

# Reatividade dos Iso- $\alpha$ -ácidos de Gosto Amargo da Cerveja Frente ao Radical DPPH•.

Gustavo Tokoro Riether (PG)<sup>1</sup>; Daniel R. Cardoso (PQ)<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, Brasil

\*gutokoro@gmail.com; drcardoso@usp.br

Palavras Chave: Isohumulonas; cerveja; radical DPPH•

## Introdução

A cerveja, bebida alcoólica mais consumida no mundo, leva adição de lúpulo (*Humulus Lupulus* L.) como um de seus principais ingredientes. No lúpulo, há  $\alpha$ -ácidos que durante o processo de cozimento do mosto são extraídos do cone da planta e isomerizados em um par de epímeros, configuração *cis*-/*trans*-, de iso- $\alpha$ -ácidos. Os iso- $\alpha$ -ácidos são os componentes da bebida que conferem a qualidade de espuma e o sabor amargo característico da bebida. Diversos estudos demonstram que estes compostos sofrem degradação fotossensibilizada por flavinas alterando a qualidade sensorial da cerveja, entretanto, pouco se sabe sobre sua reatividade frente aos radicais gerados subsequente na desativação química das flavinas. Desta forma, o presente trabalho reporta a reatividade dos diferentes epímeros de iso- $\alpha$ -ácidos frente ao radical estável 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH•) como modelo de radical peroxila.

## Resultados e Discussão

Foi avaliada a capacidade antioxidante e atividade antioxidante para uma mistura de iso- $\alpha$ -ácidos e a atividade antioxidante para os epímeros *trans*-/*cis*-isohumulonas separadamente.

Os resultados de capacidade antioxidante sugerem um estequiometria de reação dos iso- $\alpha$ -ácidos com o radical DPPH• na proporção 1:2 respectivamente.

Na Tabela 1, são apresentadas as constantes de velocidade bimoleculares da reação entre os diferentes epímeros com o radical DPPH• juntamente com os parâmetros de ativação da reação. Observa-se que não existe dependência significativa da constante de velocidade específica com a concentração hidrogeniônica do meio sugerindo que o centro reacional não é o sistema  $\beta,\beta$ -trietona e sim os hidrogênios alílicos. Este fato corrobora com os resultados de capacidade antioxidante e com a inviabilidade termodinâmica em função do potencial redox do radical DPPH• ( $E^0 = 0,54V$  vs. NHE) e do sistema  $\beta,\beta$ -trietona ( $E^0 = 1,4V$  vs. NHE; pH > 5). Observa-se diferença significativa na reatividade do epímero *trans*- em relação ao *cis*-, sendo a espécie *trans*-IAA 3 vezes mais reativa. O valor de entalpia de ativação

calculado para a reação corrobora com o processo de transferência de átomo de hidrogênio (HAT/PCET); controle entálpico da reação.

**Tabela 1.** Constantes de velocidade de reação com o radical DPPH• e parâmetros de ativação da reação.

	$k_2^a$	Solvente	$\Delta H^{†b}$	$\Delta S^{†c}$	$\Delta G^{†d}$
IAAs	$3,0 \pm 0,2$	Etanol	34,8	-120	70,6
IAAs	$2,0 \pm 0,2$	1% de HCOOH em etanol	25,0	-155	71,2
<i>trans</i> -	$1,3 \pm 0,1$	1% de HCOOH em etanol	44,2	-93	71,9
<i>cis</i> -	$0,41 \pm 0,01$	1% de HCOOH em etanol	63,2	-41	75,4

<sup>a</sup>  $k_2$  (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) a 25 °C; <sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  (kJ mol<sup>-1</sup>); <sup>c</sup>  $\Delta S^\ddagger$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>); <sup>d</sup>  $\Delta G^\ddagger$  (kJ mol<sup>-1</sup>) a 25 °C.

## Conclusões

Os dados sugerem que a degradação dos ácidos amargos via térmica em reações radicalares é tão importante quanto à fotodegradação no armazenamento do produto já que as constantes de velocidade são competitivas com as observadas para antioxidantes naturalmente presentes (ácido ferúlico, 0,2mg/L<sub>cerveja</sub>;  $k_2 = 118 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). A análise dos dados sugere um mecanismo de oxidação dos IAAs pelo radical DPPH• via HAT/PCET. A diferença de reatividade observada para os epímeros (*cis*/*trans*) está aparentemente conectada ao arranjo estereoquímico dos grupos laterais isohexonoil e prenil conectados aos carbonos C(4) e C(5), respectivamente. Desta forma, a proximidade espacial dos sítios de insaturação na espécie *trans*- ocasionando um aumento na densidade eletrônica favorece a oxidação via radicalóide concordando com a instabilidade da espécie *trans*- em relação à *cis*- verificada experimentalmente em estudos de "shelf-life".

## Agradecimentos

FAPESP (Proc. 2007/06199-2 e 2009/00858-00) e ao Sr. Julio Landmann (Malteria do Vale S/A; Hopsteiner) pelo extrato de iso- $\alpha$ -ácidos.

<sup>1</sup> KHATIB, A.; ZHANG, H. R.; WILSON, E. G.; SUPARDI, M.; VERPOORTE, R.; *Food Chemistry*, v. 119, n. 1, p. 354-357, 2010;