

METABOLISMO I:

Conceptos básicos. Captación da enerxía.

Unidade 13 Conceptos básicos de metabolismo

1. ENERXÉTICA DAS REACCIÓNS BIOQUÍMICAS.
 - 1.1. ATP como transportador de enerxía. Acoplamento enerxético
 - 1.2. O papel dos coenzimas de oxidación-redución
2. CARACTERÍSTICAS XERAIS DO METABOLISMO.
 - 2.1. Moléculas que interveñen
 - 2.2. As reaccións metabólicas
3. TIPOS DE METABOLISMO



Unidade 14 Captación de enerxía: Fotosíntese e quimiosíntese

I. FOTOSÍNTESE

1. FASE LUMÍNICA
 - 1.1. Captación da enerxía da luz e fotólise da auga
 - 1.2. Transporte de electróns e redución do NADP+
 - 1.3. Fotofosforilación
Modalidades: fluxo acíclico e cíclico de electróns
2. FASE ESCURA
 - 2.1. Fixación do carbono: Ciclo de Calvin ou vía C₃
 - 2.2. O problema da fotorrespiración
 - 2.3. A solución da fotorrespiración: plantas C₄ e CAM
3. FACTORES QUE INFLÚEN NA FOTOSÍNTESE

II. QUIMIOSÍNTESE

4. Características xerais
5. Variedade do metabolismo quimiosintético
 - 5.1. Bacterias quimiosintéticas do nitróxeno
 - 5.2. Bacterias quimiosintéticas do xofre
 - 5.3. Bacterias (arqueas) metanoxénicas

Unidade 13

Conceptos básicos de metabolismo

Metabolismo é o conxunto de reaccións químicas e procesos de intercambio enerxético que suceden nas células.

1. ENERXÉTICA DAS REACCIÓNS BIOQUÍMICAS.

Os seres vivos, como todo sistema no universo, están rexidos polas leises da termodinámica. Para o mantemento da súa complexa estrutura necesítase un aporte continuo de enerxía de elevada calidade. *Pérdese gran parte da enerxía asimilada*, que se libera na contorna en forma de calor. Deste modo cúmprese a 2ª Lei da Termodinámica, pódese manter unha estrutura altamente ordenada (baixa entropía) a costa de aumentar a entropía (desorde) do medio.

1.1. ATP como transportador de enerxía. Acoplamento enerxético

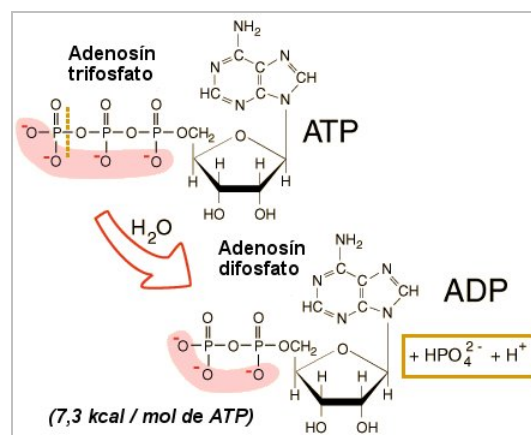
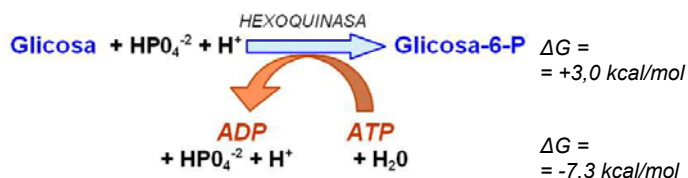
O parámetro termodinámico que indica se unha reacción química se vai poder producir é a variación de enerxía libre (ΔG) entre produtos e reactivos. Deste modo:

- ♦ $\Delta G < 0$ → quere dicir que os produtos conteñen menos enerxía libre que os reactivos, polo que se desprende enerxía nun proceso espontáneo (reacción **exergónica**).
- ♦ $\Delta G > 0$ → quere dicir que os produtos conteñen máis enerxía libre que os reactivos, polo que para que se produza a reacción é necesario realizar un aporte de enerxía (reacción **endergónica**).

A enerxía liberada no catabolismo vai ser utilizada para cubrir o gasto enerxético do anabolismo. Para isto son necesarios intermediarios enerxéticos, que almacenen e cedan enerxía segundo as necesidades.

O **acoplamento enerxético** é o proceso polo que a enerxía liberada nunha reacción exergónica pode ser aproveitada para que se produza simultaneamente unha reacción endergónica, de modo que a primeira impulsa a segunda.

En xeral úlzizanse reaccións de fosforilación e defosforilación de nucleótidos, que actúan como intermediarios enerxéticos:



A defosforilación do ATP libera 7,3 kcal/mol

Normalmente a enerxía que se libera na reacción exergónica e moi superior á aproveitada na reacción endergónica acoplada. Hai así unha **perda continua de enerxía en forma de calor** (ver as diferenzas na ΔG das reaccións acopladas do exemplo anterior).

O **ATP é "moeda" de intercambio enerxético máis común**, pero úlzizanse tamén outros nucleótidos como o ADP (que defosforila a AMP), GTP (na síntese de proteínas) ou CTP.

O ATP xérase continuamente nas mitocondrias, de modo que unha persoa recicla diariamente unha cantidade equivalente ao seu peso, pese a que instantaneamente o contido non supera 1g (e pouco máis de 100 g de creatina, a súa fonte de rexeneración inmediata). A acumulación a longo prazo de enerxía realízase en forma de carbohidratos (glicóxeno, amidón) e de lípidos.

1.2. O papel das coenzimas de oxidación-redución

No conxunto do metabolismo a maioría das reaccións nas que se produce transferencia de enerxía son procesos de oxidación-redución.

Os procesos *redox* son reaccións de transferencia de electróns:

Nunha **oxidación** prodúcese unha **perda de electróns**.

Simultaneamente debe haber outro composto que **acepte os electróns**, nun proceso de **redución**.

Oxidación	Redución
Perda de electróns	Adición de e ⁻
Deshidroxenación	Hidroxenación
Libera enerxía	Almacena enerxía

O carbono nas biomoléculas está en xeral máis reducido que o medio. Tal como se observa na ecuación xeral da fotosíntese **a síntese de materia orgánica é unha redución e precisa enerxía**.

Por outro lado, **o catabolismo é un proceso de degradación oxidativa que libera enerxía**.

(Reducido)	OXIDACION				(Oxidado)
CH ₄ metano	⇌ H ₃ C-OH (hidroxilo)	⇌ H ₂ C=O (carbonilo)	⇌ HCOOH (carboxilo)	⇌ CO ₂ dióxido carb	
NH ₄ ⁺ / H ₂ N-- Amonio / amino	⇌ N ₂ nitrógeno (g)	⇌ NO ₂ ⁻ (nitrito)	⇌ NO ₃ ⁻ (nitrato)		

En química orgánica interprétase como unha redución o aumento de hidróxenos enlazados a átomos de carbono (ou a diminución de osíxenos).

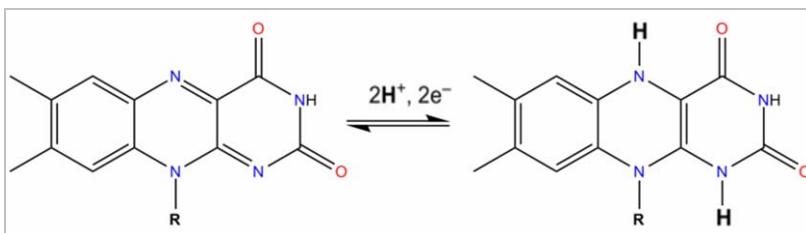
Moitas oxidacións bioquímicas implican **deshidroxenacións** ou perdas de átomos de hidróxeno (formados por protón + electrón).

Para que se produza a un proceso redox por sustracción ou adición de hidróxeno, ademais dun encima específico (oxidoreductase) ten que haber un coenzima que actúe como aceptor ou doador de electróns e protóns.

Os coenzimas de oxidación-redución máis comúns son os pares:

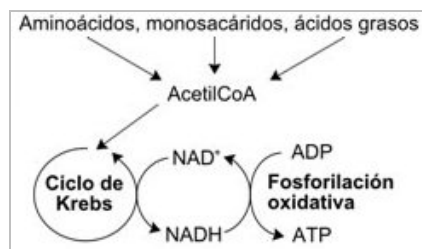
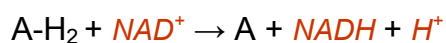
- NAD⁺ / NADH
- NADP⁺ / NADPH
- FAD⁺ / FADH₂

Na fermentación láctica o NADH cede un átomo de hidróxeno para permitir a redución do piruvato a lactato



← Porción do Flavín-Adenin-Dinucleótido (FAD) que acepta reversiblemente dous átomos de hidróxeno. Esta redución a FADH₂ permite a oxidación do substrato.

A forma oxidada do *Dinucleótido de Nicotinamida e Adenina* (NAD) pode aceptar 2 electróns e 1 protón, permitindo a oxidación do substrato (por exemplo no ciclo de Krebs). O NADH cede os dous electróns na cadea respiratoria, un proceso que libera enerxía e permite a fosforilación que rexenera ATP.



2. CARACTERÍSTICAS XERAIS DO METABOLISMO.

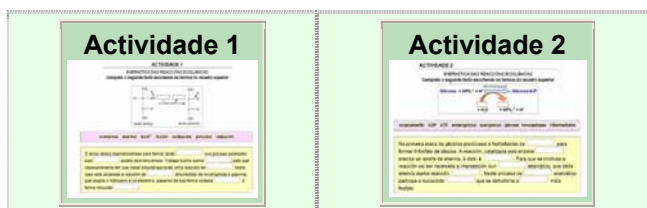
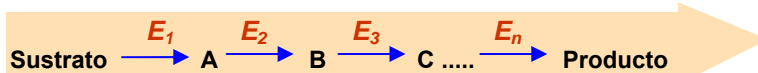
2.1. Moléculas que interveñen

Na descrición das reaccións químicas propias do metabolismo, podemos distinguir entre:

- ⇒ **Metabolitos**. Son as moléculas que se incorporan nas rutas metabólicas, ben para a súa degradación (catabolismo) ou para participar na síntese de moléculas máis complexas, ademais dos intermediarios de tódalas reaccións.
- ⇒ **Enzimas**. Catalizan de forma específica cada unha das reaccións da vía metabólica. Un deles (normalmente o do primeiro paso irreversible da secuencia) actúa como *regulador*. Con frecuencia é activado polo metabolito inicial e inhibido polo produto final da ruta, nun típico mecanismo de realimentación negativa.
- ⇒ **Coenzimas**. Transportan elementos ou grupos funcionais: tras unirse reversiblemente ao encima, aceptan ou ceden determinados átomos. Os máis importantes son:
 - **Nucleótidos que transfiren grupos fosfato**, interveñen nas reaccións con intercambio de enerxía (ATP/ADP/AMP, GTP/GDP)
 - **Nucleótidos de transferencia de electróns e protóns**, interveñen nos procesos redox. NAD^+/NADH , $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$, $\text{FAD}^+/\text{FADH}_2$
 - **Coenzima A** (transfire grupos acetilo (CH_3CO)), **Coenzima Q** (transfire electróns na cadea respiratoria), etc
- ⇒ **Moléculas simples do medio**. Están no inicio ou final das principais rutas, en función delas clasifícanse o metabolismo. Por exemplo:
 - CO_2 (como fonte de carbono / produto final respiración aeróbica)
 - H_2O ou H_2S (como doador de electróns para a fotosíntese)
 - O_2 (como aceptor final de electróns), tamén pode ser o NO_3^{-2} , SO_4^{-2} , etc

2.2. As reaccións metabólicas

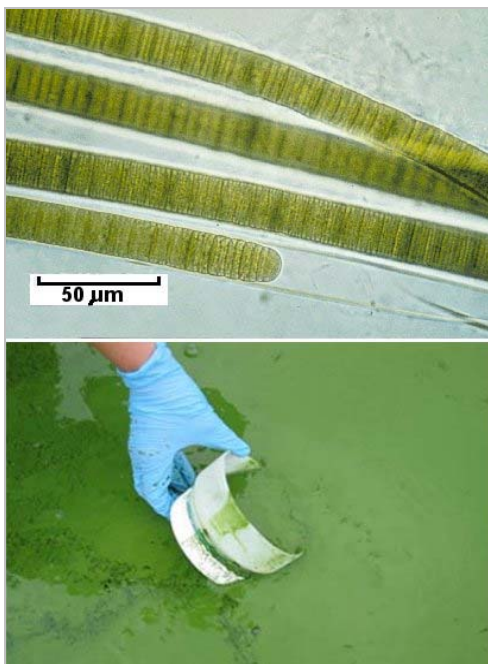
- Están organizadas en rutas, que son secuencias teóricas de reaccións. En realidade a maioría das reaccións prodúcense simultaneamente en disolución acuosa.
- Poden estar acopladas en pares de reaccións para as transferencias de enerxía e tamén nos procesos redox (intercambio de electróns).
- Están catalizadas enzimáticamente. O mesmo encima ou complexo enzimático cataliza a reacción principal e as acopladas.
- En eucariotas as rutas principais están *compartimentadas* en distintos lugares da célula. Esta separación máis o control de paso de metabolitos a través das membranas axuda na regulación das rutas.



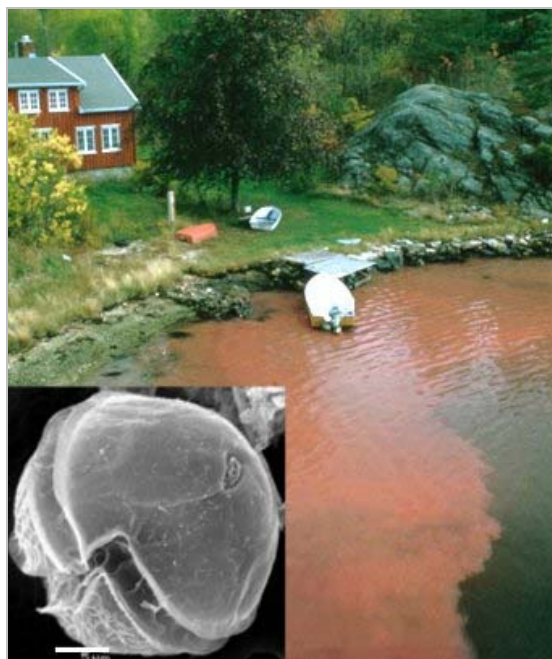
3. TIPOS DE METABOLISMO

Pese a que o metabolismo nos seres vivos ten elementos en común, existen varios trazos específicos que permiten realizar unha clasificación:

- ♦ Fonte de enerxía, que cubra o consumo enerxético do metabolismo
 - **Fotótrofos**, aproveitan directamente a luz solar
 - **Quimiótrofos**, enerxía de reaccións químicas a partir de compostos presentes no medio.
- ♦ Fonte ambiental de carbono, que van utilizar para construír o esqueleto carbonatado das biomoléculas:
 - **Autótrofos**, utilizan CO_2
 - **Heterótrofos**, a partir de moléculas orgánicas simples
- ♦ Doador de hidróxeno e electróns, que faga posible a redución propia da biosíntese
 - **Litótrofos**, de compostos inorgánicos como H_2O , H_2 , H_2S , S , NH_3 , NO_2 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , CH_4 , etc
 - **Organótrofos**, a partir de moléculas orgánicas simples
- ♦ Aceptor final de hidróxeno e electróns, na oxidación de biomoléculas para a obtención de enerxía no catabolismo.
 - **Aerobios**, cando o osíxeno molecular (O_2) é o último aceptor
 - **Anaerobios**, outra molécula diferente do osíxeno: nitrato, sulfato, ...



En condicións de exceso de nutrientes nas augas (eutrofización) pódese producir un aumento explosivo nas poboacións de **cianofíceas**, que forman espesas masas na superficie. As cianofíceas son **fotoautótrofos**, realizan fotosíntese osixénica igual á que máis tarde utilizarían algas e plantas. Sitúanse entre os organismos máis antigos, e foron responsables da oxidación dos océanos e a posterior liberación de O_2 na atmosfera.



Eucariotas unicelulares como os **dinoflaxelados** tamén son **fotoautótrofos**. En condicións de estabilidade das augas e exceso de nutrientes poden proliferar dando lugar ás “mareas vermellas”. A mancha de color está producida por **Dinophysis**, que produce unha toxina diarreica (DSP). A foto de microscopio de varrido é de **Alexandrium**, outro dinoflaxelado que produce unha mortal toxina paralítica (bloquea os canais de sodio na membrana das neuronas).

O metabolismo que nos resulta máis “familiar”, e que se estudiará con máis detalle, é o propio das plantas e animais:

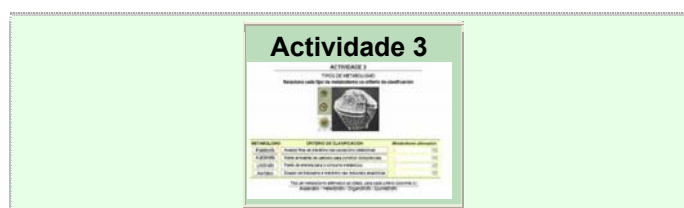
- Nos dous casos é **aerobio** pois, grazas ao papel do O_2 como aceptor de electróns, na respiración prodúcese unha oxidación total do carbono orgánico, formándose CO_2 e liberándose unha cantidade máxima de enerxía
 $Glicosa + 6O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O (+36ATP)$
- Nas PLANTAS, a nutrición é **foto-lito-autótrofa** (fotoautótrofa, para simplificar):
 - ♦ Na fase *luminosa* da fotosíntese **fixan enerxía solar**: a fotólise de **H_2O doa electróns** para a redución de NADPH (que na cadea de transporte formará ATP).
 - ♦ A continuación, no *ciclo de Calvin*, utilízase CO_2 como fonte de carbono para formar glúcidos.
- Nos ANIMAIS a nutrición é **quimio-organo-heterótrofa** (quimioheterótrofa), como consumidores asimilamos biomoléculas, das que extraemos **enerxía química** no catabolismo, algunhas destas **biomoléculas son doadores de electróns** (como o gliceraldehído 3-fosfato na glicólise). Ademais no anabolismo algunhas biomoléculas máis simples (amino-ácidos, lactato, piruvato ...) actúan como **fonte de carbono**, son os sillares cos que se constrúen proteínas, ácidos nucleicos, etc.

Existe unha enorme diversidade nas formas de nutrición nos procariotas (bacterias e arqueas). Parte destes organismos están asociados a condicións ambientais “exóticas”: valores extremos de temperatura e pH, ausencia de osíxeno, etc. Habitan medios menos visibles: manantiais hidrotermais, sedimentos do fondo oceánico, solos, interior dos organismos multicelulares.

A súa diversidade metabólica é esencial para o correcto funcionamento dos **ciclos bioxeoquímicos**.

Exemplos de aplicación dos distintos criterios de CLASIFICACIÓN DO METABOLISMO		Fonte de enerxía	Fonte de carbono	Doador de electróns	Aceptor final de electróns
⇒ Reino PLANTAS CIANOBACTERIAS ALGAS MULTICELULARES	Foto-lito-autótrofo aerobio	Luz	CO_2	H_2O	O_2
⇒ Bacterias do xofre verdes/púrpura: (<i>Chlorobium</i> / <i>Chromatium</i>)	Foto-lito-autótrofo anaerobio	Luz	CO_2	H_2S	S^0
⇒ Bacterias púrpura non sulfúreas: (<i>Rhodospirillum rubrum</i>)	Foto-órgano-heterótrofo anaerobio	Luz	C. org.	C. org.	
⇒ Reino ANIMAIS FUNGOS	Quimio-órgano-heterótrofo aerobio	Comp. orgánicos	C. org.	C. org.	O_2
⇒ Bacterias fermentadoras: (<i>Clostridium</i> / <i>Lactobacillus</i> /)	Quimio-órgano-heterótrofo anaerobio	C. org.	C. org.	C. org.	Lactato, alcohol
⇒ Bacterias oxidadores de amonio (<i>Nitrosomonas</i>).	Quimio-lito-autótrofo aerobio	Oxida NH_4	CO_2	amonio	O_2
⇒ Bacterias metanógenas (<i>Methanobacterium</i>)	Quimio-lito-autótrofo anaerobio	Oxida H_2	CO_2	H_2	CO_2

Con frecuencia utilízase unha clasificación máis simple, que non considera por separado a fonte de carbono, o doador de electróns e o aceptor final doador de electróns. A clasificación establécese **en función da fonte de enerxía e da necesidade de compostos orgánicos**.



		MOLÉCULAS DO MEDIO QUE PRECISA	
		Compostos inorgánicos Litotrofos (≈ auto)	Compostos orgánicos Organótrofos (≈ hetero)
FONTE DE ENERXÍA	Luz Fotótrofos	FOTOLITÓTROFOS <ul style="list-style-type: none"> ♦ PLANTAS verdes ♦ Algas e outros protocistas ♦ Cianobacterias ♦ Bacterias fotosintéticas do xofre 	FOTOORGANÓTROFOS <ul style="list-style-type: none"> ♦ Bacterias purpúreas non sulfúreas
	Procesos redox Quimiótrofos	QUIMIOLITÓTROFOS <p>Bacterias</p> <ul style="list-style-type: none"> ♦ metanóxenas ♦ oxidadoras de amonio e nitrito ♦ oxidadoras de Mn^{2+} e Fe^{2+} ♦ oxidadoras de sulfuros <p>Arqueas reductoras de sulfatos</p>	QUIMIOORGANÓTROFOS <ul style="list-style-type: none"> ♦ ANIMAIS ♦ FUNGOS ♦ Bacterias saprófitas e patóxenas ♦ Bacterias fermentadoras ♦ Plantas parásitas (aclorófilas)

A clasificación **litótrofo / organótrofo** fai referencia ao aprovisionamento de enerxía, no proceso redox básico.

A clasificación **autótrofo / heterótrofo** corresponde á perspectiva biosintética do anabolismo (que moléculas son necesarias para construír o esqueleto de carbono das biomoléculas).

Unidade 14

Fotosíntese e quimiosíntese.

En tódolos seres vivos a obtención de enerxía está asociada a un proceso químico de oxidación-redución.

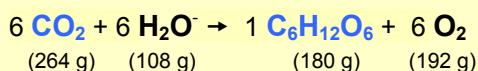
Os **heterótrofos** (que inclúen aos que desempeñan o papel ecolóxico de *consumidores* e aos *descompoñedores*) captan enerxía química mediante a ingestión dun alimento constituído por biomoléculas. Despois, a súa oxidación no catabolismo –respiración– permitirá a recuperación desta enerxía.

Os **autótrofos** (os *produtores* da biosfera) obteñen directamente a enerxía do medio mediante un proceso redox. A gran diferenza entre eles está en que para a gran maioría o proceso está directamente desencadeado pola absorción de radiación solar: son os **organismos fotosintéticos**. Nos **organismos quimiosintéticos** a enerxía vén directamente da *oxidación dun composto inorgánico*, sen intervención da radiación solar.

I. FOTOSÍNTESE

A **fotosíntese consiste na transformación de enerxía luminosa en enerxía química**. A partir de materia inorgánica : auga, sales minerais e **dióxido de carbono** fabrícase **materia orgánica**: glúcidos, lípidos, proteínas, vitaminas,

ECUACIÓN XERAL DA FOTOSÍNTESE



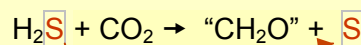
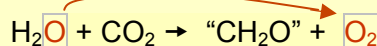
A fotosíntese pódena realizar organismos:

- procariotas (cianobacterias, bacterias anaerobias)
- eucariotas - unicelulares (diatomeas, dinoflaxelados, etc)
- pluricelulares (algas verdes, pardas e vermellas e plantas superiores)

A fotosíntese que realizan as cianobacterias e os eucariotas é **osixénica** (libera **osíxeno**, pois utiliza auga como doador de electróns, que se oxida até O₂)

En bacterias anaerobias a fotosíntese é **anosixénica** (utiliza doadores de electróns diferentes da auga, polo que non se forma osíxeno molecular)

Fotosíntese avanzada OSIXÉNICA (cianobacterias)



Fotosíntese primitiva ANOSIXÉNICA

ANTECEDENTES HISTÓRICOS DA FOTOSÍNTESE.

- En 1771 Joseph Priestley observou que as plantas “melloran” o aire para os animais liberando osíxeno.
- En 1779 o médico holandés Ingen-Housz atopou que este fenómeno só se produce cando hai luz e unicamente en plantas verdes, e mesmo pensou no dióxido de carbono como fonte de nutrición.
- En 1804 Nicholas Theodore establece a necesidade de auga no proceso.
- En 1905 Blackman confirma que a fotosíntese ten unha fase que depende da luz e outra que non.
- En 1956 Malvin Calvin utilizando carbono 14 radiactivo en algas microscópicas descubriu a fixación do anhídrido carbónico e os compostos que se forman na fase oscura da fotosíntese.

Fotosíntese e respiración son procesos parecidos pero de sentido contrario: A fotosíntese é un proceso construtivo (anabolismo); a respiración é destrutivo (catabolismo).

- nas mitocondrias e por medio da *respiración* libérase enerxía que se almacena en forma de ATP cando as moléculas de glicosa se oxidan a CO_2 e H_2O .
- Na *fotosíntese* absorbése enerxía solar que se utiliza para síntese de ATP e para formar moléculas de glicosa (e outras) a partir de CO_2 e H_2O .

Para o seu estudo a fotosíntese divídese en Fase lumínica e Fase escura.

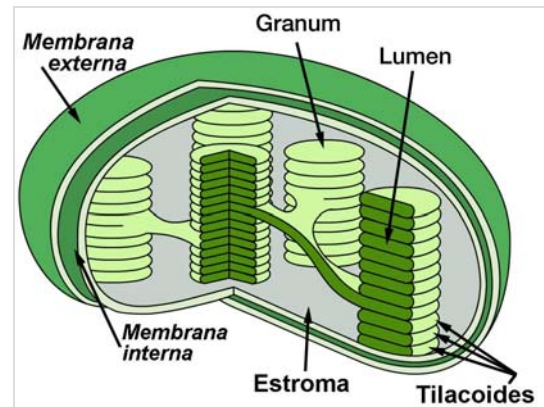
FASE LUMÍNICA. Reaccións dependentes da luz na *membrana dos tilacoides*:

- (1) A captación de fotóns -enerxía luminosa- polos pigmentos dos *fotosistemas*
- (2) libera electróns que, mediante unha *cadea de transportadores*, permite reducir NADP^+ a NADPH
- (3) e sintetizar ATP (*fotofosforilación*)

FASE ESCURA. Realízase no *estroma*.

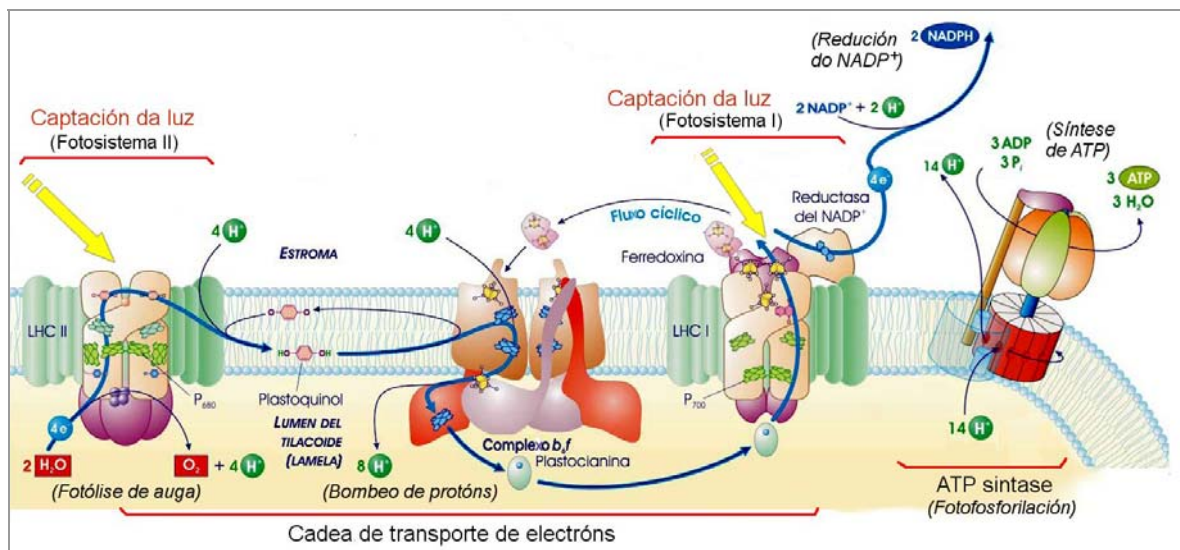
A enerxía e o poder redutor xenerado na fase luminosa empréganse en reducir dióxido de carbono, o que implica a asimilación e fixación do carbono en moléculas orgánicas.

Nesta fase non se precisa luz, nin clorofila, senón unicamente enerxía química



Esquema da ultraestrutura dun cloroplasto

1. FASE LUMÍNICA



Tódalas macromoléculas implicadas na fase lumínica (pigmentos, complexos proteicos e enzimáticos, transportadores de electróns) manteñen unha disposición espacial na membrana dos tilacoides. Isto permite a realización tres procesos básicos:

- 1) **Captación da enerxía da luz e fotólise da auga: os *fotosistemas*.**
- 2) **Redución do NADP^+ e bombeo de protóns: a *cadea de transporte de electróns***
- 3) **Fotofosforilación: a *ATP sintase***

1.1. CAPTACIÓN DA ENERXÍA DA LUZ e FOTÓLISE DA AUGA

- ⇒ Os **pigmentos** que conforman a **antena** absorben a luz
- ⇒ Dende os centros de reacción dos **fotosistemas** salta un electrón que será cedido ao primeiro aceptor dunha cadea de transporte de electróns
- ⇒ A auga actúa como doadora de electróns para repoñer os electróns do Fotosistema II. Esta **fotólise da auga** tamén libera protóns (e osíxeno) no lumen dos tilacoides
- ⇒ O Fotosistema I está disposto a continuación da cadea de transportadores do PS II, e recibe os electróns deste

A luz é unha radiación electromagnética con lonxitudes de onda comprendidas entre 400 e 700 nm (nanómetros). Propágase de modo descontinuo en forma de partículas enerxéticas coñecidas como fotóns.

❖ Pigmentos fotosintéticos

A clorofila e outros pigmentos pasan a un estado excitado cando captan fotóns: *un electrón da molécula salta a unha órbita de maior enerxía.*

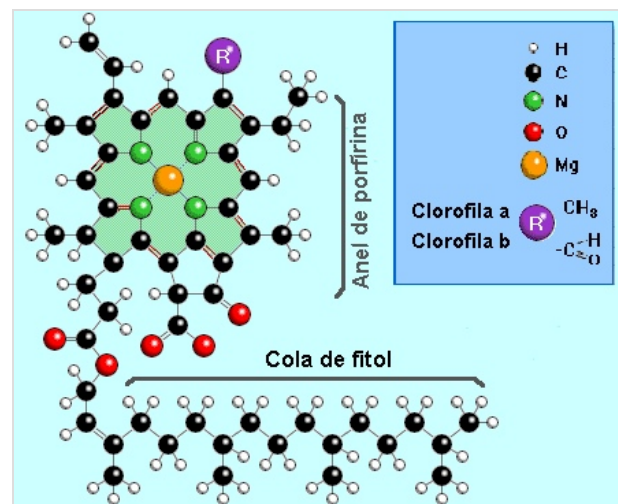
Na natureza atopámonos con tres grupos de pigmentos capaces de captar a luz:

- ⇒ **Clorofilas**. Pigmentos principais que dan cor verde.

Estrutura: Formados por un **anel de porfirina** con magnesio (parte que absorbe a luz a determinadas lonxitudes de onda) e unha cadea hidrófoba de **fitol** (mantén a molécula integrada na membrana).

Diversidade: Nas cianobacterias, algas multicelulares e plantas o pigmento principal é a **clorofila a**.

- Plantas e algas verdes tamén teñen **clorofila b**
- algunhas algas unicelulares como os dinoflaxelados teñen tamén **clorofila c**
- As **bacterioclorofilas** son propias de procariotas que realizan fotosíntese anosóxica.

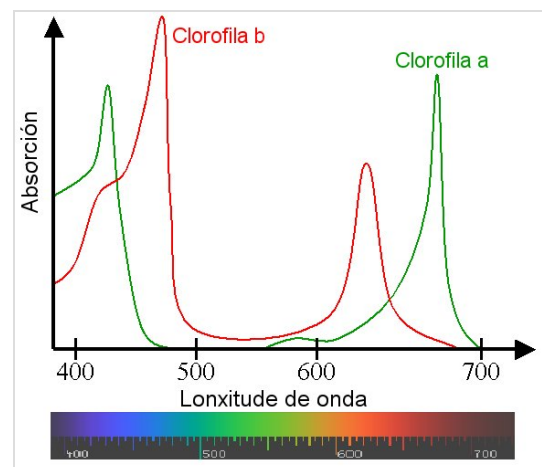


- ⇒ **Carotenoides**. Son pigmentos accesorios transfiren a enerxía á clorofila. Absorben a lonxitudes de onda intermedias entre os dous picos das clorofilas.

- Son de cor laranxa, avermellada ou amarela como o **β caroteno** e as **xantofilas** (de cor amarela). Están presentes en todas os organismos fotosintéticos.

- ⇒ **Ficobilinas**. Son pigmentos accesorios, igual que os carotenoides.

- A **ficocianina** é de cor azul e **ficoeritrina** vermella. Son propios de algas verde-azuladas ou vermellas principalmente



As clorofilas teñen dous máximos de absorción da luz. Nas lonxitudes de onda intermedias absorben pigmentos accesorios como carotenoides e ficobilinas

A ecuación da fotorredución da molécula de NADP^+ será:



	FOTOSISTEMA II (PS II)	FOTOSISTEMA I (PS I)
Absorción máxima	680 nm	700 nm
Centro de reacción	Complejo P680	Complejo P700
Localización	Tilacoides dos <i>grana</i>	Tilacoides do estroma
Fonte de electróns	Fotólise da auga	Plastocianina (do PS II)
Proceso principal do que participa	Bombeo de protóns \Rightarrow \Rightarrow síntese de ATP	Creación de poder redutor \Rightarrow \Rightarrow redución de NADP^+ a NADPH

1.3. FOTOFOSFORILACIÓN

A acumulación de protóns no lumen dos tilacoides (procedentes da fotólise da auga máis do bombeo durante o transporte de electróns) crea un gradiente electroquímico.

Este gradiente (segundo a **hipótese quimiosmótica de Mitchell**) crea a forza motriz necesaria para a síntese de ATP.

O paso dos protóns polo complexo enzimático *ATP sintetase* permite a **síntese de ATP** na cara estromática (de media, deben pasar algo máis de 4 protóns por cada fosforilación).

Modalidades: FLUXO ACÍCLICO e FLUXO CÍCLICO de electróns

Existen dúas variantes na fase lumínica, segundo o transporte de electróns sexa **non cíclico** ou **cíclico**.

\Rightarrow FOTOFOSFORILACIÓN NON CÍCLICA

- ♦ Hai un fluxo continuo de electróns dende a auga até o NADP^+
- ♦ Actúan os dous fotosistemas en serie para impulsar o fluxo de electróns, seguindo o “esquema en Z”

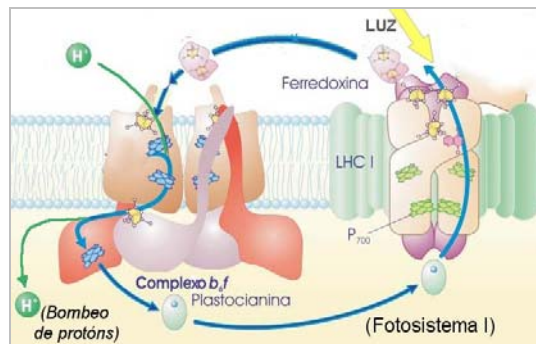


- ♦ Xenérase “poder redutor” (NADPH) para a fase escura
- ♦ A hidrólise da auga aporta protóns para fotorredución

\Rightarrow FOTOFOSFORILACIÓN CÍCLICA

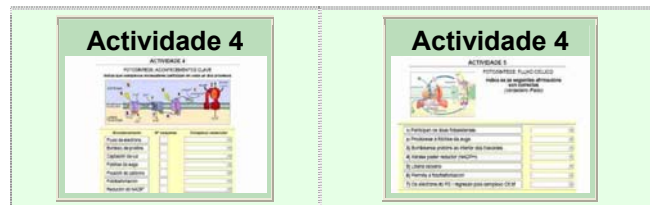
O fluxo cíclico de electróns permite a síntese de ATP, pero non se xera poder redutor.

- ♦ O PS II non participa, polo que non hai hidrólise da auga (non se emite O_2).
- ♦ O PS I absorbe enerxía e transfire 2 electróns á ferredoxina. Estes regresan ao PS I polo complexo Cit b₆f, de xeito que:
 - \rightarrow Os electróns non reducen ao NADP^+ , polo que non se xera poder redutor.
 - \rightarrow **Bombéanse H^+ ao interior dos tilacoides que impulsarán a síntese de ATP.**



No cloroplasto pódense utilizar indistintamente os dous procesos. O carácter cíclico ou acíclico nun momento dado dependerá das necesidades relativas de ATP e de NADPH .

FOTOFOSFORILACIÓN NON CÍCLICA	FOTOFOSFORILACIÓN CÍCLICA
<p>Intervén o PS II e o PS I</p> <p>Fotólise da auga \Rightarrow desprende O_2</p> <p>Xérase poder redutor (NADPH)</p> <p><i>Permite a síntese de ATP</i></p>	<p>Non intervén o Fotosistema II</p> <p>Non hai fotólise da auga</p> <p>Non se reduce o $NADP^+$</p>



2. FASE ESCURA

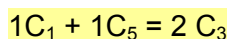
A fase escura é unha fase biosintética que usa a enerxía (ATP e NADPH) da fase lumínica para sintetizar materia orgánica a partir de inorgánica.

A fonte de carbono é o CO_2 , que se reduce até formar un glícido simple. Nitrato e amonio proporcionan nitróxeno; os sulfatos son a fonte de xofre.

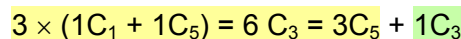
A redución do carbono ten lugar no estroma dos cloroplastos, mediante unha serie de reaccións cíclicas nas que non intervén a luz coñecidas como *Ciclo de Calvin*.

2.1. Fixación do carbono: CICLO DE CALVIN ou vía C_3

Cada ciclo comeza coa incorporación do CO_2 a unha molécula de 5 carbonos, a *Ribulosa 1,5-bifosfato (RuBP)*. Escíndese inmediatamente en dúas moléculas de *ácido fosfoglicérico (PGA)*. Iste é un dos metabolitos de 3 carbonos do ciclo (e o primeiro que foi identificado), polo que o ciclo coñécese tamén como *vía C_3* .



Tres voltas de ciclo renden 6 moléculas de *gliceraldehido-3-fosfato (G3P)*, outro composto C_3 . Unha delas pode saír do ciclo como produto (corresponde ao carbono das tres moléculas de CO_2 fixadas); as outras cinco moléculas empéganse para rexenerar as tres moléculas de RuBP utilizadas.



Pódense distinguir tres etapas no ciclo de Calvin:

- 1) **carboxilación** da RuBP
- 2) **redución** do PGA
- 3) **rexeneración** da RuBP

1) Carboxilación da Ribulosa 1,5-bifosfato (RuBP)

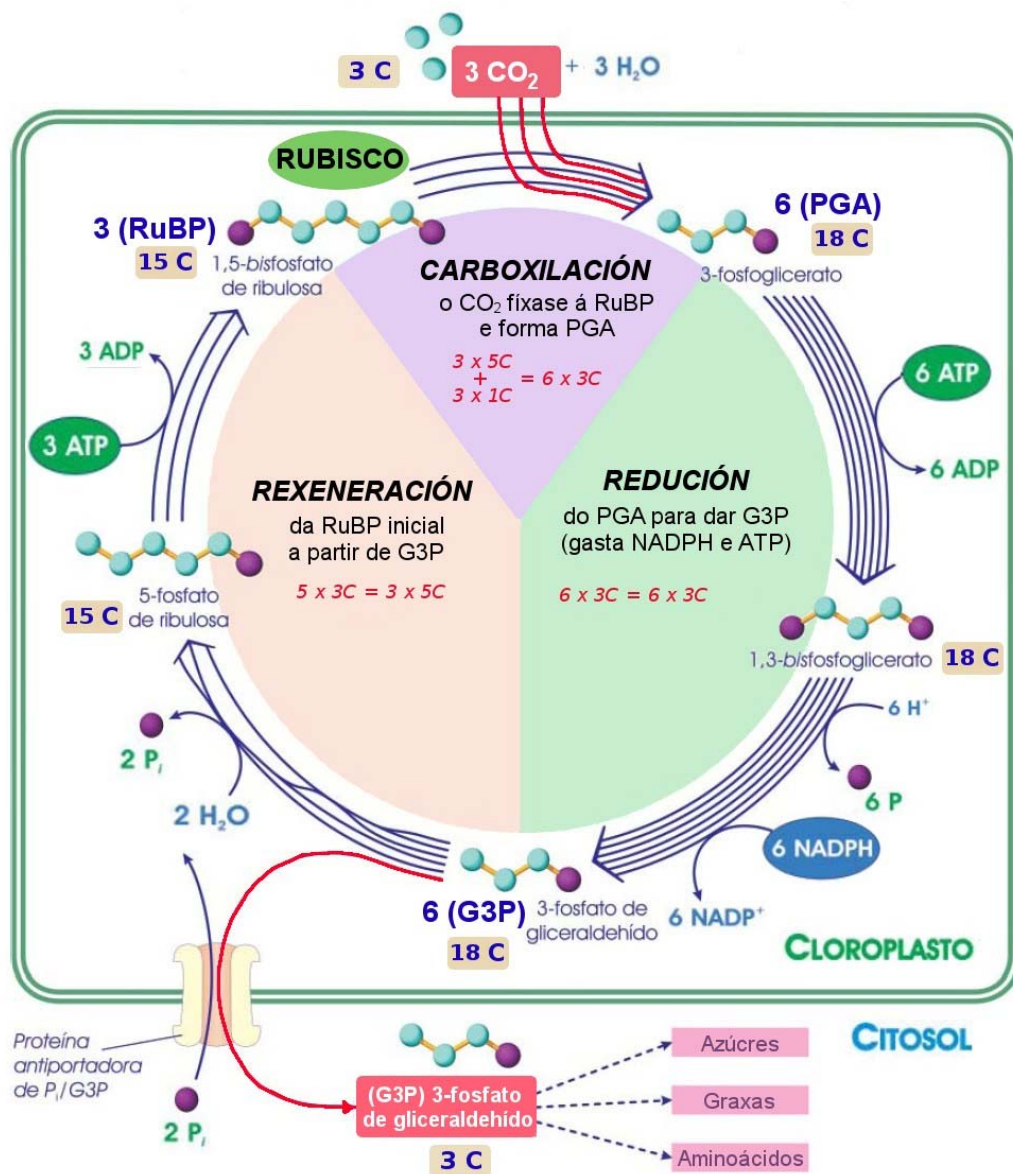
Esta fase realízase por medio do enzima **RuBisCO (Ribulosa 1,5 Bifosfato Carboxilase-Osixeranase)**. Está presente en grandes cantidades nos cloroplastos, e constitúe a proteína máis abundante da biosfera.

Como indica o seu nome, o rubisco pode actuar tanto na *carboxilación* da ribulosa (fotosíntese) como na *osixeranación* desta molécula (*fotorrespiración*).

2) Redución do ácido 3 fosfoglicérico

O ácido fosfoglicérico (PGA) redúcese a gliceraldehido-3-fosfato (G3P). O proceso implica unha activación que consume ATP previa á redución que consume NADPH.

Parte do gliceraldehido pódese utilizar para a formación de glicosa ou de fructosa, seguindo rutas inversas a parte da glicólise.

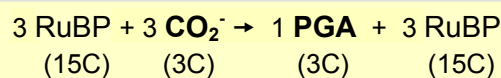


3) Rerexeración da Ribulosa 1-5 bifosfato

A rerexeración prodúcese por unha rutas complexas nas que se forman azúcares-fosfato de 4, 5 6 e 7 átomos de carbonos. Finalmente fórmase ribulosa fosfato que aínda debe activarse a ribulosa difosfato cun consumo adicional de ATP.

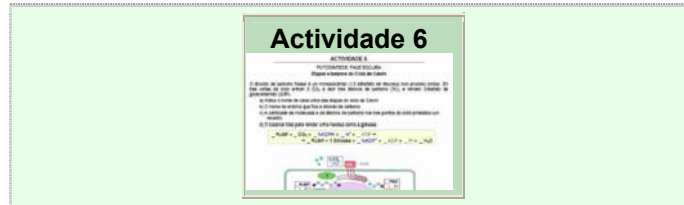
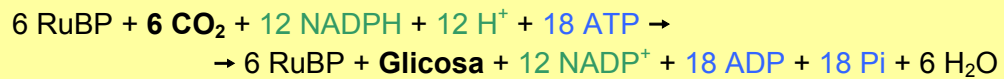
❖ BALANCE

Como a saída do ciclo de Calvin son triosas, para establecer un balance de fixación de carbono resulta útil partir de tres moléculas de ribulosa difosfato:



Como a incorporación de cada molécula de dióxido de carbono require un gasto de 3 moléculas de ATP e o aporte de protóns de dúas moléculas de NADPH_2 ...

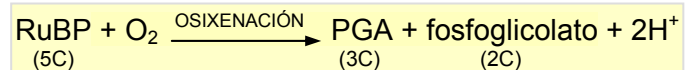
... Para producir o equivalente a un glícido de seis carbonos necesítanse seis voltas do ciclo, o que representa unha ecuación global:



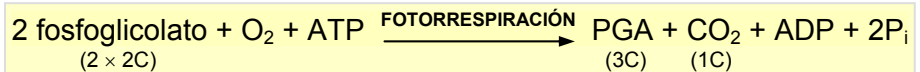
2.2. O problema da FOTORRESPIRACIÓN

O enzima **RuBisCO** ten unha gran eficacia para incorporar CO_2 á RuBP mediante o ciclo de Calvin (*actividade carboxilase*), sempre que haxa unha concentración suficiente de CO_2 no mesófilo das follas.

Cando diminúe a concentración de CO_2 en relación á de O_2 , o mesmo enzima cataliza a oxidación da RuBP (*actividade oxidase*) para formar PGA (C_3) e **ácido glicólico** (unha molécula C_2).



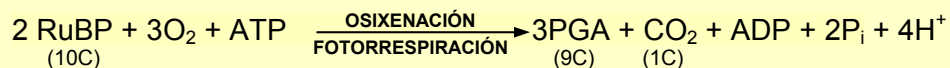
Isto é o inicio da FOTORRESPIRACIÓN: oxidación de glúcidos até CO_2 en presenza de luz, A diferenza da respiración, non se aproveita a enerxía desprendida (non hai síntese de ATP nin de NADH).



Representa unha importante *diminución da eficacia da fotosíntese*: nalgúñas plantas, case o 50% do carbono fixado na fotosíntese pode ser oxidado a CO_2 durante a fotorrespiración.

Hai unhas vías metabólicas que permiten recuperar para o ciclo fotosintético 3 de cada 4 átomos de carbono perdidos inicialmente como ácido glicólico:

- Esta recuperación realízase nos peroxisomas e nas mitocondrias.
- Dúas moléculas C_2 de ácido glicólico formarán finalmente 1 molécula C_3 de PGA e liberan unha molécula de CO_2 . Este proceso consume 1 ATP.



CONDICIÓNS QUE FAVORECEN A FOTORRESPIRACIÓN

O RuBisCO ten máis afinidade polo CO_2 que polo O_2 pero cando se desequilibra a relación de gases, predomina a oxidación propia da fotorrespiración.

A situación máis frecuente prodúcese baixo condicións de elevada temperatura e/ou baixa humidade, cando a planta debe *pechar os estomas* para evitar a deshidratación. Nesta situación acumúlase o osíxeno liberado na fase lumínica e esgótase o CO_2 no ciclo de Calvin.

Ademais as temperaturas elevadas favorecen a vía fotorrespiratoria porque descende a solubilidade do CO_2 (máis rapidamente que a do O_2) e porque aumenta a afinidade do rubisco polo osíxeno.

2.3. A solución da fotorrespiración: plantas C_4 e CAM

Varios grupos de plantas orixinarias de climas cálidos atoparon unha solución para aumentar a concentración de CO_2 no cloroplasto, e reducir así a actividade oxidase do rubisco. O proceso metabólico implica:

- (1) Fixar o CO_2 a unha molécula de tres carbonos para formar un composto de 4 carbonos, empregando un enzima con actividade independente da concentración de osíxeno.

A molécula C_3 que se carboxila é o **fosfoenolpiruvato** (intermediario da glicólise), e forma **oxalacetato** (un intermediario C_4 do ciclo de Krebs).

- (2) O composto C_4 descarboxíase e cede CO_2 ao cloroplasto onde se vai realizar o ciclo de Calvin.

Hai dúas variantes desta solución: a das **plantas C_4** e a das **plantas CAM**.

❖ Plantas C_4 : a vía de Hatch e Slack

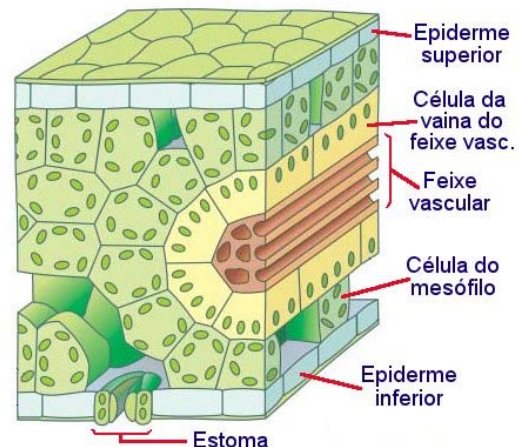
Nestas plantas hai unha *compartimentación espacial* do proceso: a fixación do CO_2 por carboxilación prodúcese nunhas células; a súa liberación nos cloroplastos para a entrada no ciclo de Calvin realízase en células diferentes.

Nas follas destas plantas o parénquima presenta dous tipos de células fotosintéticas: unhas organizadas como unha *vaina* arredor dos vasos condutores, as outras forman o *mesófilo* disposto arredor da vaina.

Con independencia da concentración de osíxeno, as células do mesófilo realizan a carboxilación do piruvato, fixando CO_2 nunha molécula C_4 .

A molécula C_4 pasa ás células da vaina polos *plasmodesmos*. Alí descarboxíase, e libera o CO_2 . O piruvato volve ao mesófilo para a súa reutilización.

Este proceso ten un gasto enerxético de 2 ATP por molécula de CO_2 bombeada á vaina. A cambio, desaparece por completo a fotorrespiración.



- As **plantas C_4** vense favorecidas (con respecto ás plantas C_3) en condicións de alta temperatura e baixa humidade, predominantes nos climas tropicais e subtropicais de donde son orixinarias.
- Entre elas están as especies cultivadas de maior produtividade agrícola: millo (*Zea mays*), sorgo (*Sorghum bicolor*) ou a cana de azúcre (*Saccharum officinarum*). Tamén malas herbas, como especies de *Amaranthus* (como o bleado, especie invasora en Galicia).
- As **plantas C_3** teñen maior eficiencia en condicións de temperaturas non moi altas e elevada humidade relativa. A maioría das plantas cultivadas son C_3 : trigo (*Triticum aestivum*), xirasol (*Helianthus annuus*) ou a col (*Brassica*).

❖ Plantas CAM (Metabolismo Ácido das Crasuláceas)

Nestas plantas hai unha *compartimentación temporal* do proceso: a fixación do CO_2 por carboxilación prodúcese de noite cos estomas abertos; a súa liberación nos cloroplastos para a entrada no ciclo de Calvin realízase de día cos estomas pechados.

Son plantas orixinarias de climas desérticos ou subdesérticos sometidas a intensa iluminación. Inclúen especies plantas suculentas (crasuláceas, cactáceas, euforbiáceas, ...), tamén a piña americana.

O parénquima é homoxéneo, pero os seus estomas (a diferenza dos do resto das plantas) non se abren máis que de noite, a fin de minimizar as perdas de auga por transpiración.

- ⇒ **Durante a noite**, os estomas abertos permiten a fixación de CO_2 por carboxilación do piruvato. Acumúlase como *malato* (un composto C_4) no vacúolo da mesma célula.

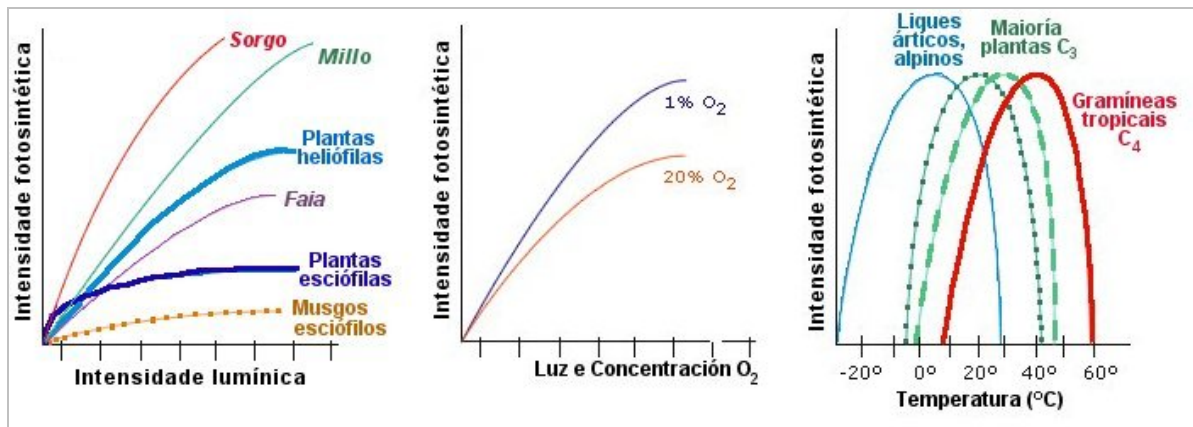
- ⇒ **Durante o día**, cos estomas pechados, o málico sae do vacúolo, descarboxíase e libera CO_2 nos cloroplastos. O piruvato utilízase para formar amidón (que será degradado de noite para dispoñer de piruvato).

*O proceso é **enerxéticamente moi caro**, pero o seu fin non é aumentar a eficiencia enerxética, senón permitir a conservación da auga. Estas plantas medran lentamente.*

3. FACTORES QUE INFLÚEN NA FOTOSÍNTESE

No **rendemento da fotosíntese** inflúen diversos factores: a **intensidade luminosa**, a concentración de **dióxido de carbono**, a concentración de **osíxeno**, a **temperatura**, a dispoñibilidade de **auga**, a dispoñibilidade de **nutrientes**.

En relación a diversos factores ambientais, a intensidade fotosintética segue no seu comportamento unha típica “**curva de dose-resposta**”: hai unha relación directa que presenta “**saturación**” (a partir dun valor do parámetro, novos aumentos non levan a un incremento da intensidade ou eficiencia fotosintética)



- ⇒ **Intensidade luminosa (Luz).** A máis horas de luz e máis intensidade lumínica, maior será o valor neto da fotosíntese (rendemento ou diferenza entre o carbono fixado no ciclo de Calvin e o consumido en fotorrespiración e na respiración). As plantas C_4 teñen máximos superiores aos das plantas C_3 .

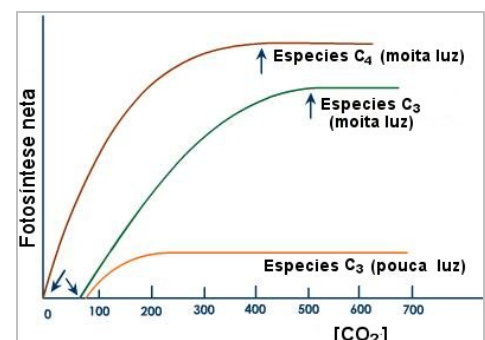
Á resposta á intensidade da luz depende das adaptacións da planta: as que son *heliófilas* responden mellor á grandes variacións da intensidade (sátúranse máis tarde)

- ⇒ **Temperatura.** A maior temperatura maior eficacia dos enzimas e rendemento fotosintético. A a fotosíntese comeza baixar a partir de 30 graos en especies de climas fríos e dos 40 graos en especies climas temperados.

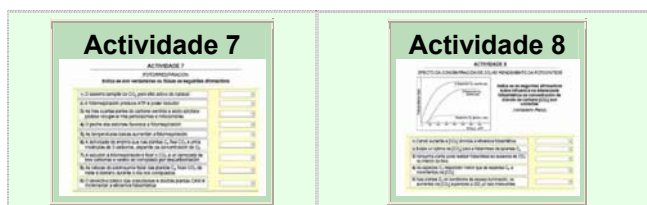
Aparece a típica curva cun **valor óptimo**, a medida as condicións térmicas se alonxan do óptimo, a intensidade fotosintética diminúe. Cada especie ten un óptimo e un rango de tolerancia (= valencia ecolóxica) característico.

- ⇒ **Concentración de CO_2 .** A fotosíntese aumenta coa concentración de CO_2 até a saturación (debida a influencia doutros factores limitantes).

As adaptacións das plantas C_4 que eliminan a fotorrespiración permiten que haxa fotosíntese neta dende concentracións moi baixas de CO_2 . Ademais, o máximo de produción (valor da saturación) é superior



- ⇒ **Concentración de osíxeno.** A maior concentración de osíxeno menor rendemento fotosintético. Isto é debido á fotorrespiración (competencia do osíxeno co dióxido de carbono polo centro reactivo do rubisco).
- ⇒ **Disponibilidade de auga.** A escasez de auga é un importante factor limitante para a produción fotosintética.
- ⇒ **Nutrientes.** En xeral o factor máis limitante é o contido en fósforo, especialmente en ecosistemas acuáticos..



II. QUIMIOSÍNTESE

4. Características xerais

Igual que na fotosíntese, na quimiosíntese obténse a enerxía por *fosforilación oxidativa* (con intervención dunha cadea de transporte de electróns). A diferenza está en que a enerxía non procede da luz, senón de procesos químicos exergónicos: *reaccións de oxidación dun composto inorgánico*.

Como o carbono procede do CO₂ e o resto de elementos esenciais de sales inorgánicas, os quimiosintéticos (quimio-lito-autótrofos) poden vivir de solucións de sales minerais en ausencia de luz. Esta capacidade só existe en certos grupos de procariotas.

Moitas bacterias quimiosintéticas poden ademais empregar metabolismo heterotrófico baixo determinadas condicións ambientais.

Para formar as biomoléculas, fixan o carbono mediante o *ciclo de Calvin* ou mediante vías metabólicas diferentes, exclusivas dos diferentes grupos.

A fotosíntese é con moito o mecanismo que máis biomasa fixa no conxunto da biosfera, pero a quimiosíntese vólvese predominante en condicións ambientais extremas:

Son os principais produtores primarios en fondos oceánicos abisais, conductos hidrotermais (como os das dorsais oceánicas), etc.

En xeral pódese destacar o papel deste tipo de metabolismo no peche de determinados procesos dos *ciclos bioxeoquímicos* (é dicir, utilizan os “residuos” metabólicos doutros organismos e a súa vez liberan produtos asimilables por outros seres vivos).

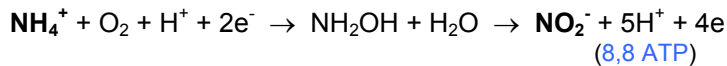
5. Variedade do metabolismo quimiosintético

Debido a importancia que teñen moitos microorganismos quimiosintéticos na dinámica dos principais ciclos bioxeoquímicos, organizamos a súa descrición dende esta perspectiva, aínda que deste xeito se agrupan características metabólicas moi diferentes.

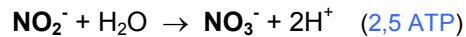
5.1. BACTERIAS QUIMIOSINTÉTICAS DO NITRÓXENO

Teñen importancia no ciclo bioxeoquímico do nitróxeno, pois a súa actividade inflúe na dispoñibilidade de nitróxeno asimilable (é dicir utilizable como nutriente polas plantas e outros produtores dos ecosistemas).

⇒ As máis típicas son as **bacterias nitrificantes**. Obteñen a enerxía da oxidación aeróbica de amonio a nitrito, ou prosiguen a oxidación até nitrato.



Nitrosomonas sp.
(Oxidación de amonio a nitrito)

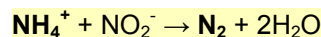


Nitrobacter sp.
(Oxidación de nitrito a nitrato)

En ecosistemas terrestres o proceso produce unha perda de nitróxeno (os solos co seu *complexo de cambio* reteñen o catión amonio pero non ao anión nitrato). Isto produce unha *perda de nitróxeno asimilable* que pasa ás augas, onde pode orixinar contaminación por *eutrofización*.

⇒ A oxidación anaeróbica do amonio (**Anammox** *Anaerobic Ammonium oxidation*) é un mecanismo de **denitrificación** diferente ao convencional. É un proceso é anaeróbico que ten importancia nos océanos.

Proceso descuberto en 1995. As bacterias obteñen enerxía da oxidación do amonio con nitrito (de modo semellante ás bacterias nitrificantes en medios aerobios).



A DENITRIFICACIÓN elimina nitróxeno asimilable do ambiente, polo tanto reduce a produción biolóxica. Hai incertezas sobre a súa contribución deste proceso Anammox á denitrificación total nos océanos, pero podería ser superior á denitrificación convencional, é dicir, un factor relevante na limitación da produción primaria oceánica.

O proceso pódese empregar para a eliminación do nitróxeno asimilable nas augas residuais.

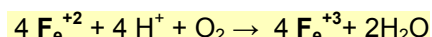
5.2. BACTERIAS QUIMIOSINTÉTICAS DO XOFRE

O Xofre, igual que o nitróxeno, é un elemento que presenta estados de oxidación diferentes, polo que participa en numerosos aspectos do metabolismo enerxético. Hai diversas “bacterias do xofre”, pero moitas non forman parte do grupo de “bacterias quimiosintéticas”:

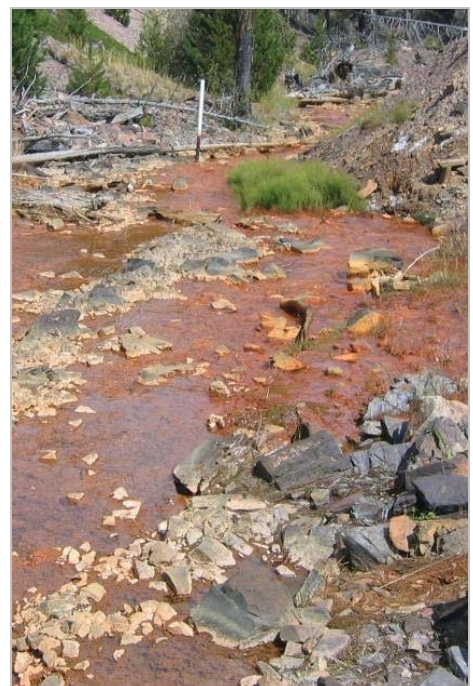
- *fotosintéticas*, que na fotosíntese utilizan compostos de xofre como doador de electróns en lugar de auga (bacterias purpúreas como *Chromatium*).
- *organótrofas anaerobias*, utilizan o sulfato na respiración igual que nós o osíxeno (aceptor final de electróns); liberan SH_2 no medio e poden causar a precipitación do ferro en forma de mineral pirita (bacterias sulfato-redutoras como *Desulfovibrio*).

⇒ Bacterias **oxidadoras de compostos de xofre reducido** (sulfuros minerais, sulfuro de hidróxeno H_2S , xofre elemental S^0 , etc). Este proceso, do que obteñen enerxía as tiobacterias, forma sulfato e xera acidez no medio.

⇒ Bacterias **oxidadoras de ferro** como *Thiobacillus ferrooxidans* poden (ademais de oxidar sulfuros) utilizar compostos ferrosos como doadores de electróns.



Coa mineiría quedan expostos na superficie sulfuros que son oxidados por bacterias **fotolitótrofas** como *Thiobacillus ferrooxidans*. Esta oxidación de pirita (FeS_2) xera acidez, o que constitúe un importante impacto ambiental (*drenaxe ácido das minas*). Ademais libera Fe^{+3} que tinge as augas de vermello. Estas manchas obsérvanse tamén en brañas e lameiros de áreas con litoloxías básicas. →

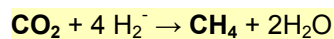


⇒ As arqueas **redutoras de sulfato** como *Archaeoglobus* pódense comportar como quimio-organótrofos, pero tamén como quimiolitótrofos utilizando H₂ como doador de electróns na fixación de CO₂ a acetato.

Viven en condicións anaerobias, termófilas (entre 60 e 95°C), e poden utilizar sulfato (tamén sulfito e tiosulfato) como aceptor final de electróns na súa respiración (é dicir, a “redución de sulfato” non é a fonte de enerxía)

5.3. BACTERIAS (ARQUEAS) METANOXÉNICAS

Producen enerxía reducindo o dióxido de carbono e oxidando o hidróxeno.



Como residuo libérase metano (o “gas dos pantanos”) polo que son responsables de gran parte da formación de gas natural, dos hidratos gasosos dos fondos oceánicos e do “biogás”. Atópanse en zonas anaerobias como zonas húmidas, fondos oceánicos; tamén nas plantas de tratamento de augas residuais e no rumen de ruminantes.

Trátase dun proceso ambientalmente importante porque permite pechar o ciclo do carbono en condicións anaerobias, nunha cadea de biodegradación na que participan diferentes bacterias:

- Os restos orgánicos son degradados a ácidos orgánicos, H₂ e CO₂ pola actividade de bacterias *fermentadoras*.
- As **bacterias metanoxénicas** transforman os produtos anteriores en metano
- As bacterias *oxidadoras do metano* transforman este metano en CO₂, que pode participar de novo no proceso fotosintético.

