

# Caracterização de carotenóides presentes em conchas do gênero *Pomacea* por espectroscopia Raman

Leandra Natália de Oliveira\*<sup>1</sup> (IC), Vanessa End Oliveira<sup>1</sup> (PG), Sthefane D'ávila<sup>2</sup> (PQ), Luiz Fernando Cappa de Oliveira<sup>1</sup> (PQ)

\*leandra\_natalia@yahoo.com.br

<sup>1</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Departamento de Química, Juiz de Fora - MG – CEP: 36036-900.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Departamento de Zoologia, Juiz de Fora – MG CEP: 36036-900

Palavras Chave: Espectroscopia Raman, Carotenóides, *Pomacea*.

## Introdução

Carotenos e carotenóides constituem uma das principais classes de pigmentos, presentes em uma grande extensão de seres vivos, tais como plantas, frutas, animais, líquens e conchas de moluscos. Quimicamente são identificados pela presença de uma cadeia poliênica, caracterizada por uma seqüência alternada de ligações C=C e C-C, a qual oferece uma grande deslocalização de elétrons  $\pi$ . Tal deslocalização eletrônica é a responsável pela sua coloração intensa, e permite o uso de técnicas específicas para seu estudo e caracterização. Neste âmbito aparece a espectroscopia Raman, com bandas características de estiramento C=C, C-C e C-CH<sub>3</sub> nas regiões de 1480-1580 cm<sup>-1</sup>, 1100-1200 cm<sup>-1</sup> e 990-1015 cm<sup>-1</sup> respectivamente, fato este que permite o uso da técnica na caracterização de novos materiais e nas mais variadas matrizes que contém carotenos e carotenóides<sup>1</sup>. A característica predominante do espectro Raman desta classe de pigmentos é a elevada intensidade das bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , relativos aos estiramentos C=C e C-C anteriormente citados. No entanto, estudos demonstram que os números de onda característicos das bandas referentes a estes dois modos são bastante sensíveis a eventuais mudanças na cadeia poliênica, sendo o modo  $\nu_1$  a mais atingida por mudanças da extensão da cadeia conjugada, e também pela matriz na qual este pigmento se encontra<sup>1,2,5</sup>. Assim, é sabido que com o aumento das conjugações  $\pi$  na cadeia poliênica a banda referente ao modo vibracional  $\nu_1$  tende a se deslocar para números de onda mais baixos. Pouco se sabe da natureza e da importância de tais espécies químicas na composição das conchas de diversos moluscos existentes. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar conchas de moluscos do gênero *Pomacea* quanto ao tipo de pigmento e à matriz calcárea presente, usando a espectroscopia Raman.

## Resultados e Discussão

Amostras de conchas de moluscos do gênero *Pomacea* utilizadas no trabalho foram coletas em uma horta em Juiz de Fora, e as amostras de conchas de *P. scalaris* foram doadas pelo Museu de Malacologia da Universidade Federal de Juiz de Fora. As amostras foram tratadas com uma solução de ácido clorídrico 10% a fim de se promover descalcificação, possibilitando melhor visualização das bandas características dos carotenóides. Para o processo de extração empregou-se cerca de 0,3 g da amostra triturada em almofariz e 30 mL de tolueno como solvente, mantendo agitação constante por cerca de 2 horas, com subsequente filtração em pressão atmosférica e redução do volume no rotaevaporador.

As medidas Raman foram efetuadas em espectrômetro FT-Raman modelo RFS 100 Bruker, equipado com detector CCD de Ge refrigerado por N<sub>2</sub>, laser de Nd<sup>3+</sup>/YAG operando em 1064 nm, média de 2000 a 5000 varreduras, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, e potência variando de 100 a 250 mW.

O espectro relativo à amostra descalcificada do gênero *Pomacea* mostra a presença de bandas características em 1487, 1520 e 1100 cm<sup>-1</sup> referentes ao estiramento C=C ( $\nu_1$ ) e C-C ( $\nu_2$ ) respectivamente, características de carotenóides. Nota-se ainda a presença de um singlete na região de 704 cm<sup>-1</sup> referente ao carbonato de cálcio sob a forma cristalina de calcita, além de uma banda intensa em 1085 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento simétrico do íon carbonato. Quanto ao extrato da referida amostra, obtido em tolueno, pode-se notar um deslocamento da banda marcadora, antes em 1487 cm<sup>-1</sup>, para a região de 1497 cm<sup>-1</sup>. Segundo Barnard, a maioria dos carotenóides são encontrados na natureza complexados com proteínas, fato este que implica no decréscimo do número de onda referente ao modo vibracional  $\nu_1$  devido ao aumento da deslocalização de elétrons  $\pi$ . Neste caso, quando o pigmento é extraído por um solvente orgânico seu espectro vibracional

tenderá a apresentar bandas ( $\nu_1$ ) deslocadas para regiões com números de onda mais elevados uma vez

que não haverá a possível associação destes pigmentos com proteínas presentes na amostra. Assim podemos associar esse deslocamento à possibilidade da presença de complexos denominados carotenoproteínas na matriz estudada, os quais oferecem bandas nas regiões de menor número de onda quando se analisa o espectro da amostra *in situ*. Tal fato fica evidenciado pela presença da banda  $\nu_1$  em 1487 cm<sup>-1</sup> referente à amostra *in situ* e em 1497 cm<sup>-1</sup> referente ao extrato analisado.

O espectro vibracional relativo à amostra de *P. scalaris* mostra a presença de uma banda na região de 1490 cm<sup>-1</sup> também referente ao estiramento C=C e em 1100 cm<sup>-1</sup> associada ao estiramento C-C, confirmando a presença de algum tipo de carotenóide na matriz analisada. O surgimento de uma banda em 704 cm<sup>-1</sup> confirma a estrutura cristalina calcárea sob a forma de calcita.

Através da análise dos espectros Raman de ambas as amostras estudadas observa-se a presença de bandas marcadoras na região de 1490 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao modo  $\nu_1$  (C=C), características do pigmento estudado; tais bandas podem ser atribuídas ao carotenóide dodecapreno- $\beta$ -caroteno<sup>3</sup>, o qual apresenta uma extensa cadeia poliênica contendo 19 conjugações, conforme mostra a figura 1, e, portanto apresentando bandas deslocadas para regiões de número de onda mais baixos, devido ao aumento da deslocalização dos elétrons  $\pi$ .



Figura 1: Estrutura química do dodecapreno-  $\beta$ -caroteno

Segundo Karampelas a ocorrência de misturas de pigmentos semelhantes é bastante comum em vários tipos de matrizes, podendo ser encontrados em diferentes concentrações e, portanto, mostrando bandas de intensidades variadas. Assim, o aparecimento de uma banda Raman de baixa intensidade em 1520 cm<sup>-1</sup> pode estar associado à presença de  $\beta$ -caroteno<sup>2,4</sup> nas amostras de *Pomacea* analisadas.

## Conclusões

Foram obtidos espectros Raman das amostras de *Pomacea* e *P. scalaris*, e em todas elas observou-se a presença de bandas marcadoras na região de 1490 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao estiramento C=C ( $\nu_1$ ), que podem ser atribuídas ao carotenóide dodecapreno- $\beta$ -caroteno em sua forma associada, na medida *in situ*, ou livre, no extrato. Além disto, traços de  $\beta$ -caroteno podem estar presentes nas amostras analisadas. A caracterização mostrou ainda que as amostras estudadas apresentam o mesmo tipo de matriz calcárea, sendo esta exclusivamente sob a forma de calcita.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, Universidade Federal de Juiz de Fora,

BIC/UFJF.

### Referências Bibliográficas

- W. Barnard; D. de Waal. **J. Raman Spectrosc.** **37** (2006) **342**.
- Oliveira V.E. de; Castro H.V.; Edwards H.G.M.; Oliveira L.F.C. **J. Raman Spectrosc.** **2010**, no prelo.
- Veronelli M.; Zerbi G.; Stradi R. **J. Raman Spectrosc.** **26** (1995) **683**.
- Withnall, R.; Chowdhry, B.Z.; Silver J.; Edwards H.G.M.; Oliveira L.F.C. **Spectrochim. Acta Part A** **59** (2003) **2207**.
- Karampelas S.; Fritsch E.; Mevellec J.Y.; Gauthier J.P.; Sklavounos S.; Soldatos T. **J. Raman Spectrosc.** **38** (2007) **217**.