

Estudo das interações entre ácido gálico e Fe(III) e da especiação em presença de melaninas naturais extraídas do cabelo (*eumelaninas*)

Thiago Guimarães Costa(PG)*, Anderson Bastos Pires(IC), Bruno Szpoganicz(PQ)

thiago_floripa@hotmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química – Laboratório de Equilíbrio Químico.

Palavras Chave: Melaninas, ácido gálico, complexos de Fe(III)

Introdução

Melanina é um pigmento biológico que se agrega em oligômeros de 3 a 10 unidades indol.¹ Seus grupos funcionais são: catecol, carboxílico e quinona-imina.² Efeito pró-oxidante da coordenação do metal com melaninas pode combater o câncer melanoma, a ligação da melanina com metais afeta a capacidade desta de se proteger de espécies redox-ativas.³ Neste contexto novos complexos metálicos são estudados frente ao câncer melanoma utilizando ligantes derivados do ácido gálico previamente.⁴

Este trabalho tem por objetivo caracterizar os equilíbrios envolvendo um complexo de Fe(III) com ácido gálico e melaninas naturais visando comprovar a interação do centro metálico complexado pela melanina.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a curva de titulação do sistema ternário melanina:Fe(III):ácido gálico em quantidades equimolares.

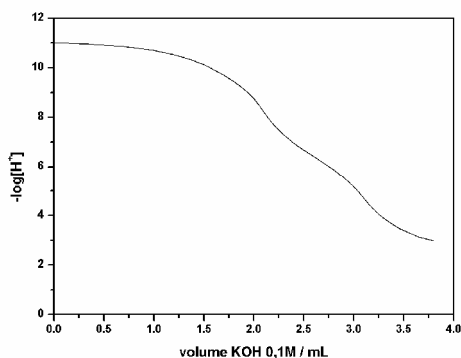


Figura 1. Curva de titulação da melanina em presença equimolar de Fe(III) e ácido gálico. T = 25°C, $\mu = 0,1M$ KCl, 1atm Ar.

Observa-se uma região tamponada em pH próximo de 4 referente a desprotonação dos grupamentos ácidos presentes na melanina natural e no ácido gálico (1mmol base / 1mmol de espécie); na região de pH 6 elucidada-se um tampão referente a desprotonação dos grupamentos quinona-imina presente na eumelanina; já em pH acima de 9 existe a região tamponada referente ao equilíbrio

ácido/base dos grupamentos catecol presentes na biomolécula e do ácido gálico respectivamente.

Utilizando o programa Best7 calculou-se os pKa's bem como as constantes de formação para o sistema ternário, a especiação é mostrada na Figura 2.

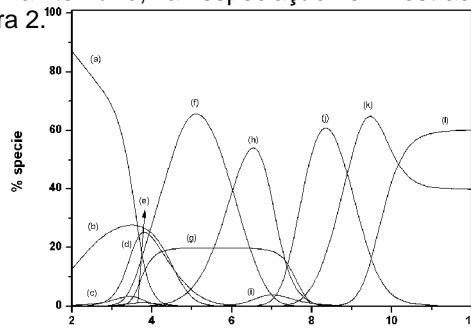


Figura 2. Distribuição das espécies identificadas em função do pH para o sistema ternário. Onde (a) = $[Fe(Ac)]^{2+}$ $\log K = 5,79$; (b) = $[Fe(Ac)(Ga)]^+$ $\log K = 4,60$; (c) = $[Fe(Ga)]^{2+}$ $\log K = 1,80$; (d) = $[Fe(Cat)]^+$ $\log K = 23,50$; (e) = $[Fe(Ga)(OH)]^+$ $\log K = -3,98$; (f) = $[Fe(Cat)(OH)]$ $\log K = -4,06$; (g) = $[Fe(Qi)(Ga)]^+$ $\log K = 8,09$; (h) = $[Fe(Qi)(Cat)]$ $\log K = 6,08$; (i) = $[Fe(Cat)(Ga)]$ $\log K = 3,08$; (j) = $[Fe(Cat)(Qi)(OH)]$ $\log K = -7,60$; (k) = $[Fe(Cat)(Qi)(OH)_2]^{2-}$ $\log K = -8,88$; (l) = $[Fe(cat)_2(OH)_2]^{3-}$ $\log K = 13,95$; Ac = Acetato; Qi = Quinonaimina; Cat = Catecol; Ga = ácido gálico.

As espécies em pH ácido foram confirmadas por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia paramagnética de ressonância.

Conclusões

Os equilíbrios envolvendo o sistema ternário foram caracterizados, observou-se que em faixas de pH neutro e alcalinos existe apenas a interação entre a *eumelanina* e o Fe(III) mostrando que o ácido gálico libera o metal para a melanina nesta faixa de pH.

Agradecimentos

CNPq pela bolsa, e a UFSC pela infraestrutura.

¹Gortner. *J. Biol. Chem.* **1910**, 8, 341.

²Szpoganicz et.al. *Journal of Inorganic Biochem.* **2002**, 45-53.

³Farmer, P.J. et.al. *Pigment Cell Res.* **2003**, 16, 273-279.

⁴Creczynski-Pasa et.al. *Chemico-Biological Interactions*, **2009**, 181, 175-184.