

UNIDADE VI – Fotossíntese: Reações luminosas

- 1. Noções de fotobiologia**
 - 1.1. Energia radiante e luz**
 - 1.2. Natureza da luz**
 - 1.3. Interação entre energia radiante e matéria**
- 2. Conceito de fotossíntese**
- 3. Evolução histórica dos conhecimentos sobre fotossíntese**
- 4. O aparelho fotossintético: Estrutura e Pigmentos**
- 5. Reações fotoquímicas**
 - 5.1. Fotossistemas: Localização, composição e função**
 - 5.2. Produção de O₂ e de NADPH**
 - 5.3. Fotofosforilação**

1. Noções de fotobiologia - Introdução

A energia radiante que incide sobre as plantas provém do sol e é responsável por inúmeras respostas fisiológicas.

Antes de iniciarmos o estudo dos efeitos da radiação solar sobre os diversos processos fisiológicos é importante conceituar energia radiante.

Além disto, se faz necessário entender a natureza da luz, bem como a interação da energia radiante com a matéria.

A energia radiante é o resultado da fusão nuclear que ocorre no sol

6.000 °K

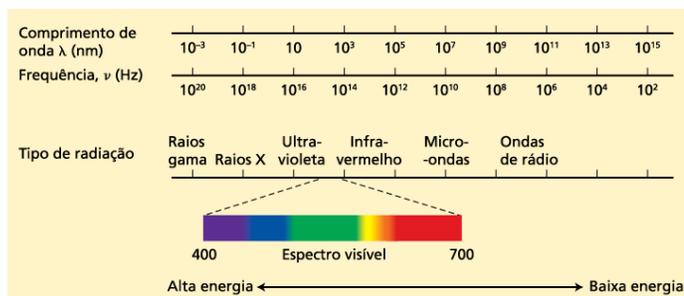


FIGURA 7.2 Espectro eletromagnético. O comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) são inversamente relacionados. O olho humano é sensível a apenas uma estreita faixa de comprimentos de onda da radiação, a região visível, que se estende de aproximadamente 400 nm (violeta) até aproximadamente 700 nm (vermelho). A luz de comprimentos de onda curtos (alta frequência) possui alto conteúdo de energia; a luz de comprimentos de onda longos (baixa frequência) possui baixo conteúdo de energia.

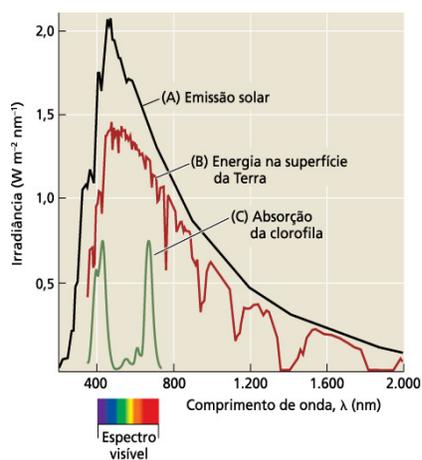
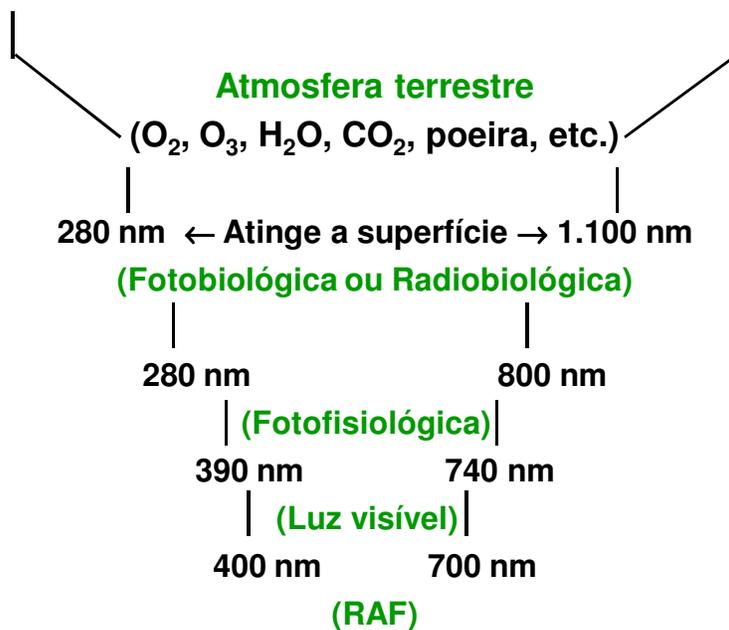


FIGURA 7.3 O espectro solar e sua relação com o espectro de absorção da clorofila. A curva A representa a emissão de energia pelo Sol em função do comprimento de onda. A curva B é a energia que atinge a superfície da Terra. Os íngremes vales na região do infravermelho além dos 700 nm representam a absorção da energia solar pelas moléculas na atmosfera, principalmente vapor de água. A curva C é o espectro de absorção da clorofila, a qual absorve fortemente nas regiões do azul (aproximadamente 430 nm) e do vermelho (aproximadamente 660 nm) do espectro. Devido à pouca eficiência na absorção da luz verde na faixa intermediária da região do visível, parte dela é refletida para o olho humano e dá às plantas sua coloração verde característica.

FOTOBIOLOGIA E FOTOFISIOLOGIA



O estudo da energia radiante revela que a luz possui **natureza ondulatório-corpúscular**, propagando-se por meio de ondas eletromagnéticas transversais. Ela pode ser visualizada como **uma onda de partículas denominada de fótons**.

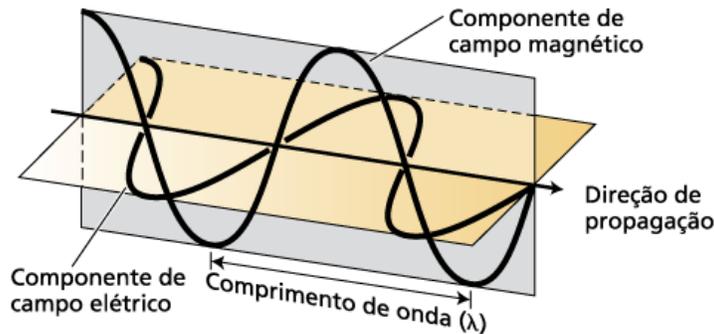


FIGURA 7.1 Luz é uma onda eletromagnética transversa que consiste em campos oscilantes, elétrico e magnético, perpendiculares um ao outro e à direção de propagação da luz. A luz move-se a uma velocidade de $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. O comprimento de onda (λ) é a distância entre sucessivos picos de onda.

Natureza Ondulatório–Corpuscular da Luz

Energia de um fóton de luz (quantum)

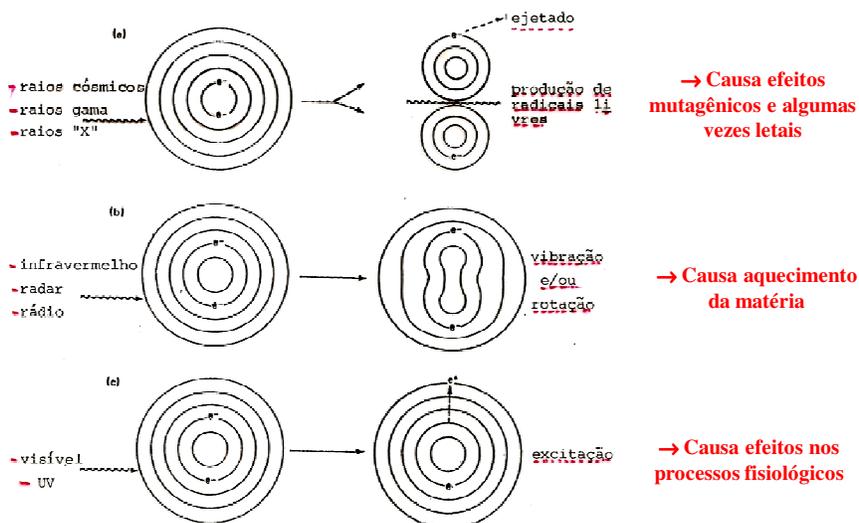
- $E \propto \nu$ (energia é diretamente proporcional à frequência);
- $E = h \nu$ (onde: h é a constante de Planck, $6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ e ν é a frequência da luz).
- Como: $c = \lambda \nu \therefore \nu = c \lambda^{-1}$ ($c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
- Têm-se, então: $E = h c \lambda^{-1}$ ($E = \text{joule ou caloria}$)
- para 1 mol de fótons (1 einstein): $E = N h c \lambda^{-1}$
- N é o número de Avogadro que é $6,02 \times 10^{23} \text{ fótons mol}^{-1}$

Tabela 1 – Principais radiações de interesse biológico (Hopkins, 2000)

Cor	Faixa de Comprimento de Onda (nm)	Energia Média (kJ mol^{-1} fótons)
Ultravioleta	100 – 400	
UV – C	100 – 280	471
UV – B	280 – 320	399
UV – A	320 – 400	332
Visível	400 – 740	
Violeta	400 – 425	290
Azul	425 – 490	274
Verde	490 – 550	230
Amarelo	550 – 585	212
Laranja	585 – 640	196
Vermelho	640 – 700	181
Vermelho distante	700 – 740	166
Infra-Vermelho	> 740	85

1 caloria = 4,1868 joule

A interação da energia radiante com a matéria depende, basicamente, da energia da radiação e da natureza da matéria.



O átomo e o "estado excitado"

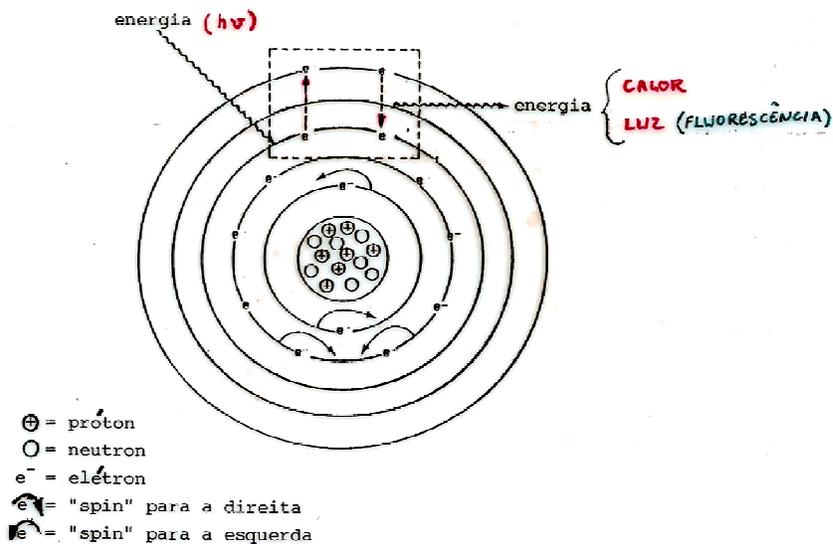


FIGURA 3 - Modelo de um átomo que foi excitado e retornou ao seu "estado original".

Absorção e emissão de luz pela clorofila

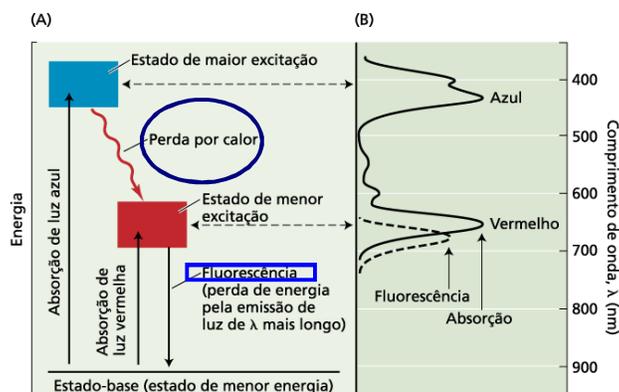


FIGURA 7.5 Absorção e emissão de luz pela clorofila. (A) Diagrama mostrando o nível energético. A absorção ou emissão de luz é indicada pelas linhas verticais que conectam o estado-base com os estados excitados dos elétrons. As bandas de absorção da clorofila no azul e no vermelho (que absorvem fótons 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. A seta que

aponta para baixo indica fluorescência, em que a molécula vai do estado de menor excitação para o estado-base, reemitindo 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 maior excitação.

Tempo no estado excitado de vida curta: 10^{-9} segundos;

Tempo de vibração: 10^{-12} a 10^{-13} segundos.

RESSONÂNCIA INDUZIDA E TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

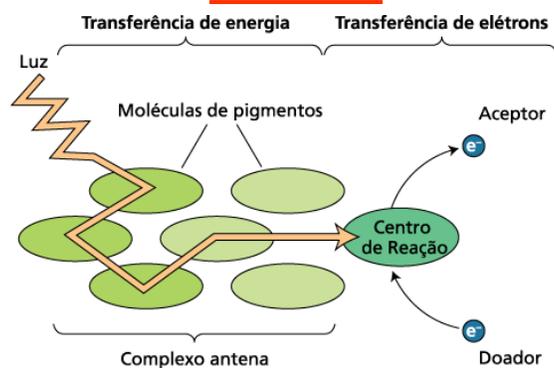


Figura 7.10 Conceito básico da transferência de energia durante a fotossíntese. Muitos pigmentos juntos servem como uma antena, coletando a luz e transferindo sua energia para o centro de reação, onde as reações químicas armazenam parte dessa energia por transferência de elétrons de um pigmento de clorofila para uma molécula aceptora 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 qualquer alteração química.**

Canalização da excitação do sistema de antena em direção ao centro de reação.

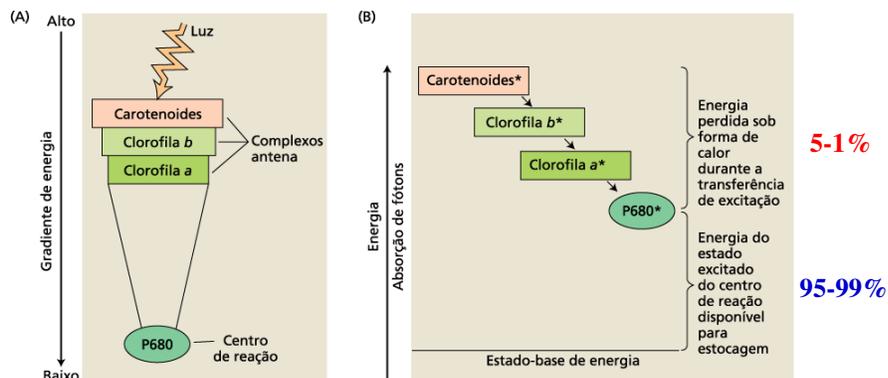


FIGURA 7.19 Canalização da excitação do sistema de antena em direção ao centro de reação. (A) A energia do estado excitado dos pigmentos aumenta com a distância do centro de reação, isto é, os pigmentos mais próximos do centro de reação possuem menor energia que os pigmentos mais distantes. Esse gradiente de energia faz a transferência de excitação em direção ao centro de reação ser ener-

geticamente favorável e a transferência de excitação de volta para as porções periféricas da antena, energeticamente desfavorável. (B) Por esse processo, parte da energia é perdida sob forma de calor para o ambiente, mas, sob condições ótimas, a quase totalidade das excitações absorvidas pelos complexos antena pode ser transferida para o centro de reação. Os asteriscos indicam estados de excitação.

RENDIMENTO QUÂNTICO (Φ)

$$\Phi = \frac{\text{TRABALHO FOTOQUÍMICO}}{\text{QUANTA DE LUZ ABSORVIDA (MOL DE FÓTONS)}}$$

- **Obs 1:** O trabalho fotoquímico pode ser mensurado em moles de O_2 liberados, eventualmente também em moles de CO_2 assimilado ou carboidrato formado;
- **Obs 2:** Medições do rendimento quântico indicam que na maioria das moléculas de clorofila excitada predominam as reações fotoquímicas (95%) contra 5% de fluorescência. Indicando uma alta eficiência fotoquímica;

- **Obs 3: Já o rendimento quântico para os produtos da fotossíntese é muito baixo. Plantas terrestres conseguem um rendimento quântico entre 0,05 a 0,12 mol de O₂ / mol de fótons absorvidos.**

Requerimento quântico é o inverso do rendimento quântico, ou seja, mol de fótons absorvidos / trabalho fotoquímico.

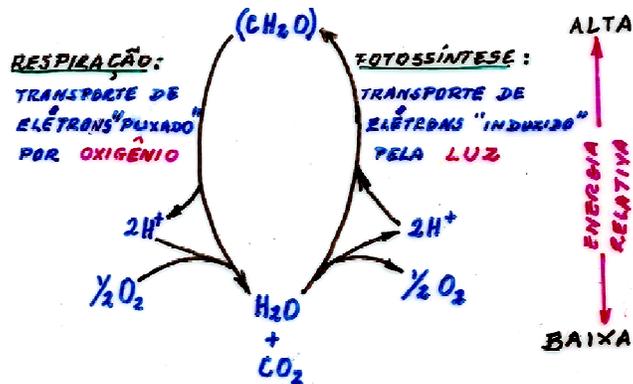
O termo fotossíntese significa, literalmente, síntese mediada pela luz.

Hoje, este termo tem uma conotação mais abrangente, sendo o processo no qual os vegetais captam a energia solar e a convertem em energia química estável.

No caso das plantas superiores:



Processo de oxirredução



A fotossíntese é o processo fisiológico mais importante do planeta, pois, além de contribuir para a manutenção da $[\text{O}_2]$ compatível com a vida, é responsável pela produção da maioria das substâncias orgânicas existentes, como:

- as necessárias para a alimentação humana e dos animais;
- as fontes primárias de energia; e
- a matéria prima usada para a produção de fibras sintéticas, plásticos e de muitos outros materiais utilizados pelo homem.

Portanto, o estudo da fotossíntese reveste-se de importância acadêmica e prática, pois contribui para a compreensão da vida na Terra, **ao mesmo tempo que fornece informações que podem ser usadas para aumentar a produtividade agrícola.**

EVOLUÇÃO HISTÓRICA DOS CONHECIMENTOS SOBRE A FOTOSSÍNTESE

- **GRÉCIA ANTIGA** – acreditava-se que as plantas obtinham do solo e da água todas as substâncias necessárias ao seu crescimento;
- **1727 (STEPHAN HALES)** – sugeriu que parte da nutrição das plantas dependia da atmosfera, tendo a luz papel importante;
- **1771 (JOSEPH PRIESTLEY)** – realizou experimento com planta, rato e uma vela acesa. Concluiu que a vela produzia “flogisto” e que a planta era capaz de “desflogistar” o ar;

- **1779 (JAN INGEN-HOUSZ)** – concluiu que a “purificação” do ar feita pelas plantas dependia da luz e só ocorria nas partes verdes da planta;
 - **1779/80 (ANTOINE LAVOISIER)** – esclareceu o fenômeno da combustão e, portanto, a consequente queda da teoria do flogisto;
 - **1782 (JAN INGEN-HOUSZ & JEAN SENEBIER)** – concluíram que o CO₂ era a fonte de carbono para a formação da matéria orgânica vegetal;
-
- **1804 (NICHOLAS de SAUSSURE)** – deu início aos experimentos quantitativos, concluindo que:
 - H₂O também era reagente da fotossíntese;
 - E que na presença da luz as plantas absorviam CO₂ e liberavam O₂ e no escuro acontecia o inverso;
 - **1842 (JULIUS ROBERT MAYER) & 1864 (JULIUS von SACHS)** – permitiram entender a fotossíntese não só como um processo de trocas gasosas mas também como um processo em que há síntese de matéria orgânica e transformação de energia luminosa em energia química;

INÍCIO DO SÉCULO XX:



1905 (BLACKMAN) – Estudando os efeitos da temperatura, da $[\text{CO}_2]$ e da intensidade luminosa sobre a fotossíntese, concluiu que ela consistia de duas reações:

Reações da luz – **rápidas e independentes da temperatura**
(Reações fotoquímicas);

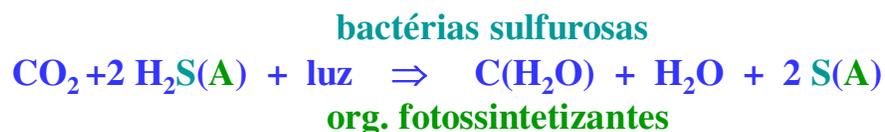
Reações do escuro – **lentas e dependentes da temperatura**
(Reações bioquímicas).

• **Década de 1920 (C. B. van NIEL)** – fotossíntese em bactérias:

➤ H_2S substitui H_2O na fotossíntese das bactérias sulfurosas;

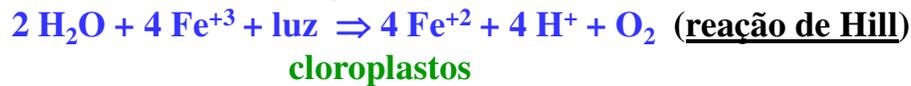
➤ H_2O ou H_2S são os “doadores de elétrons” na fotossíntese, sendo o CO_2 o “receptor desses elétrons”;

➤ **concluiu que a luz produz, a partir da água, o agente redutor (H) e o agente oxidante (O): fotólise da água.**



• **1937 (ROBERT HILL)** – demonstrou que **preparações contendo fragmentos de folhas ou cloroplastos isolados podiam provocar liberação de O₂ quando iluminados na presença de H₂O e de um receptor artificial de elétrons (oxalato férrico, cianeto férrico ou ferricianeto de potássio).**

frag. de folhas



• **Início da década de 1940 (ROBERT EMERSON)** – propôs a **existência de duas reações luminosas** (existência de 2 fotossistemas) baseado nos experimentos da **extinção do vermelho e da melhora da fotossíntese**.

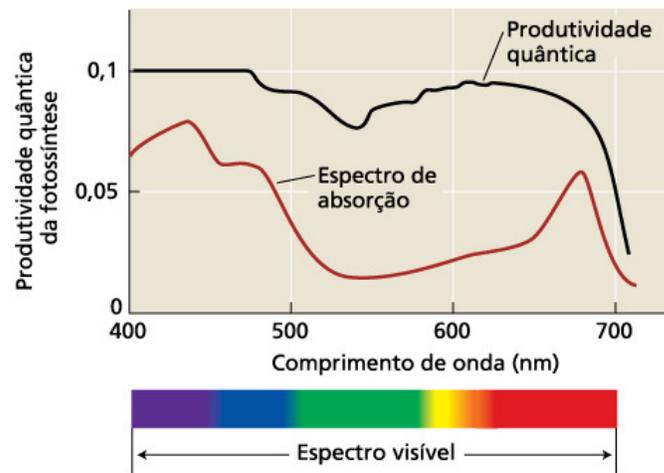


FIGURA 7.12 O efeito de queda no vermelho. A produtividade quântica da fotossíntese (curva superior negra) cai drasticamente na luz vermelho-distante com comprimentos de onda superiores a 680 nm, indicando que essa luz sozinha é ineficiente para induzir a fotossíntese. A pequena queda nas proximidades dos 500 nm reflete a eficiência um pouco menor da fotossíntese utilizando a luz absorvida pelos pigmentos acessórios, carotenoides.

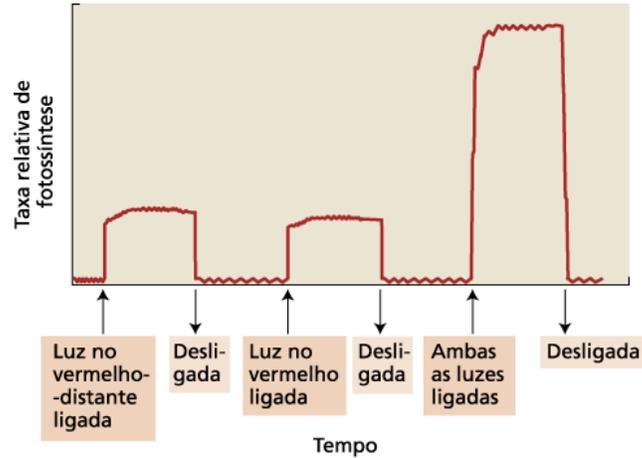
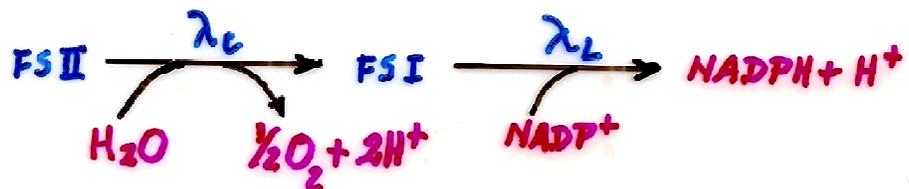


FIGURA 7.13 Efeito de melhora. A taxa de fotossíntese, quando luzes no vermelho e vermelho-distante são aplicadas em conjunto, é maior que a soma das taxas quando cada comprimento de onda é aplicado individualmente. Quando foi demonstrado, no final dos anos 1950, o efeito de melhora forneceu a evidência essencial em favor do conceito de que a fotossíntese é realizada por dois sistemas fotoquímicos trabalhando sequencialmente em conjunto, com uma pequena diferença em seus comprimentos de onda ótimos.

O efeito da melhora da fotossíntese forneceu evidências de que a fotossíntese é realizada por dois sistemas fotoquímicos trabalhando em conjunto.



- Década de 1950:
- **MARY ALLEN** – demonstrou o que HILL postulou em 1937, ou seja: **cloroplastos eram capazes de fixar CO₂ e liberar O₂ na presença de luz e de H₂O;**
- **DANIEL ARNON** – demonstrou que as reações da luz (fotoquímicas) ocorriam no sistema de membranas dos cloroplastos e consistiam de:
 - ✓ liberação de O₂;
 - ✓ produção de ATP e NADPH.
- **ANDREW BENSON & MELVIN CALVIN (Prêmio Nobel de Química em 1961)** – esclareceram as reações do escuro (bioquímicas), determinando:
 - ✓ o receptor de CO₂;
 - ✓ o 1º composto formado na fotossíntese;
 - ✓ como ocorria a regeneração do receptor;
 - ✓ como ocorria a síntese de carboidratos, aminoácidos e lipídios.
- Década de 1960:
- **KORTSHAK (Hawaii) / HATCH & SLACK (Austrália)** – em cana-de-açúcar, elucidaram o ciclo dos ácidos dicarboxílicos (plantas C₄).

O estudo da fotossíntese ao longo de 240 anos, que acabamos de descrever, é um exemplo de como evolui o conhecimento científico. Onde homens de diferentes nacionalidades e com formação bem diversificada, conseguiram construir uma doutrina coerente, em que foram sendo agrupados diversos conhecimentos como se fossem peças de um quebra cabeça.

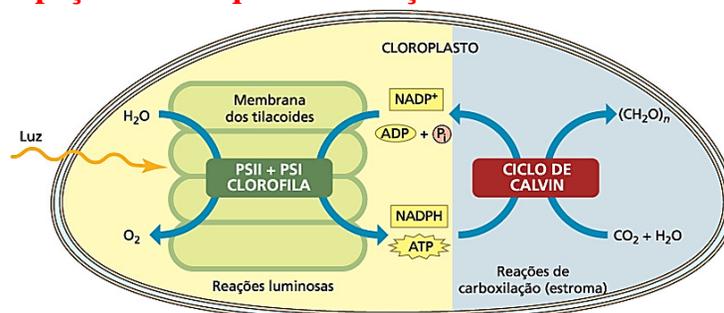


FIGURA 8.1 Reações luminosas e de carboxilação da fotossíntese em cloroplastos de plantas terrestres. Nas membranas dos tilacoides, a excitação da clorofila no sistema de transporte de elétrons [fotossistema II (PSII) + fotossistema I (PSI)] pela luz induz a formação

de ATP e NADPH (ver Capítulo 7). No estroma, tanto o ATP como o NADPH são consumidos pelo ciclo de Calvin-Benson, em uma série de reações catalisadas por enzimas que reduzem o CO₂ atmosférico a carboidratos (trioses fosfato).

O aparelho fotossintético: Pigmentos e organela

Sabe-se, desde o século XVIII, que a fotossíntese ocorre nos tecidos verdes do vegetal, especialmente nas folhas (cloroplastos). ★

Por outro lado, nos processos fotobiológicos há sempre um pigmento envolvido na absorção de luz (fotorreceptor), o qual deve estar acoplado à reação fotoquímica.

Acontece que nos tecidos verdes existem vários pigmentos (clorofilas, carotenoides, antocianinas, etc.) que absorvem energia radiante na faixa fotofisiológica.

Como, então, pode-se determinar quais os pigmentos envolvidos na fotossíntese? →

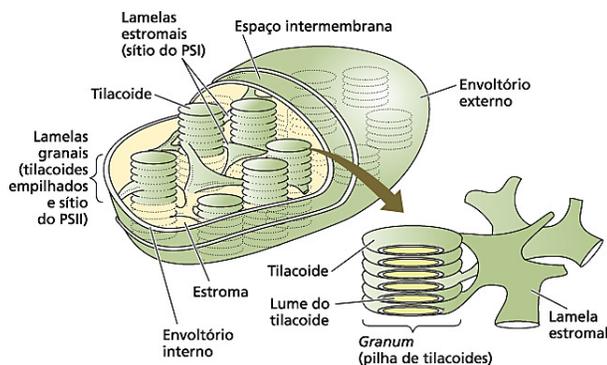


FIGURA 7.16 Representação esquemática da organização geral das membranas no cloroplasto. O cloroplasto das plantas superiores está circundado por uma membrana externa e outra interna (envoltório). A região do cloroplasto que está dentro da membrana interna e circunda os tilacoides é conhecida como estroma. Ela contém as enzimas que catalisam a fixação do carbono e outras rotas biossintéticas. As membranas dos tilacoides são altamente dobradas e parecem, em muitas imagens, empilhadas como moedas (grana), embora, na realidade, formem um ou alguns grandes sistemas de membranas interconectadas, com um interior e exterior bem definidos em relação ao estroma (segundo Becker, 1986).

Diâmetro: 3 a 10 μM Espessura: 1 a 3 μM

10 a 100 cloroplastos / célula do mesofilo;

**Contêm grânulos de amido, gotículas de lipídio,
DNA, RNA e ribossomos. ★**

**Comparando o
espectro de absorção
do pigmento com o
espectro de ação da
fotorresposta**

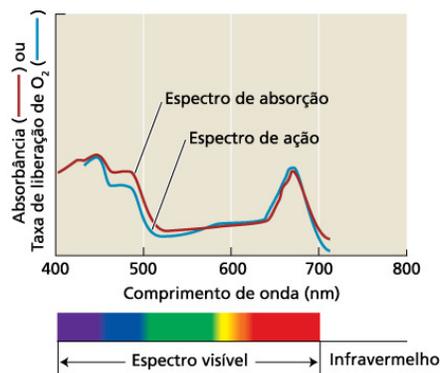


FIGURA 7.8 Espectro de ação comparado com um espectro de absorção. O espectro de absorção é medido conforme mostra a Figura 7.4. Um espectro de ação é medido plotando-se uma resposta à luz, tal como a liberação de oxigênio, em função do comprimento de onda. Se o pigmento usado para obter o espectro de absorção é o mesmo que causa a resposta, os espectros de absorção e de ação vão coincidir. No exemplo mostrado aqui, o espectro de ação para a liberação de oxigênio coincide bastante com o espectro de absorção de cloroplastos intactos, indicando que a absorção de luz pelas clorofilas regula a liberação de oxigênio. Algumas discrepâncias são encontradas na região de absorção pelos carotenoides, de 450 a 550 nm, indicando que a transferência de energia dos carotenoides para as clorofilas não é tão efetiva quanto à transferência de energia entre as clorofilas.

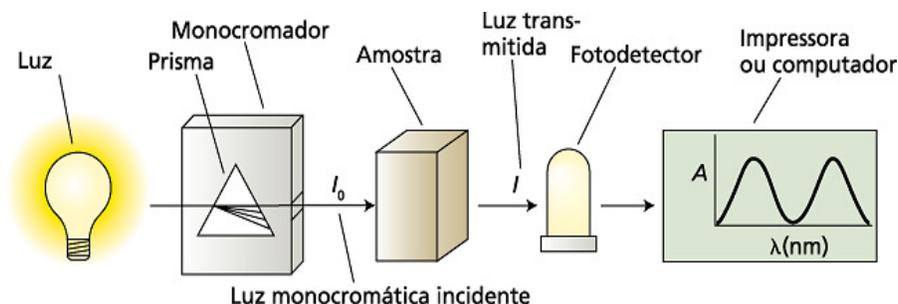


FIGURA 7.4 Diagrama esquemático de um espectrofotômetro. O instrumento consiste em uma fonte luminosa, um monocromador que contém o seletor de comprimentos de onda do tipo prisma, um receptáculo para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador. O comprimento da onda emitido pelo monocromador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

Utilizando esta metodologia foi observado que o espectro de ação da fotossíntese coincide com os espectros de absorção do β -caroteno e das clorofilas a e b fato que levou à conclusão que estes são os pigmentos responsáveis pela absorção de luz na fotossíntese de plantas.

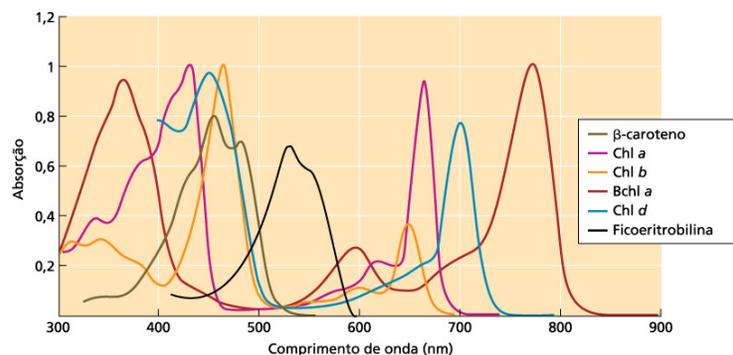


FIGURA 7.7 Espectros de absorção de alguns dos pigmentos da fotossíntese, incluindo β -caroteno, clorofila a (Chl a), clorofila b (Chl b), bacterioclorofila a (Bchl a), clorofila d (Chl d) e ficoeritrobilina. Os espectros de absorção mostrados são para pigmentos puros dissolvidos em solventes não polares, exceto para a ficoeritrina, uma

proteína das cianobactérias que contém um cromóforo de ficoeritrobilina covalentemente ligado à cadeia peptídica. Em muitos casos, os espectros dos pigmentos fotossintéticos *in vivo* são substancialmente afetados pelo ambiente dos pigmentos na membrana fotossintetizante.

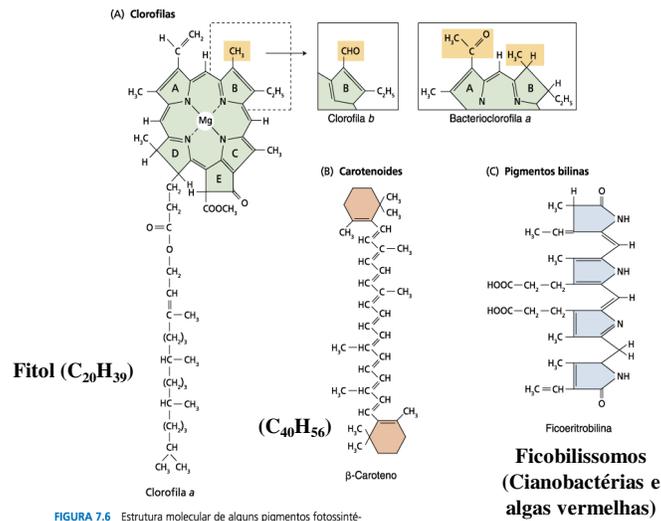


FIGURA 7.6 Estrutura molecular de alguns pigmentos fotossintéticos. (A) As clorofilas possuem uma estrutura de anel do tipo porfirina com um átomo de magnésio (Mg) coordenado no centro e uma longa cauda de hidrocarbonetos hidrofóbicos que as ancora nas membranas fotossintéticas. O anel do tipo porfirina é o sítio dos rearranjos eletrônicos que ocorrem quando a clorofila é excitada e dos elétrons não pareados quando está oxidada ou reduzida. As diversas clorofilas diferem principalmente nos substituintes ao redor dos anéis e nos padrões de ligações duplas. (B) Os carotenoides são polímeros lineares que servem tanto como pigmentos das antenas e agentes protetores. (C) Os pigmentos bilinas são tetrapirróis de cadeia aberta encontrados nas antenas e conhecidos como ficobilissomos, que ocorrem nas cianobactérias e nas algas vermelhas.

Reações fotoquímicas

Os estudos iniciados por Blackman (1905) culminaram com o estabelecimento de que a fotossíntese consiste de reações fotoquímicas e bioquímicas.

Durante as reações fotoquímicas ocorre a transformação de energia luminosa em energia química (ATP) e formação de poder redutor (NADPH) e liberação de O_2 .

Durante a década de 1940 o fisiologista R. Emerson estudando o espectro de ação da fotossíntese de várias algas, constatou que:

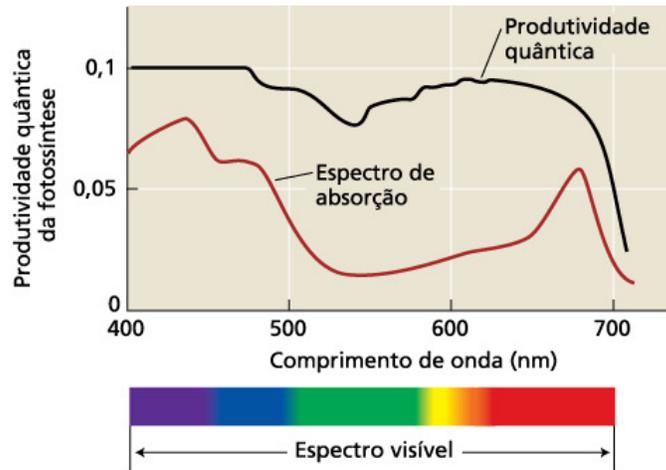


FIGURA 7.12 O efeito de queda no vermelho. A produtividade quântica da fotossíntese (curva superior negra) cai drasticamente na luz vermelho-distante com comprimentos de onda superiores a 680 nm, indicando que essa luz sozinha é ineficiente para induzir a fotossíntese. A pequena queda nas proximidades dos 500 nm reflete a eficiência um pouco menor da fotossíntese utilizando a luz absorvida pelos pigmentos acessórios, carotenoides. (Emerson, 1940)

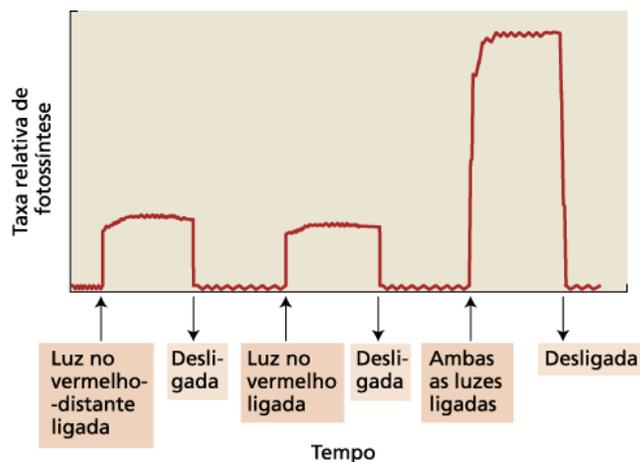


FIGURA 7.13 Efeito de melhora. A taxa de fotossíntese, quando luzes no vermelho e vermelho-distante são aplicadas em conjunto, é maior que a soma das taxas quando cada comprimento de onda é aplicado individualmente. Quando foi demonstrado, no final dos anos 1950, o efeito de melhora forneceu a evidência essencial em favor do conceito de que a fotossíntese é realizada por dois sistemas fotoquímicos trabalhando sequencialmente em conjunto, com uma pequena diferença em seus comprimentos de onda ótimos.

Esquema em Z da etapa fotoquímica

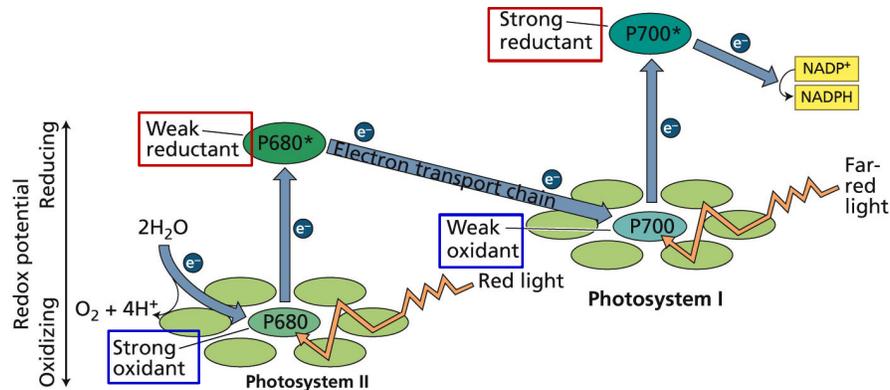


FIGURA 7.14 A luz vermelha absorvida pelo fotossistema II (PSII) produz um oxidante forte e um redutor fraco. A luz vermelho-distante absorvida pelo fotossistema I (PSI) produz um oxidante fraco e um redutor forte. O oxidante forte gerado pelo PSII oxida a água, enquanto o redutor forte produzido pelo 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.

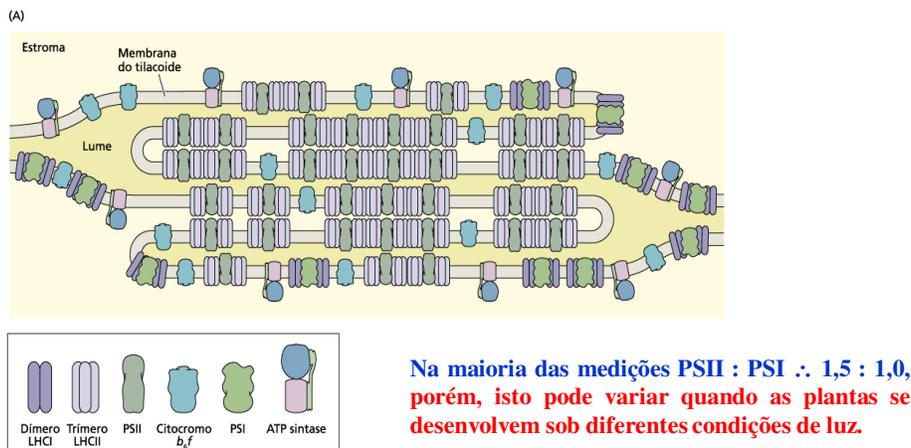


Figura 7.18 (A) Organização dos quatro principais complexos proteicos da membrana do tilacoide. O fotossistema II está localizado predominantemente na região empilhada das membranas dos tilacoide; o fotossistema I e a sintase do ATP encontram-se na região não-empilhada projetando-se para o estroma. Os complexos citocromo b_6/f 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 sintase do ATP.

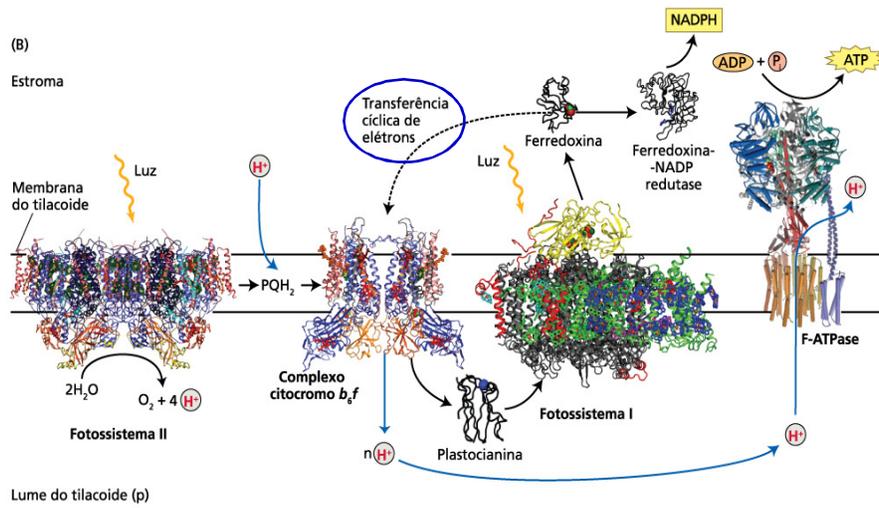
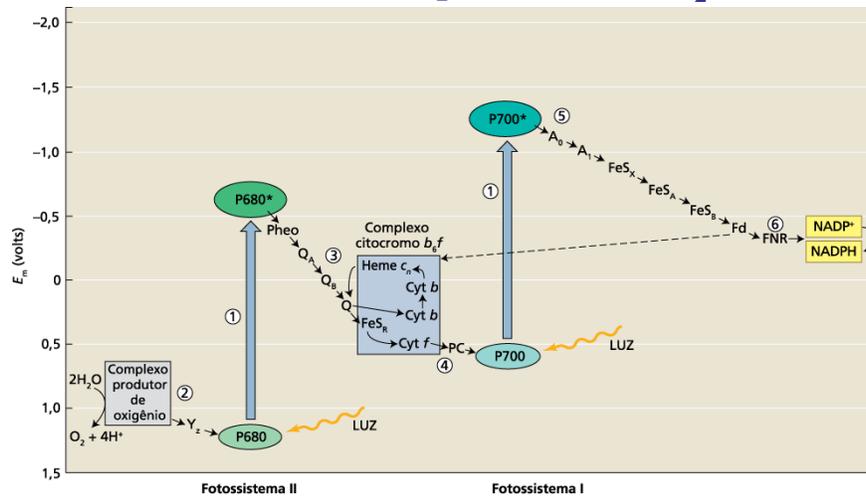


Figura 7.18 (B) Estruturas dos quatro principais complexos proteicos da membrana dos tilacoídes. Também são mostrados os dois carregadores de elétrons móveis – plastoquinona (PQH₂) localizada na membrana e a plastocianina, a qual é localizada no lume do tilacoide.

Detalhamento do esquema Z para organismos fotossintetizantes produtores de O₂.



Yz é um resíduo de tirosina na proteína D₁ e A₀ é uma clorofila e A₁ é filoquinona.

Transferência de elétrons e de prótons na membrana dos tilacóides

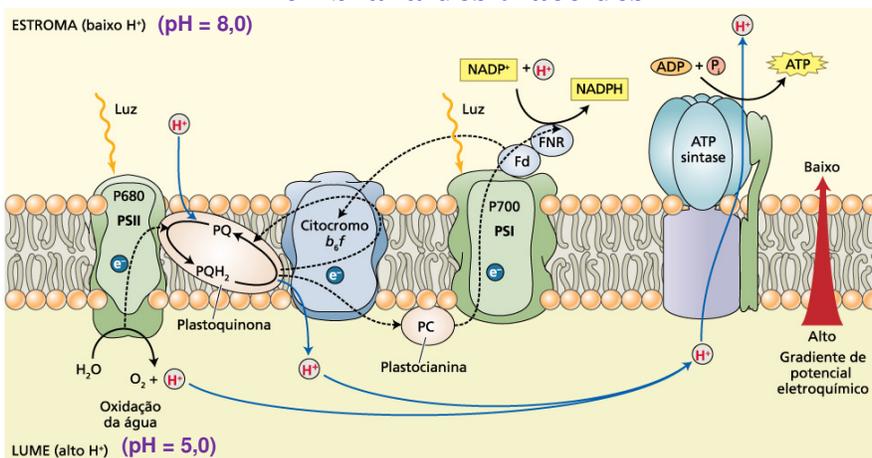


FIGURA 7.22 A transferência de elétrons e prótons na membrana do tilacoide é feita vetorialmente por quatro complexos proteicos (ver Figura 7.18B para as estruturas). A água é oxidada e os prótons são liberados no lume pelo PSII. O PSI reduz o NADP⁺ a NADPH no estroma, por meio da ferredoxina (Fd) e da flavoproteína ferredoxina-NADP redutase (FNR). Os prótons são também transportados para o lume pelo complexo citocromo b₆f e contribuem para o gra-

diente eletroquímico. Esses prótons necessitam, então, difundir-se até a enzima ATP sintase, onde sua difusão, por meio do gradiente de potencial eletroquímico, será utilizada para sintetizar ATP no estroma. A plastoquinona reduzida (PQH₂) e a plastocianina transferem elétrons para o citocromo b₆f e para o PSI, respectivamente. As linhas tracejadas representam a transferência de elétrons; as linhas contínuas representam o movimento de prótons.

Modelo da hipótese do ciclo do estado S da evolução de O₂ no PSII

A água é uma molécula muito estável. A oxidação da água para formar oxigênio molecular é muito difícil: o complexo fotossintético de liberação de O₂ é o único sistema bioquímico conhecido que realiza essa reação, e é fonte de quase todo o O₂ na atmosfera terrestre.

Uma hipótese clássica na pesquisa sobre fotossíntese postula que íons Mn sofrem uma série de oxidações – conhecidas como estados S e rotulados de S₀, S₁, S₂, S₃ e S₄ – que são, possivelmente, ligadas à oxidação da H₂O e à geração de O₂.

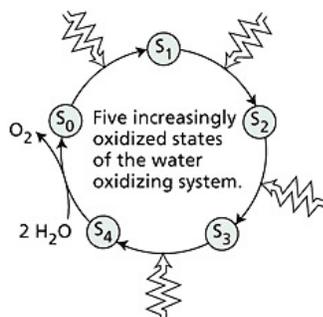
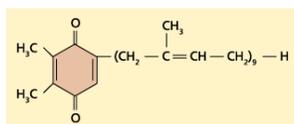


Figura 7.7A Web – Este mecanismo do estado S explica o padrão de liberação de O_2 , mas não a natureza química dos estados S nem se intermediários parcialmente oxidados são formados.

Experimentos analíticos indicam que quatro átomos de Mn estão associados a cada complexo de liberação de oxigênio. Outros experimentos mostram que íons Cl^- e Ca^{2+} são essenciais para a liberação de O_2 .

O mecanismo químico detalhado de oxidação da água à O_2 ainda não é bem conhecido; entretanto, com as informações estruturais hoje disponíveis, progressos rápidos estão sendo feitos nessa área (Brudvig, 2008). ←

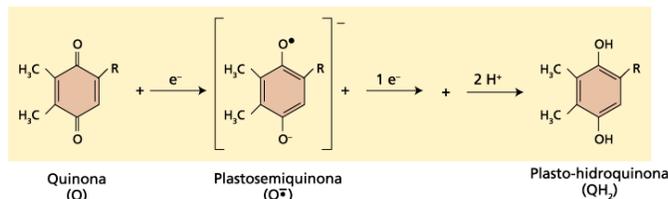
(A)



Plastoquinona

FIGURA 7.26 Estrutura e reações da plastoquinona que opera no fotossistema II. (A) A plastoquinona consiste em uma cabeça quinóide e uma longa cauda apolar que a ancora na membrana. (B) Reações redox da plastoquinona. Estão representadas as formas da quinona totalmente oxidada (Q), plasto-semiquinona aniônica ($Q^{\bullet-}$) e plasto-hidroquinona reduzida (PQH_2); R representa a cadeia lateral.

(B)



Quinona (Q)

Plasto-semiquinona ($Q^{\bullet-}$)

Plasto-hidroquinona (PQH_2)

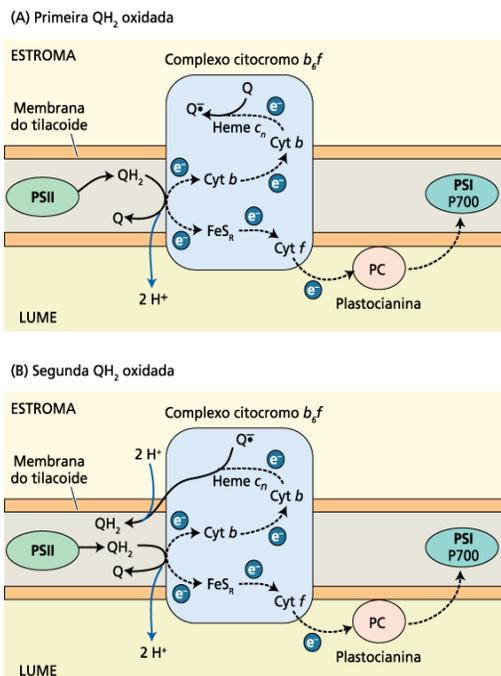
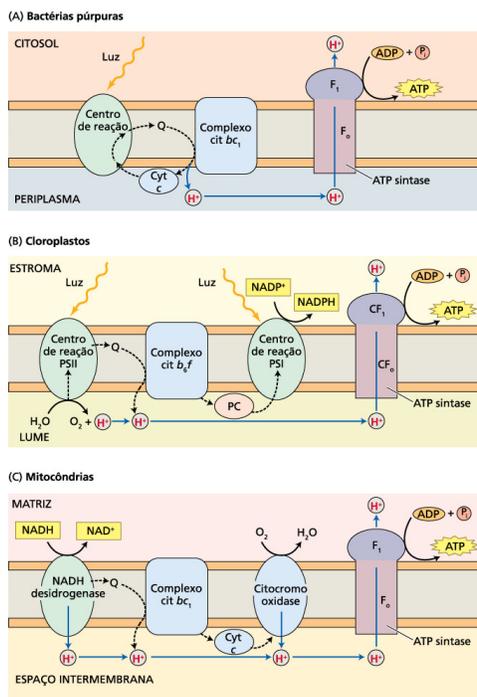


FIGURA 7.28 Mecanismo de transferência de elétrons e prótons no complexo citocromo b_6f . Este complexo contém dois citocromos do tipo b (Cyt- b), um citocromo do tipo c (Cyt c , historicamente chamado de citocromo f), uma proteína Rieske Fe-S (FeS_x) e dois sítios de oxidação-redução de quinonas. (A) Processo acíclico ou linear: uma molécula de plasto-hidroquinona (PQH_2) produzida pela ação do PSII (ver Figura 7.26) é oxidada próximo do lado lumenal do complexo, transferindo seus dois elétrons para a proteína Rieske Fe-S e um dos citocromos do tipo b e, simultaneamente, expelindo dois prótons para o lumen. O elétron transferido para a FeS_x é passado para o citocromo f (Cyt f) e daí para a plastocianina (PC), a qual irá reduzir o P700 do PSI. O citocromo do tipo b reduzido transfere um elétron ao outro citocromo do tipo b , o qual irá reduzir uma plastoquinona (PQ) ao estado de plostosemiquinona (PQ^\bullet) (ver Figura 7.26). (B) Processo cíclico: uma segunda PQH_2 é oxidada com um elétron indo da FeS_x para a PC e finalmente para o P700. O segundo elétron viaja através dos dois citocromos tipo do b e reduz a plostosemiquinona a plasto-hidroquinona, obtendo, ao mesmo tempo, dois prótons do estroma. Globalmente, quatro prótons são transportados pela membrana para cada dois elétrons enviados ao P700.



Similaridades entre o fluxo fotossintético e respiratório de elétrons em bactérias, cloroplastos e mitocôndrias.

FIGURA 7.33 Similaridades entre o fluxo fotossintético e respiratório de elétrons em bactérias, cloroplastos e mitocôndrias. Nos três, o fluxo de elétrons está acoplado à translocação de prótons, criando uma força motriz de prótons transmembrana (Δp). A energia na força motriz de prótons é, então, utilizada para a síntese de ATP pela ATP sintase. (A) Um centro de reação na bactéria púrpura fotossintetizante realiza o fluxo cíclico de elétrons, gerando um potencial de prótons pela ação do complexo citocromo bc_1 . (B) Os cloroplastos realizam o fluxo acíclico de elétrons, oxidando a água e reduzindo o NADP^+ . Prótons são produzidos pela oxidação da água e pela oxidação da PQH_2 (denominado "Q" na ilustração) pelo complexo citocromo b_6f . (C) A mitocôndria oxida NADH a NAD^+ e reduz oxigênio à água. Prótons são bombeados pela enzima NADH desidrogenase, complexo citocromo bc_1 , e citocromo oxidase. A ATP sintase nos três sistemas é muito similar em estrutura.

Estrutura do PSI

- Proteínas A e B (66 e 70 kDa);
- Proteínas C a N (12 proteínas).

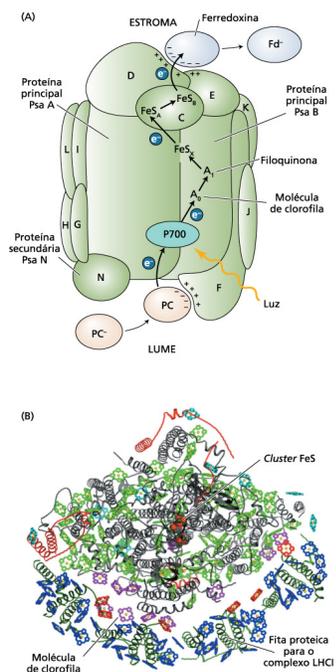


FIGURA 7.29 Estrutura do fotossistema I. (A) Modelo estrutural do centro de reação do PSI das plantas superiores. Os componentes do centro de reação PSI estão organizados ao redor de duas proteínas núcleo principais, PsaA e PsaB. Proteínas secundárias PsaC a PsaN estão identificadas como C a N. Os elétrons são transferidos da plastocianina (PC) para o P700 (ver Figuras 7.21 e 7.22) e daí para uma molécula de clorofila (A_0), para uma filoquinona (A1), para os centros Fe-S, FeS_x , FeS_{x+1} e FeS_B , e, finalmente, para a proteína ferro-sulfurosa solúvel, ferredoxina (Fd). (B) Estrutura do complexo do centro de reação do fotossistema I de ervilha, em uma resolução de 4,4 Å, incluindo os complexos antena LHCI e LHCIi, a fita proteica para o complexo LHCI e o cluster Fe-S. Esta é a visão do lado estromal da membrana (A, segundo Buchanan et al., 2000; B, segundo Nelson e Ben-Shem, 2004).

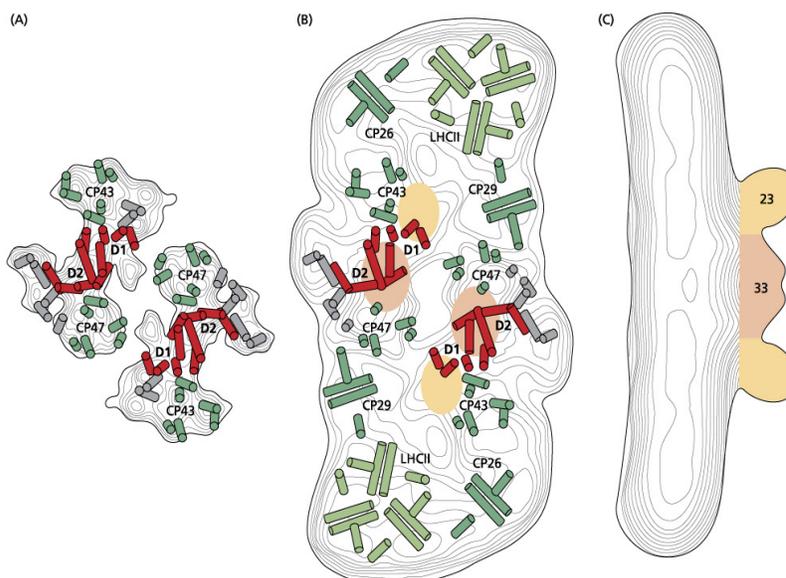
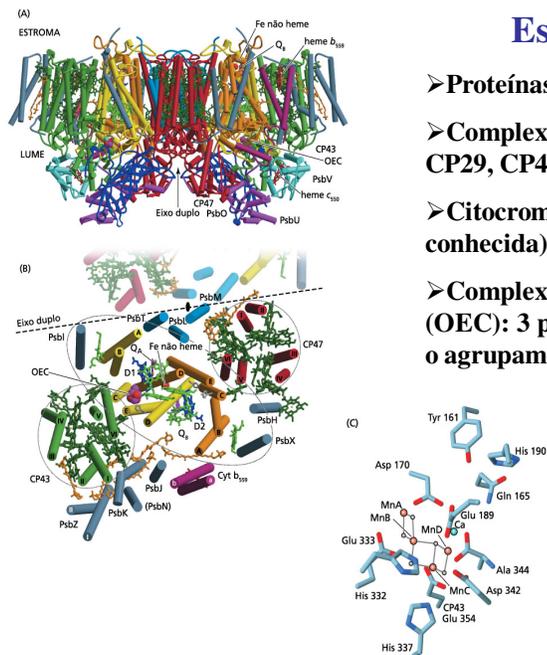


FIGURA 7.24 Estrutura do supercomplexo proteico dimérico com múltiplas subunidades do fotossistema II das plantas superiores, determinada por microscopia eletrônica. A figura mostra dois centros de reação completos, sendo cada um deles um complexo dimérico. (A) Arranjo helicoidal das subunidades núcleo D1 e D2 (vermelho) e CP43 e CP47 (verde). (B) Visão do lado luminal do supercomplexo,

incluindo complexos antena adicionais, LHCI, CP26 e CP29, e um complexo extrínseco de liberação do oxigênio, representados como círculos laranja e amarelo. Hélices desconhecidas são mostradas em cinza. (C) Visão lateral do complexo, ilustrando o arranjo das proteínas extrínsecas do complexo de liberação de oxigênio (segundo Barber et al., 1999).



Estrutura do PSII

- Proteínas D₁ (32 kDa) e D₂ (34 kDa);
- Complexos proteína-clorofila CP26, CP29, CP43 e CP47;
- Citocromos b_{559} e c_{550} (função não conhecida);
- Complexo proteico de evolução de O₂ (OEC): 3 proteínas com 16, 23 e 33 kDa, o agrupamento de Mn²⁺, Ca²⁺ e Cl⁻.

FIGURA 7.25 Estrutura do centro de reação do fotossistema II da cianobactéria *Thermosynechococcus elongatus*, em uma resolução de 3,5 Å. A estrutura inclui as proteínas núcleo do centro de reação D1 (amarelo) e D2 (laranja), as proteínas antena CP43 (verde) e CP47 (vermelho), os citocromos b_{559} e c_{550} e a proteína extrínseca de 33 kDa liberadora de oxigênio PsbO (azul escuro), além dos pigmentos e outros cofatores. (A) Visão lateral paralela ao plano da membrana. (B) Visão da superfície luminal, perpendicular ao plano da membrana. (C) Detalhe do complexo de quebra da água contendo Mn. (A, B, segundo Ferreira et al., 2004; C, segundo Yano et al., 2006).

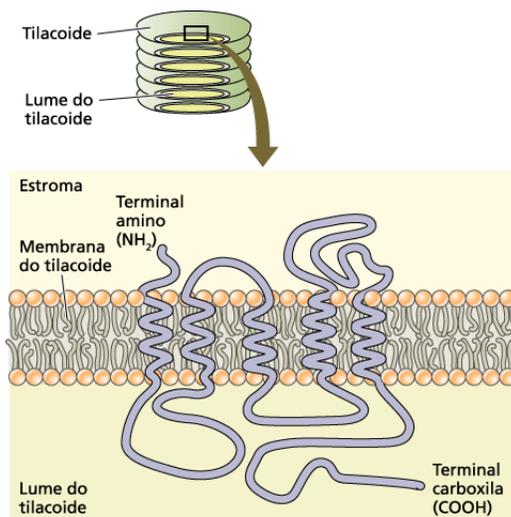


FIGURA 7.17 Padrão previsto de dobramento da proteína D1 do centro de reação PSII. A porção hidrofóbica da membrana é atravessada cinco vezes por regiões da cadeia peptídica rica em resíduos de aminoácidos hidrofóbicos. A proteína está assimetricamente organizada na membrana do tilacoide, com o terminal amino (NH₂) no lado estromal da membrana e o terminal carboxila (COOH) no lado luminal (segundo Trebst, 1986).

Estrutura do complexo antena trimérico do LHC II de plantas superiores

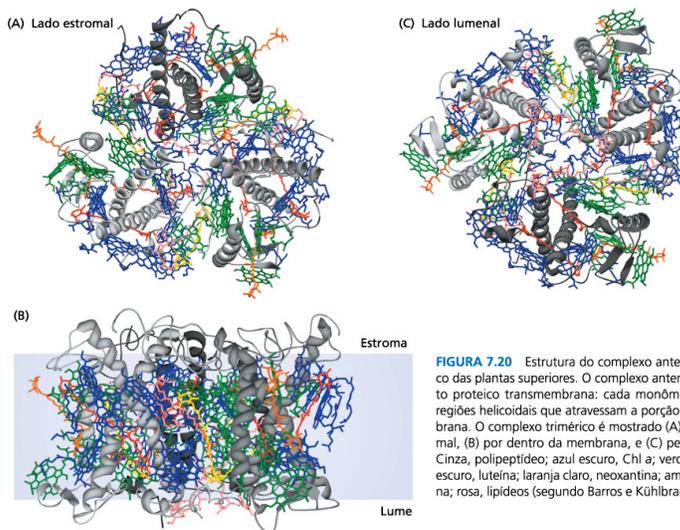
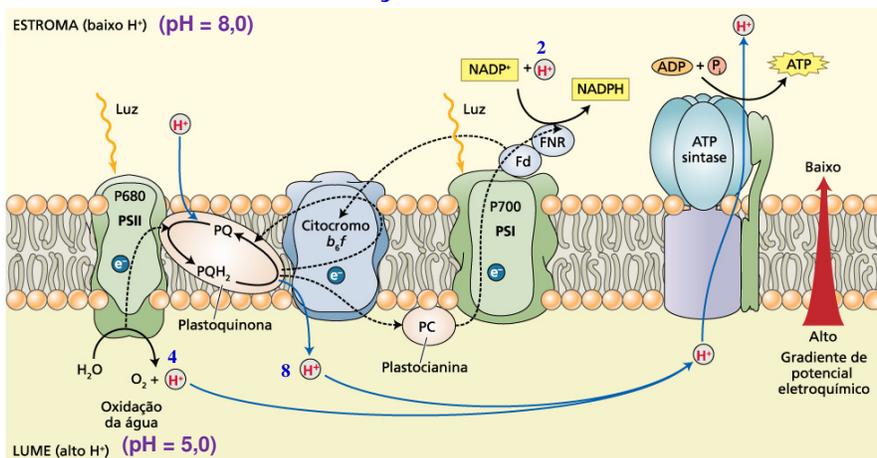


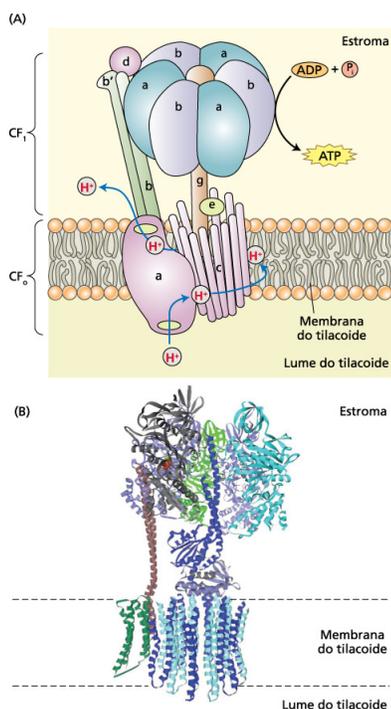
FIGURA 7.20 Estrutura do complexo antena LHCII trimérico das plantas superiores. O complexo antena é um pigmento proteico transmembrana: cada monômero contém três regiões helicoidais que atravessam a porção apolar da membrana. O complexo trimérico é mostrado (A) pelo lado estromal, (B) por dentro da membrana, e (C) pelo lado lumenal. Cinza, polipeptídeo; azul escuro, Chl *a*; verde, Chl *b*; laranja escuro, luteína; laranja claro, neoxantina; amarelo, violaxantina; rosa, lipídeos (segundo Barros e Kühlbrandt, 2009).

Transporte de prótons e a síntese de ATP (Fotofosforilação não cíclica e cíclica)



A estequiometria de H^+ transportados para ATP sintetizado foi recentemente calculada como sendo de $14 H^+/3 ATP$ ($4,67 H^+/ATP$).

$$\Delta p = \Delta E - 59 \Delta pH \quad \Delta pH = (pH_d - pH_f)$$



ESTRUTURA DA SINTASE DO ATP

FIGURA 7.32 Composição das subunidades (A) e estrutura cristalina compilada (B) da ATP sintase F_1F_0 cloroplástica. Esta enzima consiste de um grande complexo com múltiplas subunidades, CF_1 , ligado no lado estromal da membrana a uma porção integral de membrana conhecida como CF_0 . A CF_1 consiste de cinco diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria de $\alpha_3, \beta_3, \gamma, \delta, \epsilon$. A CF_0 contém provavelmente quatro diferentes polipeptídeos, com uma estequiometria de a, b, b', c_{14} . Prótons provenientes do lume são transportados pelo polipeptídeo giratório c e ejetados no lado do estroma (segundo W. Frasch, resultados não-publicados).

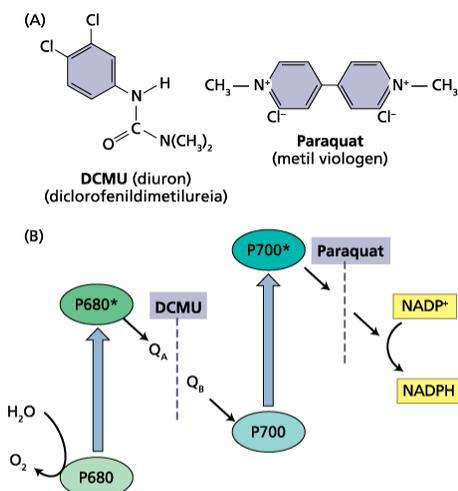


FIGURA 7.30 Estrutura química e mecanismo de ação de dois importantes herbicidas. (A) Estrutura química do diclorofenildimetilureia (DCMU) e metil viologen (paraquat), dois herbicidas que bloqueiam o fluxo de elétrons fotossintéticos. O DCMU é também conhecido como diuron. (B) Sítios de ação dos dois herbicidas. O DCMU bloqueia o fluxo de elétrons nos aceptores quinona do fotossistema II, por competição pelo sítio de ligação da plastoquinona. O paraquat atua recebendo elétrons dos aceptores primários do fotossistema I.

Estrutura química e mecanismo de ação de dois importantes herbicidas que bloqueiam o fluxo de elétrons fotossintéticos (A)

O DCMU bloqueia o fluxo de elétrons nos aceptores quinona do PSII, por competição pelo sítio de ligação da plastoquinona.

O paraquat atua recebendo elétrons dos aceptores primários do PSI (B).

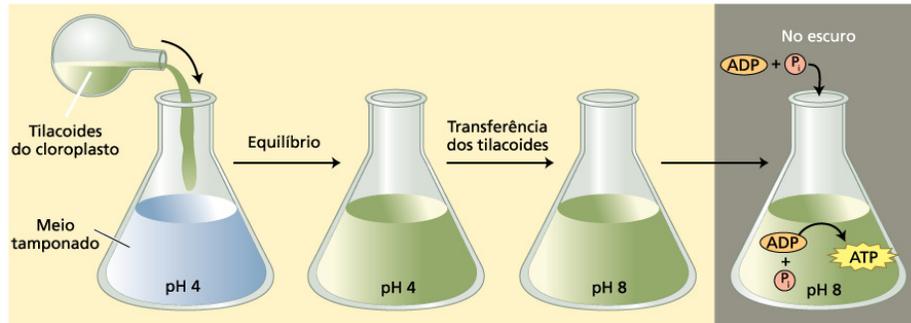


FIGURA 7.31 Resumo do experimento realizado por Jagendorf (1967). Os tilacoides isolados de cloroplastos e mantidos previamente em pH 8 são equilibrados em um meio ácido em pH 4. Os tilacoides são, então, transferidos para um tampão em pH 8 contendo ADP e P_i. O gradiente de prótons gerado por esta manipulação forneceu uma força propulsora para a síntese de ATP na ausência da luz. Esse experimento confirmou as previsões da teoria quimiosmótica segundo a qual um potencial eletroquímico através da membrana pode fornecer energia para a síntese de ATP.