

## Estudo Teórico-Experimental da Influência do pH Sobre a Estrutura da Betanina

Bruno Martorelli Di Genova<sup>1,\*</sup> (IC), Nathana Barbosa Lopes<sup>1</sup> (IC), Letícia Christina Pires Gonçalves<sup>1</sup> (PG), Thaciana Malaspina<sup>1</sup> (PQ), Erick Leite Bastos<sup>1</sup> (PQ)

bruno.martorelli@bastoslab.com

<sup>1</sup> Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC. Av. do Estado, 5001 – Bloco B, L201. 09210-170 Santo André, SP, erick.bastos@ufabc.edu.br

Palavras Chave: betalaínas, betanina, indicadores, iminas

### Introdução

Betalaínas são pigmentos vegetais de cores atrativas, solúveis em água e atóxicos.<sup>1</sup> Extratos hidroalcoólicos de beterraba, ricos em betalaínas (em especial em betanina), são amplamente utilizados como indicadores ácido-base de origem natural. Em meio ácido, a betanina sofre isomerização convertendo-se em isobetanina. Em pH alcalino, a hidrólise da betanina resulta na formação de ácido betalâmico e da ciclo-DOPA glicosilada. Apesar destes dados, diversos outros eventos são conhecidos: a descarboxilação do ciclo-DOPA e/ou do anel diidropiridínico, deglicosilação e a formação de adutos.<sup>2</sup> Os valores de  $pK_a$  para as porções carboxílicas e para a imina conjugada relatados na literatura são apenas estimados. Este trabalho apresenta os resultados preliminares do estudo do efeito do pH do meio sobre a estrutura da betanina. Estes resultados contribuem para o estudo das propriedades de betalaínas semi-sintéticas artificiais em estudo pelo nosso grupo de pesquisa.

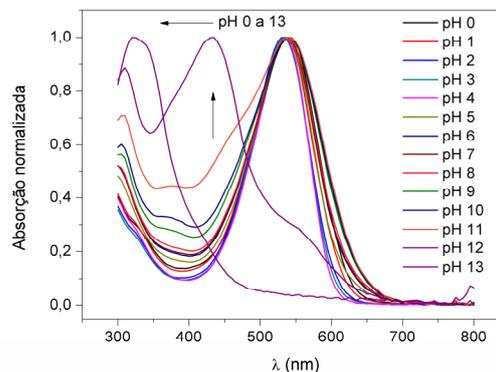
### Resultados e Discussão

O extrato aquoso de raízes de beterraba orgânica fresca (*Beta vulgaris* subsp. *vulgaris*) foi pré-purificado empregando metodologia de extração mediada por PEG/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução de coloração magenta resultante foi submetida à purificação por HPLC preparativo, propiciando o isolamento de uma mistura de betanina e seu enantiômero isobetanina (93:7). A solução de (iso)betanina foi liofilizada e foram preparadas 14 soluções com pH entre 0 e 13. Os espectros de absorção das soluções frescas são apresentados na Figura 1. Observa-se a mudança do padrão de absorção na região de 400 nm e desvio ipsocrômico com o aumento da basicidade do meio. Após uma hora, observa-se a evidência de modificação química (hidrólise) em pH > 10.

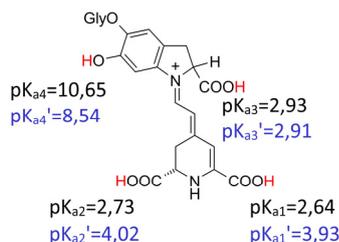
A estrutura da betanina protonada foi obtida em nível B3LYP/6-31G(d). Em seguida os valores de  $pK_a$  foram estimados com o método semiempírico PM6 como implementado no programa

MOPAC2009 (Esq. 1, preto) e comparados com aqueles apresentados pelo serviço SPARC (Esq. 1,  $pK_a'$  em azul). Esta introdução teórica está sendo complementada pelo cálculo da energética de equilíbrio com o uso de ciclos termodinâmicos adequados.

Figura 1. Espectro de absorção de betanina purificada em função do pH



Esquema 1. Valores de  $pK_a$  estimados.



### Conclusões

Foi iniciado um estudo teórico experimental para o cálculo dos valores de  $pK_a$  de betalaínas, bem como para a investigação detalhada das reações envolvidas na dependência da alteração da cor destas substâncias com o pH do meio.

### Agradecimentos

Apoio financeiro: FAPESP (E.L.B., 07/00684-6; L.C.P.G., 07/59407-1) e UFABC (T.M.V.F., PD); à UFABC pela infra-estrutura.

<sup>1</sup> Schwartz, S. J.; Von Elbe, J. H.; Pariza, M. W.; Goldsworthy, T.; Pilot, H. C., *Food Chem. Toxicol.* **1983**, *21*, 531.

<sup>2</sup> Herbach, K. M.; Stintzing, F. C.; Carle, R., *J. Food Sci.* **2006**, *71*, R41.