

Reatividade de vitaminas do complexo B frente ao estado tripleto excitado de flavinas

Leandro de O. R. Arrivetti¹ (PG), Regina S. Scurachio¹ (PG), Carla C. S. Cavalheiro¹ (PQ), Daniel R. Cardoso¹ (PQ)*

drcardoso@usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos (IQSC); Universidade de São Paulo (USP).

Palavras Chave: Vitaminas do complexo B, flavinas, fotooxidação.

Introdução

Vitaminas são compostos orgânicos, constituintes minoritários dos alimentos, que o organismo humano necessita para o crescimento e manutenção da saúde. No atual cenário do mercado consumidor há uma grande demanda por alimentos de alta qualidade e ricos nutricionalmente, por exemplo, alimentos fortificados. A indústria de alimentos tem visto esta prática de enriquecimento de alimentos como uma “estratégia de marketing”. Desta forma, as vitaminas pertencentes ao complexo B, como a riboflavina, biotina, niacina, piridoxal têm despertado interesse da indústria na produção de alimentos enriquecidos. Flavinas são eficientes fotossensibilizadores (Tipo I e II) que induzem danos oxidativos a alimentos expostos à luz. A utilização de embalagens produzidas para alimentos com materiais transparentes facilitam a oxidação de vários gêneros alimentícios, em geral sensíveis à radiação luminosa e essas reações foto-iniciadas afetam não somente a qualidade sensorial, mas também levam a formação de substâncias tóxicas e a degradação de importantes nutrientes.

Resultados e Discussão

Flavinas absorvem radiação luminosa na região do azul com máximo de absorção em 440 nm. Sua exposição à luz neste comprimento de onda leva a formação do estado singleto excitado que é fluorescente, $t = 5$ ns, e que por um eficiente cruzamento intersistema ($\Phi = 0,7$) gera o estado tripleto excitado conhecidamente um potente oxidante ($E = 1,77$ V; $t \sim 15\mu s$) capaz de oxidar diretamente diversas biomoléculas pelo mecanismo do Tipo I, ou então levar a formação de oxigênio singleto excitado, Tipo II. No intuito de investigar os aspectos da reatividade das vitaminas: biotina, niacina e piridoxal por flavinas, as constantes bimoleculares de desativação do estado singleto e tripleto excitados dessas flavinas foram determinadas por emissão molecular no estado estacionário e espectroscopia de absorção molecular de transientes por fotólise de pulso de laser, respectivamente. A supressão de fluorescência das flavinas pelo piridoxal foram analisadas de acordo com a equação de Stern-Volmer obtendo-se uma constante de desativação superior ao limite difusional ($^1k_q = 1,54 \cdot 10^{12}$ L mol⁻¹ s⁻¹ em meio aquoso tampão fosfato pH 6,4 a 25°C) sugerindo a formação de um complexo em solução. Este fato foi confirmado através de experimentos de

emissão de fluorescência resolvida no tempo onde não se observou alteração no tempo de meia vida do estado singleto excitado das flavinas. A desativação do estado tripleto excitado das flavinas foram estudadas por espectroscopia de absorção eletrônica de transientes monitorando-se o decaimento da banda de absorção T-T em 720 nm em função de concentrações crescentes de piridoxal. O decaimento do estado tripleto excitado apresentou dependência linear com a concentração de piridoxal: $k_{obs} = k_0 + k_q \cdot [\text{piridoxal}]$, onde o valor da constante bimolecular de desativação, k_q , foi determinada por regressão linear como sendo $3,0 \pm 0,1 \cdot 10^8$ L mol⁻¹ s⁻¹ tanto em meio aquoso quanto em meio de óxido de deutério. Valor este competitivo com a desativação do estado tripleto excitado pelo oxigênio molecular ($k_q = 9,8 \cdot 10^8$ L mol⁻¹ s⁻¹). Os valores de rendimento quântico determinados para a reação de fotólise do piridoxal na presença de flavinas foram: $\Phi = 0,33$ mol Einstein⁻¹ para solução anaeróbica e $\Phi = 0,82$ mol Einstein⁻¹ para solução aeróbica.

O piridoxal apresentou potencial de oxidação $E^\circ = 1,07$ V vs. NHE. Niacina e biotina não suprimiram o estado singleto e tripleto excitados da riboflavina como era esperado em função de seus altos potenciais de oxidação, $E^\circ > 2$ V vs. NHE.

Conclusões

Observou-se que ambos os estados singleto e tripleto excitado das flavinas foram desativados eficientemente pelo piridoxal com constantes de velocidade próximas ao limite difusional e competitiva com o processo do Tipo II no qual há a formação de oxigênio singleto excitado. Não foi observada diferença significativa nos rendimentos quânticos de fotodegradação sensibilizada em meio aquoso e deuterado, sugerindo a prevalência do mecanismo do Tipo I (radicalóide) na degradação fotoinduzida do piridoxal sensibilizada pela riboflavina. Já as vitaminas niacina e biotina não suprimiram o estado singleto e tripleto das flavinas demonstrando serem insensíveis a sua oxidação foto-induzida.

Agradecimentos

CAPES e FAPESP (2011/51555-7 e 2009/00858-0).

Abranches, M. V.; Della Lucia, C. M.; Sartori, M. A.; Pinheiro-Sant'ana, H. M. *Alimentos e Nutrição*. **2008**, 19,207.
Skibsted, L. H. *Bulletin of the International Dairy Federation*. **2000**, 346, 4.