

Fotossíntese: reações luminosas

A luz do sol é a fonte de energia mais importante para quase todos seres vivos. Com a ajuda da fotossíntese, a energia luminosa é usada para produzir substâncias orgânicas a partir de CO_2 e água. Esta propriedade de *organismos fototróficos* (plantas, algas, e algumas bactérias) é explorada pelos organismo heterotróficos (exemplos: animais), que são dependentes de um suprimento de substâncias orgânicas em sua dieta. O oxigênio atmosférico que é vital para os organismos superiores é também derivado da fotossíntese.

A. Fotossíntese: Visão Geral

O balanço da fotossíntese é simples. Seis moléculas de CO_2 são usadas para formar uma molécula de hexose. O hidrogênio requerido para este processo de redução é retirado da água, e o oxigênio molecular é formado como um sub-produto. A energia luminosa é necessária, já que a água é um agente redutor muito fraco e, portanto, não capaz de reduzir o CO_2 .

Na fase luminosa ou fase clara (fase dependente da luz solar) as moléculas de água são quebradas em prótons, elétrons e oxigênio molecular é liberado. Os elétrons são transferidos para a clorofila e sofrem excitação pela energia luminosa de tal modo que são elevados à um nível de energia que é alto o suficiente para reduzir NADP^+ a $\text{NADPH}+\text{H}^+$. O $\text{NADPH}+\text{H}^+$ formado neste processo, ao contrário da água, é capaz de fixar o CO_2 redutivamente, isto é, de incorporá-lo em ligações orgânicas. Outro produto da fase luminosa é o ATP, que também é necessário para a fixação do CO_2 . Isso se deve ao fato de que a molécula de glicose possui ligações carbono-carbono e hidroxilas (Figura 1).

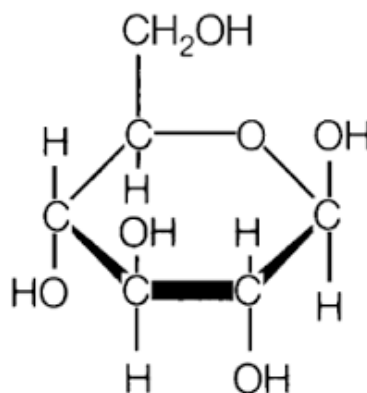


Figura 1. Estrutura cíclica da glicose. Observe as ligações carbono-carbono e as hidroxilas. A formação das ligações carbono-carbono requer ATP, a redução do oxigênio do CO_2 para formar as hidroxilas alcólicas requer $\text{NADPH}+\text{H}^+$.

Se o $\text{NADPH} + \text{H}^+$, o ATP, e as enzimas apropriadas estão disponíveis, a fixação do CO_2 pode também acontecer no escuro. Este processo é então conhecido como “fase escura”. A excitação dos elétrons para a forma NADPH é um processo fotoquímico complexo que envolve a clorofila, um pigmento tetrapirrólico contendo Mg^{2+} que está ligado a um fragmento de fitol extra (Figura 2).

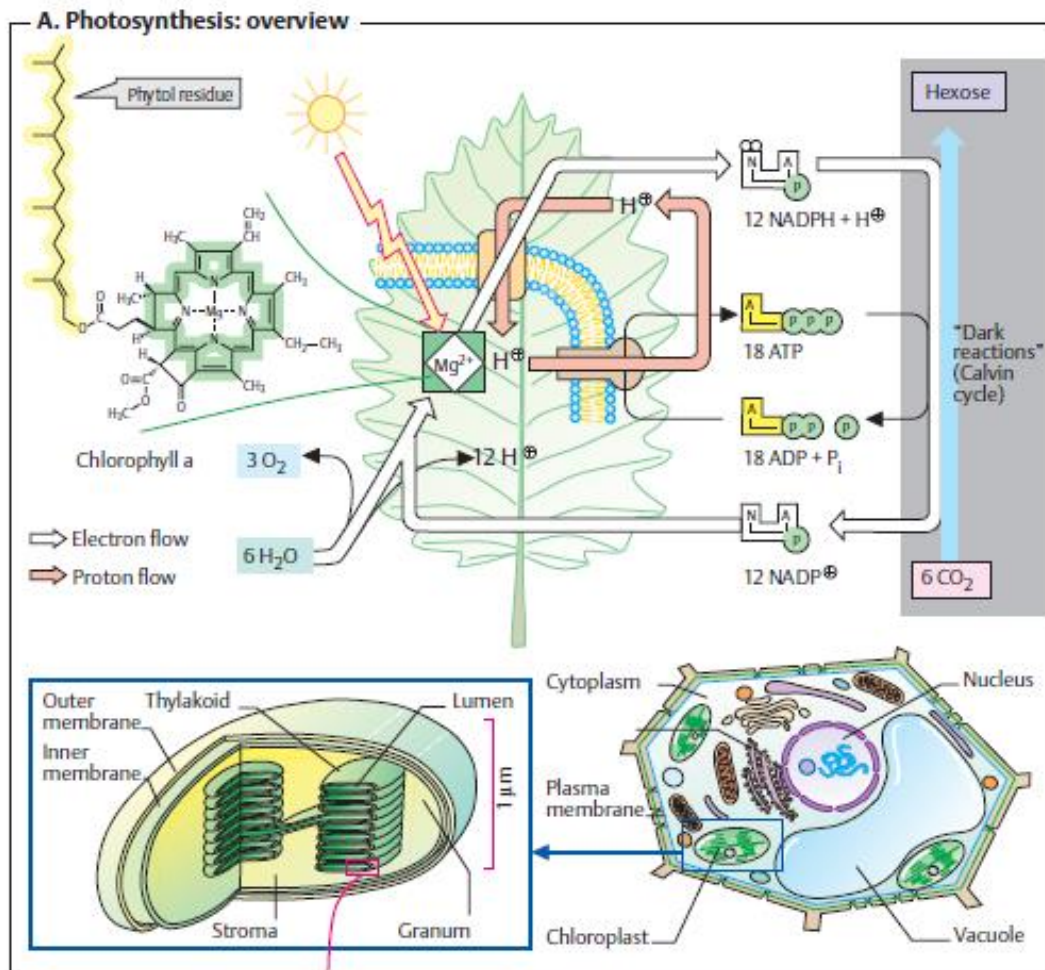


Figura 2. Estrutura da clorofila e estrutura dos cloroplastos. (Figura de Color Atlas of Biochemistry, J. Koolman & K. H. Roehm).

B. Fase Luminosa

Em algas verdes e plantas superiores, a fotossíntese ocorre nos cloroplastos. São organelas, que (como as mitocôndrias) são envolvidas por duas membranas e contêm seu próprio DNA. No seu interior, o estroma, os tilacóides ou sacos de membranas achatadas são

empilhados um sobre os outros para formar o *Granum*. O interior dos tilacóides é conhecido como lúmen. As reações luminosas são catalisadas por enzimas presentes nas membranas dos tilacóides, enquanto que as reações da fase escura acontecem no estroma.

Como numa cadeia respiratória, as reações luminosas fazem com que os elétrons sejam transportados de um sistema redox para outro numa cadeia transportadora de elétrons. Contudo, a direção desse transporte é oposta ao que foi descoberto na cadeia respiratória. Na cadeia respiratória, os elétrons fluem do $\text{NADPH} + \text{H}^+$ para o O_2 , com a produção de água e energia.

Na fotossíntese, os elétrons são retirados da água e transferidos para o NADP^+ , com um gasto de energia. O transporte fotossintético de elétrons é, portanto, uma “subida à montanha” energeticamente falando. Para tornar isso possível, o transporte é estimulado em dois pontos pela absorção de energia luminosa (Figura 3). Isto ocorre por meio de dois fotossistemas: complexas proteínas que contêm um grande número moléculas de clorofila e outros pigmentos. Outro componente da cadeia de transporte é o complexo citocromo b/f, um agregado de proteínas integrais de membrana que inclui dois citocromos (b_{563} e f). A Plastoquinona, que é comparável a ubiquinona, e duas proteínas solúveis, a plastocianina e a ferredoxina, funcionam como transportadoras móveis de elétrons. No final da cadeia, existe uma enzima que transfere os elétrons para o NADP^+ (Figura 3).

Por conta do fotossistema II e do complexo citocromo b/f liberarem prótons da plastoquinona reduzida para o lúmen (através de um Ciclo Q), o transporte fotossintético de elétrons estabelece um gradiente eletroquímico através da membrana do tilacóide, que é usado na síntese de ATP pelas ATP sintases. O ATP e o $\text{NADPH} + \text{H}^+$, ambos necessários para as reações.

Fase Escura

Ciclo de Calvin

O real fixação do CO_2 , isto é, a incorporação do mesmo em um composto orgânico é catalisada pela ribulose bifosfato carboxilase/ oxigenase ("Rubisco"). O Rubisco, a enzima mais abundante na Terra, converte ribulose 1,5-bifosfato, CO_2 e água em duas moléculas de 3-fosfoglicerato. Estes são então convertidos, através de 1,3-bisfosfoglicerato, em gliceraldeído 3-fosfato (3-fosfato gliceral). Desta forma, o 12 gliceraldeído 3-fosfato são sintetizados a partir de seis CO_2 . Duas moléculas deste intermediário são utilizadas nas reações de gluconeogênese para sintetizar glicose-6-fosfato. A partir das 10 moléculas restantes, seis moléculas de ribulose 1,5-bisfosfato são regeneradas, e, em seguida, o ciclo recomeça. No ciclo de Calvin, o ATP é necessário para a fosforilação do 3-fosfoglicerato e ribulose 5-fosfato. O $\text{NADPH} + \text{H}^+$, segundo produto da fase luminosa, é consumido na redução do 1,3-bisfosfoglicerato para gliceraldeído 3-fosfato.

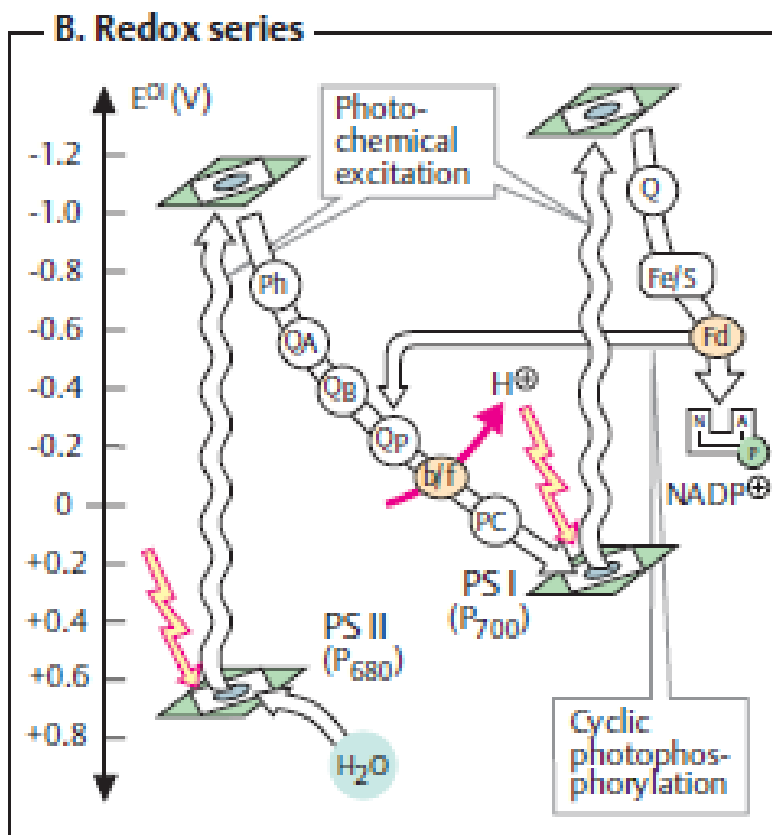


Figura 3 Esquema Z da fotofosforilação cíclica e acíclica. Atente para a escala de potencial redox no eixo y. O potencial redox do par O_2/H_2O é de +0,82 V e o do par $NADP^+/NADPH+H^+$ é -0,32 V. Portanto a transferência de elétrons da água para o $NADP^+$ é um processo endergônico (consome energia) e somente ocorre com a absorção de energia luminosa. Observe que o potencial redox do PSII passa de um valor próximo ao do par O_2/H_2O para -0.8 V de tal modo que o sistema passa de oxidante para altamente redutor e a transferência de elétrons dele para PSI (~+0.2 V) torna-se espontâneo, com liberação de energia. Nessa etapa, a energia liberada é utilizada para a síntese do ATP. PSI também absorve luz e sofre excitação eletrônica passando de agente oxidante para altamente redutor (-1,2 V) de tal modo que pode transferir elétrons para $NADP^+$ de forma termodinamicamente favorável (reação espontânea). O processo de redução de $NADP^+$ é regulado e quando esse composto se acumula na forma reduzida, o processo é inibido e a fotofosforilação se torna cíclica, ou seja, os elétrons que chegam à ferridoxina são transferidos de volta para a coenzima Qp. (Figura de Color Atlas of Biochemistry, J. Koolman & K. H. Roehm).

Portanto, no processo da fotossíntese, a energia luminosa é convertida em energia química que está presente inicialmente na glicose e depois em todos os seus derivados. Assim, a energia da fotossíntese está presente nos combustíveis fósseis, no etanol, no biodiesel e também na estrutura da celulose que pode ser aproveitada energeticamente pela queima ou

pela sua digestão que libera os monômeros de glicose. A glicose pode ser usada para gerar energia elétrica, em um processo conhecido como biocélula a combustível, no qual ela é oxidada pela enzima glicose oxidase e os elétrons podem ser transferidos via montagem de um eletrodo.

Um outro aspecto a considerar é que na fotossíntese, a excitação eletrônica da clorofila permite a transferência de elétrons, pois esses são promovidos do orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO, do Inglês, highest energy occupied molecular orbital) para o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO, do Inglês lowest energy unoccupied molecular orbital). Do LUMO, os elétrons são transferidos para aceptores de mais baixa energia e assim se processa o transporte de elétrons mostrado no esquema Z. A geração de energia em célula solar tem bases similares, pois no caso, um semicondutor absorve luz e seus elétrons que ocupam a banda de valência, ao serem energizados pulam para a banda de condução e assim podem ser conduzidos para aceptores.

- 0 -