

## **REDUZINDO AS BARREIRAS À PESQUISA EM NÍVEL DE GRADUAÇÃO POR MEIO DE ATIVIDADES DE EXTENSÃO JUNTO A PRODUTORES DE LÚPULO DO ESTADO DE SÃO PAULO: EXPLORANDO NOVOS DESENVOLVIMENTOS ANALÍTICOS**

**Lucas Barboza de Mori, Guilherme R. C. Nascimento, Stanislau Bogusz Junior**

Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química de São Carlos (IQSC)

lucasbmori@usp.br

### **Objetivos**

O lúpulo (*Humulus lupulus L.*) é uma planta essencial na produção de cerveja. Tradicionalmente cultivado em regiões específicas da Europa e América do Norte, o lúpulo começou a ser produzido no Brasil de forma tardia a partir de 2015. Os produtores brasileiros têm investido no cultivo da planta, motivados pela possibilidade de atender à demanda da indústria cervejeira nacional, que é a 3<sup>a</sup> maior do mundo em importação de lúpulo. Entretanto, a quantidade de laboratórios especializados em análises químicas de lúpulo no Brasil é muito limitada, de modo que os produtores têm uma grande demanda por estas análises para seus produtos.<sup>3</sup>

As análises físico-químicas do lúpulo são extremamente importantes para os produtores, pois permitem que estes determinem o ponto ideal de colheita e o valor de mercado do produto, principalmente em função da determinação das humulonas ( $\alpha$ -ácidos) e lupulonas ( $\beta$ -ácidos).<sup>3</sup> Diante do apresentado, o estudo teve como objetivo principal analisar os teores de humulonas e lupulonas em diferentes variedades de lúpulo produzidas no Brasil e compará-los com as variedades importadas. Além disso, buscou-se também explorar novos desenvolvimentos analíticos através da redução dos volumes de solventes orgânicos utilizados no preparo de amostras e na otimização da separação cromatográfica, de modo a adequar esta análise química aos princípios da química analítica verde.

### **Métodos e Procedimentos**

As amostras de lúpulo importado foram obtidas das empresas *Yakima Chief Hops* (lúpulo da variedade Comet), e *Barth-Haas* (lúpulo da variedade Magnum). As amostras nacionais de ambas as variedades foram doadas pelos produtores da Brava Terra. As análises foram realizadas seguindo os métodos oficiais de análise de lúpulo da *American Society of Brewing Chemists* (ASBC), referentes a determinação de umidade,  $\alpha$ -ácidos e  $\beta$ -ácidos.<sup>1,2</sup> Além do método oficial, foi desenvolvido e testado um método com redução em dez vezes a quantidade de amostra e os volumes de solventes orgânicos empregados no preparo das amostras. Ademais, foi também realizada uma otimização da separação cromatográfica das humulonas e lupulonas para testar a possibilidade de reduzir o tempo de análise cromatográfica com consequente menor gasto de solventes.

### **Resultados**

Os resultados obtidos para os teores de umidade dos lúpulos são apresentados na Tabela 1. É possível verificar que todas as amostras estavam em conformidade em relação ao teor de umidade apresentando valores de umidade entre 10 a 12%.

Tabela 1: Teores de umidade (%)  $\pm$  desvio padrão obtidos das análises das amostras de lúpulo

Variedade + procedência	Umidade (%)
Magnum importado	12,43 $\pm$ 0,1

Magnum nacional	10,29± 0,2
Comet Importado	8,23± 0,1
Comet nacional	13,11± 0,1*

Em relação a redução proporcional em 10 vezes nas quantidades de amostras e solventes na etapa de preparo de amostras, foi observado que, com o método reduzido foi possível obter quantidades maiores de humulonas e lupulonas se comparado com o método original (Tabelas 2 e 3). Sugerindo a necessidade de ajustes adicionais no preparo de amostra, como por exemplo a redução do tempo de extração para garantir resultados compatíveis entre o método reduzido e o método oficial. Sendo assim, o método original foi empregado nas determinações.

Tabela 2: Teores médios (%) ± desvio padrão de α e β-ácidos obtidos das análises das amostras de lúpulo pelo método oficial da ASBC

Variedade	α-ácidos (%)	β-ácidos (%)
Magnum <sup>1</sup>	14,75 ± 0,15	8,71 ± 0,07
Magnum <sup>2</sup>	11,42 ± 0,05	4,48 ± 0,07
Comet <sup>1</sup>	11,75 ± 0,02	5,44 ± 0,03
Comet <sup>2</sup>	8,23 ± 0,06	2,82 ± 0,03

1 = lúpulo importado, 2 = lúpulo nacional.

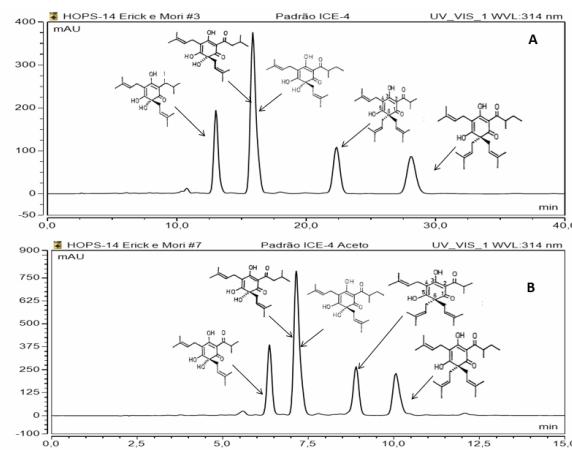
Tabela 3: Teores médios (%) ± desvio padrão de α e β-ácidos obtidos das análises das amostras de lúpulo com o método de preparo de amostras reduzido em dez vezes

Variedade	α-ácidos (%)	β-ácidos (%)
Magnum <sup>1</sup>	18,12 ± 0,04	10,68 ± 0,04
Magnum <sup>2</sup>	12,51 ± 0,07	4,98 ± 0,04
Comet <sup>1</sup>	12,59 ± 0,05	5,85 ± 0,02
Comet <sup>2</sup>	5,85 ± 0,11	1,92 ± 0,10

1 = lúpulo importado, 2 = lúpulo nacional.

Os resultados da otimização da separação cromatográfica do método oficial da ASBC (Hops -14) e sua comparação com o método otimizados podem ser visualizados na Figura 1.

Figura 1 – Cromatogramas representando a separação as humulonas e lupulonas no sistema isocrático Hops-14 (A) e com o uso de sistema binário otimizado (B).



Fonte: Autoria própria.

O uso de sistema binário com quantidades mínimas de acetonitrila (máximo de 35%) permitiu reduzir o tempo de separação de 40 para 15 minutos, o que representa uma economia de 25 mL de fase móvel por corrida, sem perda de resolução dos analitos.

## Conclusões

As análises químicas das amostras de lúpulo cultivado no Brasil se mostraram semelhantes, porém menores que os lúpulos estrangeiros. O método cromatográfico otimizado reduziu 25 mL de solvente por análise, mantendo a resolução dos picos, indicando um avanço significativo na redução do uso de solventes na determinação de humulonas e lupulonas por HPLC. No entanto, mais estudos são necessários para aprimorar o método de preparo de amostras reduzido, garantindo sua eficácia em comparação ao método oficial

## Referências

- [1] American Society of Brewing Chemists. Hops 4. Moisture. DOI: 10.1094/ASCMOA-Hops-4;
- [2] American Society of Brewing Chemists. Hops-14. α-ACIDS AND β-ACIDS IN HOPS AND HOP EXTRACTS BY HPLC. DOI: 10.1094/ASCMOA-Hops-14.
- [3] Durello, R.S.; Silva, L.M.; Bogusz, S. Química do lúpulo. Química Nova, 2019, v. 42, 8,900-919. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170412>.