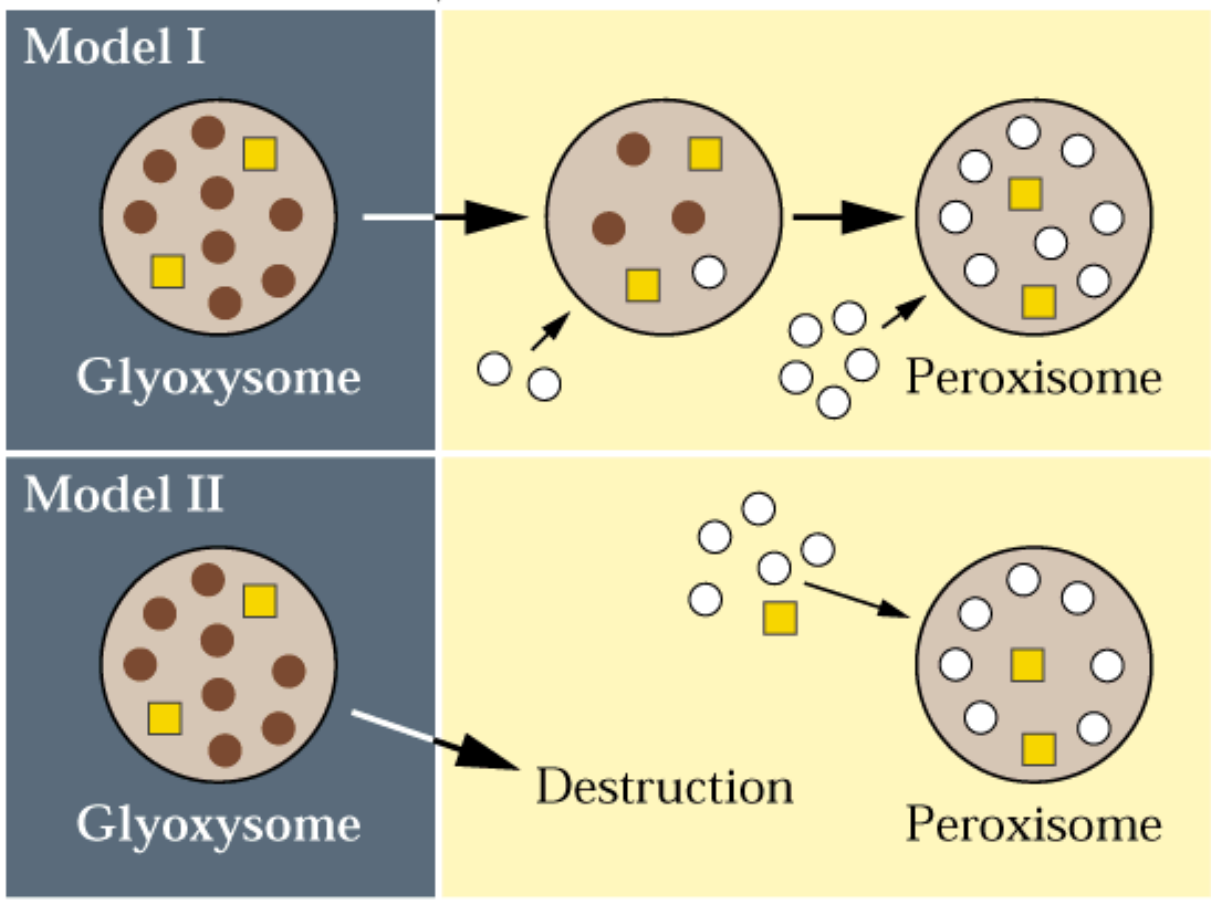
- aumento na quantidade de *peroxissomos*

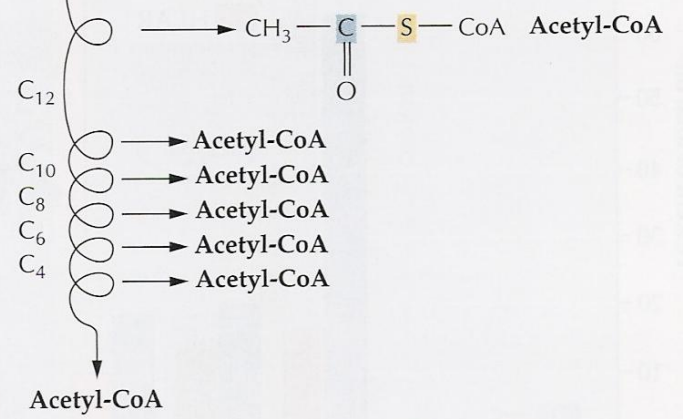
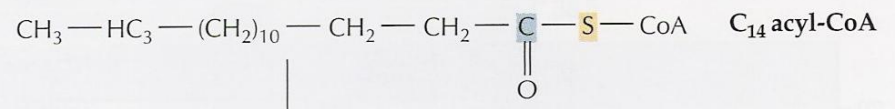
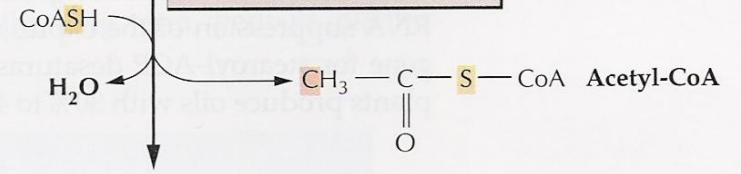
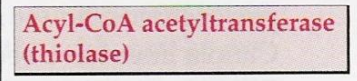
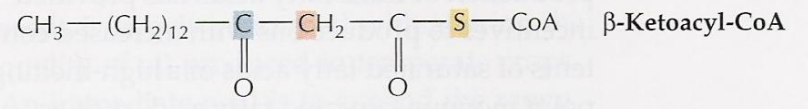
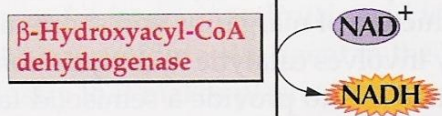
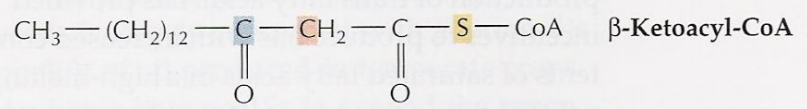
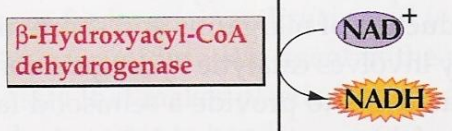
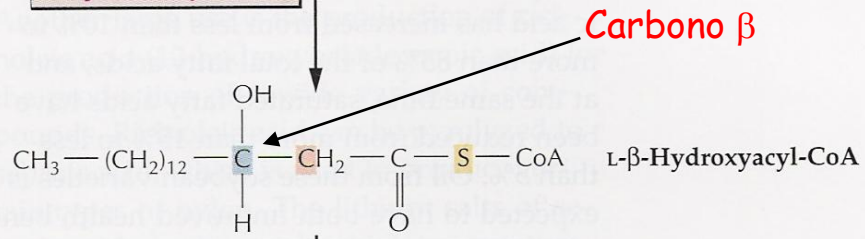
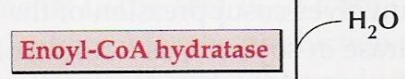
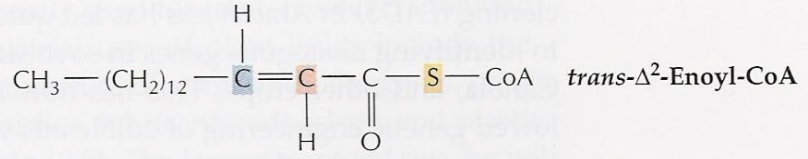
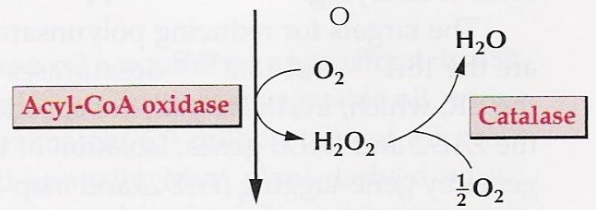
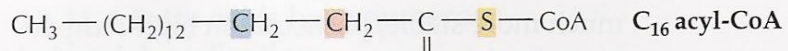
- redução na necessidade de quebra de lipídios
 - aumento necessidade de metabolizar produtos da *fotorrespiração* (H_2O_2)

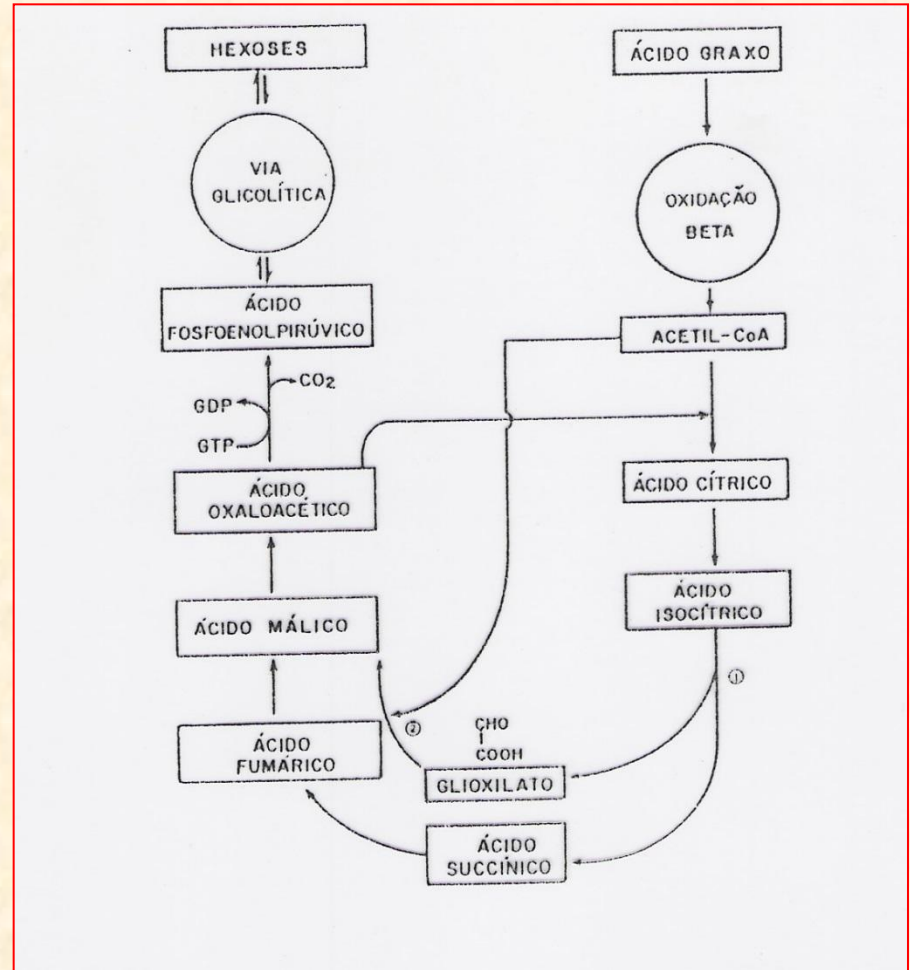
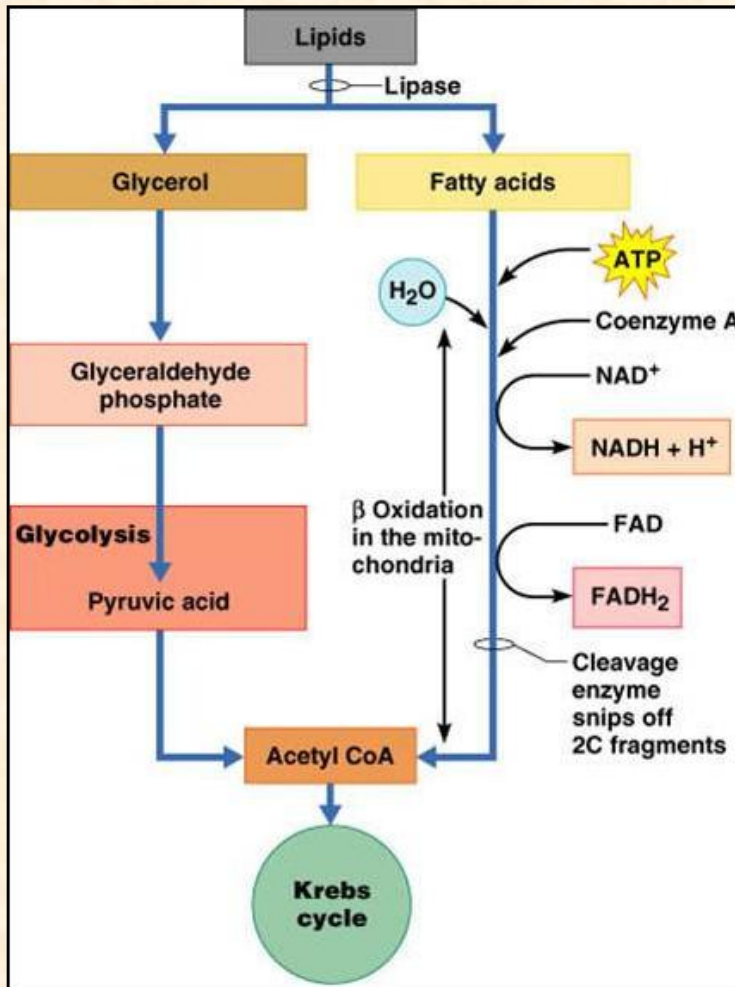
- **marco cito-fisiológico:**

- » passagem do estado *heterotrófico* para o *autotrófico*

Onset of light



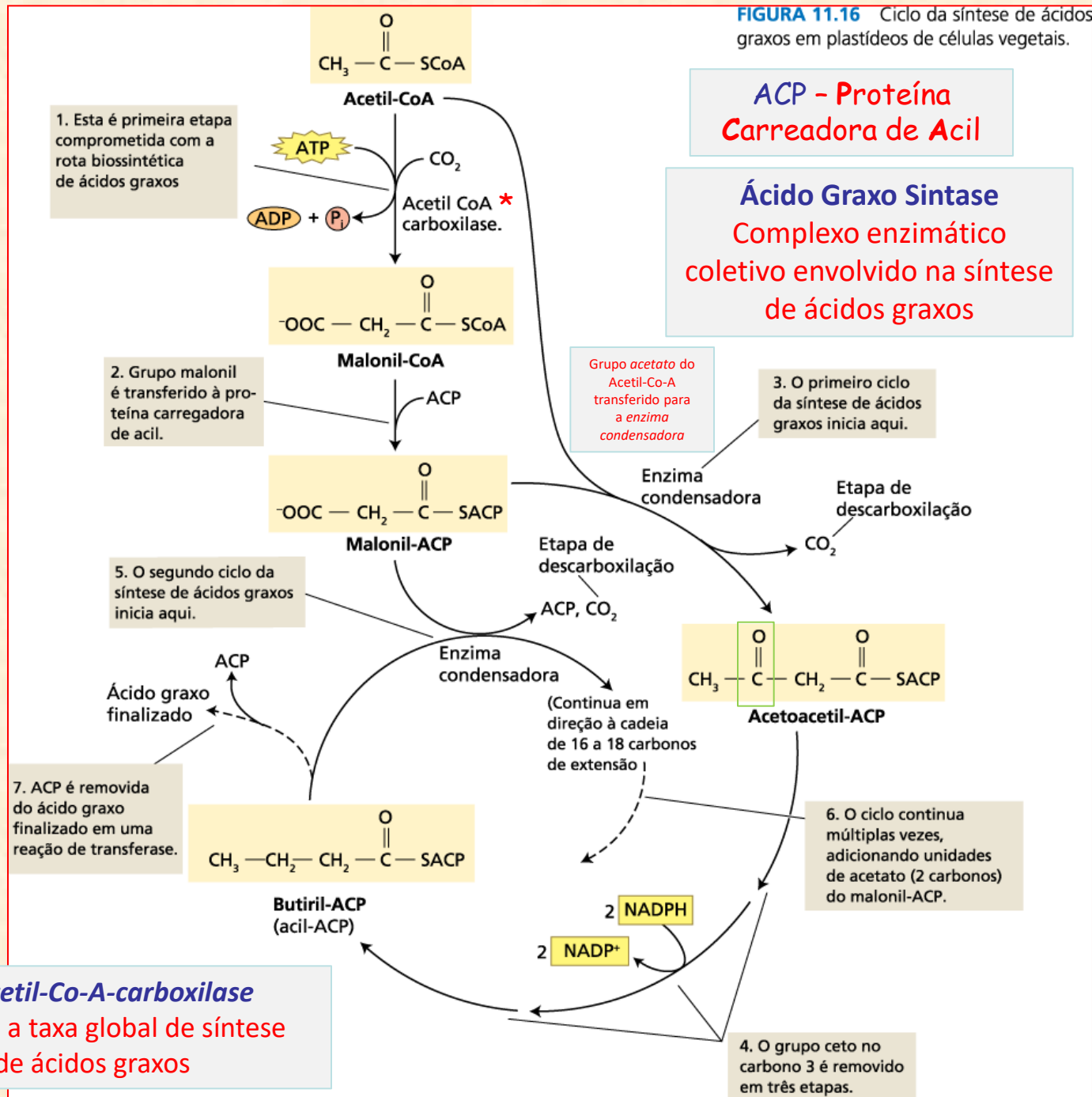




Obrigado!

Detalhes da Síntese e Quebra de Lipídios em Plantas

FIGURA 11.16 Ciclo da síntese de ácidos graxos em plastídeos de células vegetais.



ACP - Proteína Carreadora de Acil

Ácido Graxo Sintase
Complexo enzimático coletivo envolvido na síntese de ácidos graxos

Grupo acetato do Acetil-Co-A transferido para a enzima condensadora

2. Grupo malonil é transferido à proteína carregadora de acil.

3. O primeiro ciclo da síntese de ácidos graxos inicia aqui.

5. O segundo ciclo da síntese de ácidos graxos inicia aqui.

6. O ciclo continua múltiplas vezes, adicionando unidades de acetato (2 carbonos) do malonil-ACP.

7. ACP é removida do ácido graxo finalizado em uma reação de transferase.

(*) Acetil-Co-A-carboxilase
Controla a taxa global de síntese de ácidos graxos

- **Primeira etapa da síntese de ácidos graxos:**

- síntese de *malonil-CoA* a partir do *acetil-CoA* e CO_2
- enzima *acetil-CoA carboxilase*
- forte regulação dessa enzima:
 - parece controlar a taxa global de síntese de ácidos graxos

- ***Malonil-CoA:***

- reage com o *ACP* \Rightarrow gera *malonil-ACP*:
- ***primeiro ciclo da síntese de ácidos graxos:***
 - grupo acetato do *acetil-CoA* \Rightarrow transferido *cisteína* específica da enzima *condensadora (3-cetoacil-ACP-sintase)* e, então, combinado com o *malonil-ACP* \Rightarrow forma *acetoacil-ACP*
- ***segundo ciclo da síntese de ácidos graxos:***
 - o grupo *ceto* do carbono 3 do *acetoacil-ACP* é removido (reduzido) pela ação de três enzimas para formar uma nova cadeia *acil (butiril-ACP)*
 - após esse ciclo a cadeia apresenta quatro carbonos de comprimento

- **terceiro ciclo da síntese de ácidos graxos:**
 - um ácido de quatro carbonos (*butiril-ACP*) e uma outra molécula de *malonil-ACP*
 - novos substratos para a *enzima condensadora*
 - adição outra unidade de dois carbonos (acetato) do *malonil-ACP* à cadeia em crescimento
 - ciclo continua até que 16 ou 18 carbonos tenham sido adicionados (2 a 2)
- **quarto ciclo da síntese de ácidos graxos:**
 - alguns 16:0-ACP são liberados da maquinaria da *ácido graxo sintase*
 - maioria das moléculas alongadas para 18:0-ACP:
 - eficientemente convertida a 18:1-ACP por uma enzima *dessaturase*
 - repetição de eventos:
 - 16:0-ACP e do 18:0-ACP ⇒ principais produtos da síntese de ácidos graxos em plastídios
- **Modificações subsequentes nos ácidos graxos após ligação ao glicerol:**
 - formam os glicerolipídios
 - ligações duplas adicionais
 - inseridas nos ácidos graxos 16:0 e 18:1
 - série de isoenzimas *dessaturases*

- **Dessaturases:**
 - proteínas integrais de membranas
 - encontradas nos cloroplastos e no retículo endoplasmático
 - cada *dessaturase* insere uma ligação dupla em uma posição específica da cadeia de ácidos graxos
 - enzimas agem sequencialmente para formar o 18:3 e o 16:3.
- **Ácidos graxos sintetizados nos plastídios:**
 - originam os glicerolipídios das membranas dos oleossomos
 - primeiras etapas de síntese dos glicerolipídios:
 - duas reações de *acilação*
 - transferem ácidos graxos da *acil-ACP* (*acil-CoA*) \Rightarrow *glicerol-3-fosfato*
 - forma *ácido fosfatídico*

- A ação de uma *fosfatase* específica:
 - produz *diacilglicerol (DAG)* a partir de *ácido fosfatídico*
 - *ácido fosfatídico*:
 - pode ser convertido diretamente em *fosfatidilinositol* ou em *fosfatidilglicerol*
 - DAG:
 - pode originar *fosfatidiletanolamina* ou *fosfatidilcolina*
- **Localização das enzimas de síntese dos *glicerolipídios*:**
 - sugere interação complexa e altamente regulada entre os cloroplastos (local de síntese dos ácidos graxos) e outros sistemas de membranas
- **Duas rotas:**
 - ***Rota procariótica (nos cloroplastos):***
 - utiliza os produtos 16:0-ACP e 18:1-ACP da síntese de ácidos graxos nos cloroplastos para sintetizar o ácido fosfatídico e derivados
 - alternativamente, ácidos graxos podem ser exportados ao citoplasma como CoA ésteres
 - ***Rota eucariótica (no retículo endoplasmático):***
 - rota eucariótica utiliza um conjunto separado de *aciltransferases* no retículo endoplasmático para incorporar os ácidos graxos em ácido fosfatídico e seus derivados

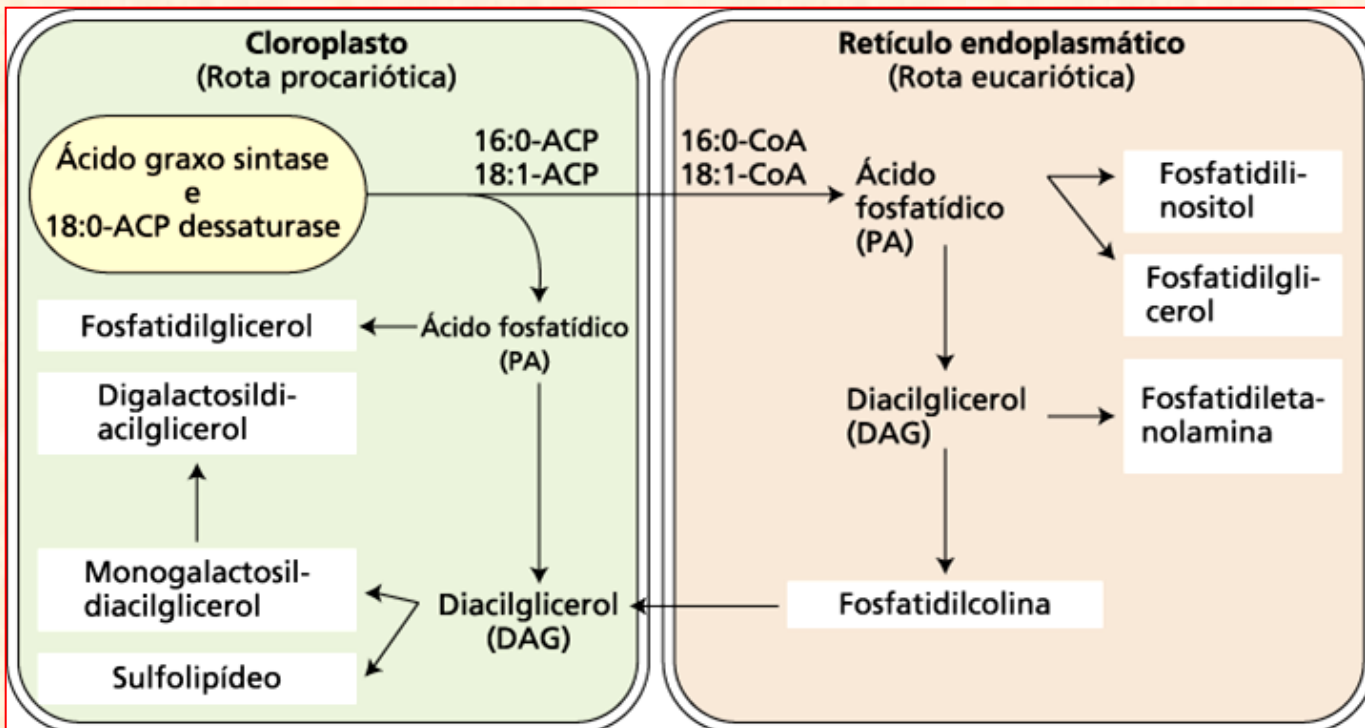


FIGURA 11.17 As duas rotas de síntese de glicerolípídeos no cloroplasto e no retículo endoplasmático de células foliares de *Arabidopsis*. Os principais componentes de membrana são mostrados nas caixas de texto. A glicerolípídeo dessaturase no cloroplasto e as enzimas no retículo endoplasmático convertem os ácidos graxos 16:0 e 18:1 em ácidos graxos mais altamente insaturados mostrados na Figura 11.15.

Quebra de Lipídios:

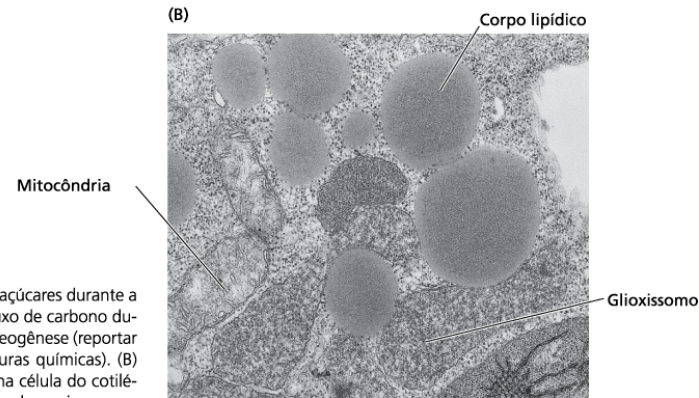
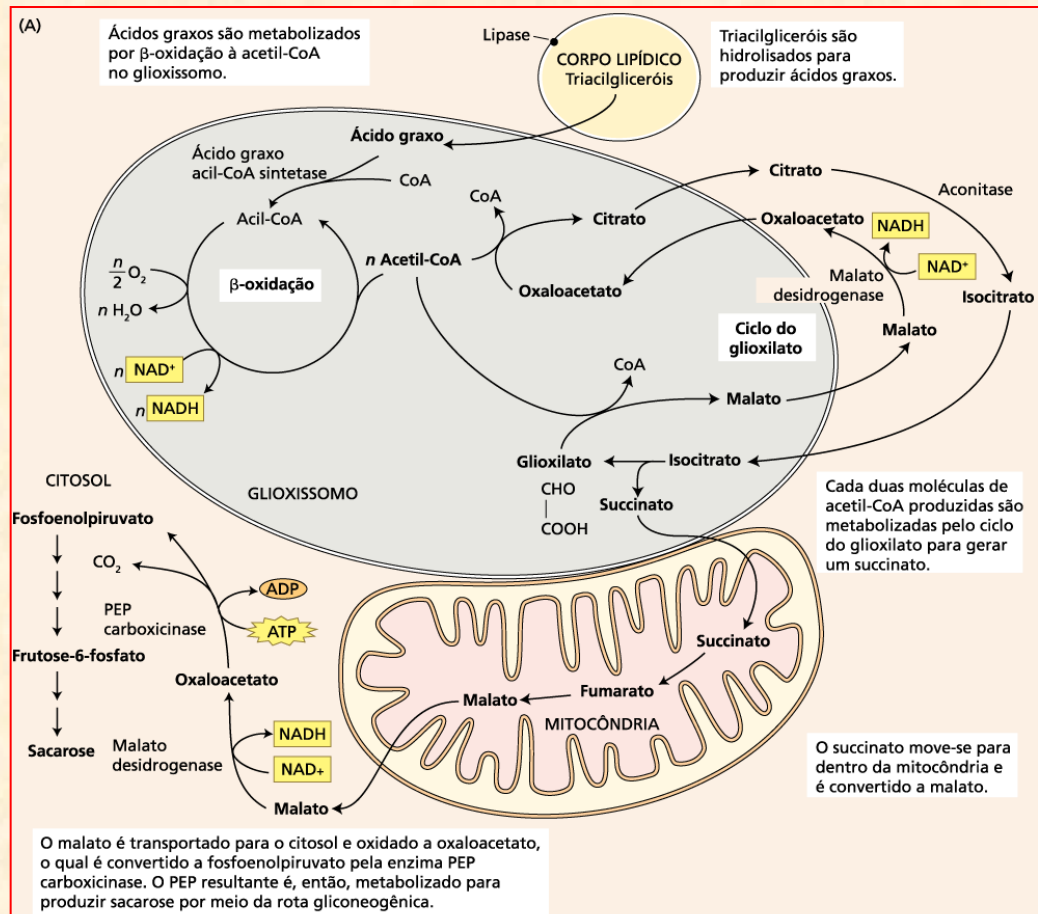


FIGURA 11.18 Conversão de gorduras em açúcares durante a germinação de sementes oleaginosas. (A) Fluxo de carbono durante a degradação de ácidos graxos e gliconeogênese (reportar às Figuras 11.2, 11.3 e 11.6 para as estruturas químicas). (B) Micrografia ao microscópio eletrônico de uma célula do cotilédono armazenador de óleos de uma plântula de pepino, mostrando glioxissomos, mitocôndrias e corpos lipídicos (B, cortesia de R. N. Trelease).

- Após a embebição:
 - participação de porções do escutelo e do embrião
 - síntese de giberelinas
 - ativação da síntese *de novo* de lipases
 - quebram ligação éster \Rightarrow liberação do ácido graxo do glicerol
- **Ácidos graxos livres:**
 - difusão dos oleossomos para os *glioxissomos*
 - ***glioxissomos:***
 - organela encontrada somente em vegetais
 - apresenta uma unidade de membrana
 - processos de quebra dos lipídios (nos glioxissomos):
 - β -oxidação e ciclo do glioxilato

- ***β -oxidação:***

- cada molécula de ácido graxo é quebrada em moléculas de *Acetil CoA*
- número de moléculas de acetil-CoA:
 - proporcional à metade do seu número de carbonos
 - oxidação do ácido esteárico-18:0
 - gera 9 moléculas de *Acetil CoA*
 - produzidas também moléculas de água e de NADH

- *Acetil CoA* produzido na *β -oxidação*:

- substrato para o *ciclo do glioxilato*

- ***Ciclo do Glioxilato:***

- Ciclo de Krebs (ciclo do ácido cítrico) em miniatura
- apresenta seis reações
- principal função:
 - transformar *Acetil CoA* em *succinato*

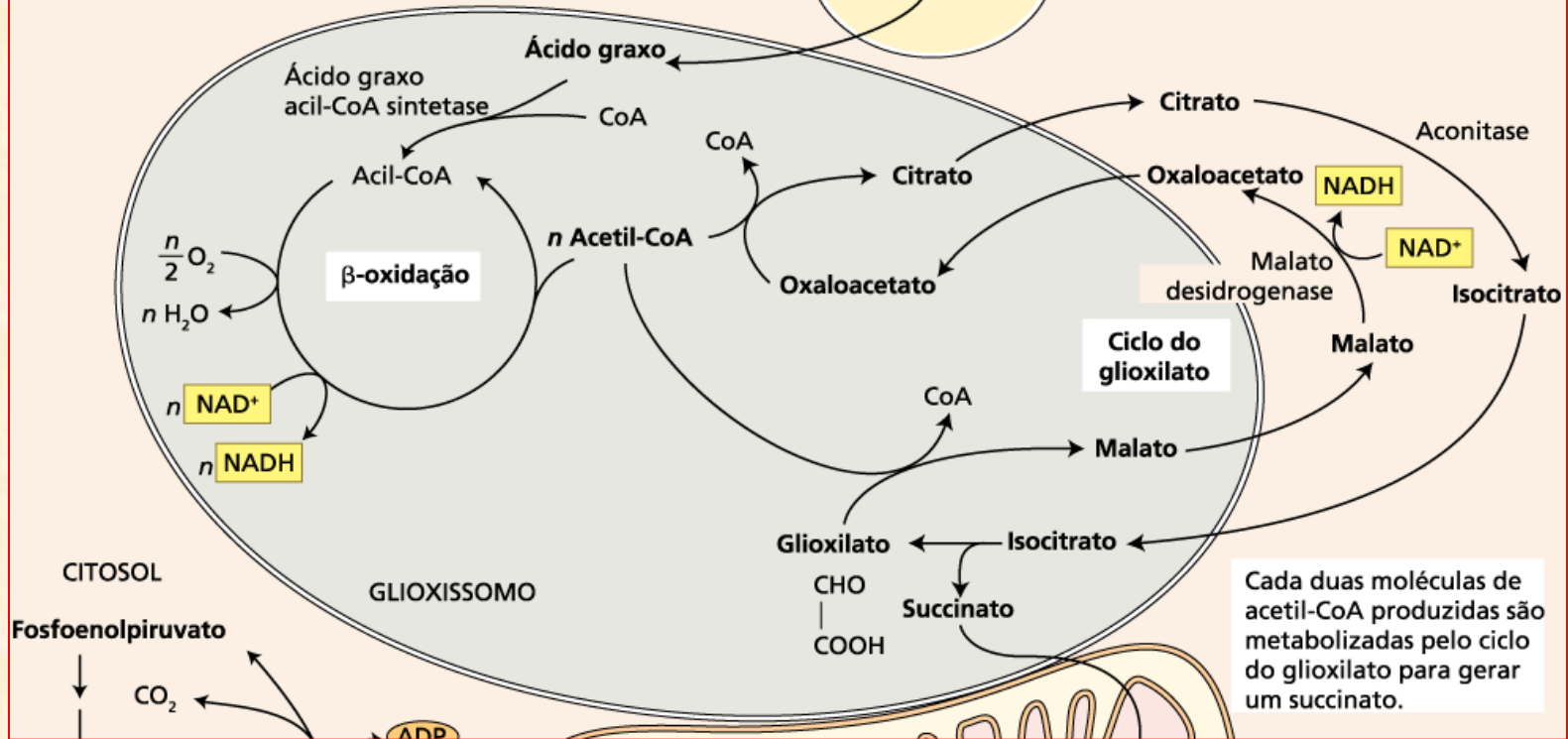
(A)

Ácidos graxos são metabolizados por β -oxidação à acetil-CoA no glioxissomo.

Lipase

CORPO LIPÍDICO
Triacilgliceróis

Triacilgliceróis são hidrolisados para produzir ácidos graxos.



Cada duas moléculas de acetil-CoA produzidas são metabolizadas pelo ciclo do glioxilato para gerar um succinato.

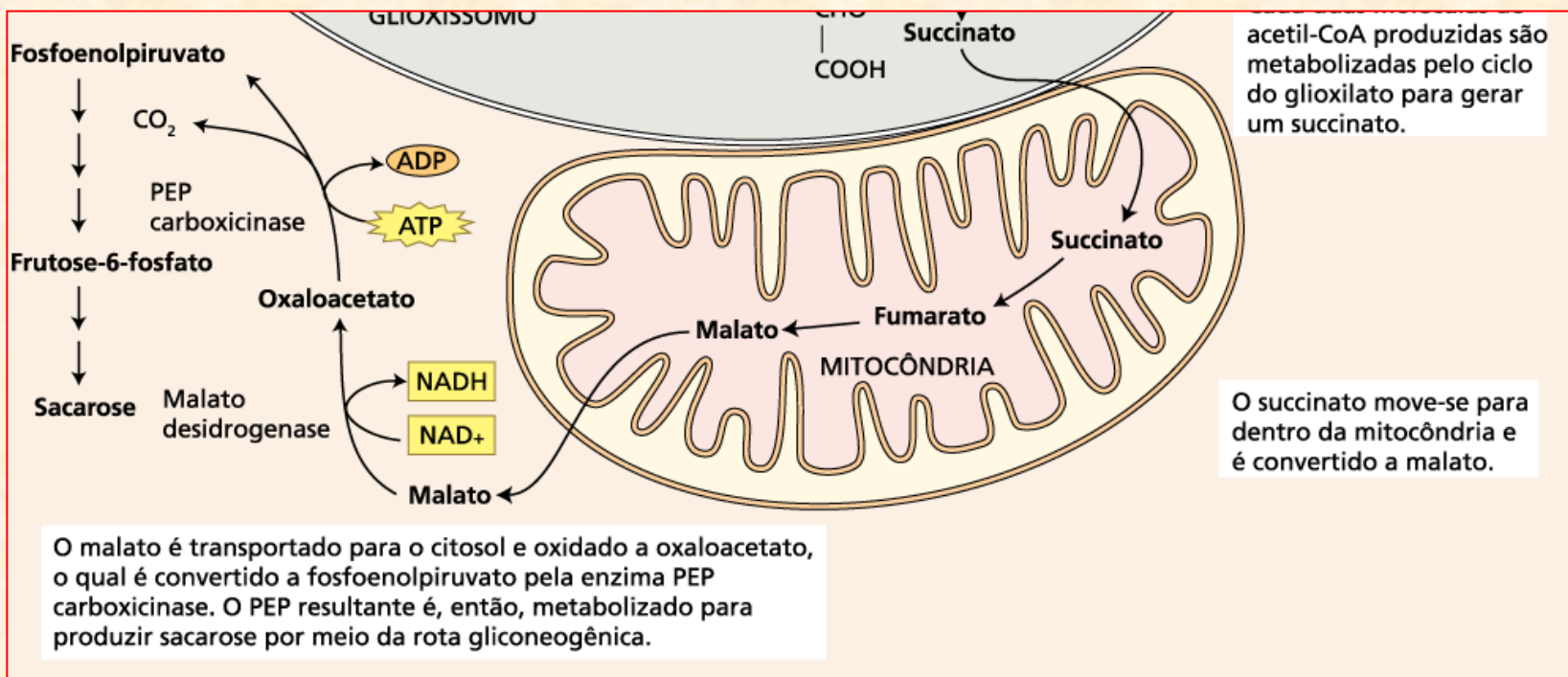
- *Succinato:*

- transportado para a mitocôndria
- organela com duas unidades de membranas
- convertido em *malato* (no Ciclo de Krebs)

- *Malato:*

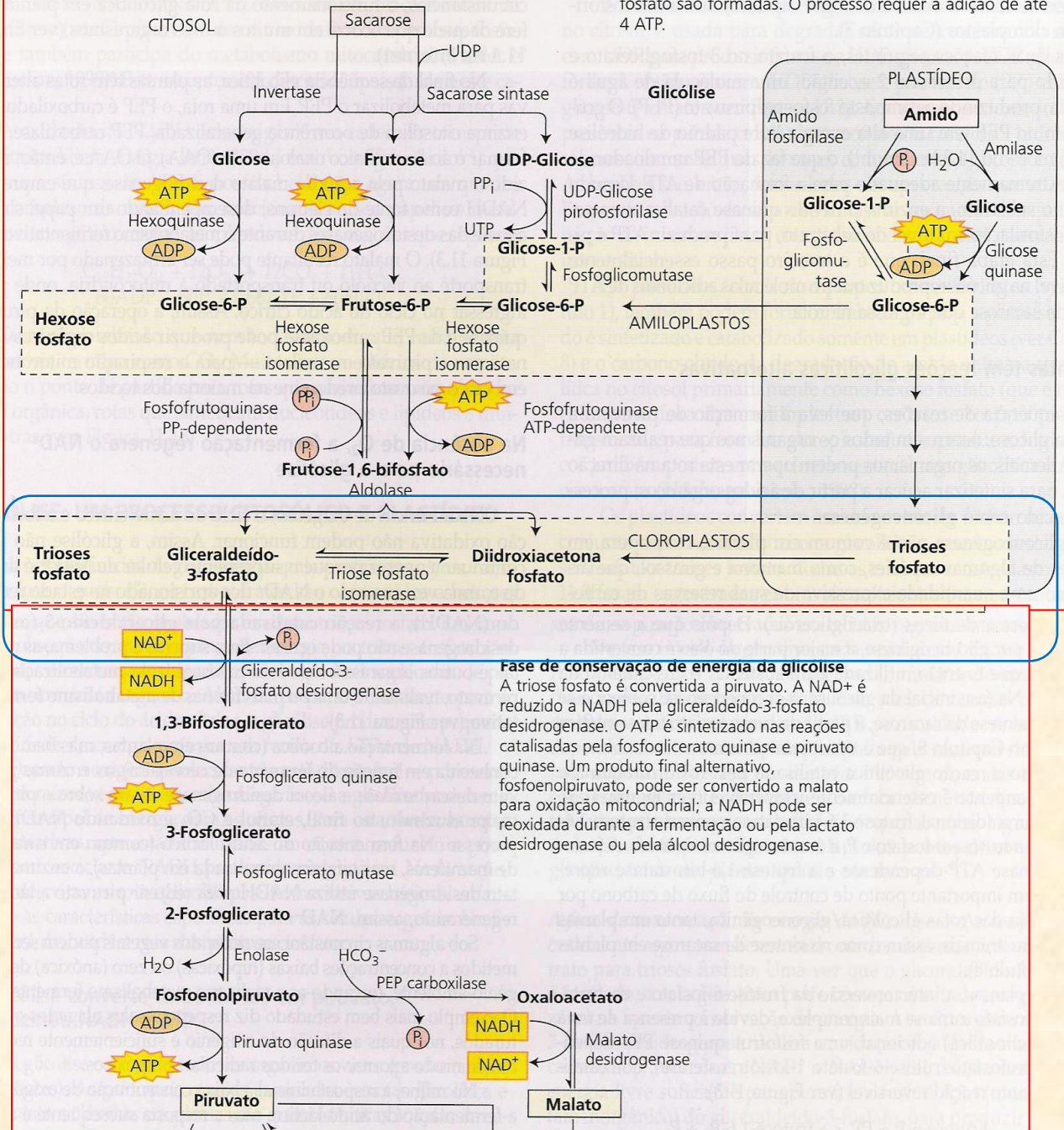
- transportado para o *citossol*
- convertido:
 - *oxalacetato* \Rightarrow *fosfoenol-piruvato* (PEP)
 - consome NAD^+ (na primeira reação)
 - ATP (na segunda reação)
 - libera CO_2
 - saída do malato da mitocôndria:
 - entrada de mais moléculas de *succinato* provenientes dos glioxissomos

- **A partir do PEP:**
 - glicólise opera no sentido inverso
 - produção de glicose
 - *gluconeogênese* (glicólise reversa)
- **Gluconeogênese:**
 - produto final desse processo é a *sacarose*
 - formada a partir da *glicose* produzida na gluconeogênese
- **Sacarose:**
 - translocada para os cotilédones
 - possibilitando o crescimento dos tecidos da plântula
 - processo descrito em sementes de mamona (*Ricinus comunis*)
 - provavelmente similar em outras sementes de oleaginosas



(A)

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



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

- **Transformação quantitativa dos óleos em carboidratos?**

- mamona:

- endosperma degenera após o consumo das reservas de lipídios e de proteínas

- sementes de girassol, algodão e abóboras

- cotilédones diferenciam em órgãos fotossintetizantes após as reservas serem consumidas
 - apenas uma parte dos lipídios é convertida em carboidratos exportáveis
 - maior parte dos carbonos derivados dos lipídios permanece nos cotilédones
 - contribuição para a síntese dos cloroplastos e de outras estruturas celulares

- **Transição na composição de organelas celulares:**

- redução na quantidade de *glioxissomos*

- aumento na quantidade de *peroxissomos*

- redução na necessidade de quebra de lipídios
 - aumento necessidade de metabolizar produtos da *fotorrespiração* (H_2O_2)

- **marco cito-fisiológico:**

- » passagem do estado *heterotrófico* para o *autotrófico*