

Auto-Agregação da Clorofila a e da Feofitina a em Misturas Água/Etanol

Adriana Passarella Gerola (IC), Angela Scarcelli (PET), Carlos Eduardo Guerino Biondo (IC), Rafael Ribeiro da Silva Soares (PG), Vagner Roberto de Souza (PQ) e Noboru Hioka* (PQ).

Departamento de Química – Universidade Estadual de Maringá (UEM). Avenida Colombo, 5790 CEP 87020-900

*nhioka@uem.br

Palavras Chave: clorofila a, feofitina a, auto-agregação

Introdução

A clorofila a (Clo a) é um pigmento das plantas que atua na fotossíntese. Trata-se de uma clorina (derivada de porfirina), metalada com um íon Mg^{2+} e contendo uma cadeia fitílica (longa e apolar). Sua versão desmetalada é denominada feofitina a (Feo a). Derivados de porfirinas são compostos de interesse para Terapia Fotodinâmica (TFD), técnica utilizada no tratamento de doenças que apresentam crescimento celular anormal, como o câncer. O princípio da TFD se apóia na reação entre o fármaco (composto fotossensibilizador, acumulado no tecido doente) e o oxigênio, promovida pela irradiação com luz adequada, que acarreta na formação de oxigênio singlete (O_2 , espécie citotóxica). A auto-agregação em meio aquoso é uma característica comum a moléculas hidrofóbicas; no entanto, é um processo desfavorável para a TFD. Agregados diminuem a formação de 1O_2 e antecedem a precipitação. Objetivando-se estudar propriedades da Clo a e da Feo a para possível aplicação em TFD, investigou-se a agregação em misturas água/etanol (EtOH).

Resultados e Discussão

O comportamento da Clo a e da Feo a foi investigado em misturas água/EtOH, com diversos teores de água (% v/v), a 30,0 °C. Os compostos apresentaram-se na forma monomérica em EtOH puro (665 nm – Clo a e 667 nm – Feo a). À medida que se aumentou a % de água na mistura, observou-se a diminuição do pico de monômero da Clo a. No caso da Feo a, concomitante a este processo, observou-se o aparecimento de um pico em 692 nm, em soluções contendo 40 e 50% de água. Acima de 60% de água, observou-se pico na região de 674 nm. Estas mudanças espectrais em função da % de água na mistura são indicativas do processo de auto-agregação, sendo observadas imediatamente após a adição dos compostos às soluções (processo muito rápido). A ausência ou presença de pico adicional referente a agregados pode ser explicada pela Teoria do Exciton Molecular¹. A sobreposição de espectros da Clo a e da Feo a, em soluções com diferentes % de água, não apresentou ponto isobéstico, sugerindo múltiplos equilíbrios entre monômeros e agregados. Observou-se que as soluções demoravam

cerca de 40 horas para atingir o equilíbrio; no entanto, com pequenas mudanças espectrais. Para as soluções de Clo a e Feo a, a diminuição da absorbância em função da % de água na mistura não foi linear, observando-se alguns desvios. Medidas de intensidade de fluorescência para as soluções estudadas mostraram que esta diminuiu com o aumento da % de água na mistura, fato que reforça a idéia de auto-agregação, uma vez que agregados são espécies não-fluorescentes. Estudou-se o efeito da concentração de Clo a e de Feo a em cada mistura; a agregação se mostrou dependente da concentração. A partir da relação linear da absorbância com a concentração, observou-se que em soluções contendo acima de 40% de água em EtOH, o aumento da concentração de Clo a e Feo a provocou desvios na lei de Beer, os quais foram mais acentuados para as soluções contendo 50 e 60% de água. Uma vez que estes desvios foram maiores que aqueles observados em 80% água/EtOH e água pura, propõe-se a formação de agregados diferentes (geometria e número de agregação) em cada mistura. Para obterem-se as constantes de agregação, primeiramente testou-se uma equação geral, que fornece o r_f de agregação, porém os dados não se ajustaram a este tratamento. Supondo um equilíbrio entre monômeros e dímeros, calcularam-se constantes de dimerização. Os valores de K_D foram obtidos com bons ajustes para soluções contendo até 50% de água (Clo a) e 40% de água (Feo a). A K_D aumentou com a % de água na mistura.

Conclusões

A auto-agregação da Clo a e da Feo a ocorre fácil e rapidamente em meio aquoso. Os agregados formados nas misturas água/EtOH são dependentes da % de água da mistura e da concentração. Diante dos desvios observados no perfil da agregação, acredita-se que os agregados sejam diferentes no tocante ao número de agregação e geometria, em cada mistura estudada. Os valores de K_D obtidos medem a tendência em formar agregados, em cada solução.

Agradecimentos

Ao CNPq e à Fundação Araucária - PR

