

Avaliação da ocorrência de carotenóides e do perfil calcáreo em conchas de gastrópodes terrestres e límnicos por espectroscopia Raman

Leandra Natália de Oliveira*¹ (IC), Vanessa End de Oliveira¹ (PG), Sthefane D'ávila² (PQ), Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹ (PQ)

*leandra.oliveira@ufjf.edu.br

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

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

Palavras Chave: Carotenóides, moluscos, espectroscopia Raman.

Introdução

Carotenóides constituem uma das principais classes de pigmentos presentes em uma grande extensão de seres vivos, tais como, plantas, frutas, animais, líquens e em esqueletos calcários como conchas de moluscos^{2,3}.

O papel biológico destes pigmentos é um fator relevante para seu estudo em diversas áreas científicas, capacidade antioxidante, estudos que envolvem doenças cardiovasculares e anticarcinogênicos. Comercialmente são de grande interesse como corantes, precursores de aromas².

Quimicamente são membros da família dos terpenóides, constituídos por uma cadeia poliênica insaturada (–CH=), promovendo grande deslocalização eletrônica, responsável pela coloração intensa e diversificada.

A espectroscopia Raman emerge como técnica “seletiva” para este tipo de pigmento, com bandas características e em regiões específicas do espectro vibracional atribuídos aos estiramentos $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ e $\nu_2(\text{C}-\text{C})$ e $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$ observados em 1480-1580, 1100-1200 e 990-1015 cm^{-1} respectivamente.

Pouco se sabe da natureza e da importância de tais espécies químicas na composição das conchas de diversos moluscos existentes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar por espectroscopia Raman a presença de pigmentos, especialmente carotenóides, em conchas de gastrópodes terrestres e límnicos além de analisar sua matriz calcárea.

Resultados e Discussão

Conchas de moluscos límnicos do gênero *Pomacea* foram cedidas pelo Laboratório de Referência Nacional em Malacologia Médica (LNRM) – Fiocruz. Apenas as amostras de *P. figulina* foram coletadas em campo em Juiz de Fora, identificadas pelo LNRM-Fiocruz. As demais conchas de moluscos terrestres e límnicos fazem parte da sessão de permuta do Museu de Malacologia - UFJF. Previamente à mensuração dos espectros, pequenos fragmentos da borda das conchas foram retirados para descalcificação em HCl 10% m/v. As medidas Raman foram efetuadas em espectrômetro FT-Raman modelo RFS 100 Bruker, equipado com detector CCD de Ge refrigerado por N_2 , laser de Nd^{+3} / YAG operando em 1064 nm, média de 2000 a 5000 varreduras, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , e potência variando de 100 a 250 mW.

Os espectros Raman das amostras de *Pomacea scalaris*, *P. sordida*, *P. difusa*, *P. lineata*, *Thaumastus magnificus* e *Lymnaea columella* se mostram bastante semelhantes, com bandas em 1490-1496 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ e em 1100-1116 cm^{-1} ao $\nu(\text{C}-\text{C})$ da cadeia poliênica. Tais modos são característicos de carotenóides de elevada massa molecular e com um grande número de insaturações. O carotenóide em questão e pode-se associar tais bandas seria a dodecapreno- β -caroteno, composto por 17 conjugações em sua cadeia poliênica principal¹. Carotenóides com grande deslocalização eletrônica tendem a apresentar deslocamento para menores números de onda na banda referente ao modo $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ ^{2,3}, como observado nos espectros das conchas em questão.

Amostras de *Pomacea insularum*, *Marisa cornuarietis*, *Drymaeus papyraceus* e *Achatina fulica* apresentaram o mesmo perfil espectroscópico com bandas em 1500 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} atribuídas aos modos ν_1 e ν_2 , respectivamente. A posição destas bandas nos permite associá-las ao carotenóide decapreno- β -caroteno¹, composto por 13 insaturações conjugadas na cadeia poliênica. Para as amostras de *Anostoma octodentatus*, *Thaumastus taunaisii*, *Helicinae* sp., *Cyclodontina angulata* e *Cyclodontina* sp. os espectros Raman sugeriram a presença de uma mistura de dois pigmentos, os carotenóides decapreno- β -caroteno e licopeno⁴ (13 insaturações conjugadas). As bandas podem ser observadas entre 1505-1507 cm^{-1} e 1120-1124 cm^{-1} para os modos ν_1 e ν_2 respectivamente.

O espectro da espécie *P. figulina* também sugere a presença de mais de um tipo de pigmento, devido a presença de uma banda alargada entre 1486-1520 cm^{-1} para o modo $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ e em 1100 cm^{-1} para $\nu_2(\text{C}-\text{C})$, sugerindo a presença dos carotenóides dodecapreno- β -caroteno e β -caroteno^{2,4}. Segundo Karampelas et al. 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 alargadas e com intensidades variadas, como foi evidenciado nos espectros obtidos para tais amostras.

Amostras de *Bulimulus tenussimus* e *Cochlorina navicula* não apresentaram bandas características de carotenóides nos espectros Raman.

Quanto à matriz calcárea, todas as amostras analisadas apresentaram, em seus espectros Raman, bandas na região de 1085 cm^{-1} relacionadas ao $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ e na região de 705 cm^{-1} característica de carbonatos sob a forma cristalina de calcita^{2,3,4}.

Conclusões

Foram obtidos espectros Raman das amostras de conchas de gastrópodes terrestres e límnicos, e em todos eles observou-se a presença de bandas marcadoras relacionadas ao estiramento ν_1 e ν_2 de carotenóides. A caracterização Raman mostrou ainda a calcita como matriz calcária comum a todas as conchas.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, UFJF e LNRM – Fiocruz.

Referências Bibliográficas

- 1 Veronelli, M., Zerbi, G. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26, **1995**, 683-692.
- 2 Oliveira V.E. de; Castro H.V.; Edwards H.G.M.; Oliveira L.F.C. *Journal Raman Spectroscopy*, 41, **2010**, 642-650.
- 3 W. Barnard; D. de Waal. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, **2006**, 342.
- 4 Withnall, R.; Chowdhry, B.Z.; Silver J.; Edwards H.G.M.; Oliveira L.F.C. *Spectrochimica Acta Part A*, 59, **2003**, 2207.
- 5 Karampelas S.; Fritsch E.; Mevellec J.Y.; Gauthier J.P.; Sklavounos S.; Soldatos T. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, **2007**, 217.