

¹Silvia H. Libardi (PG), ²Leif H. Skibsted (PQ), ¹Daniel R. Cardoso (PQ)*¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP, Brazil.²Department of Food Science, University of Copenhagen, Rolighedsvej 30, DK-1958, Frederiksberg C, Denmark.

*drcardoso@iqsc.usp.br

Palavras Chave: sulfomioglobina, ferrilmioglobina, H₂S.

Introdução

Pigmentos de ferro heme hipervalentes resultantes da reação de heme proteínas com peróxido de hidrogênio tais como o Composto I, MbFe(IV)=O cátion radical, e composto II, MbFe(IV)=O, podem reagir com biomoléculas oxidáveis e proteínas como a miosina induzindo polimerização resultante da formação de ligação entre os átomos de enxofre ente resíduos do aminoácido cisteína.

A reação entre H₂S e ferrilmioglobina pode ser de interesse uma vez que se observa o processo de esverdeamento da carne quando esta é embalada condimentada. O processo de esverdeamento é atribuído à formação do composto denominado sulfomioglobina que é um composto ou grupo de compostos resultantes da reação da mioglobina com diferentes compostos que contêm enxofre presentes ou formados na carne resultantes de atividade microbológica ou da degradação de aminoácidos como cisteína.

Resultados e Discussão

Os experimentos para a determinação das constantes de velocidade entre o pigmento heme hipervalente ferrilmioglobina com H₂S e HS⁻ (dependendo da concentração hidrogênioica) foram conduzidos com auxílio de um espectrofotômetro com sistema de cinética rápida por fluxo interrompido (*stopped-flow*) com detector de arranjo de diodos (UV-Vis) acoplado à célula de leitura.

A reação foi acompanhada pela redução da absorção em torno de 525 nm, identificada como banda característica da ferrilmioglobina enquanto que o aumento da absorção em 616 nm indicou a formação do pigmento verde que tem sido atribuído à sulfomioglobina¹.

A velocidade de reação entre ferrilmioglobina e H₂S apresentou comportamento dependente do pH de forma não linear (Figura 1).

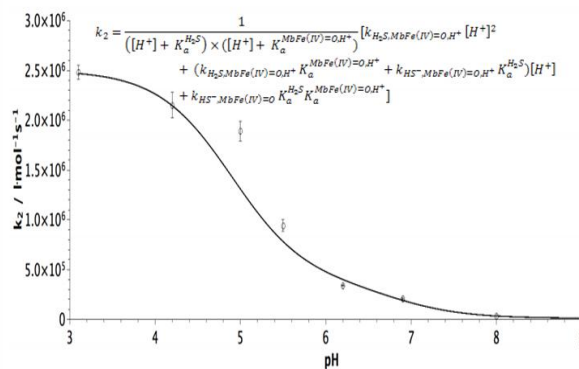


Figura 1. Dependência das constantes de velocidade de segunda ordem com o pH em 25 °C e força iônica 0,067. Ajuste não linear desconsiderando o ponto para pH 5,0 (linha preta).

Os dados experimentais sugerem um mecanismo de reação que passa pelo estado de transição {MbFe(IV)=O...H...SH}[‡]. Desta forma a diferença pode ser explicada devido à soma de dois equilíbrios, um referente ao H₂S (pKa = 6,8) e outro devido à ferrilmioglobina (pKa = 4,9), fazendo com que a constante de velocidade seja dependente de ambas as espécies presentes. O ajuste não linear à equação, Figura 1 permitiu obter os valores de velocidade para cada reação separadamente onde $k_{H_2S, MbFe(IV)=O, H^+} = 2,5 \pm 0,1 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} > k_{H_2S, MbFe(IV)=O} = 4,0 \pm 0,7 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} > k_{HS^-, MbFe(IV)=O} = 1,0 \pm 0,7 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A reação também não apresentou variação com a temperatura em pH 7,4, no entanto para condições de pH maiores a reação torna-se dependente da temperatura o que poderia explicar a formação do pigmento mesmo em carne mantida sob refrigeração.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que a reatividade entre MbFe(VI)=O e H₂S em diferentes valores de pH é modulada pela especiação de ambas as moléculas em solução. Em condições de pH mais ácidos a temperatura não apresentou influência na velocidade.

Agradecimentos

FAPESP/DCSR (BEAM 2011/51555-7)
CNPq (Csf 202534/2011-1)

¹ Nicol, D. J.; Shaw, M. K.; Ledward, D. A. *Appl Microbiol.* **1970**, 19, 937–939.