

Calculo das constantes de equilíbrio para decomposição de antocianinas utilizando-se Resolução de Curvas Multivariadas

Paulo Henrique Março (PG)¹, Ronei J. Poppi (PQ)¹, Ieda S. Scarminio (PQ)².
 phmarco@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas – SP.

²Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Caixa Postal 6001, Londrina – PR.

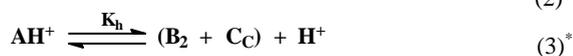
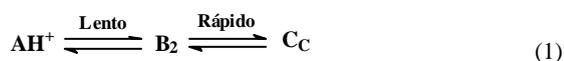
Palavras Chave: constantes de equilíbrio, antocianinas, MCR.

Introdução

Uma das maiores dificuldades da resolução espectrofotométrica de sistemas químicos é a estimativa do número, da concentração e dos espectros das espécies envolvidas no sistema. Uma série de técnicas estatística multivariadas tem sido utilizadas para se encontrar a melhor metodologia para extrair informação destes sistemas, com o objetivo de identificar as espécies presentes e determinar qualitativamente e quantitativamente as concentrações de algumas ou todas elas. A aplicabilidade de cada metodologia depende do conjunto de dados (informação experimental) submetidos a análise. A Resolução de Curvas Multivariadas (MCR) é um método que obtém os valores de concentração das amostras, assim como os espectros puros dos componentes dentro da amostra, a partir da matriz de dados que contém as variáveis analíticas. A partir dos valores de concentração encontrados por MCR, foram calculadas as constantes de equilíbrio, acidez, hidrólise, isomeria e tautomeria de antocianinas do *Hibiscus acetosella* em soluções com pH variando de 2,12 a 11,53.

Resultados e Discussão

Foi estipulado um tempo de 30 minutos para a aquisição dos espectros foi determinado após confirmação de que este era suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. Para análise quimiométrica, os conjuntos de dados foram arranjados para cada pH na forma de matrizes de 179 x 651, ou seja, 179 amostras (espectros) por 651 valores de absorbância (em diferentes comprimentos de onda) obtidos no intervalo de 240 a 890 nm. Os equilíbrios encontrados estão representados pelas equações de 1 a 11. As espécies encontradas foram o cátion flavílico (AH⁺), o carbinol (B₂), as chalconas cis (C_C), trans (C_T) e suas formas ionizadas (C_C⁻ e C_T⁻), a anidrobases quinoidal (A) e a quinoidal ionizada (A⁻).



Os valores encontrados para as constantes de equilíbrio estão apresentados na tabela 1, juntamente com os valores propostos pela literatura.

Tabela 1– Valores para as constantes calculados por quimiometria e sugeridos pela literatura

Equilíbrio	Cte	Valor Calculado	Literatura
2	pK _a	4,24 (± 0,04)	4,25 (± 0,1)
3 ⁺	pK _h	2,60 (± 0,01)	2,60 (± 0,02)
4 ⁺	pK _h	2,58	2,55 (± 0,03)
5	pK _C	3,54 (± 0,02)	3,52 (± 0,04)
6	K _T	0,12	0,12(±0,03)
7	K _i	0,54 (± 0,03)	-
8	pK _a ⁻	7,59 (± 0,18)	7,5
9	pK _C ⁻	9,8 (± 0,01)	9,1 (± 0,1)
10	K _B ⁻	7,43 (± 1,0) x 10 ⁻²	10 ⁻¹²
11	K _{BC} ⁻	0,006	0,005

Os resultados encontrados a partir da aplicação de métodos quimiométricos apresentam ótima concordância com os valores sugeridos pela literatura.

Conclusões

O trabalho desenvolvido demonstrou que a aplicação de métodos quimiométricos associados aos dados espectroscópicos pode fornecer subsídios em aplicação analítica complexa com eficiência. Os resultados obtidos foram coerentes com a literatura, sem necessidade de isolar e purificar, diferenciando dos trabalhos já realizados envolvendo as antocianinas, que necessitaram procedimento sofisticado de purificação.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Fapesp (processo nº 04/09231-6).