

Analise comercial de α -ácidos e β -ácidos do lúpulo brasileiro

Commercial Analysis of α -Acids and β -Acids in Brazilian Hops

Rafael de Matos Pires¹, Viviane da Silva Lobo²

RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, com o lúpulo (*Humulus Lupulus*) desempenhando um papel essencial na criação do sabor e aroma da cerveja devido aos seus óleos essenciais e α -ácidos que conferem amargor. Além disso, os β -ácidos do lúpulo têm propriedades anti-inflamatórias úteis para outras indústrias como cosmética. O estudo realizado analisou lúpulos cultivados em São Paulo, Brasil, do cultivar Nugget. Foram preparados extratos de lúpulo e diluídos em metanol após adição de NaOH, e analisados utilizando espectrofotometria UV-vis em três comprimentos de onda (355 nm, 325 nm e 275 nm). Os resultados revelaram uma média de $4,2 \pm 0,4\%$ de β -ácidos, enquanto correções foram aplicadas para calcular valores precisos de α -ácidos. Essas descobertas têm implicações na qualificação de cultivares de lúpulo brasileiro e destacam o potencial do lúpulo não apenas na produção de cerveja, mas também em outras aplicações devido às propriedades dos β -ácidos.

PALAVRAS-CHAVE: α -ácido; β -ácido; lúpulo.

ABSTRACT

Brazil is the world's third-largest beer producer, with hops (*Humulus Lupulus*) playing an essential role in shaping the beer's flavor and aroma due to their essential oils and α -acids that impart bitterness. Additionally, hop β -acids have useful anti-inflammatory properties applicable to other industries such as cosmetics. A study conducted analyzed hops cultivated in São Paulo, Brazil, from the Nugget cultivar. Hop extracts were prepared, diluted in methanol with the addition of NaOH, and analyzed using UV-vis spectrophotometry at three wavelengths (355 nm, 325 nm, and 275 nm). The results revealed an average of $4.2 \pm 0.4\%$ β -acids, while corrections were applied to calculate precise values for α -acids. These findings have implications for qualifying Brazilian hop cultivars and highlight the potential of hops not only in beer production but also in other applications due to the properties of β -acids, including the cosmetic industry.

KEYWORDS: α -acids; β -acids; hop.

¹ Voluntário do curso de engenharia de bioprocessos e biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: rafaelmpires19@gmail.com. ID Lattes: [7261059863557037](#).

² Docente no Curso de engenharia de bioprocessos e biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. E-mail: vivianelobo@utfpr.edu.br. ID Lattes: [3219620885362801](#).

INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os 3 países que mais produz cerveja e a indústria cervejeira brasileira depende, ainda, da importação de lúpulo para manter a produção. Dados do Ministério da Indústria e Comércio Exterior do Brasil (Comex Stat) mostram que, entre o biênio 2021-2022, foram importados mais de 150 milhões de dólares de flores de lúpulo (Marques *et al.*, 2024, p. 01).

O *Humulus lupulus* é uma espécie de planta pertencente à ordem das *Rosales* e da família *Cannabaceae* (ALMAGUER, 2014). A planta é descrita como uma trepadeira que produz flores ricas em resinas, polifenóis e óleos essenciais (DURELLO *et al.*, 2019) Os polifenóis, as resinas e óleos essenciais estão presentes na lupulina, um pó amarelado (Figura 1) presentes apenas nas flores femininas não fertilizadas.

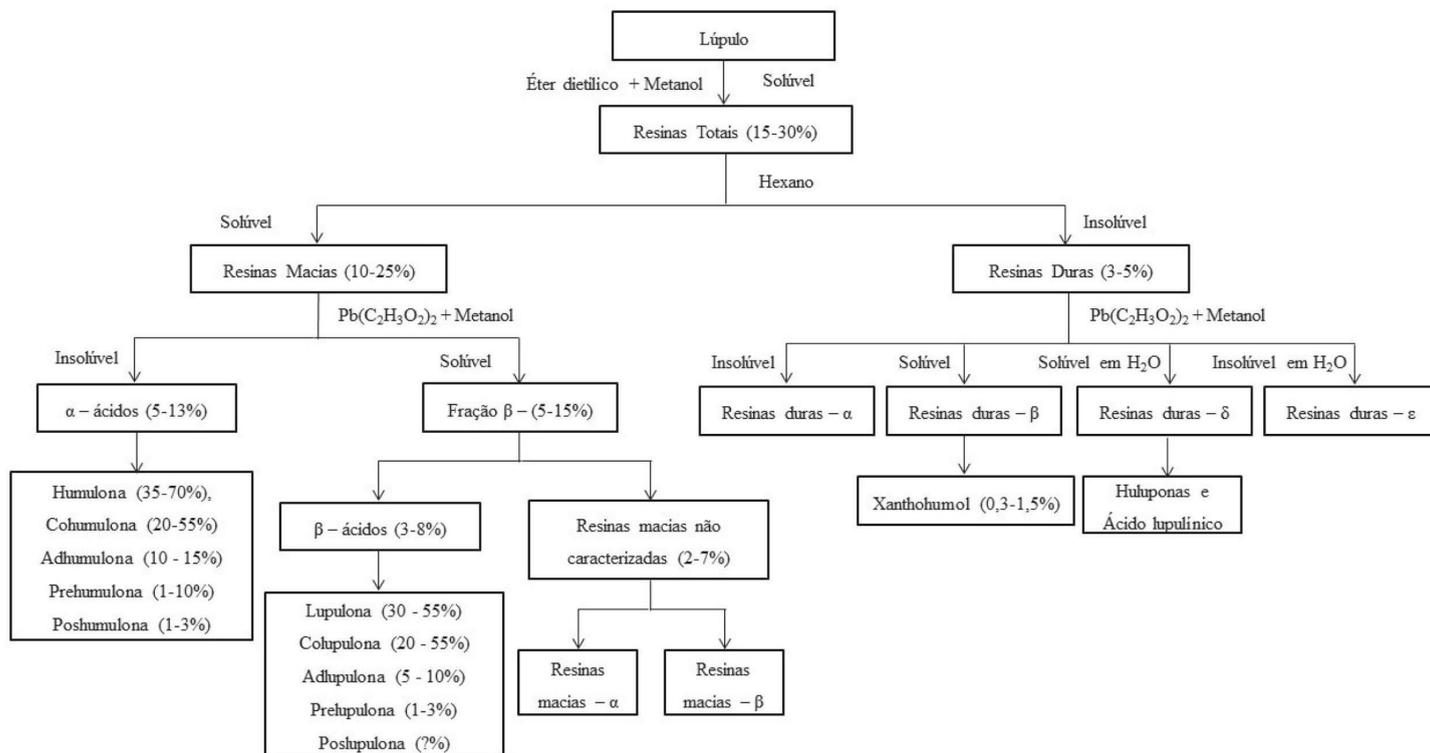
Figura 1: cone de lúpulo na transversal.



Fonte: LÚPULO em pellets vs lupulina em pó – Fizzlab.

Na cerveja, os óleos essenciais do lúpulo contribuem com o aroma e sabor da bebida. Já as resinas, mais especificamente os agrupamentos α -ácidos e β -ácidos presentes nas resinas macias (FIGURA 2) (DURELLO *et al.*, 2019), contribuem com o amargor da cerveja.

Figura 2: fracionamento dos compostos do lúpulo



Fonte: (Durello *et al.*, 2019, Figura 2.)

Os α -ácidos, anteriormente mencionados, são os constituintes mais importantes do lúpulo, sendo que quanto maior a concentração destes, mais forte será o amargor dado à bebida. Essa característica é alcançada após a isomerização dos α -ácidos, quando submetidos à fervura durante a fabricação da cerveja. (Aline S., 2021)

Materiais e Métodos

Para todo trabalho, foram utilizados como solventes, o metanol (grau HPLC) e o tolueno (Êxodo Científica®). A amostra de lúpulo *in natura* do cultivar do tipo nugget (safra 2022) foi adquirida do produtor do estado de São Paulo.

A metodologia utilizada para a análise dos α e β -ácidos foi a metodologia indicada pela negociação comercial dos Estados Unidos, segundo a American Society of Brewing Chemists (ASBC).

Foram preparados extratos de lúpulo utilizando para cada um $5,0000 \pm 0,001$ g de lúpulo úmido da mesma colheita. As flores de lúpulo foram picadas e inseridas em erlenmeyer contendo 100 mL de tolueno. Os recipientes foram colocados em Shaker a 200,2 rpm por 30 min. Após serem retirados da agitação, as suspensões foram filtradas e cada uma das soluções de extrato foram cobertas e armazenadas na geladeira por um dia para que não ocorresse a degradação dos α -ácidos e β -ácidos, ou a isomerização dos α -ácidos.

Foram utilizados 0,2 mL de solução de NaOH 6N e colocados em recipiente contendo 100 mL de metanol a fim de fazer uma solução de metanol alcalino. Uma alíquota de 5 mL de cada extrato foi inserida em 100 mL de metanol para fazer a diluição A, em seguida, uma segunda diluição foi feita, utilizando 0,15 mL da diluição A e 2,85 mL de metanol alcalino (diluição de 5%). As amostras foram lidas no UV-Vis nas faixas de 355 nm, 325 nm e 275 nm, anotando o valor de absorvância para cada um.

O branco para UV-Vis foi feito seguindo as mesmas proporções utilizando apenas tolueno. Uma curva de calibração foi feita utilizando o extrato 1, com valores de diluição B com 20%, 15%, 10% e 5%, buscando a proporção que o valor de absorvância estivesse na primeira casa.

Os valores de absorvância foram anotados para calcular a porcentagem de α -ácidos e β -ácidos, utilizando a Equação 1 para α -ácidos e a Equação 2 para β -ácidos.

$$\alpha\% = D(-51.56A_{355} + 73.79A_{325} - 19.07A_{275}) \quad \text{Eq1}$$

$$\beta\% = D(55.57A_{355} - 47.59A_{325} + 5.10A_{275}) \quad \text{Eq2}$$

O "D" da equação é o fator de diluição calculado segundo a seguinte equação 3.

$$D = \frac{V_{dil.A} V_{dil.B}}{500 \text{ aliq.extrato aliqdil.A}} \quad \text{Eq3}$$

Resultados e Discussão

Considerando a metodologia, 3 extratos foram preparados, o primeiro com 5,0065 g de lúpulo, o segundo com 5,0071 g e o terceiro com 5,0069 g da planta. Para a diluição A uma alíquota de 5 ml de cada extrato foi colocada em becker com 100 ml de metanol. Para a diluição B foi utilizado 0,15 ml de solução A e 2,85 ml de metanol alcalino, utilizando a equação 3 o fator de diluição foi calculado resultando em 0,84. As leituras no UV foram feitas em triplicata, e obtendo valores para cada uma das absorvâncias, a média das absorvâncias foi representada no Quadro 1.

Quadro 1: Valores de absorvância para cada um dos 3 extratos

	A_{355}	A_{325}	A_{275}
Extrato 1	0,290	0,320	0,920
Extrato 2	0,300	0,350	0,950
Extrato 3	0,280	0,330	0,900

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para cada um dos extratos foi feito o cálculo das porcentagens de α -e β -ácidos de acordo com a equação 1 e 2, obtendo os dados representados no Quadro 2

Quadro 2: Porcentagem de α -ácidos e β -ácidos em cada extrato.

	α -ácidos	β -ácidos
Extrato 1	-7,46	4,68
Extrato 2	-6,52	4,08
Extrato 3	-6,09	3,73

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como representado na Figura 2, a média geral para a quantidade de α -e β -ácidos varia de 5-13% para os α -ácidos e para os β -ácidos de 3-8%. Entretanto, o cultivar do tipo Nugget do lúpulo possui baixas concentrações de β -ácidos, variando de 4,2-5,8% e variando de 9,5-14% dos α -ácidos os quais são mais presentes (HEALE, Julian, 2016, p. 184).

Conclusão

Apesar dos valores de β -ácidos estarem dentro do esperado e para o extrato 1 e um pouco abaixo nos demais, os valores negativos de α -ácidos em cada um dos 3 extratos representam que ocorreu um erro durante o procedimento da metodologia e mais estudos devem ser feitos para avaliar e corrigir o erro se possível. Entretanto esse erro provavelmente ocorreu por uma má interpretação da metodologia levando ao erro no procedimento, os valores negativos de porcentagem não são plausíveis uma vez que o composto deveria estar presente na amostra e se não estivesse o valor não poderia ser abaixo de 0.

Agradecimentos

Ao Biopark, Toledo/PR. À UTFPR.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ALMAGUER, Cynthia *et al.* Humulus lupulus- a story that begs to be told. A review. Journal of the Institute of Brewing, p. n/a, Sept. 2014. Available from: <https://doi.org/10.1002/jib.160>. Accessed: 18 Sept. 2023.

Conhecimentos Básicos para o Cálculo Correto de Lupulagem. June 2016. Disponível em: https://www.agraria.com.br/extranet_2016/uploads/AgromalteArquivo/conhecimentos_basicos_para_calculo_de_lupulagem_1596198321406.pdf. Acesso em: 13 set. 2023.

DURELLO, Renato; SILVA, Lucas; BOGUSZ JR., Stanislau. QUÍMICA DO LÚPULO. Química Nova, 2019. Available from: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170412>. Accessed: 17 Sept. 2023.

Livro: *Lúpulo no Brasil: Perspectivas e Realidade*. Brasília: Mapa, 2022. E-book (175 p.). Disponível em:

https://www.gov.br/agricultura/pt-br/arquivos/livro_lupulo-no-brasil-perspectivas-e-realidade_baixa_semmarcacao.pdf. Acesso em: 13 set. 2023.

LÚPULO – Amargor. Imagem. Disponível em:

<https://rotenfussbier.wordpress.com/2012/12/12/lupulo-amargor/>. Acesso em: 13 set. 2023.

Marques, S. et al. Avaliação Quantitativa de Ácidos Amargos, Xanthohumol e Óleos Essenciais Presentes em Flores de Diferentes Cultivares de *Humulus lupulus* L. Produzidas na Região Nordeste do Brasil. *Química Nova*, v. XX, n. XX, p. XX-XX, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230092>. Acesso em: 17 set. 2023.

Fizzlab. LÚPULO em Pellets vs Lupulina em Pó. Imagem. Disponível em:

<https://www.fizzlab.pt/2017/04/06/lupulo-em-pellets-vs-lupulina-em-po/>. Acesso em: 18 set. 2023.

Comitê Técnico, ASBC. α - and β -Acids in Hops and Hop Pellets by Spectrophotometry and by Conductometric Titration. In: Comitê Técnico, ASBC. Métodos de Análise da ASBC. [S. l.]: American Society of Brewing Chemists, 2011. ISBN 9781881696216. Disponível em: <https://doi.org/10.1094/asbcmoa-hops-6>. Acesso em: 19 set. 2023.

Heale, J. (2016). The Hops List. Recuperado de

<https://pdfcoffee.com/the-hop-listpdf-pdf-free.html> (Original publicado em 2016).

Aline, S. (2021). Caracterização de cultivares de lúpulo (*Humulus lupulus* L.), nos dois primeiros ciclos produtivos, em Curitiba, SC [Tcc, Universidade Federal de Santa Catarina]. Recuperado de

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/228452/TCC%20Aline%20Souza%20Sasso.pdf?sequence=1&isAllowed=y>