

Determinação das interações intermoleculares da partição da clorofila em diferentes Sistemas Aquosos Bifásicos

Luciana de Oliveira Reis Leite (PG)*, Igor José Boggione Santos (PG), Maria do Carmo Hespagnol da Silva (PQ), Luis Henrique Mendes da Silva (PQ). *luciana.leite@ufv.br

Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, DEQ, Universidade Federal de Viçosa.

Palavras Chave: Sistema aquoso bifásico, clorofila, partição.

Introdução

A clorofila é o mais comum de todos os pigmentos naturais e está presente em todas as células fotossintéticas. Ela possui uma estrutura química bastante hidrofóbica e, portanto pode ser extraída utilizando os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs)¹ que são comercialmente acessíveis, baratos e ambientalmente seguros. No intuito de elucidar as interações intermoleculares que regem o processo de partição da clorofila e, assim, aperfeiçoar a extração deste pigmento, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos de transferência da clorofila ($\Delta_{tr}G$, $\Delta_{tr}H$, $T\Delta_{tr}S$) em SABs constituídos por diferentes macromoléculas (polímeros e copolímeros) e sais de sódio (sulfato e tartarato).

Resultados e Discussão

A figura 1A demonstra o efeito da hidrofobicidade sobre o coeficiente de partição da clorofila ($K = [\text{pigmento}]^{FS}/[\text{pigmento}]^{FI}$) em função do comprimento de linha de amarração (CLA) em diferentes SABs. O CLA é um parâmetro termodinâmico utilizado para medir a diferença entre as propriedades intensivas das fases dos SABs. É calculado ($CLA = [(C_p^{FS} - C_s^{FI}) + (C_s^{FS} - C_p^{FI})]^{1/2}$) em função das diferenças de concentração dos componentes em cada fase, superior (FS) e inferior (FI) em que C_p é a concentração de polímero e C_s é a concentração de sal. Quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, e maior a eficiência na partição de um soluto de interesse nos SABs.

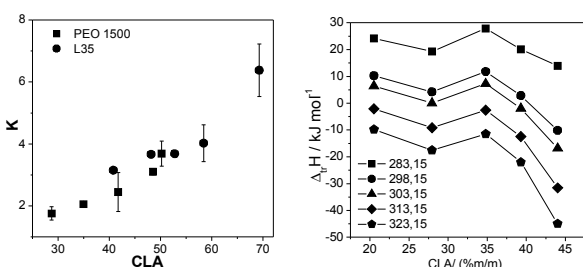


Figura 1. (A) K versus CLA nos SABs PEO 1500 e L35 com o sal tartarato de sódio; (B) Entalpia de transferência da clorofila ($\Delta_{tr}H$) em função da CLA do SAB PEO 10000 e Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Portanto o aumento da CLA ocasionou maiores valores de K em ambos os SABs devido à interação preferencial da clorofila com a macromolécula que

se concentra mais na FS. O incremento da hidrofobicidade das fases superiores, quando se substituiu o poli(óxido) de etileno de massa molar (MM) média 1500 g mol^{-1} (PEO1500) pelo copolímero tribloco de MM média 1900 g mol^{-1} (L35) formado por 3 blocos de polímeros, sendo 2 blocos hidrofílicos e 1 bloco hidrofóbico (PEO-PPO-PEO), ocasionou o aumento do K comprovando o caráter hidrofóbico do pigmento. Resultados similares foram obtidos para os demais SABs. Na figura 1B observam-se os valores de ($\Delta_{tr}H$) no SAB PEO 10000+ Na_2SO_4 em diferentes temperaturas (Van't Hoff). Os valores de $\Delta_{tr}H$, exceto para a última CLA, são endotérmicos caracterizando um processo entalpicamente desfavorável. O $\Delta_{tr}H$ é a combinação de um processo endotérmico, quebra da interação clorofila-sal ($c-s$), e de um exotérmico, formação da interação clorofila-polímero ($c-p$), que ocorrem durante o processo de transferência da clorofila ($\Delta_{tr}H = \Delta_{C-s}H + \Delta_{C-p}H$). Portanto $|\Delta_{C-s}H| > |\Delta_{C-p}H|$. Valores de ($\Delta_{tr}G$, $\Delta_{tr}H$, $T\Delta_{tr}S$) a 298,15 K são apresentados na tabela 1. Obtiveram-se os valores por ($\Delta_{tr}G = -RT \ln K$), Van't Hoff e ($T\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H - \Delta_{tr}G$), respectivamente.

Tabela 1. Valores da $\Delta_{tr}G$, $\Delta_{tr}H$, $T\Delta_{tr}S$ no SAB PEO10000 e Na_2SO_4 a 25°C.

CLA / (%m/m)	$\Delta_{tr}H$	$\Delta_{tr}G$	$T\Delta_{tr}S$
	kJ mol^{-1}		
20,52	10,25	-5,261	15,51
27,94	4,208	-3,572	7,779
34,82	11,75	-4,407	16,15
39,32	2,847	-4,712	7,558
44,01	-10,15	-6,082	-4,070

Os valores de $\Delta_{tr}G$ são negativos, indicando a espontaneidade da transferência do pigmento da FI para a FS. Os valores de $T\Delta_{tr}S$ são positivos, exceto para última CLA, indicando que o processo é entropicamente dirigido.

Conclusões

A transferência da clorofila em diferentes SABs é determinada por interações específicas do pigmento com o polímero ou copolímero causado pelo aumento entrópico do sistema.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPEMIG E INCTAA.

Mageste, A.B.; De Lemos, L. R.; Da Silva, M. C. H.; Ferreira, G. M. D.; Da Silva, L. H. M.; Bonomo, R. C. F.; Minim, L. A.; **J. Chromatography A.**, 1216, 7623-7629, 2009.