

FOTOSSÍNTESE

Félix H. D. González

Professor de Bioquímica Clínica

Faculdade de Veterinária

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

felixgon@ufrgs.br

Introdução.

Considera-se como o descobridor da fotossíntese ao físico holandês Jan Ingenhousz quem em 1779, baseado nos experimentos de Priestley (o descobridor do oxigênio), encontrou que as plantas produzem oxigênio na presença de luz solar. Senebier, em 1782, adicionou que além da luz do sol, o dióxido de carbono era necessário para que a fotossíntese pudesse realizar-se.

A fotossíntese é um processo químico realizado pelas plantas, as algas e certos microorganismos, mediante o qual a energia solar é capturada e convertida em energia química na forma de ATP e compostos orgânicos reduzidos. Este processo, que pode-se considerar oposto ao processo da respiração (realizada nos animais), é a fonte primária de energia de todos os seres vivos. A energia produzida no processo da respiração nos animais está em forma de energia química e calórica, enquanto que a energia utilizada na fotossíntese é energia solar. A energia química, que faz possível a vida na Terra, é originada a partir da energia solar, fato que foi postulado pela primeira vez pelo físico alemão Von Mayer em 1845. Em outras palavras, a vida na Terra só é possível devido à fotossíntese.

Os seres autótrofos e os heterótrofos estão em equilíbrio na biosfera: os seres autótrofos captam a luz solar para formar ATP e NADPH, moléculas que usam para produzir compostos orgânicos a partir de CO₂ e H₂O e liberando O₂ na atmosfera; os seres heterótrofos, por sua vez, consomem os compostos orgânicos produzidos pelos seres autótrofos, para obter energia mediante a oxidação desses compostos utilizando o O₂ atmosférico e liberando CO₂ ao meio. O CO₂

é utilizado de novo pelos organismos autótrofos, fechando o ciclo. Calcula-se que a quantidade de energia livre capturada na fotossíntese durante um ano é de 10¹⁷ kJ, o que corresponde a 10 vezes a energia gasta em combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) pela humanidade no mesmo período.

A clorofila.

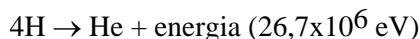
Em 1817 Pelletier e Caveton isolaram o pigmento verde das folhas das plantas e o chamaram clorofila (do grego, *folha verde*). Em 1872, Sachs demonstrou que o produto imediato da fotossíntese era a glicose. Em 1906, Willstätter purificou a clorofila e descobriu que estava composta por duas partes, as quais tinham diferentes características de absorção da luz: as chamou clorofila *a* e clorofila *b*, sendo a primeira a mais comum. Também encontrou que a molécula de clorofila continha Mg²⁺ e que estava composta de anéis pirrólicos. Fischer, na década de 1930, esclareceu que a estrutura da clorofila estava composta por quatro anéis pirrólicos muito similares ao anel *heme* da hemoglobina, com uma *cauda* de um grupo fitol.

A fotossíntese pode ser realizada nas plantas devido à capacidade que têm as clorofilas (e outros pigmentos) de absorver a energia solar. As clorofilas são os pigmentos que mais absorvem luz nas plantas, havendo outros compostos que também absorvem luz e que, em geral, são chamados de pigmentos cromóforos entre os quais estão, além das clorofilas, o β-caroteno, a ficoeritrina, a ficocianina, etc. A clorofila *b* diferencia-se da clorofila *a* em que tem como grupo funcional de substituição na cadeia lateral 3 um grupo

aldeído (-CHO) ao invés de um grupo metila (-CH₃).

A clorofila se encontra nos cloroplastos, organelas das células das folhas similares às mitocôndrias no sentido que têm dupla membrana e possuem seu próprio DNA, embora sejam muito maiores. A membrana externa dos cloroplastos é permeável a íons e a pequenas moléculas. A parte correspondente à matriz contém o estroma, espaço fluido que contém as enzimas das reações *obscuras* da fotossíntese, nas quais o CO₂ é reduzido a glicose. Fazendo parte da membrana interna dos cloroplastos existem muitas estruturas membranais planas e discoidais chamadas tilacóides, empilhados como moedas e que formam unidades chamadas grana. Os grana estão interligados por extensões de tilacóides chamadas lamelas. Embebidas nas membranas tilacóides estão os pigmentos fotossintéticos e as enzimas requeridas para as reações *de luz* da fotossíntese.

A energia solar provem da fusão de átomos de H por efeito das enormes temperatura e pressão presentes no sol para formar átomos de He:



A energia de uma radiação eletromagnética (Tabela 1) expressada como quanta (e) é igual à frequência (v) multiplicado pela constante de Plank ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J/s), isto é, $e = hv$. Por exemplo, a energia da luz vermelha (a luz de menor frequência na faixa visível do espectro eletromagnético) é de 1.65 eV (eletron-volts) e a da luz violeta (a de maior frequência) é 3.3 eV.

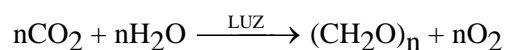
A clorofila absorve fortemente a luz vermelha e a violeta refletindo comprimentos de onda intermediárias cuja mistura dá a cor verde, característica das folhas das plantas. A fotossíntese se realiza a partir das porções visível e infravermelha próxima do espectro eletromagnético, fato que tem uma clara conotação evolutiva, pois é justamente essa a faixa do espectro que chega à Terra desde o sol com maior intensidade. Arnon, em 1954, foi o primeiro em poder realizar fotossíntese a

partir de cloroplastos isolados. A fotossíntese não somente produz carboidratos como fonte de energia para os animais, mas também é a via por meio da qual o carbono entra de novo na biosfera, e é a principal fonte de oxigênio da atmosfera.

Tabela 1. Espectro da radiação eletromagnética.

Tipo de radiação	Comprimento de onda
Raios gama	0,01-0,1 nm
Raios X	< 30 nm
Ultravioleta	< 400 nm
Luz visível	400-700 nm
Violeta	415 nm
Azul	465 nm
Vinho	500 nm
Verde	535 nm
Amarelo	580 nm
Laranja	615 nm
Vermelho	680 nm
Infravermelho	700-1000 nm
Micro-ondas	< 1 m
Ondas de rádio	> 1000 m

A reação geral do processo da fotossíntese, na qual é aproveitada a energia solar, revela um processo de óxido-redução em que a H₂O doa elétrons (como H) para reduzir o CO₂ e convertê-lo em carboidrato (CH₂O)_n:



O oxigênio livre produzido provem da água e não do CO₂, o que significa que a água é o agente redutor no processo, como foi predito desde 1930 por Van Niel e comprovado depois mediante a utilização de CO₂ e H₂O marcados com o isótopo ¹⁸O₂. Entretanto, a H₂O não reduz diretamente o CO₂. A energia solar produz a oxidação (saída de elétrons) fotoquímica da H₂O devido à existência de excelentes doadores e receptores de elétrons, onde o receptor final deles é o NADP⁺, o qual é reduzido a NADPH e o O₂ é liberado. A fotossíntese agrupa dois processos: (1) as *reações lumínicas*, que ocorrem quando a planta está iluminada, e (2) as *reações obscuras* ou reações de fixação do CO₂ (ciclo

de Calvin) que ocorrem tanto em ambiente de luz quanto de escuridão. No processo *lumínico* os pigmentos fotossintéticos absorvem a energia solar, a qual é utilizada para fosforilar ADP e produzir ATP (no processo conhecido como fotofosforilação descoberto pelo grupo de Arnon) bem como para produzir NADPH. Tanto o NADPH quanto o ATP produzidos nas reações lumínicas são utilizados para a síntese redutiva dos carboidratos nas chamadas *reações obscuras*. A formação de O₂, que ocorre somente com a luz, e a redução do CO₂, que não requer de luz, são processos diferentes e separados embora ambos ocorrem nos cloroplastos.

Fotossistemas dos cloroplastos: reações lumínicas.

Os pigmentos presentes nas membranas tilacóides dos cloroplastos podem converter a energia da luz solar em energia química, devido a que suas moléculas podem ser excitadas com os fótons (quantos de luz). A energia de 1 "mol" de fótons, isto é, de 1 einstein (6×10^{23} fótons) é de 170 a 300 kJ, dependendo do comprimento de onda da luz. Quando ocorre absorção de luz, os elétrons das moléculas dos pigmentos passam para um *estado excitado* (os elétrons passam para um orbital mais externo), ficando em situação instável; ao voltar para seu *estado basal* (estável) emitem parte da energia absorvida (processo conhecido como fluorescência), a qual pode ser utilizada para realizar um trabalho químico. A excitação das moléculas por um fóton e sua fluorescência são processos muito rápidos: 10^{-15} e 10^{-12} segundos, respectivamente.

Os pigmentos das membranas tilacóides estão organizados em uma série de elementos chamados fotossistemas (por exemplo, nos cloroplastos do espinafre cada fotossistema consta de 200 moléculas de clorofila e de 50 de carotenóides). Nos fotossistemas presentes nos cloroplastos, a energia fotônica que atua sobre as moléculas dos pigmentos é transferida inicialmente entre moléculas adjacentes por transferência de ressonância e depois, quando a energia chega na clorofila

(centros de reação), ela é transferida por transferência de elétrons. Na transferência de ressonância, a energia absorvida por uma molécula é transferida com a mesma intensidade à molécula adjacente e desta à seguinte e assim por diante até chegar no *centro de reação* onde se realiza a transferência de elétrons, na qual a energia absorvida que vem sendo transferida por ressonância, é transferida agora mediante a transferência do elétron excitado às moléculas do centro de reação. Assim, no centro de reação, a molécula I (que leva o elétron) fica como cátion ao perder um elétron e a molécula II (receptora do elétron) fica como ânion ao ganhá-lo, iniciando uma cadeia de óxido-redução.

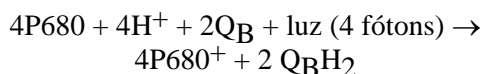
Nos fotossistemas consegue-se maximizar a captação de energia solar por parte dos pigmentos mediante os dois tipos de transferência de energia (de ressonância e eletrônica), captação que seria muito reduzida se fosse realizada somente pelos centros de reação: muitos pigmentos nos tilacóides captam a energia solar (pigmentos antena) e a transferem para suas moléculas vizinhas por ressonância, até que chega nos tilacóides de reação, onde está a clorofila, a qual realiza a transferência de elétrons.

Na fotossíntese existem dois fotossistemas que funcionam de forma independente e complementar: um absorve a luz com comprimentos de onda de 700 nm ou mais (fotossistema I) e outro absorve comprimentos de onda de 680 nm ou menos (fotossistema II). Ambos fotossistemas são necessários para que a fotossíntese possa funcionar eficientemente. Em ambos fotossistemas, o primeiro evento é a transferência de elétrons excitados pela luz desde os *centros de reação* (chamados P680 e P700 para os fotossistemas II e I, respectivamente) para uma cadeia de transporte de elétrons. Os centros de reação são um complexo de moléculas de clorofilas unidas a proteínas (chamadas CAB) e de quinonas, moléculas que podem ser oxidadas ou reduzidas aceitando ou doando elétrons. A fonte de elétrons é a água e o receptor final deles é o NADP⁺, o qual resulta reduzido a NADPH.

Durante a transferência dos elétrons, os prótons (H^+) dos átomos de H (nas etapas somente se transferem elétrons dos átomos de H, ficando livres os H^+), são enviados para o interior dos tilacóides, através de suas membranas, produzindo um gradiente de energia. Este gradiente eletroquímico gera energia suficiente para fosforilar ADP e produzir ATP, de forma similar à fosforilação oxidativa que ocorre na mitocôndria. Os produtos finais das reações lumínicas são então ATP e NADPH.

A reação começa no fotossistema II, onde os elétrons do centro de reação P680 são excitados ($P680^*$) com a captação de fótons (até aí a energia é transferida por ressonância). No centro de reação, a energia é transferida por elétrons: os elétrons são transferidos ao primeiro receptor, a feofitina (Ph), uma molécula similar à clorofila (mas com o núcleo de Mg^{2+} substituído por prótons), dando-lhe carga negativa (Ph^-) e convertendo o $P680^*$ (estado excitado) a $P680^+$ (protonado, isto é, perdendo um elétron: o elétron que foi transferido). Depois, os elétrons são transferidos a plastoquinonas (Q_A e Q_B) associadas com proteínas. A última plastoquinona recebe os elétrons junto com os prótons, isto é, recebe átomos de H (ficando Q_BH_2). Esta plastoquinona, depois que fica reduzida, se libera de sua proteína de união e se difunde para fora do centro de reação.

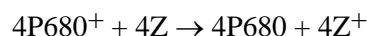
Até aqui a reação iniciada pela energia solar até a plastoquinona é:



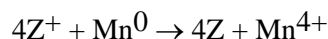
A plastoquinona reduzida (Q_BH_2) pode transferir os H_2 para um citocromo *bf*, proteína ferro-sulfurada de membrana, que transfere somente os elétrons para uma proteína cúprica, a plastocianina, e envia os prótons (H^+) para os tilacóides. A plastocianina transferirá depois os elétrons para o centro de reação do fotossistema I (para reduzir o P700).

O centro de reação P680 volta a seu estado reduzido devido aos elétrons provenientes

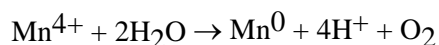
dos H_2 da água, com a ajuda do *complexo de lise da água*. Os elétrons da água são transferidos por uma proteína com 4 átomos de manganês (MnC) que forma parte do complexo. Esta proteína pode captar duas moléculas de água e transferir 4 elétrons a um intermediário, que é um resíduo de tirosina (denominado Z) o qual, por sua vez, os entrega ao centro P680 reduzindo-o e pode também enviar os 4 prótons restantes para os tilacóides:



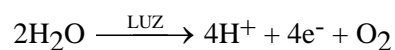
O resíduo de tirosina oxidado (Z^+) é reduzido de novo, oxidando a proteína no núcleo de manganês:



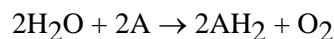
É aqui onde o complexo de lise da água divide a molécula de H_2O , tirando 4 elétrons de 2 moléculas de H_2O para reduzir de novo à proteína com Mn e liberando $4H^+$ (prótons que vão às membranas tilacóides para fazer gradiente) e O_2 (o qual se libera difundindo-se fora do cloroplasto):



A reação de lise da água no fotossistema II pode ser resumida assim:



Esta reação é conhecida como a *reação de Hill* (por Robert Hill, quem em 1937 estudou as reações de luz da fotossíntese). Como os elétrons têm um receptor (por exemplo o composto A) a reação de Hill costuma ser escrita assim:



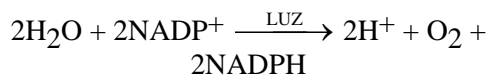
No fotossistema I completa-se a transferência de elétrons para o receptor final: o $NADP^+$. O fotossistema I é excitado pelos fótons através dos pigmentos antena, os quais, da mesma forma que no fotossistema II, transferem a energia por ressonância até o

centro de reação (P700). O centro P700 excitado (P700*) doa seus elétrons ao primeiro receptor: A₀, um pigmento similar à clorofila e que funciona analogamente à feofitina do fotossistema II, formando A₀⁻ e P700⁺. O centro de reação P700⁺ pode logo tornar a reduzir-se ao adquirir um elétron da plastocianina, proteína que contém os elétrons transferidos pelo fotossistema II. O pigmento A₀ transfere os elétrons para uma molécula de filoquinona (A₁), a qual os transfere por sua vez para uma série de 3 proteínas ferro-sulfuradas (F_X, F_B e F_A). Finalmente, os elétrons são transferidos para a ferredoxina, reduzindo-a. A ferredoxina reduzida transfere parte dos seus elétrons para o NADP⁺, mediante a enzima ferredoxina:NADP⁺-oxidoreductase, a qual protagoniza a primeira reação enzimática do processo, para formar NADPH. Outra parte dos elétrons são transferidos pela ferredoxina para outros processos redutivos.

A reação global do fotossistema I pode ser resumida assim:



A somatória das reações globais dos fotossistemas I e II, eliminando os intermediários, pode ser resumida em:



O gradiente de H⁺ produzido no lume dos tilacóides devido ao fotossistema II, gera uma variação de energia livre no processo de forma tal que permite a fosforilação de 2 moléculas de ADP para produzir 2 ATP, reação que é catalisada pelo complexo enzimático CF₁CF₀ ATPase, similar ao complexo F₁F₀ da mitocôndria que realiza a fosforilação oxidativa.

Quando os níveis de NADP⁺ são baixos e os de NADPH altos, os elétrons provenientes do centro P700 são transferidos desde a ferredoxina para o complexo citocromo bf (proteínas integrais das membranas tilacóides) e deste para a plastocianina (proteína solúvel) para que esta possa reduzir

de novo o centro P700. Este fluxo de elétrons é chamado de *cíclico*, processo no qual não se produz NADPH. Entretanto, o citocromo bf bombeia os prótons para o interior dos tilacóides garantindo a síntese de ATP, processo conhecido como *fotofosforilação cíclica*. Este fluxo cíclico de elétrons parece funcionar para manter a relação ATP/NADPH adequada para as reações obscuras da síntese redutiva.

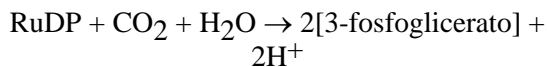
Reações obscuras da fotossíntese (ciclo de Calvin).

Nas reações *obscuras* da fotossíntese, também chamadas de *ciclo de Calvin*, o CO₂ atmosférico é fixado pela planta para produzir carboidratos (glicose e amido). São chamadas *obscuras* porque nelas não intervém a energia solar, embora ocorram também durante o dia. As rotas metabólicas destes processos foram esclarecidas pelo bioquímico norte-americano Melvin Calvin durante a década de 1950. O ciclo de Calvin é realizado nos cloroplastos e pode ser estudado como se estivesse integrado por duas partes: na primeira ocorre a fixação do CO₂ pelo composto ribulose-1,5-difosfato (RuDP), mediante ação da enzima *Rubisco*; esta etapa culmina com a formação de glicose; na segunda parte, ocorre a regeneração da RuDP.

1) Fixação do CO₂ e síntese de glicose.

A fixação do CO₂ é realizada pela enzima *Rubisco* (ribulose 1,5-difosfato carboxilase/oxigenase), a enzima mais importante e mais abundante na natureza, pois ela é a responsável da produção de toda a biomassa na Terra a partir de CO₂. Calcula-se que existem 40 milhões de toneladas da enzima *Rubisco* na biosfera (quantidade equivalente a quase 10 kg/pessoa). Tem um peso molecular de 550.000 e uma estrutura bastante complexa: 8 subunidades grandes de 56.000 daltons cada uma e 8 subunidades pequenas de 14.000 daltons cada uma; localiza-se no estroma dos cloroplastos. A enzima *Rubisco* carboxila, introduzindo um CO₂, e reduz à molécula de ribulose-1,5-difosfato (RuDP); também cliva a molécula resultante (uma hexose) para dar duas

moléculas de 3-fosfo-glicerato. A reação global catalisada pela enzima Rubisco pode ser escrita assim:



Esta reação é irreversível devido à alta energia liberada no processo ($\Delta G^0 = -51.9$ kJ/mol). Depois, cada molécula de 3-fosfoglicerato é fosforilada no C-1 a expensas de ATP pela enzima fosfoglicerato quinase para produzir 1,3-difosfoglicerato (1,3-DPG), o qual é logo reduzido para formar gliceraldeído-3-fosfato pela enzima gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase tendo o NADPH como agente redutor. O gliceraldeído-3-fosfato pode então entrar na via glicolítica para gerar glicose nova.

Até este ponto, por cada molécula de CO_2 fixada são gastas 2 moléculas de ATP e 2 de NADPH para produzir as duas moléculas de gliceraldeído-3-fosfato e portanto uma molécula de glicose. Para fixar 6 moléculas de CO_2 a fim de ter a síntese neta de uma molécula de glicose, são necessárias portanto 12 moléculas de ATP, 12 de NADPH, produzindo-se 12 moléculas de gliceraldeído-3-fosfato. Destas 12 moléculas, 2 vão formar uma glicose e as restantes 10 voltam para regenerar 6 moléculas de RuDP.

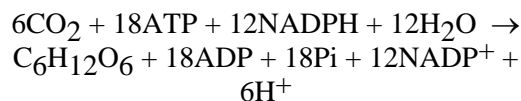
A biossíntese de glicose a partir de gliceraldeído-3-fosfato segue a mesma rota da gluconeogênese, isto é, pode sofrer isomerização para dihidroxiacetona-fosfato por uma triose-isomerase e as 2 moléculas se unem para formar frutose-1,6-difosfato, mediante a enzima difosfofructose aldolase. A frutose-difosfato defosforila-se para dar frutose-6-fosfato, a qual se isomeriza para glicose-6-fosfato, para render finalmente glicose-1-fosfato, molécula precursora do amido.

2) Regeneração da ribulose-difosfato (RuDP)

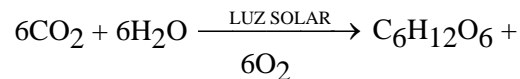
As 10 moléculas de gliceraldeído-3-fosfato entram nesta fase distribuídas assim: 4 moléculas de gliceraldeído-3-fosfato, 2 moléculas de dihidroxiacetona-fosfato e 2

moléculas de frutose-6-fosfato. A forma como estas moléculas se combinam para dar 6 moléculas de ribulose-1,5-difosfato compreende a ação de várias transcetolases e transaldolases, de forma similar aos arranjos e combinações que ocorrem na via das pentoses-fosfato. O produto final é ribulose-5-fosfato, composto que é fosforilado pela ribulose-5-fosfato quinase a expensas do ATP, para dar RuDP. Assim, para completar as 6 moléculas de RuDP são gastas 6 moléculas de ATP adicionais às 12 necessárias na fase de fixação e síntese de glicose.

A reação global do ciclo de Calvin, sem incluir os intermediários, pode ser escrita assim:



Incluindo as reações lumínicas e as obscuras pode-se escrever a reação global da fotossíntese assim:



Sabendo que a variação de energia livre desta reação é de 2840 kJ/mol, pode se calcular o grau de eficiência de captação de energia do processo, considerando os seguintes fatos: (1) são captados 2 fótons (1 por cada fotossistema) para causar o fluxo de um elétron desde H_2O até NADPH; (2) para gerar uma molécula de O_2 é necessária a transferência de 4 elétrons (duas moléculas de H_2O); (3) são produzidos 6O_2 ; (4) portanto, o total de fótons necessários no processo são: $2 \text{ fótons/elétron} \times 4 \text{ elétrons/O}_2 \times 6\text{O}_2 = 48 \text{ fótons}$; (5) a energia de 1 "mol" de fótons (1 einstein) no intervalo de luz absorvida no processo de fotossíntese ($\lambda = 400$ a 700 nm) está entre 170 a 300 kJ. Então, para 48 fótons a energia absorvida é de 8160 a 14400 kJ, a qual é gasta para sintetizar 1 mol de glicose, o que significa uma eficiência de conservação da energia de $2840/8160 = 38.8\%$ a

2840/14400= 19.7%, dependendo do comprimento de onda de luz absorvida.

Plantas C₄

Algumas plantas chamadas C₄ (cana de açúcar, milho, sorgo) sob as condições do trópico, isto é, alta luminosidade, alta temperatura, baixos níveis de CO₂ e altos níveis de O₂, fixam o CO₂ através do fosfoenolpiruvato (PEP) para produzir oxalacetato (OAA), composto de 4 carbonos. A via de captação de CO₂ pelas plantas C₄ foi proposta por Hatch e Slack em 1966.

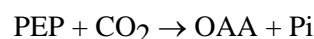
A enzima que realiza esta reação, a PEP-carboxilase, é mais eficiente do que a Rubisco para fixar CO₂. Mediante este processo as plantas C₄ evitam ou diminuem a *fotorrespiração*, evento que ocorre em todas as plantas quando os níveis de CO₂ atmosféricos são baixos, e que consiste na oxidação da RuDP, devido à ação oxigenase da própria enzima Rubisco, consumindo O₂ e ATP e liberando, em vez de fixar, CO₂. O processo da fotorrespiração não tem utilidade conhecida.

A ação oxigenase da enzima Rubisco se deve a que o O₂ concorre com o CO₂ pelo sítio ativo da enzima e quando a concentração de CO₂ é baixa, o O₂ se condensa com a RuDP para formar uma molécula de 3-fosfoglicerato mais uma molécula de fosfoglicolato (⁻OOC-CH₂-O-PO₃²⁻). A K_m da Rubisco para o CO₂ é de 20 μM, enquanto que a mesma constante para o O₂ é de 200 μM. A proporção de O₂ no ar é de 20% e a de CO₂ é de 0.04%, portanto facilmente as plantas podem fazer fotorrespiração. O aumento da temperatura causa diminuição da afinidade da Rubisco pelo CO₂, de forma que aumentaria a fotorrespiração. No trópico as plantas C₄ conseguem contornar este problema.

As folhas das plantas C₄ têm uma disposição celular diferente das plantas C₃: além das células mesófilas, próprias de todas as folhas das plantas C₃, as plantas C₄ possuem grupos de células vizinhas e interligadas com elas, chamadas *células da bainha*. O processo de fixação do CO₂ pelas plantas C₄ é realizado nas células mesófilas (onde também se realiza nas plantas C₃) mas nas plantas C₄ o CO₂ é

indiretamente enviado para as células da bainha, vizinhas das mesófilas, de forma a manter níveis sempre altos de CO₂ evitando a fotorrespiração e, no caso dela acontecer, o CO₂ liberado é coletado nas células mesófilas.

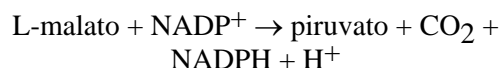
Nas plantas C₄ o primeiro produto intermediário da fixação do CO₂ é o oxalacetato (OAA), composto de 4 carbonos, em vez do 3-fosfoglicerato (composto de 3 carbonos). O CO₂ é fixado pelo fosfoenolpiruvato (PEP), e não RuDP, pela ação da enzima PEP-carboxilase:



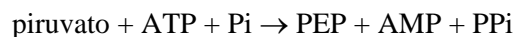
O OAA é logo reduzido para malato a expensas do NADPH pela enzima malato desidrogenase:



O malato é transferido para as células da bainha, onde é decarboxilado e oxidado pela enzima málica:



O CO₂ é então transferido para a RuDP pela enzima Rubisco para seguir as reações iguais à fixação do CO₂ pelas plantas C₃. O piruvato produzido é transferido de novo para as células mesófilas, onde é convertido em PEP, para fixar mais CO₂ em uma reação que não existe nos animais (por razões termodinâmicas) e que nas plantas é realizada graças a uma diquinase, enzima que fosforila dois compostos simultaneamente, a piruvato-fosfato diquinase:



No processo se consomem 2 ATP (um para a conversão de piruvato em PEP e outro para converter o AMP, produzido na mesma reação, em ADP) mais um NADPH para a redução do OAA, mas o investimento bem

vale a pena pois de outra forma ocorreria fotorrespiração.

Bibliografia.

GODVINJE, J., COLEMAN, W.J. How plants make oxygen. *Sci. Am.* v. 262, p. 50-58, 1990.

NITSCKE, W., RUTHERFORD, A.W. Photosynthetic reaction centres: variations on a common structural theme? *Trends Biochem. Sci.* v. 16, p. 241-245, 1991

YOUVAN, D.C., MARRS, B.L. Molecular mechanisms of photosynthesis. *Sci. Am.* v. 256, p. 42-48, 1987.