

Determinação espectrofotométrica da capacidade antioxidante em bebidas empregando radicais cátions derivados de aminas aromáticas.

Rosicleide V. Santos (PG), Allysson R.B. Lima (IC)*, Marina M. Silva (IC), Yen G. Paiva (PG), José Silva (PG), Valéria Malta (PQ), Marília O.F. Goulart (PQ), Isis M. Figueiredo (PQ), Josué C.C. Santos (PQ)
*allyssonlima7@gmail.com

¹ Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió, Alagoas, Brasil

Palavras Chave: capacidade antioxidante, radical cátion, chás, infusões e vinho.

Introdução

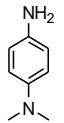
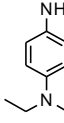
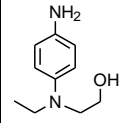
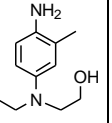
Existem dois métodos bem estabelecidos para a determinação da capacidade antioxidante (C_{AO}) empregando reações com radicais livres. Estes métodos são baseados no uso dos radicais derivados do DPPH e ABTS como sondas espectrofotométricas. Contudo, estes métodos apresentam algumas limitações como lenta cinética reacional, efeito de solventes e polaridade dos compostos, custo dos reagentes, entre outros aspectos. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método espectrofotométrico alternativo para determinação da C_{AO} em bebidas empregando radicais cátions derivados das aminas aromáticas: DMPD, DEPD, EHPD e EHMPD (estruturas na Tabela 1). Os parâmetros físico-químicos do método foram otimizados e estudos eletroquímicos e teóricos foram realizados a fim de inferir sobre a reatividade dos radicais formados. O método com as diferentes aminas foi aplicado em amostras de chás, infusões e vinhos, sendo os resultados comparados com os métodos do ABTS, DPPH e Folin-Ciocalteu.

Resultados e Discussão

O método espectrofotométrico proposto foi baseado na oxidação das aminas aromáticas (pH = 4,2) com Fe(III) levando a formação dos respectivos cátions radicais de coloração púrpura, com $\lambda_{m\acute{a}x}$ na faixa de 510 a 540 nm. Em seguida, os radicais produzidos reagem com compostos com atividade antioxidante levando a redução da intensidade da coloração em função da concentração destes compostos em solução. Os parâmetros: tempo de geração e reação do radical, pH, concentração dos reagentes e da solução tampão, proporção amina e Fe(III), efeito de solventes orgânicos, efeito de contra-íons foram otimizados. Para avaliar a reatividade dos radicais cátions gerados, foram calculados os valores de EC_{50} (capacidade de inibir 50% do respectivo radical) para 17 compostos diferentes (fenólicos, tiólicos, vitamina C, sulfito e açúcares). Os menores valores de EC_{50} foram obtidos para os compostos fenólicos (ácido cafeico, tânico e L-dopa). Para um melhor entendimento dos processos envolvidos foram realizados estudos eletroquímicos empregando voltametria cíclica e cálculos teórico-quânticos das aminas avaliadas (Tabela 1). Os potenciais catódicos (E_{pc}) e anódicos (E_{pa}) das aminas foram obtidos, e o perfil voltamétrico indicou tendência reversível quanto ao processo de oxidação. Os mapas de potencial eletrostático e as energias dos orbitais HOMO e LUMO foram

calculados, indicando os possíveis sítios reativos em reações de oxidação (HOMO) e redução (LUMO).

Tabela 1. Dados eletroquímicos, teórico-quânticos e LOD.

| Parâmetros | Aminas | | | |
|--|---|---|---|---|
| | DMPD | DEPD | EHPD | EHMPD |
| |  |  |  |  |
| E_{pc} (V)* | 0,252 | 0,291 | 0,242 | 0,223 |
| E_{pa} (V)* | 0,427 | 0,422 | 0,452 | 0,403 |
| E_{HOMO} (eV) | -7,78 | -7,71 | -8,34 | -7,91 |
| E_{LUMO} (eV) | 0,70 | 0,74 | 0,51 | 0,56 |
| LOD (mg L ⁻¹) *100 mV s ⁻¹ | 0,06 | 0,014 | 0,18 | 0,10 |

As principais figuras de mérito foram calculadas empregando ácido gálico (AG) como referência, exceto para amina EHMPD, no qual se usou trolox (TR). Os valores dos limites de detecção (LOD) são apresentados na Tabela 1. A faixa linear de concentração para todas as aminas foi de 0,1 a 1,4 mg L⁻¹ em AG, exceto para EHMPD (0,5 a 5,0 mg L⁻¹ em TR), como RSD máximo de 4,7%. O método foi aplicado a amostras de vinhos, chás e infusões ($N = 18$) e os resultados foram comparados os métodos de Folin-Ciocalteu (FC), ABTS e DPPH. Os dados relativos à regressão linear e coeficiente de correlação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Correlações dos resultados das amostras.

| FC | Método | |
|--|--|--|
| | DPPH | ABTS |
| $C_{DMPD}=0,4C_{FC}+28$ ($r = 0,9718$) | $C_{DMPD}=0,6C_{DPPH}+52$ ($r = 0,9407$) | $C_{DMPD}=0,8C_{ABTS}+63$ ($r = 0,9111$) |
| $C_{DEPD}=0,3C_{FC}+41$ ($r = 0,9085$) | $C_{DEPD}=0,5C_{DPPH}+53$ ($r = 0,9339$) | $C_{DEPD}=0,6C_{ABTS}+40$ ($r = 0,9456$) |
| $C_{EHPD}=0,5C_{FC}-8$ ($r = 0,9915$) | $C_{EHPD}=0,6C_{DPPH}+33$ ($r = 0,9574$) | $C_{EHPD}=0,9C_{ABTS}+4$ ($r = 0,9412$) |
| $C_{EHMPD}=0,3C_{FC}+52$ ($r = 0,8801$) | $C_{EHMPD}=0,5C_{DPPH}+52$ ($r = 0,9201$) | $C_{EHMPD}=0,9C_{ABTS}+23$ ($r = 0,9199$) |

De acordo com os resultados obtidos a melhor concordância para as quatro aminas avaliadas foi com o método do ABTS. Provavelmente em função da tendência deste radical em reagir com moléculas polares, diferente do DPPH.

Conclusões

O método desenvolvido a partir dos radicais cátions das aminas mostrou-se simples, preciso e concordante com outros ensaios para determinação de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEAL e IQB-UFAL.