

Estudo do Mecanismo de Degradação Térmica de Iso- α -Ácidos em Cerveja

Natália E. C. de Almeida¹ (PG), Daniel R. Cardoso¹ (PQ)*

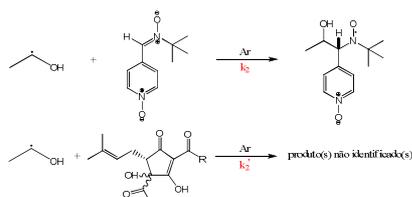
*drcardoso@iqsc.usp.br

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

Palavras Chave: iso- α -ácidos, radical 1-hidroxi-etila, lúpulo, cerveja.

Introdução

Os iso- α -ácidos são componentes essenciais e responsáveis pelo peculiar sabor amargo e pela qualidade e estabilidade da espuma na cerveja¹. Estas substâncias são reconhecidamente susceptíveis a processos oxidativos². Assim, o objetivo do presente trabalho consiste na investigação da reatividade destes compostos perante o radical 1-hidroxi-etila, radical majoritário na cerveja. Desta forma, através de uma abordagem de cinética de competição na qual envolve o radical 1-hidroxi-etila, iso- α -ácidos e a armadilha química de radicais 4-POBN, Esquema 1, foram obtidas as constantes de velocidade aparentes da reação por spin-trapping/EPR.



Adicionalmente foi desenvolvida e validada metodologia alternativa por espectrometria de massas (ESI-MS/MS) para a determinação das constantes de velocidade aparentes da reação.

Resultados e Discussão

Pela técnica de spin-trapping/EPR o aduto radical 4-POBN/CH[•](CH₃)OH foi caracterizado pelo seu espectro, um triplo dubleto com A_N=15,6 G e A_H=2,6 G. Não foi observada a presença de outro radical aprisionado pela armadilha química, não havendo desta forma interferência nas determinações quantitativas. Alternativamente, a presença do aduto radical POBN/CH[•](CH₃)OH foi confirmada e seu teor dosado por ESI-MS/MS através do monitoramento do íon pseudo-molecular [M+H]⁺=240 m/z e pelos fragmentos em 153 m/z correspondente a perda de NOC(CH₃)₃, 179 m/z perda de CH₃CHOH e H₂O, e 138 m/z perda de CH₃CHOH e C(CH₃)₃, e o íon filho em 96 m/z correspondente ao fragmento 4-piridil-1-óxido. Foi também evidenciado por ESI-MS/MS a presença de espécies oxidadas do aduto e a armadilha química adicionada de dois radicais 1-hidroxi-etila. A presença destas espécies evolui com o tempo, concomitante com o consumo do aduto radical interferindo desta forma na determinação da

constante de velocidade aparente da reação. Assim, a amostragem da reação foi efetuada com o menor tempo possível (1 minuto) a fim de minimizar estas reações subsequentes. Os gráficos de **%Inibição de formação do aduto * k₂ * [4POBN]** vs. a concentração de isohumulonas foram lineares e possibilitaram calcular a constante de velocidade aparente para a reação entre o radical 1-hidroxi-etila e as isohumulonas pelo coeficiente angular da reta e estão reportadas para ambas as técnicas na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de velocidade aparentes de reação entre o radical 1-hidroxi-etila e isohumulonas.

EPR	ESI-MS ⁿ
<i>trans</i> -isohumulonas	
k _{aparente} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{aparente} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
9,8·10 ⁹	9,4·10 ⁹
(cis/trans 7:3)-isohumulonas	
k _{aparente} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k _{aparente} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
4,9·10 ⁹	4,7·10 ⁹

Conclusões

As técnicas de spin-trapping/EPR e ESI-MS/MS mostraram-se equivalentes (p = 0,05) para a determinação das constantes de velocidade aparentes da reação entre o radical 1-hidroxi-etila e os iso- α -ácidos. A constante aparente para a reação entre o radical 1-hidroxi-etila e isohumulonas é próxima ao limite da difusão o que deixa patente a importância desta reação no processo de deterioração deste componente na bebida. Estudo de produtos de reação, parâmetros de ativação e cinética com amostragem em tempos de sub-ms estão em curso e serão reportados oportunamente.

Agradecimentos

À FAPESP (2008/08773-0 e 2009/00858-0) e ao Sr. Júlio Landmann (Materia do Vale/Hopsteiner) pelo extrato de lúpulo pré-isomerizado.

¹ Khatib, A.; Wilson, E. G.; Kim, H. K.; Supardi, M.; Choi, Y. H.; Verpoorte, R. *Phytochemical Analysis*, **2007**, 18, 371.

² Huvaere, K.; Andersen, M. L.; Olsen, K.; Skibsted, L. H.; Heyerick, A.; De Keukeleire, D. *Chemistry-A European Journal*, **2003**, 9, 4693.