

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FLÁVIA GUIMARÃES LOPES

**Caracterização de óleos essenciais de lúpulos brasileiros e  
importados**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.545

D. 840

FLÁVIA GUIMARÃES LOPES

**Caracterização de óleos essenciais de lúpulos brasileiros e importados**

Dissertação apresentada ao departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Montes Vidal

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

L864c Lopes, Flávia Guimarães.  
2023 Caracterização de óleos essenciais de lúpulos brasileiros e importados [manuscrito]  
D / Flávia Guimarães Lopes. 2023.  
117 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Diogo Montes Vidal.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 105-112.

Apêndices: f. 113-117.

1. Química orgânica – Teses. 2. Compostos orgânicos voláteis – Teses. 3. Cromatografia de gás – Teses. 4. Espectrometria de massa – Teses. 5. Essências e óleos essenciais – Teses. 6. Cerveja – Indústria – Teses. 7. Análise de componentes principais – Teses. 8. Cerveja – Teses. 9. Hidrocarbonetos – Teses. I. Vidal, Diogo Montes, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Caracterização de Óleos Essenciais de Lúpulos Brasileiros e Importados"****Flávia Guimarães Lopes**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Diogo Montes Vidal - Orientador  
UFMGProfa. Brenda Lee Simas Porto  
UFMGProf. José Augusto Ferreira Perez Villar  
UFSJ

Belo Horizonte, 30 de maio de 2023.

Documento assinado eletronicamente por **Brenda Lee Simas Porto, Professora do Magistério Superior**, em 01/06/2023, às 18:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **Diogo Montes Vidal, Professor do Magistério Superior**, em 02/06/2023, às 08:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).Documento assinado eletronicamente por **José Augusto Ferreira Perez, Usuário Externo**, em 05/06/2023, às 16:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2353410** e o código CRC **E2978CB9**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, minha fonte de vida e inspiração.

À minha mãe, Donária, e ao meu pai, Robison, por todo o exemplo, amor e confiança. Obrigada por me apoiarem de todas as formas possíveis, sem vocês essa conquista não seria possível.

À minha irmã Fernanda, pela torcida e por sempre tornar meus dias mais leves e engraçados.

Aos Professores Dr. Diogo Montes Vidal e Dr. Bruno Gonçalves Botelho, pela orientação durante esses anos, pelos ensinamentos, pela paciência, e por me permitirem integrar seus grupos de pesquisa. Obrigada por contribuírem para o meu desenvolvimento profissional.

A todos os amigos e professores do LAMS, pela companhia e apoio durante essa jornada. Mesmo durante a pandemia, sempre se mostraram disponíveis para ajudar. Foi uma honra fazer parte de um laboratório pautado no respeito e colaboração.

Aos meus amigos e familiares por terem torcido por mim durante essa caminhada e por me incentivarem quando eu mais precisei.

A todos que fizeram parte de alguma forma dessa jornada, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

O Brasil é um dos maiores importadores de lúpulo do planeta, e o cultivo da planta ainda é incipiente no país. Assim, torna-se necessário a análise da qualidade dos lúpulos cultivados até o momento. Neste trabalho foi pesquisada e comparada a composição química de 28 amostras de lúpulos das variedades Comet, Cascade, Saaz, Chinook, Centennial, Hallertau Mittlefruh, Mantiqueira, Sorachi Ace, Galena, Columbus, Nugget e Hallertau Magnum, cultivados no Brasil e em países como Estados Unidos, Alemanha e República Tcheca. Para isso, os óleos foram extraídos por meio da hidrodestilação, e foi utilizada a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas para caracterização dos compostos. No que se refere ao teor de óleos essenciais, apenas o lúpulo Saaz importado foi considerado de baixo teor de acordo com a classificação dada pela ABSC, e somente quatro amostras cultivadas no Brasil apresentaram um teor abaixo do relatado na literatura. Em relação ao número de voláteis encontrados, destaca-se o lúpulo Mantiqueira, nativo do Brasil, que apresentou o maior valor entre as amostras. Entre os principais compostos de interesse para a indústria cervejeira, o  $\beta$ -mirceno foi o único identificado em todas as amostras, seguido do *trans*- $\beta$ -cariofileno, que não foi apenas identificado no lúpulo importado da variedade Cascade, e do linalol, presente em 12 óleos brasileiros e 8 importados. O  $\beta$ -farneseno foi encontrado em nove lúpulos brasileiros e apenas em um importado da variedade Saaz. O  $\alpha$ -humuleno foi caracterizado em 10 óleos brasileiros e 9 importados. No entanto, algumas amostras que não apresentaram concentrações significativas de  $\alpha$ -humuleno, obtiveram seu composto de oxidação epóxido de humuleno II, indicando que as amostras sofreram reações de oxidação antes das análises. Ainda, por meio da técnica de análise de componentes principais, foi possível diferenciar as amostras brasileiras das importadas especialmente quanto aos teores de  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno. Por fim, os lúpulos que apresentaram as maiores massas de  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno,  $\alpha$ -humuleno foram o Centennial importado, o Nugget brasileiro, o Galena brasileiro, o Saaz importado e o Hallertau Magnum importado, respectivamente. Os resultados da pesquisa relevaram o quanto o local de cultivo influencia no genótipo da planta, e que, ainda que incipiente, o cultivo de lúpulo no país têm obtido bons resultados.

**Palavras-chave:** voláteis; mirceno; linalol; cariofileno; farneseno; humuleno; hidrodestilação; cromatografia a gás; espectrometria de massas.

## ABSTRACT

Brazil is one of the largest importers of hops around the world, and the cultivation of the plant is still incipient in the country. Therefore, it becomes necessary to analyze the quality of hops cultivated so far. In this work, the chemical composition of 28 samples of hops of the varieties Comet, Cascade, Saaz, Chinook, Centennial, Hallertau Mitelfruh, Mantiqueira, Sorachi Ace, Galena, Columbus, Nugget and Hallertau Magnum, cultivated in Brazil and in countries like United States, Germany and the Czech Republic. The oils were extracted from the plant through hydrodistillation, and the gas chromatography technique coupled with mass spectrometry was used to characterize the compounds. With regard to the content of essential oils, only imported Saaz hop was considered low content according to the classification given by ABSC, and only four samples grown in Brazil had content below that reported in the literature. Regarding the number of volatiles found, Mantiqueira hop, native to Brazil, stand out, since presented the highest value of all samples. Among the main compounds of interest to the brewing industry,  $\beta$ -myrcene was the only one identified in all samples, followed by *trans*- $\beta$ -caryophyllene, which was just not identified in hop imported from the Cascade variety, and linalool, present in 12 Brazilian and 8 imported oils.  $\beta$ -farnesene was found in nine Brazilian hops and only one imported from the Saaz variety.  $\alpha$ -humulene was characterized in 10 Brazilian and 9 imported oils, however, some samples that did not show significant concentrations of this compound had their oxidation compound epoxide of humulene II, indicating that the samples underwent oxidation reactions before analysis. Furthermore, using the technique of analysis of principal components, it was possible to differentiate the Brazilian samples from the imported ones, especially regarding the levels of  $\alpha$ -humulene and  $\beta$ -caryophyllene. Finally, the hops that presented the highest masses of  $\beta$ -myrcene, linalool, *trans*- $\beta$ -caryophyllene, (*E*)- $\beta$ -farnesene,  $\alpha$ -humulene were the imported Centennial, the Brazilian Nugget, the Brazilian Galena, the imported Saaz and the imported Hallertau Magnum, respectively. The research results revealed that the place of cultivation influences the genotype of the plant and, although incipient, the cultivation of hops in Brazil has obtained good results.

**Keywords:** volatiles; myrcene; linalool; caryophyllene; farnesene; humulen; hydrodistillation; gas chromatography; mass spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Porcentagem dos tipos de bebidas alcoólicas mais consumidas no Brasil. ....	20
<b>Figura 2:</b> Produção de lúpulo no período de 2018 a 2021. ....	21
<b>Figura 3:</b> Maiores produtores de lúpulo no mundo. ....	22
<b>Figura 4:</b> Plantação de Lúpulo em Belo Horizonte. ....	24
<b>Figura 5:</b> Anatomia e composição do lúpulo.....	25
<b>Figura 6:</b> Rota biossintética resumida dos principais compostos aromáticos do lúpulo.....	29
<b>Figura 7:</b> Principais monoterpenos presentes no óleo essencial do <i>Humulus lupulus</i> . ....	31
<b>Figura 8:</b> Sequiterpenos presentes no óleo essencial do <i>Humulus lupulus</i> . ....	32
<b>Figura 9:</b> Biotransformações durante a fermentação da cerveja. ....	34
<b>Figura 10:</b> Produtos de oxidação do $\alpha$ -Humuleno e $\beta$ -Cariofileno.....	35
<b>Figura 11:</b> Sete compostos sobreviventes. ....	42
<b>Figura 12:</b> Lúpulo em flor e em pellet. ....	46
<b>Figura 13:</b> Aparelho de Clevenger.....	48
<b>Figura 14:</b> Cromatograma referente ao óleo essencial obtido a partir do lúpulo da variedade Chinook com destaque para os componentes $\beta$ -mirceno, linalol, <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno, $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno.....	54
<b>Figura 15:</b> Gráfico <i>biplot</i> PC1 vs PC2.....	87
<b>Figura 16:</b> Gráfico <i>biplot</i> PC1 vs PC2.....	88
<b>Figura 17:</b> Gráficos <i>biplot</i> PC3 vs PC4. ....	89
<b>Figura 18:</b> Gráfico <i>biplot</i> PC1 vs PC2 construído com dados dos lúpulos em formato de pellet.....	90
<b>Figura 19:</b> Dendograma das 28 amostras de <i>Humulus lupulus</i> .....	91
<b>Figura 20:</b> Teores dos compostos $\alpha$ -humuleno, $\beta$ -mirceno e <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno e a proporção entre eles nas amostras de lúpulos de aroma.....	93
<b>Figura 21:</b> Teores dos compostos $\alpha$ -humuleno, $\beta$ -mirceno e <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno e a proporção entre eles nas amostras de lúpulos de aroma e amargor, e de amargor. ....	93

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Classificação das variedades de lúpulo.....	26
<b>Tabela 2:</b> Exemplos de compostos oxigenados presentes no óleo essencial do <i>Humulus lupulus</i> .....	33
<b>Tabela 3:</b> Classificação dos maltes e suas respectivas características. ....	36
<b>Tabela 4:</b> Tipos de lupulagem alternativas. ....	41
<b>Tabela 5:</b> Amostras de lúpulo analisadas. ....	46
<b>Tabela 6:</b> Classificação do teor de óleos essenciais no lúpulo.....	49
<b>Tabela 7:</b> Variabilidade dos teores de óleo essencial nas diferentes amostras de lúpulo brasileiras e importadas.....	53
<b>Tabela 8:</b> Compostos identificados nos 28 óleos essenciais de lúpulos analisados e referências em que eles foram relatados previamente em amostras da planta. ....	55
<b>Tabela 9:</b> Principais compostos encontrados nas 28 amostras de lúpulo analisadas e seus respectivos teores e aromas característicos.....	60
<b>Tabela 10:</b> Compostos identificados na variedade Comet e suas respectivas áreas (%). ....	62
<b>Tabela 11:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Comet. ....	64
<b>Tabela 12:</b> Compostos identificados na variedade Cascade e suas respectivas áreas (%). ....	65
<b>Tabela 13:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Cascade. ....	67
<b>Tabela 14:</b> Compostos identificados na variedade Saaz e suas respectivas áreas (%). ....	68
<b>Tabela 15:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Saaz. ....	70
<b>Tabela 16:</b> Compostos identificados na variedade Chinook e suas respectivas áreas (%). ....	70
<b>Tabela 17:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Chinook. ....	72
<b>Tabela 18:</b> Compostos identificados na variedade Centennial e suas respectivas áreas (%). ....	72
<b>Tabela 19:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Centennial. ....	74
<b>Tabela 20:</b> Compostos identificados na variedade Hallertau Mittelfruth e suas respectivas áreas (%). ....	74
<b>Tabela 21:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Hallertau Mittelfruth.....	75
<b>Tabela 22:</b> Compostos identificados na variedade Mantiqueira e suas respectivas áreas (%). ....	76
<b>Tabela 23:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Mantiqueira. ....	77

<b>Tabela 24:</b> Compostos identificados na variedade Sorachi Ace e suas respectivas áreas (%).	78
<b>Tabela 25:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Sorachi Ace.	79
<b>Tabela 26:</b> Compostos identificados na variedade Galena e suas respectivas áreas (%).	80
<b>Tabela 27:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Galena.	81
<b>Tabela 28:</b> Compostos identificados na variedade Columbus e suas respectivas áreas (%).	82
<b>Tabela 29:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Columbus.	83
<b>Tabela 30:</b> Compostos identificados na variedade Nugget e suas respectivas áreas (%).	83
<b>Tabela 31:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Nugget.	84
<b>Tabela 32:</b> Compostos identificados na variedade Hallertau Magnum e suas respectivas	85
<b>Tabela 33:</b> Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Hallertau Magnum.	86
<b>Tabela 34:</b> Classificação quanto às características de aroma e amargor das variedades dos lúpulos analisados.	92
<b>Tabela 35:</b> Proporção entre os compostos <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno e $\alpha$ -humuleno para as 28 amostras de lúpulo analisadas e os valores disponibilizados na literatura da empresa Hopsteiner.	95
<b>Tabela 36:</b> Variabilidade dos teores de $\beta$ -mirceno, linalol, <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno, ( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno nas diferentes amostras de lúpulo brasileiras e importadas, além dos valores de teor disponibilizados pelas empresas BarthHaas e Hopsteiner.	97
<b>Tabela 37:</b> Semi-quantificação dos compostos $\beta$ -mirceno, linalol, <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno, $\alpha$ -humuleno, e $\beta$ -farneseno nas 28 amostras de lúpulo.	99
<b>Tabela 38:</b> Correlação entre os teores de óleo essencial encontrados e as massas dos compostos $\beta$ -mirceno, <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno, ( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno nas variedades Centennial, Galena, Saaz e Hallertau Magnum.	100
<b>Tabela 39:</b> Teores dos compostos sobreviventes para todas as amostras de lúpulo analisadas.	102

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	História da cerveja e do lúpulo.....	15
2.2	Setor cervejeiro no Brasil e no Mundo .....	19
2.3	Produção lúpulo no Brasil e no Mundo .....	21
2.4	Morfologia e química do lúpulo .....	25
2.5	Óleos essenciais do lúpulo .....	28
2.5.1	Hidrocarbonetos.....	30
2.5.2	Compostos oxigenados .....	32
2.5.3	Compostos sulfurados .....	35
2.6	O processo de produção de cerveja e o lúpulo.....	36
2.7	Outros tipos de lupulagem durante o processamento da cerveja .....	41
2.8	Sete compostos sobreviventes .....	42
2.9	Método oficial de análise.....	43
2.10	Extração do óleo essencial.....	43
2.11	Qualificação do óleo essencial .....	43
<b>3</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>45</b>
3.1	Objetivo Geral .....	45
3.2	Objetivos específicos .....	45
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>46</b>
4.1	Amostras de lúpulo .....	46
4.2	Extração dos óleos essenciais.....	47
4.3	Teor de óleos essenciais .....	48
4.4	Análises qualitativas e quantitativas das amostras de óleos essenciais .....	49
4.5	Análises estatísticas .....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
5.1	Rendimento das extrações de óleos essenciais.....	52
5.2	Caracterização dos compostos químicos presentes nas amostras por GC-MS..	54
5.2.1	Variedade Comet .....	61

5.2.2 Variedade Cascade.....	65
5.2.3 Variedade Saaz.....	68
5.2.4 Variedade Chinook.....	70
5.2.5 Variedade Centennial.....	72
5.2.6 Variedade Hallertau Mittelfruth .....	74
5.2.7 Variedade Mantiqueira .....	76
5.2.8 Variedade Sorachi Ace.....	78
5.2.9 Variedade Galena.....	80
5.2.10 Variedade Columbus.....	81
5.2.11 Variedade Nugget.....	83
5.2.12 Variedade Hallertau Magnum.....	85
5.3 Análise de componentes principais (PCA).....	86
5.4 Análise de agrupamento hierárquicos (HCA).....	91
5.5 Proporção entre os compostos $\alpha$ -humuleno e trans- $\beta$ -cariofileno.....	92
5.6 Semi-quantificação dos compostos $\beta$ -mirceno, linalol, trans- $\beta$ -cariofileno, (E)- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno .....	96
5.7 Correlação entre os teores de óleo essencial encontrados e as massas dos compostos $\beta$ -mirceno, trans- $\beta$ -cariofileno, (E)- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno .....	100
5.8 Compostos sobreviventes nas amostras de lúpulos analisadas .....	101
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>113</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O setor cervejeiro impacta a economia de todos os países do mundo, e especialmente os de baixa renda, de acordo com uma pesquisa feita pela Oxford Economics publicada em Janeiro de 2022. Em nível mundial, o Brasil ocupa a terceira posição do ranking de produtores de cervejas, ficando atrás apenas da China e dos Estados Unidos. O setor cervejeiro foi responsável por 2,1% do PIB nacional com uma produção anual de 14,6 bilhões de litros em 2021 (CERVBRASIL, 2021).

O mercado cervejeiro brasileiro está em processo de expansão, visto que em 2021 o Brasil registrou um crescimento de 12% de cervejarias em relação ao ano de 2020 (MAPA, 2022). Um dos motivos que explica esse cenário é o aumento do consumo de cervejas artesanais. Cada vez mais se observa o crescimento de um público que busca novas experiências sensoriais através de cervejas especiais, acompanhando uma tendência global de beber menos, porém rótulos de maior qualidade e preço.

De acordo com a redação dada pelo Decreto nº 9.902 de 2019, a cerveja é uma bebida que resulta do processo de fermentação do mosto de cevada malteada, a partir de uma levedura cervejeira e que é submetida preliminarmente a um processo de cozimento adicionado de lúpulo. Sendo assim, as matérias primas essenciais utilizadas no processo de produção da cerveja são o malte, responsável por dar corpo à cerveja; a levedura, que irá transformar o açúcar do malte em álcool; o lúpulo, que irá contribuir para o amargor, aroma e sabor da bebida; e a água (MORADO, 2009).

No processamento da cerveja, a matéria prima de maior valor agregado é o lúpulo. Essa planta começou a ser produzida no Brasil há poucos anos, visto que as condições ideais para o cultivo do lúpulo são encontradas especialmente em países do hemisfério norte, como os Estados Unidos e a Alemanha, que possuem solo e clima adequados para a sua produção (DURELLO, 2019).

Ainda que incipiente, é importante analisar a produção do lúpulo brasileiro, já que ela tem crescido e ganhado atenção no país. Em 2021, de acordo com dados da Aprolúpulo, o Brasil produziu 24 toneladas de lúpulo, o que representou um aumento de 160% em relação ao ano de 2020. Entretanto, apenas em 2021, o Brasil importou aproximadamente 4,7 mil toneladas de lúpulo, de acordo com dados da EMBRAPA,

o que torna o país um dos maiores importadores de lúpulo do planeta (PIMENTEL, 2023). Por isso, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e o Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura estão buscando fomentar a cadeia produtiva do lúpulo.

O lúpulo é uma angiosperma pertencente à família Canabinnaceae, cujo gênero *Humulus* possui três espécies. No entanto, apenas o *Humulus lupulus* é utilizado na fabricação de cerveja. Isso se deve ao fato de que as flores fêmeas dessa espécie possuem tricomas glandulares que produzem uma variedade de compostos responsáveis por adicionar à bebida diversas propriedades sensoriais. Entre esses compostos estão as resinas, as proteínas, as ceras, os polifenóis e os óleos essenciais (LAFONTAINE; SHELLHAMMER, 2019).

A concentração desses constituintes na folha do lúpulo vai variar com o local de plantio, as técnicas utilizadas, o grau de maturação e as condições pós-colheita. Ademais, os lúpulos são classificados em lúpulos de amargor, de aroma ou de amargor e aroma, de acordo com a sua composição química (VERZELE; KEUKELEIRE, 1991). Entre os componentes presentes no lúpulo, destacam-se os óleos essenciais, que são responsáveis por dar à cerveja diferentes notas de sabor e aroma. Eles são compostos de hidrocarbonetos, especialmente por grupos de monoterpenos e sesquiterpenos (RETTBERG *et al.*, 2018).

Devido à relevância dos óleos essenciais na construção das características sensoriais da cerveja, eles são alvo de pesquisas em todo o mundo. Para que seja possível analisá-los, é necessário extraí-los da planta. Existem diversos métodos de extração de óleos essenciais, porém o que reproduz da forma mais semelhante o processo que ocorre na produção de cerveja é a hidrodestilação (GOMES, 2003). O próximo passo após a extração é a realização de análises qualitativas da amostra extraída. Para isso, é utilizada a técnica de cromatografia a gás (GC) acoplada a um detector, como o espectrômetro de massas (MS) (PAIVA, 2010).

Consoante o exposto, a revisão bibliográfica irá apresentar uma análise do mercado mundial da cerveja e do lúpulo, além de uma revisão teórica da morfologia da planta e da sua relação com a indústria cervejeira.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 História da cerveja e do lúpulo

Existem diversas especulações sobre a origem da cerveja, mas a tese mais aceita é a de que o seu surgimento aconteceu de forma ocasional, por meio de um processo natural de fermentação, quando o ser humano deixou de ser um caçador-coletor para se tornar um agricultor. Nessa época, a cevada e o trigo passaram a ser comumente cultivados pelos humanos e utilizados como base da alimentação. As evidências mais antigas de produção de cerveja descobertas até 2018 foram na região da Mesopotâmia e da China, onde foram encontrados vasos com restos de bebidas fermentadas que datavam de aproximadamente 3400 a.C. e 5000 a.C., respectivamente (MORADO, 2009; WANG *et al.*, 2016).

Esse e outros indícios apontam que, quando os seres humanos começaram a erguer as primeiras cidades por volta de 6000 a.C., o processo de produção de cerveja já era conhecido e tinha um papel social relevante, especialmente nos impérios Sumério e Babilônio (MORADO, 2009). Entretanto, em 2018 foram encontrados em Israel recipientes de pedra, conhecidos como morteiros, de 13 mil anos de idade que sugerem a produção de cerveja bem antes de 6000 a.C.. Essa hipótese indica que a produção de álcool pode ter antecedido a agricultura e ter contribuído para o desenvolvimento das civilizações do mundo (LIU *et al.*, 2018).

O consumo de cerveja se espalhou por diversos territórios, inclusive na região da Europa central, ocupada por germanos e celtas. Os egípcios foram os responsáveis por apresentar a cerveja aos gregos quando Alexandre, o Grande, invadiu o Egito. Todavia, diferentemente de outros povos, os gregos não incorporaram a cerveja em sua alimentação, pois a bebida era considerada como pertencente às classes sociais mais baixas. (MEUSSDOERFFER, 2009).

Posteriormente, durante a expansão do império romano, a cerveja perdeu certa popularidade, devido à cultura vinícola imposta pelos romanos. Além disso, os cristãos e judeus também se recusavam a consumir cerveja porque fazia parte da cultura egípcia. Com a expansão do cristianismo, houve um aumento no consumo de vinho, que passou a desempenhar um papel importante nos cultos sagrados (MEUSSDOERFFER, 2009).

Entretanto, devido à disponibilidade e ao menor custo dos insumos necessários para a produção, a cerveja começou a ser consumida principalmente por povos bárbaros e pessoas de classes sociais mais baixas durante esse período. É importante destacar que mesmo sob o domínio do Império Romano, os grupos celtas e germânicos preservaram sua cultura cervejeira, mantendo o hábito de produzir e consumir cerveja (MEUSSDOERFFER, 2009).

A consolidação da produção da cerveja ocorreu apenas durante a idade média, na dinastia carolíngia. O rei dos francos, Carlos Magnum, reafirmou o papel social e econômico dos cervejeiros, ao mesmo tempo em que ofereceu apoio à Igreja Católica. Neste momento, a cerveja foi aceita pela igreja e se tornou uma substituta ao vinho. Além disso, sua receita passou a ser estudada e produzida por diversos mosteiros nesta época (MORADO, 2009).

Assim, durante a idade média, a produção de cerveja que era majoritariamente caseira, gradualmente, acompanhando o processo de urbanização, foi se tornando uma atividade comercial. Em 1040, o mosteiro de Weihenstephan, que perdura suas atividades até os dias atuais, localizado na Alemanha, foi o primeiro a ser autorizado a produzir cerveja de forma comercial (MORADO, 2009).

Desde a idade antiga, diferentes aditivos eram incorporados às cervejas com vários objetivos, desde a sua conservação até a adição de aromas e sabores. Entre os mais comuns estão a canela, o cravo, o alecrim, entre outros. Na idade média, a partir do século VIII, também era usual a adição do *gruit*, uma mistura de ervas. Apesar de estudos apontarem que o lúpulo era utilizado desde antes do século IX, foi durante o século XV que ele se popularizou como um substituto ao *gruit*, devido a sua excelente capacidade conservante e aromatizante (MORADO, 2009).

Hildegard von Bingen, uma freira beneditina alemã do século XII, desempenhou um papel crucial nos primeiros processos de lupulagem. Reconhecida por suas habilidades como herbalista, médica, filósofa e escritora, ela se destacou ao promover o uso do lúpulo na fabricação de cerveja (SANZ, 2023)

Em suas obras, especialmente "Physica" e "Causae et Curae" (também conhecidas como "Liber Subtilitatum" e "Liber Simplicis Medicinae"), Hildegard abordou as propriedades medicinais das plantas e enfatizou os benefícios do lúpulo. Ela descreveu como o lúpulo poderia ser aplicado para preservar e amargar a cerveja, resultando em um produto mais agradável ao paladar e com maior durabilidade (BARHHAAS, 2023; SANZ, 2023).

O trabalho de Hildegard von Bingen teve influência significativa na indústria cervejeira da Idade Média, contribuindo para a aceitação mais ampla do uso do lúpulo na fabricação de cerveja, tanto para fins medicinais quanto para melhorar o sabor da bebida. Sua dedicação ao estudo das plantas e suas propriedades a tornou uma figura notável nos primeiros processos de lupulagem, destacando-se como um importante exemplo de mulheres que deixaram sua marca na história da cerveja (SANZ, 2023).

Além disso, durante a reforma protestante, como a comercialização do *gruit* era exclusivamente feita pela igreja católica que controlava seu preço, o lúpulo era uma opção mais barata e sem efeitos estimulantes. Ainda assim, foram necessários muitos anos além de várias regulamentações até que o lúpulo se impôs definitivamente como um ingrediente essencial na produção de cerveja (MORADO, 2009).

O renascimento, período que introduziu os princípios do capitalismo e provocou diversas mudanças sociais, econômicas e comportamentais na sociedade, ocasionou mudanças na cultura cervejeira. Em 1516, foi promulgada a Lei da Pureza Alemã, conhecida como "*Reinheitsgebot*", no Ducado da Baviera. Ela estabelecia como os únicos ingredientes permitidos na fabricação de cerveja o lúpulo, a água e a cevada. A lei regulava os valores de venda e se tornou um marco na história, visto que definiu a cerveja como uma bebida proveniente da cevada e não de outros cereais. Outros países aderiram a ela, no entanto, ao final do século XX ela deixou de ser obrigatória, apesar de continuar influenciando várias cervejarias até os dias atuais (MARCUSO, 2015)

Nesta mesma época, o duque Guilherme IV da Baviera, contratou cervejeiros da cidade de Einbeck, situada no norte da Alemanha, para compartilharem seus conhecimentos sobre a técnica de fabricação da cerveja por meio da fermentação de baixa temperatura. Essa técnica inovadora foi transferida para a Baviera e serviu como alicerce fundamental para a produção da cerveja lager, um estilo que se tornaria apreciado em todo o mundo (HUTZLER, 2023)

O termo "lager" tem sua origem na palavra alemã "*lagern*", cujo significado é "armazenar". Esse nome está relacionado ao método de armazenamento prolongado que era aplicado após a fermentação da cerveja. Ao contrário das cervejas Ale, que fermentam em temperaturas mais elevadas e têm um processo de

produção mais rápido, as cervejas Lagers eram armazenadas por períodos maiores e em locais frios, como cavernas (CAMPBELL, 2021).

Ao longo do tempo, os cervejeiros bávaros aperfeiçoaram a técnica de fermentação de baixa temperatura, refinando o processo para alcançar cervejas mais límpidas, puras e com menos sabores e aromas indesejados. O resultado desse aprimoramento foi uma cerveja mais leve, refrescante e com um perfil de sabor mais neutro (CAMPBELL, 2021).

Um importante marco na popularização da cerveja Lager foi a criação da cerveja Pilsner em 1842, na cidade de Pilsen, na atual República Tcheca. Essa cerveja foi produzida pelo cervejeiro Josef Groll e foi utilizado um malte de cor mais clara e lúpulos da variedade Saaz. A cerveja se tornou um sucesso e influenciou no desenvolvimento da cerveja do tipo Lager moderna (ENSMINGER, 2023; WEYERMANN, 2011).

Com o início da idade moderna, vários avanços na indústria cervejeira ocorreram, especialmente com a revolução industrial no século XVIII. Nessa época, também houve a descoberta da microbiologia, que afetou diretamente a indústria cervejeira. O primeiro cientista a entender o fenômeno da fermentação foi Gay-Lussac, em 1815, e em 1859, Louis Pasteur desenvolve a técnica de pasteurização (WHITE; ZAINASHEFF, 2010). Ambas as descobertas possibilitaram a produção de diferentes tipos de cerveja, e modificaram a receita da cerveja para a conhecida atualmente: malte, água, lúpulo e leveduras (MORADO, 2009).

Após o período da Primeira Guerra Mundial, o consumo de cerveja do tipo Lager correspondia a 15% da demanda mundial. No entanto, com o fim da Segunda Guerra Mundial, o consumo aumentou significativamente, alcançando 70% da demanda mundial, devido ao desenvolvimento dos setores de distribuição e às técnicas avançadas de refrigeração (LIMBERG, 2016).

No Brasil, a primeira cervejaria foi montada no século XVII, pelo conde alemão-neerlandês Maurício de Nassau, em Recife. No entanto, em 1654, os holandeses foram expulsos do país pela Coroa de Portugal e a cervejaria foi desmontada, tornando a bebida esquecida no país até 1808, com a vinda da família real para o Brasil. Com a chegada da família real, a produção de cerveja começou a retomar seu espaço no cenário brasileiro (MORADO, 2009).

## 2.2 Setor cervejeiro no Brasil e no Mundo

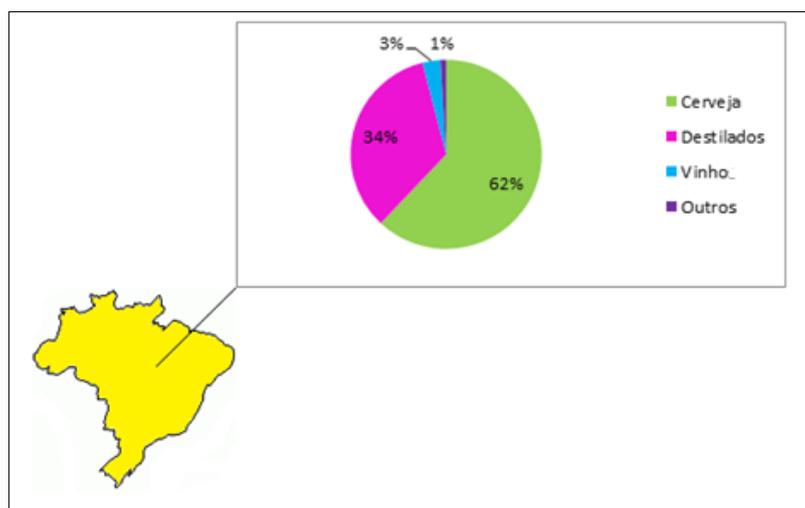
O setor cervejeiro e toda a sua cadeia de produção é responsável por porcentagens consideráveis de PIB ao redor do mundo e gera grandes quantidades de empregos e receitas para governos de todos os países. De acordo com um estudo realizado pela Oxford Economics, apenas em 2019, nos 70 países estudados, o setor de cerveja apresentou um valor agregado bruto ao PIB mundial de 555 bilhões de dólares, gerou 262 bilhões de dólares de tributos e empregou mais de 23 milhões de pessoas.

Nesse sentido, percebe-se a grande influência do setor na economia mundial, visto que, além de impactar diretamente ao produzir e comercializar a cerveja, também contribui com o impacto induzido, por meio do pagamento de salários dos funcionários, e com o impacto indireto, por meio da compra de bens e serviços em toda a cadeia de suprimentos (OXFORD ECONOMICS, 2022).

Conforme dados estimados e divulgados pelo Grupo Barthaas, em 2021 a China foi o principal produtor de cerveja do mundo, seguida dos Estados Unidos e do Brasil, que tiveram uma produção aproximada de 36, 20,4 e 14,3 bilhões de litros de cerveja, respectivamente. A maior cervejaria do mundo é a belga AB Inbev, criada em 2004, com a fusão da empresa brasileira Ambev e da belga Interbrew, e hoje é responsável pela produção de 31,3% de todas as cervejas do mundo. O Grupo Petrópolis, do Brasil, aparece em 12º lugar, e é responsável por 1.6% da produção mundial de cerveja (BARTHAAS, 2022).

Atualmente, o consumo de bebidas alcoólicas pelos brasileiros é um dos maiores do mundo, visto que o Brasil está acima da média mundial de consumo per capita de 6,3 litros de álcool/ano, de acordo com dados do Relatório Global de Álcool e Saúde da Organização Mundial da Saúde de 2018. Entre as bebidas alcoólicas, a cerveja tem grande destaque no Brasil, pois seu consumo corresponde a 62% do total de consumo de álcool no país (OMS, 2018). A Figura 1 mostra a distribuição em porcentagem dos tipos de bebidas alcoólicas mais consumidas no Brasil.

**Figura 1:** Porcentagem dos tipos de bebidas alcoólicas mais consumidas no Brasil.



Fonte: OMS, 2018.

O setor de produção de cerveja segue duas linhas principais no país: a primeira delas é conduzida por grandes empresas, como as multinacionais, que são responsáveis por realizar vendas em todo o país, especialmente de cervejas do tipo Pilsen. E a segunda é conduzida por empresas menores, conhecidas por microcervejarias, que tem ganhado espaço com seus produtos de qualidade superior, pois a produção em menor escala possibilita uma seleção mais cautelosa de matérias primas e um produto de maior valor agregado (FERREIRA, 2020)

O número de cervejarias é crescente no Brasil. Em 2021, 166 novas cervejarias foram abertas em 20 estados do Brasil, totalizando 1549 cervejarias no país. O estado de São Paulo é o que possui mais cervejarias, 340, e o estado do Espírito Santo é o que apresentou maior crescimento médio anual em 2021, de 53% em relação ao ano de 2020 (MAPA, 2021).

Além disso, foi verificado um aumento de 200% na exportação em kg de cerveja no período de 2011 até 2021. Enquanto em 2011 o Brasil exportava para 25 países diferentes, em 2021 exportava para 71 países. Os principais países importadores de cerveja brasileira são os países do Mercosul e o Chile, com destaque para o Paraguai, que é responsável por 65,6% da cerveja exportada do Brasil (MAPA, 2021).

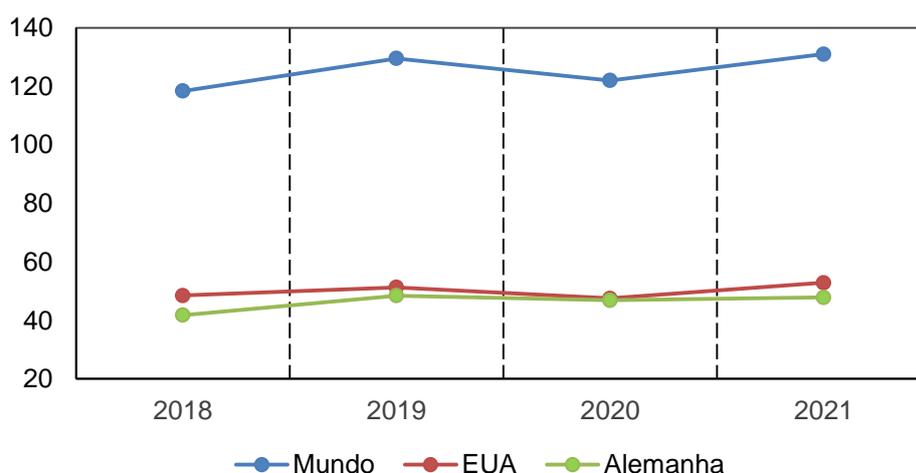
Concomitantemente, a importação de cerveja diminuiu aproximadamente 58,7% de 2011 para 2021. Essa redução pode ser explicada por diversos fatores, como o aumento da oferta e do consumo de produtos nacionais e artesanais, além

da pandemia do Covid-19. O Brasil importa cervejas especialmente dos Estados Unidos, Bélgica, Alemanha, Uruguai e Paraguai, que juntos representam aproximadamente 80% da cerveja importada do país (MAPA, 2021).

### 2.3 Produção lúpulo no Brasil e no Mundo

De acordo com um estudo realizado pela empresa BarthHaas, os maiores países produtores de lúpulo são os Estados Unidos e a Alemanha. Neste setor, três empresas se destacam: a BarthHaas, da Alemanha, e a Hopsteiner e Yakima Chief Hops, dos Estados Unidos. Em 2021, os Estados Unidos produziram 52,9 mil toneladas de lúpulo em uma área de 25,2 mil hectares. Dessa produção, aproximadamente 37,4 mil toneladas são de lúpulos de aroma, 15,1 mil toneladas de lúpulos de amargor, e 0,5 mil toneladas não foram identificadas. Já a Alemanha, em uma área de 20,63 mil hectares, produziu 47,9 mil toneladas de lúpulo, dos quais aproximadamente 21,7 mil toneladas são provenientes de lúpulos de aroma e 26,2 são provenientes de lúpulos de amargor. Esses valores correspondem a quase 80% de todo o lúpulo produzido no planeta. A Figura 2 apresenta um gráfico com os valores produzidos de lúpulo no mundo, nos Estados Unidos e Alemanha durante o período de 2018 até 2021.

**Figura 2:** Produção de lúpulo no período de 2018 a 2021.



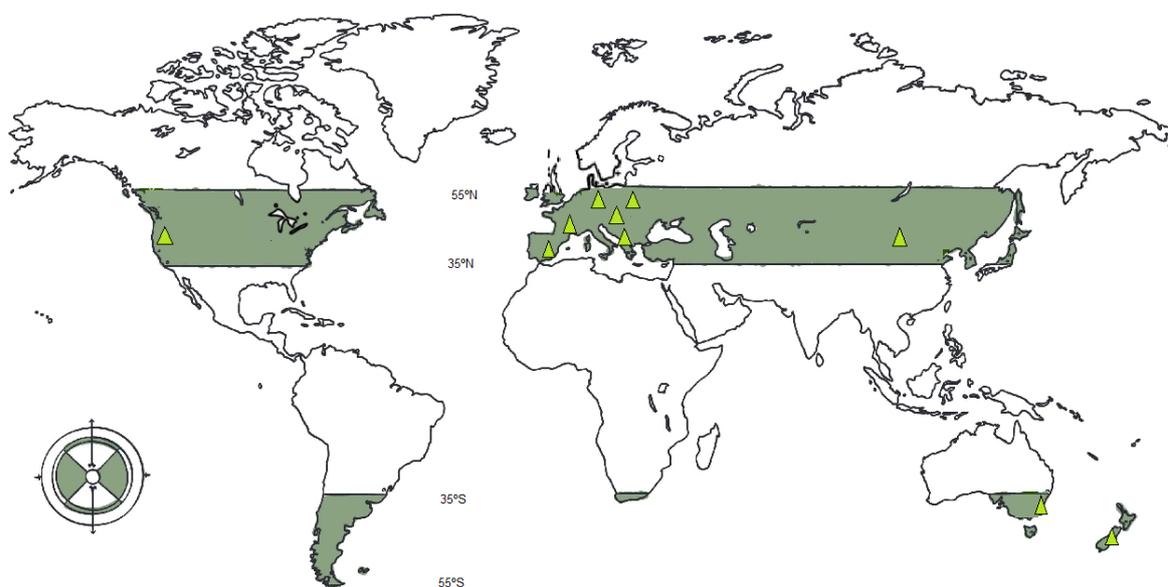
Fonte: BARTHAAS, 2022.

Outro parâmetro comumente analisado em pesquisas é a quantidade de

$\alpha$ -ácidos produzidos pelos países, visto que esses compostos, ao serem isomerizados, são os principais responsáveis pelo amargor da cerveja. Os Estados Unidos e a Alemanha produziram juntos, em 2021, 84% de todo o  $\alpha$ -ácido do planeta (BARTHHAAS, 2022).

Esses números justificam-se pelo fato de o lúpulo ser nativo da Europa, Ásia Ocidental e da América. É uma planta que floresce melhor em latitudes de 30° a 52°, com 15 horas de exposição solar e em um solo fértil, profundo, relativamente úmido e com um pH entre 6,5 e 7. Dessa forma, é largamente cultivado em regiões temperadas, como pode ser observado na Figura 3 (HIERONYMUS, 2012).

**Figura 3:** Maiores produtores de lúpulo no mundo.



Fonte: Adaptado de BARTH HAAS, 2023.

Entretanto, o alto valor agregado do lúpulo, a ampliação do mercado de cerveja mundial e o crescente foco na fabricação de cervejas artesanais aumentou o interesse por novos locais de cultivos de lúpulo e por lúpulos com perfis fitoquímicos diferentes, a fim de produzir cervejas com aromas e sabores peculiares (MONGELLI *et al.*, 2016).

Por volta de 1860, iniciaram-se os primeiros plantios de lúpulos em terras brasileiras, no estado do Rio Grande do Sul. No entanto, não obtiveram sucesso por longo prazo, devido a um período de seca e calor ocorrido em 1871. Essa dificuldade de cultivar em regiões tropicais e subtropicais pode ser explicada pela falta de estudos sobre a adaptação da planta nesses locais, e as diversas interações

dos genótipos do lúpulo com o ambiente, que impactam diretamente na sua qualidade (SANTOS *et al.*, 2020).

No entanto, devido ao Brasil ser um dos maiores importadores de lúpulo no planeta e ao aumento das cervejarias caseiras no país, os plantios de lúpulo foram retomados. A produção de lúpulo no país movimenta a indústria cervejeira, visto que é uma fonte de renda para os produtores da planta, gera mais empregos para o país, o insumo passar a custar menos para os produtores de cerveja locais e chega às cervejarias mais fresco (CEOLA, 2020).

Em 2005, nasceu a primeira variedade brasileira, o lúpulo Mantiqueira (BAIERLE, 2020). Nesta época, na região da Serra da Mantiqueira, um produtor chamado Rodrigo Veraldi germinou algumas mudas de lúpulo em estufa que, ao serem transferidas para o solo, não resistiram. No entanto, após certo tempo, os colaboradores da fazenda perceberam que uma das plantas havia sobrevivido, surgindo assim a primeira variedade de lúpulo do país (NUNES, 2022).

Porém, foi só a partir de 2016 que a cultura se tornou conhecida e diversas iniciativas de cultivo começaram a aparecer. Em 2018, foi criada a Associação Brasileira de Produtores de Lúpulo, conhecida como Aprodúpulo, e em 2019 a Câmara Setorial da Cerveja pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que juntamente com o Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura, estão buscando fomentar a cadeia produtiva do lúpulo (MAPA, 2020). Vários outros projetos de fomento de cultivo de lúpulo estão sendo realizados por diferentes associações, cooperativas, cervejarias, prefeituras, entre outras instituições, como por exemplo, pelo Grupo Petrópolis e pela empresa AMBEV. Ademais, muitos grupos de pesquisas foram criados no Brasil, tanto em Universidades públicas e privadas, quanto em Instituições governamentais de pesquisa e extensão, como o EMBRAPA (MAPA, 2022).

O Brasil, por ter uma longa extensão continental, possui diferentes climas em diversas regiões do país. Nas regiões serranas, o clima se aproxima mais das regiões temperadas nativas do lúpulo, e por isso, concentra boa parte das plantações de lúpulo no país. Entretanto, já existem produtores espalhados por todas as regiões, em locais com altitudes menores e até no nível do mar. Alguns estados que merecem destaque são Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Paraná, Espírito Santo, Distrito Federal, Goiás e Rio

Grande do Norte (MAPA, 2022). Na Figura 4 observa-se uma plantação de lúpulo em uma fazenda urbana na cidade de Belo Horizonte, chamada Fazenda Cervejeira.

**Figura 4:** Plantação de Lúpulo em Belo Horizonte.



Fonte: Próprio Autor.

Assim, apesar das demandas específicas de luz solar e solo, várias variedades têm se adaptado às condições climáticas do Brasil, com uma produção que vem aumentando gradativamente a cada ano e melhorando seu perfil químico (MAPA, 2022).

Os lúpulos florescem naturalmente no Brasil, no entanto, para se conseguir maiores produtividades, é necessário estender a duração do dia além do período natural. Esse procedimento evita que os lúpulos floresçam prematuramente, o que é essencial para sustentar rendimentos elevados de cones. Esse processo é feito por meio da iluminação artificial. Algumas empresas nacionais no ramo de iluminação artificial estão estimulando pesquisas sobre o uso desse tipo de iluminação no cultivo do lúpulo e já existem produtores trabalhando com a tecnologia (FRANCISCO; GONZAGA, 2022; FORTUNA, 2022).

Com esse tipo de tecnologia, os produtores no Brasil estão conseguindo obter de duas a três safras de lúpulo por ano, além de plantas que atingem uma altura de seis metros na primeira safra, apresentam ramos laterais extensos e uma área foliar bem distribuída com maior homogeneidade, o que leva a uma produtividade significativamente mais elevada (FRANCISCO; GONZAGA, 2022; MAPA, 2022).

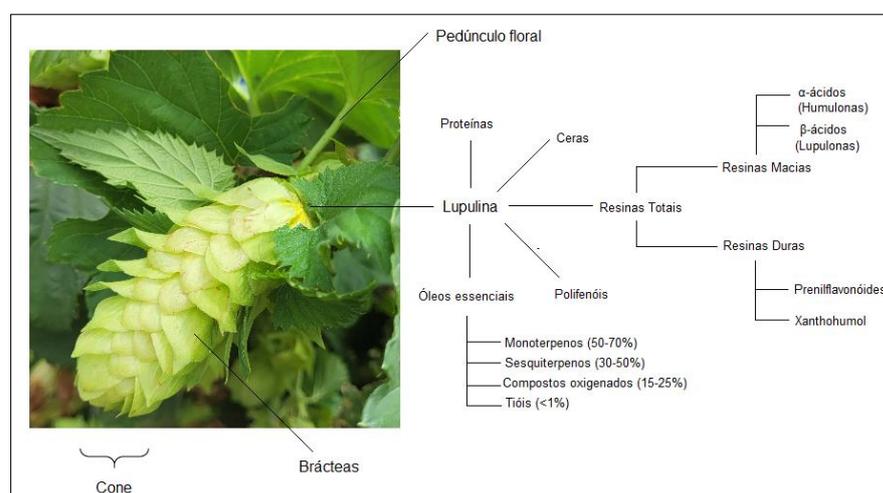
De acordo com dados da Aprodúpulo, em 2020 a área de cultivo de lúpulo aumentou 110% em relação ao ano anterior, chegando a 42 hectares. Além disso, a produção saiu de 9 toneladas, em 2020, para 24 toneladas, em 2021 (JUNIOR; STELLA; MARCHIORI, 2021). Conforme uma pesquisa realizada pelo MAPA em 2022 com 152 produtores de lúpulos no Brasil, as três variedades mais cultivadas entre eles são a Cascade, a Chinook e a Columbus.

Apesar dos dados apontarem o potencial crescimento do cultivo de lúpulo no país, em 2021 o Brasil importou aproximadamente 4,7 mil toneladas de lúpulo, o que equivale a quase 100% do lúpulo consumido no país (MAPA, 2022). Isso demonstra que o país ainda está longe de ser autossuficiente na produção do insumo, e é necessário continuar fomentando a cadeia produtiva do lúpulo por meio de projetos e pesquisas.

## 2.4 Morfologia e química do lúpulo

O lúpulo utilizado na produção de cerveja é uma angiosperma que pertence à ordem Rosales, à família Cannabaceae, ao gênero *Humulus* e à espécie *lupulus*. *Humulus lupulus* é uma planta dióica, cujas flores fêmeas produzem a lupulina, substância que possui uma variedade de compostos como resinas, proteínas, ceras, polifenóis, óleos essenciais, entre outras. A planta é responsável por adicionar à bebida não apenas sabor, aroma e amargor, mas sensação de boca, espuma, estabilidade de sabor e atuar como antisséptico (HIERONYMUS, 2012). A Figura 5 indica a estrutura e os compostos presentes na folha de lúpulo fêmea.

**Figura 5:** Anatomia e composição do lúpulo.



Fonte: LAFONTAINE, SHELLHAMMER, 2019.

Além disso, é uma trepadeira perene, com raízes profundas e que pode chegar a uma altura de 8 metros. É uma planta nativa da América do Norte, Ásia Ocidental e Europa. Seu cultivo é recomendado em locais de alta latitude, visto que a planta necessita de longa exposição solar para florescer (MISSOURI BOTANICAL GARDEN, 2023).

Existem mais de 260 variedades catalogadas de lúpulo, que variam na concentração dos compostos químicos presentes na lupulina. A concentração desses constituintes na folha do lúpulo difere não apenas pelas diferentes combinações provenientes da biossíntese dos terpenos e de outras reações secundárias, mas também devido ao local de plantio (solo e clima interferem diretamente na composição), às técnicas utilizadas, ao grau de maturação, às condições pós-colheita, entre outras (EYRES; MARRIOTT; DUFOUR, 2007).

Com base em sua composição química, especialmente na concentração de  $\alpha$ -ácidos, os lúpulos são classificados em lúpulos de amargor, aroma ou aroma e amargor, o que facilita a escolha do lúpulo para cada tipo de cerveja no momento da produção. Em uma pesquisa realizada pelo grupo BarthHaas em 2022, das 14,173 toneladas de  $\alpha$ -ácidos produzidos no mundo em 2021, 7,549 toneladas foram provenientes de lúpulos tipicamente de amargor, e 6,624 toneladas de lúpulos tipicamente de aroma. A Tabela 1 mostra como as variedades dos lúpulos analisados no presente trabalho são classificadas, além dos seus aromas típicos e das suas respectivas porcentagens médias de concentrações de  $\alpha$ -ácidos e óleos essenciais.

**Tabela 1:** Classificação das variedades de lúpulo.

Variedade	Origem	Classificação	% $\alpha$ -ácidos	Óleos essenciais (ml/100g)	Aroma típico
Chinook	Estados Unidos	Aroma	11.5-15.0	1.00-2.50	Condimentado, cítrico, frutas doces e vermelhas.
Comet	Alemanha	Aroma	9.4-12.4	1.25-2.25	Cítrico, floral e de frutas doces e verdes.
Galena	Estados Unidos	Amargor	11.5-13.5	0.90-1.30	Frutas verdes e doces, cítrico e floral.
Centennial	Estados Unidos	Aroma	9.5-11.5	1.60-2.15	Amadeirado, picante, frutas doces e cítrico.

Hallertauer Mittelfruh	Alemanha	Aroma	3.9-4.8	1.15-1.27	Herbal, amadeirado, cítrico e gramíneo.
Hallertauer Magnum	Alemã	Amargor	13.2-14.1	2.36-2.59	Cítrico, floral, gramíneo e frutas doces
Saaz	República Tcheca	Aroma	3.2-4.7	0.54-0.74	Amadeirado, herbal, gramíneo e floral.
Sorachi Ace	Japão	Amargor e Aroma	11.5-14.5	1.50-4.00	Cítrico, frutas doces, caramelo e amadeirado.
Cascade	Estados Unidos	Aroma	4.5-7.0	1.15-1.20	Cítrico, frutas doces e vermelhas, floral.
Nugget	Estados Unidos	Amargor	13.0-16.0	1.0-3.0	Frutas doces, vermelhas e verdes, floral.
Columbus	Estados Unidos	Amargor	14.5-17.5	2.57-3.90	Vegetal, picante, herbal e amadeirado.
Mantiqueira	Brasil	Amargor e Aroma	4.0	0.18-0.31	Frutas, amadeirado, picante e cítrico.

Fonte: BARTHHAAS, 2022; SIQUARA, 2020; VERALDI, 2017.

O amargor do lúpulo é proveniente das resinas maciais do lúpulo, que contêm uma mistura de  $\alpha$ -ácidos e  $\beta$ -ácidos. Os  $\alpha$ -ácidos interessantes para a indústria cervejeira são a humulona, cohumulona, adhumulona, e em menores quantidades, a pré e pós humulona. Até pouco tempo, cientistas acreditavam que as resinas duras não contribuíam com o amargor, mas pesquisas recentes apontam que elas podem trazer um amargor para a cerveja (HIERONYMUS, 2012).

Durante o processo de fervura da cerveja, cada humulona é transformada em duas novas humulonas. Assim, seis *iso*- $\alpha$ -ácidos são formados: *cis*-iso-humulona, *trans*-iso-humulona, *cis*-iso-cohumulona, *trans*-iso-cohumulona, *cis*-iso-adhumulona e *trans*-iso-adhumulona, que são os principais responsáveis por dar o amargor a bebida, além de inibir o crescimento de microorganismos e estabilizar a espuma da cerveja. A proporção entre os isômeros *cis* e *trans* é 68%/32%, sendo que o isômero *cis* é mais amargo. Na indústria, a unidade que vai determinar o amargor da cerveja é o IBU ou International bitterness units, e é definida como 1 miligrama de iso- $\alpha$ -ácido para cada litro de solução (HIERONYMUS, 2012).

Os  $\beta$ -ácidos, ou lupulonas, não são solúveis em água e não se isomerizam no momento de fervura. No entanto, produtos formados durante a fervura também contribuem com o amargor, ainda que em menor quantidade. Além disso, as lupulonas possuem ótima ação microbiana (DURELLO, 2019).

Os polifenóis são compostos presentes no lúpulo que constituem em média 4% da base seca da flor. Os polifenóis de baixo peso molecular aumentam o poder

reduzidor da cerveja, ou seja, atuam como antioxidantes e melhoram a estabilidade e o sabor da cerveja. No entanto, polifenóis de alto peso molecular são capazes de formar complexos com as proteínas da cerveja, gerando instabilidade coloidal e consequente turbidez. Como exemplo de polifenóis encontrados no lúpulo, têm-se os flavonóides, ácidos fenólicos, taninos, flavan-3-óis, flavonóides prenilados, muitifidóis glicosilados, estibenos e prenilflavonóides (DURELLO, 2019).

## 2.5 Óleos essenciais do lúpulo

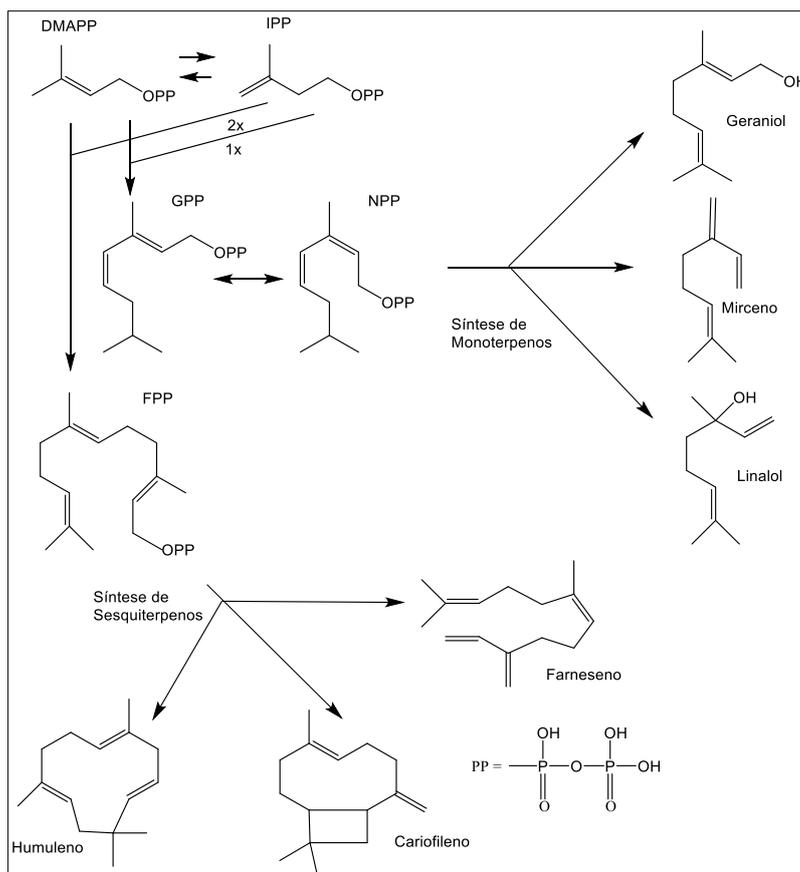
Entres os componentes presentes no lúpulo, destacam-se os óleos essenciais, produzidos pelas glândulas de lupulina e responsáveis por dar à cerveja diferentes notas de sabor e aroma, como florais, herbais, picantes, de ervas, cítricos, frutados, vínicos, amadeirados, entre outras. A matriz do óleo essencial de lúpulo é muito diversificada, com mais de 400 compostos relatados na literatura (ABERL; COELHAN, 2012).

Essa grande matriz torna a caracterização do aroma e do sabor do lúpulo complicada, visto que ainda não foi esclarecida a contribuição de diversos compostos, tanto por estarem em quantidades mínimas, tanto devido ao fato de que a sinergia dos compostos juntos produzem novos aromas e sabores. Ainda assim, a qualidade do lúpulo é atribuída à presença de certos compostos de aroma e amargor. (HIERONYMUS, 2012).

Os principais compostos encontrados nos óleos essenciais do lúpulo são os terpenos. Os terpenos são biossintetizados por meio de transformações do ácido mevalônico, que ao perder o seu grupo álcool e sofrer descarboxilação, produz os isômeros pirofosfatos de dimetilalila e isopentenila (DMAPP e IPP). Esses compostos, ao acoplarem entre si, produzem a substância pirofosfato de geranila (GPP), se estiverem na configuração *trans*, que dará origem aos monoterpenos acíclicos, como o mirceno; ou a substância pirofosfato de nerila (NPP), que será o precursor de monoterpenos cíclicos, como o limoneno. Já os sequiterpenos serão produzidos a partir do seu precursor-chave, o pirofosfato de farnesila (FPP), originado a partir da reação do pirofosfato de geranila com o pirofosfato de isopentenila. Ao eliminar o ácido pirofosfórico, o pirofosfato de farnesila dará origem ao  $\beta$ -farneseno, e adicionais ciclização do ácido pirofosfórico dará origem ao  $\alpha$ -humuleno e ao  $\beta$ -cariofileno. Outros monoterpenos e sequiterpenos, além de

terpenóides, como o linalol e geraniol, são formados por meio da ação de enzimas (RETTBERG; BIENDI; GARBE, 2018; FERREIRA, 2020). A Figura 6 demonstra de forma resumida as biossínteses que ocorrem a partir dos isômeros DMAPP e IPP até a formação dos principais compostos encontrados no lúpulo: mirceno, humuleno, cariofileno, farneseno, linalol e geraniol.

**Figura 6:** Rota biossintética resumida dos principais compostos aromáticos do lúpulo.



Fonte: THOLL, 2006; BOCQUET *et al.*, 2018; OLIVEIRA, 2011; SHELL, 2015

O óleo essencial do lúpulo é composto majoritariamente por humuleno, mirceno e cariofileno, que representa aproximadamente 80% da sua composição química (RETTBERG; BIENDL; GARBE, 2018). No entanto, esses compostos são raramente encontrados na cerveja, com exceção das cervejas que passam pelo dry hopping, devido à volatilização e às reações de oxidação desses compostos. Por esse motivo, monoterpenóides e sesquiterpenóides são os compostos de aroma usualmente encontrados nas cervejas. Na literatura é relatado que alguns dos compostos que contribuem para o aroma e sabor da cerveja são os álcoois geraniol e linalol,  $\beta$ -citronelol e  $\alpha$ -terpinol, a cetona  $\beta$ -damascenona, os ésteres 4-

metilpentanoato de etila e (*Z*)-4-deceonato de etila, os ácidos carboxílicos 2 e 3-metilbutanóico, entre outras (FRITSCH; SCHIEBERLE, 2005; INUI *et al.*, 2013; KISHIMOTO, 2009; KISHIMOTO *et al.*, 2006; LERMUSIEAU; BULENS; COLLIN, 2001). Usualmente, a composição química dos óleos é dividida em três grupos: hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos sulfurados.

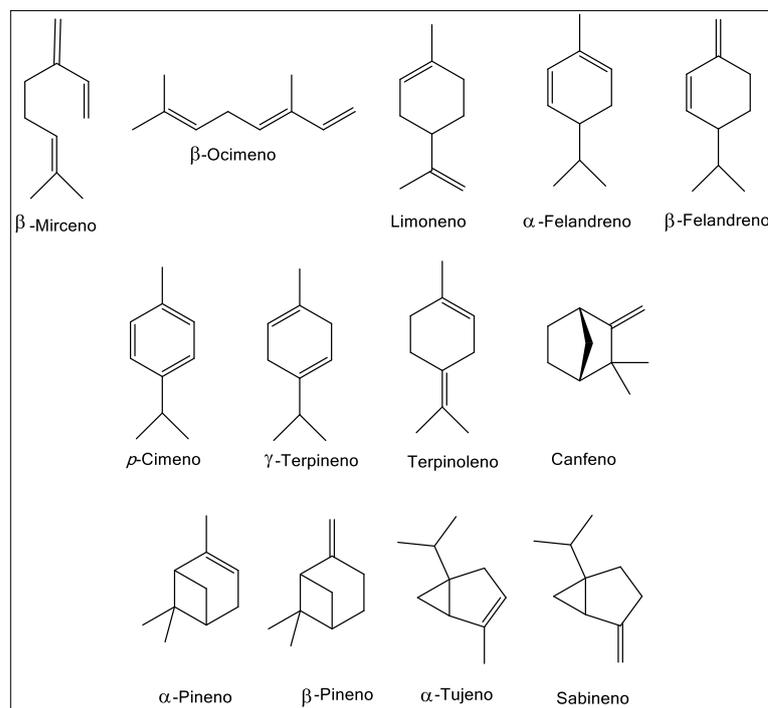
### 2.5.1 Hidrocarbonetos

O grupo de hidrocarbonetos é composto majoritariamente de monoterpenos e sesquiterpenos, e em menor quantidade, de hidrocarbonetos alifáticos. Alguns dos hidrocarbonetos alifáticos que podem ser encontrados são alcanos, alcenos e alcadienos, como o octano, o 2-penteno e o isopreno, respectivamente (SHARPE; LAWS, 1981).

Os monoterpenos presentes nos lúpulos podem ser acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Exemplos de monoterpenos acíclicos do lúpulo são o  $\beta$ -mirceno e o  $\beta$ -ocimeno. O mirceno é o principal composto da maioria das variedades de lúpulo existentes e sua concentração varia em torno de 0,3% a 60% do óleo essencial. É responsável pelo aroma de frescor do lúpulo, e possui notas de aroma de ervas, pinha e resina. É um composto hidrofóbico e por esse motivo, durante a etapa da fervura, boa parte do mirceno do lúpulo é evaporada, além de ser adsorvido durante a fermentação pela levedura. No entanto, durante o armazenamento do lúpulo e também durante a etapa de fervura na produção de cerveja, o mirceno sofre reações de polimerização e oxidação que dá origem a diversos compostos que irão contribuir com o aroma da cerveja. Como exemplo, têm-se os monoterpenos  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno e *p*-cimeno e os álcoois terpênicos linalol, geraniol, nerol, entre outros (RETTBERG; BIENDI; GARBE, 2018).

Os compostos D-limoneno,  $\alpha$ -felandreno,  $\beta$ -felandreno, *p*-cimeno,  $\gamma$ -terpineno, terpinoleno são exemplos de monoterpenos monocíclicos do lúpulo, e os compostos canfeno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -tujeno, bicíclicos (BOCQUET *et al.*, 2018; SHARPE; LAWS, 1981). A Figura 7 expõe as estruturas dos monoterpenos citados.

**Figura 7:** Principais monoterpênos presentes no óleo essencial do *Humulus lupulus*.



Fonte: BOCQUET *et al.*, 2018; CESGRANRIO, 2010; PUBCHEM, 2023.

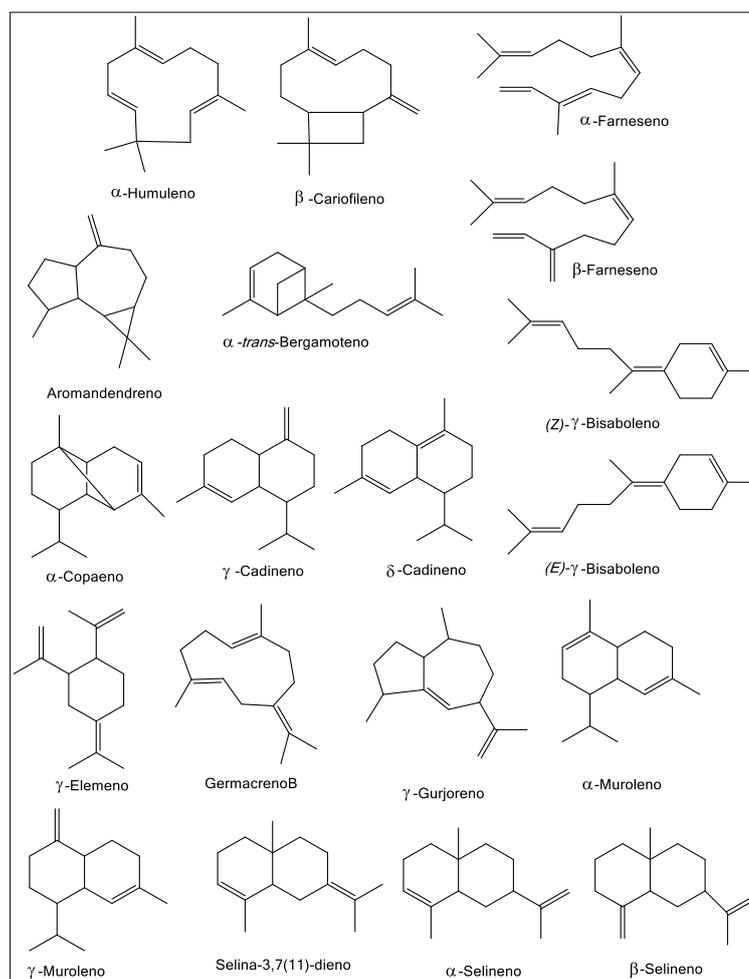
Já os sesquiterpenos podem ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos ou tricíclicos. O grupo é majoritariamente constituído de  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno que possuem notas de aroma picante e terroso, além de uma concentração em porcentagem no óleo essencial que varia de 2 a 51%, e 0,1 a 15%, respectivamente (BOCQUET *et al.*, 2018). Usualmente são avaliados juntos e uma proporção de 3 para 1 de humuleno para cariofileno é um indicativo de aromas herbais e de especiarias. Durante o armazenamento do lúpulo e também na etapa de fervura na produção de cerveja, ambos os compostos sofrem reações de oxidação que dá origem a diversos compostos oxigenados que irão contribuir com o aroma da cerveja (HIERONYMUS, 2012).

Outro composto relevante é o  $\beta$ -farneseno, que varia de 0 a 17% nas variedades de lúpulo, podendo chegar a 20% na variedade Saaz. Possui um aroma terroso, cítrico e de flor, e é associado ao aroma de lúpulos nobres (HIERONYMUS, 2012). Os compostos  $\alpha$ -farneseno e  $\beta$ -farneseno são os únicos sesquiterpenos acíclicos encontrados na planta (SHARPE; LAWS, 1981).

O grupo de sesquiterpenos presentes no lúpulo é vasto, e outros compostos usualmente relatados na literatura são aromandendreno, (*Z*)- $\gamma$ -bisaboleno, (*E*)- $\gamma$ -

bisaboleno  $\gamma$ -cadineno,  $\delta$ -cadineno,  $\alpha$ -copaeno,  $\gamma$ -elemeno, germacreno B,  $\gamma$ -gurjerenos,  $\alpha$ -muroleno,  $\gamma$ -muroleno, selina-3,7(11)-dieno,  $\alpha$ -selineno,  $\beta$ -selineno,  $\alpha$ -*trans*-bergamoteno, entre outros; com destaque para os últimos três, que possuem concentrações consideráveis em diferentes variedades (BERNOTIENE *et al.* 2004; BOCQUET *et al.*, 2018; NANCE; SETZER, 2011). Na Figura 8 é possível observar as estruturas dos sesquiterpenos citados.

**Figura 8:** Sesquiterpenos presentes no óleo essencial do *Humulus lupulus*.



Fonte: BOCQUET *et al.*, 2018.

## 2.5.2 Compostos oxigenados

Os compostos oxigenados constituem aproximadamente 30% do óleo essencial de lúpulo e são uma mistura de álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres e epóxidos. Alguns ácidos também são encontrados, no entanto podem não ser provenientes do óleo essencial, mas produtos de oxidação das resinas do lúpulo.

Além disso, esses compostos oxigenados podem ser originários do lúpulo, quanto oriundos de reações de oxidação, ciclização e polimerização dos compostos presentes. Um estudo realizado em 1981 pelos autores Sharpe e Laws identificou centenas de compostos oxigenados no lúpulo e a Tabela 2 exemplifica alguns desses compostos relatados por eles e outros encontrados na literatura.

**Tabela 2:** Exemplos de compostos oxigenados presentes no óleo essencial do *Humulus lupulus*.

Classificação	Exemplos
Álcoois	Terpênicos linalol, geraniol nerol, $\alpha$ -terpineol
	Sesquiterpênicos nerolidol, humulol humulenol II
	Aromáticos álcool benzílico
	Alifáticos 2-metil-1-propanol 3-metil-1-butanol 2-metil-3-buten-2-ol 3-metil-2-buten-1-ol
Cetonas	2-undecanona, humulodienona $\beta$ -ionona, $\beta$ -damascenona
Aldeídos	hexanal, furfural nonanal, neral, 2- <i>E</i> -nonenal
Ésteres	decanoato, dodecanoato 4-decanoato, 8-dodecanoato, geranato de metila, acetato de geranila, propionato de geranila, isobutirato de geranila
Epóxidos	humuleno epóxido I humuleno epóxido II humuleno diepóxido A óxido de cariofileno
Ácidos carboxílicos	ácido 3-metilbutanóico ácido 2-metilpropanóico ácido 4-metil-3-pentenóico ácido 4-hidroxi-4-metil-2-pentanóico

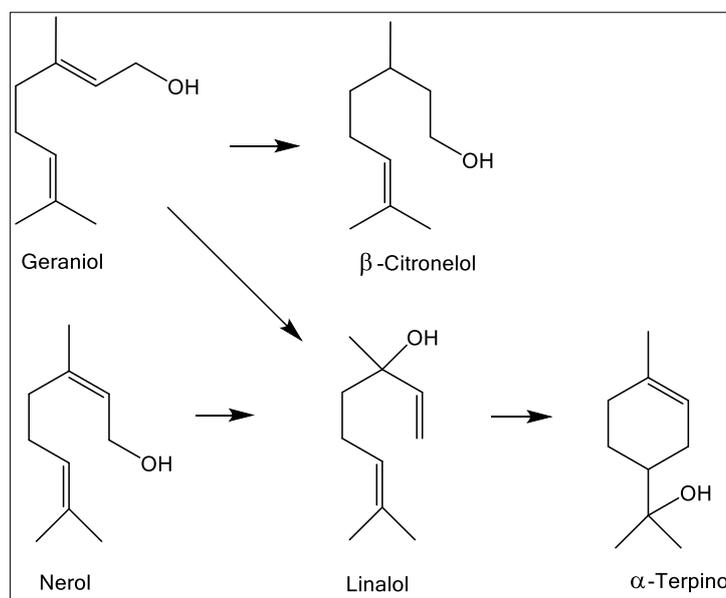
Fonte: SHARPE, LAWS, 1981; ALMAGUER *et al.*, 2014; RETTBERG, BIENDL, GARBE, 2018.

Entre os compostos relatados, alguns merecem destaque, como o linalol e o geraniol. Esses compostos são encontrados no lúpulo com seus isômeros, nerol e  $\alpha$ -terpinol. O linalol, apesar de ser encontrado em baixas concentrações no óleo essencial (até 1,1%), é considerado um dos compostos mais relevantes para o aroma e sabor de lúpulo na cerveja. Possui um aroma floral-frutado, de especiarias, chocolate, e levemente picante. É um composto quiral, e seus dois esterosômeros *R* e *S* estão presentes no óleo. O (*R*)-linalol possui um menor limiar de odor e é encontrado em maiores quantidades. Além disso, é um composto de polaridade mais elevada, o que significa que é capaz de se solubilizar na cerveja e a sua

sinergia com outros compostos contribui muito para o aroma e sabor da bebida. Durante o processo de fermentação, ele é transformado em  $\alpha$ -terpinol a partir do geraniol e do nerol (ALMAGUER *et al.*,2014; STERBA *et al.*,2015) .

O geraniol possui um aroma de rosa e gerânio e durante a fermentação das cervejas é biotransformado em  $\beta$ -citronelol pelas leveduras. Um estudo realizado buscou explicar a influência no aroma da sinergia entre linalol, geraniol e  $\beta$ -citronelol, e releveu que um excesso de linalol com pequenas quantidades de geraniol e  $\beta$ -citronelol aumentam na cerveja aromas frutados, gramíneos, e principalmente, cítricos (STERBA *et al.*,2015). A Figura 9 mostra as biotransformações com os compostos citados que ocorrem durante a etapa de fermentação da cerveja.

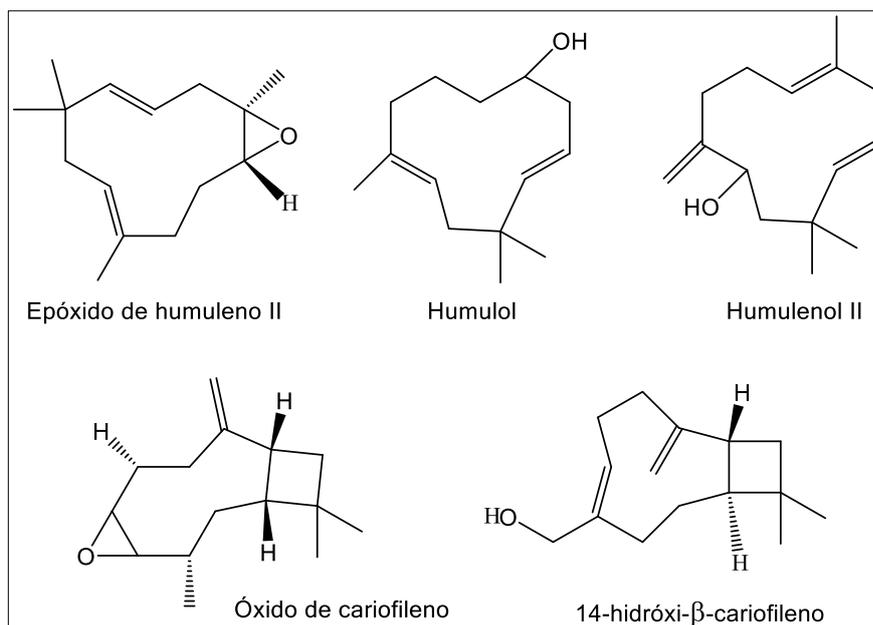
**Figura 9:** Biotransformações durante a fermentação da cerveja.



Fonte: TAKOI *et al.*, 2010.

O  $\alpha$ -humuleno, ao se oxidar, produz monoepóxidos (I, II e III) e diepóxidos, como o humuleno epóxido II e o humuleno diepóxido A, respectivamente. Esses compostos não apenas contribuem muito para o aroma de cedro da cerveja, como, ao sofrerem hidrólise, produzem outros compostos que também impactam o sabor e odor da bebida. Dentre eles, destacam-se o humulenol II e o humulol, que possuem um aroma de feno, sálvia e mofado. Ainda, o  $\beta$ -cariofileno, ao sofrer oxidação, produz principalmente óxido de cariofileno (aroma floral, picante e de cedro) e 14-hidróxi- $\beta$ -cariofileno (cedro) (RETTBERG; BIENDL; GARBE, 2018). Na Figura 10 é apresentada a estrutura desses compostos.

**Figura 10:** Produtos de oxidação do  $\alpha$ -Humuleno e  $\beta$ -Cariofileno.



Fonte: RETTBERG, BIENDL, GARBE, 2018.

Entre as cetonas, merecem destaque a 2-undecanona, um dos compostos oxigenados mais abundantes no óleo essencial do lúpulo, e a humulenodiona, ambas com aromas florais. (ALMAGUER *et al.*,2014). Além disso, outros dois compostos norisoprenóides relevantes para o aroma do lúpulo são  $\beta$ -ionona (aroma floral de violeta) e a  $\beta$ -dasmacenona (aroma frutado, de maçã e de mel) (EYRES; MARRIOT; DUFOUR, 2007).

Por fim, ésteres são compostos muito importantes para o aroma da cerveja e representam cerca de 15% do óleo essencial do lúpulo. Existem dois grupos de ésteres que impactam o aroma da cerveja. O primeiro grupo é composto pelos ésteres originários do óleo essencial, como os ésteres de geranil, além do isobutirato de isobutila e isobutirato de isoamila, que possuem aroma frutado, como de damasco e maçã verde. O segundo grupo são os ésteres formados durante a etapa de fermentação ou armazenamento da cerveja, como por exemplo, o etil 3-metilbutirato e o etil 2-metilbutirato (SCHUBERT, 2021; TAKOI *et al.*,2016).

### 2.5.3 Compostos sulfurados

Os compostos sulfurosos, como os tióis, tioésteres, dissulfetos, entre outros, são conhecidos por possuírem baixos limiares de percepção (0,1 ppb) que podem influenciar o aroma e o sabor da cerveja de forma positiva ou negativa. Usualmente possuem odores de mofo, vegetais cozidos e queijo, mas podem produzir uma vasta quantidade de aromas indesejáveis, como o 2-metil-3-furanotiol, responsável por um aroma de carne assada, e o 3,3-dimetilalil metil sulfeto, responsável por um aroma de alho (KISHIMOTO et al., 2008; LAFONTAINE; SHELLHAMMEER, 2019).

Entretanto, alguns podem contribuir para o aroma frutado e cítrico da cerveja. Como exemplo, cita-se o tiobutanoato de (S)-metil-2-metila, responsável pelo aroma de trufa na cerveja; o 4-mercapto-4-metilpentan-2-ona (4MMP), composto com enxofre mais relevante do lúpulo, que contribuiu para o aroma frutado floral e de groselha preta da cerveja; e o 3-mercapto-1-hexanol, que contribuiu para um aroma frutado e cítrico (KISHIMOTO et al., 2008; LAFONTAINE; SHELLHAMMEER, 2019).

## 2.6 O processo de produção de cerveja e o lúpulo

O processo de produção de cerveja é influenciado por diversos fatores que vão desde a escolha das matérias primas até as condições e etapas da produção. De acordo com a Instrução Normativa nº 65 do dia 10 de dezembro de 2019, os ingredientes obrigatórios na produção de cerveja são o malte, a água, o lúpulo; enquanto os ingredientes opcionais são os adjuntos cervejeiros, produtos de origem animal ou vegetal aptos ao consumo humano e leveduras.

O malte mais comumente utilizado é a cevada, mas também podem ser utilizados outros grãos como trigo, milho, arroz, aveia e centeio. Existem diversas classificações de malte que vão se distinguir no teor de açúcares, aroma, sabor e cor. A sua escolha implicará em um produto final com características específicas, como cervejas claras, escuras, adocicadas, amargas, entre outras (MALLETT, 2022).

De acordo com a Portaria nº 166 de 1977, os maltes são ordenados em quatro classes diferentes (pilsen, munich, caramel e black) e suas respectivas características estão citadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Classificação dos maltes e suas respectivas características.

Tipo de malte	Características
Pale ou Pilsen	É o malte base mais utilizado na produção de cervejas, obtido a partir de

	grãos de cevada maltada e apresenta uma cor mais clara. É o malte responsável por fornecer grande parte dos açúcares fermentáveis na mosturação, bem como a cor dourada da cerveja.
Munich	Esse malte tem uma cor mais escura do que o malte pale e é produzido através de um processo de secagem mais longo. Ele contribui com sabores de pão, biscoito e notas maltadas mais intensas às cervejas.
Caramel	Esse malte passa por um processo de caramelização durante a produção, o que resulta em um sabor doce e tons avermelhados. É comum em cervejas como as Amber Ales, Red Ales e algumas Bocks, proporcionando corpo, cor e um leve dulçor.
Black	Esse é o malte mais escuro disponível e é torrado até ficar praticamente carbonizado. Ele é usado em pequenas quantidades para dar cor e sabores intensos de torrado e café às cervejas escuras

Fonte: KUNZE, 1999; ZSCHOERPER, 2009.

Os maltes vienna e chocolate, apesar de não serem citados na portaria, também são comumente utilizados. O primeiro é similar ao malte Munich, no entanto um pouco mais claro, mas ainda mais escuro que o malte pale. Ele é frequentemente usado em cervejas alemãs, como as Vienna Lagers, e proporciona sabores de nozes e malte. Já o malte chocolate proporciona à cerveja notas de chocolate, café e uma cor mais escura. É comumente usado em Brown Ale, Stouts e Porters (EDNEY; IZYDORCZYK, 2003; MALTING, 2020).

Além dos maltes mais comuns mencionados anteriormente, existem muitos outros disponíveis no mercado, alguns dos quais podem ser considerados exóticos. Esses maltes especiais podem adicionar características únicas às cervejas, proporcionando uma ampla gama de sabores, aromas e cores, como os maltes Biscuit, Melanoidina, Rye, Acidificado, Fumado (Rauchmalz), Aveia, de Centeio Torrado, de Milho (Corn), entre outros (MALTING, 2020).

A água representa 95% do corpo da cerveja e deve apresentar parâmetros físico-químicos dentro das faixas definidas pelo Ministério da saúde, visto que os sais dissolvidos são capazes de alterar o sabor e o odor da cerveja e podem influenciar nos processos físicos, químicos e biológicos durante o processo de produção, impactando a qualidade do produto final. Espera-se uma água com pH levemente ácido, pois colabora com o processo enzimático do grão e com uma maior produção de teor alcoólico da cerveja. Devido a sua importância, os locais de instalação de cervejarias são comumente escolhidos com base na qualidade da água da região (PALMER, 2022).

Os lúpulos são responsáveis pelo amargor da cerveja e por dar diferentes notas de sabor e aroma, como florais, herbais, picantes, de ervas, amadeiradas, entre outras (KORPELAINEN; PIETILÄINEN; 2021). A escolha da variedade depende das características que o produtor deseja para a cerveja produzida, e ele pode ser encontrado em quatro formatos diferentes: flor, plug, pellet ou extrato. Em formato de flor, a planta está na sua forma natural; em plug, as flores são prensadas em formato de discos; em pellet, o lúpulo é triturado, seco e prensado; e em extrato, os principais componentes do lúpulo encontram-se em um produto líquido (RANGEL, 2016).

Os adjuntos são carboidratos não malteados que também fornecem açúcares fermentáveis às leveduras, atuando de forma complementar ao malte. De acordo com a Instrução Normativa nº65/2019, os adjuntos podem substituir em até 45% em peso o malte ou o extrato do malte durante a produção do mosto cervejeiro.

Por fim, as leveduras são microorganismos capazes de metabolizar açúcares fermentáveis em álcool. Na indústria cervejeira, são utilizadas duas espécies do gênero *Saccharomyces*: *Saccharomyces uvarum* e *Saccharomyces cerevisiae* (OLIVEIRA,2011).

Entre as etapas do processamento da cerveja, as principais são a moagem do malte, a mosturação, a filtração, a fervura, o resfriamento, a fermentação, a maturação e o envase (ROSA; AFONSO, 2015). O processo de fabricação pode sofrer algumas variações nas etapas de acordo com o tipo de cerveja produzida, a escala de produção ou devido a particularidades da cervejaria.

A moagem do malte é realizada para diminuir o tamanho do grão e conseqüentemente aumentar a superfície de contato na etapa de mosturação, que consiste na adição de água aquecida ao grão moído. Nessa etapa, diferentes enzimas atuam na mistura e o amido do grão é convertido em açúcares fermentáveis. Outras moléculas também são transformadas nessa etapa e as condições do processo, como pH e temperatura, variam de acordo com estilo de cerveja a ser produzida (MALLET, 2022).

Após essa etapa, o mosto é filtrado a fim de retirar os resíduos sólidos da mistura e tornar a cerveja final o mais límpida possível. Em seguida, é realizada a fervura, etapa responsável por esterilizar o mosto, além de eliminar dimetilsulfetos que conferem a cerveja odor e sabor desagradáveis. É durante essa etapa que o

lúpulo é adicionado. Ao atingir a temperatura de fervura, os lúpulos de amargor são adicionados para que ocorra a isomerização do  $\alpha$ -ácidos em iso- $\alpha$ -ácidos, responsáveis pelo amargor da cerveja. O rendimento dessa reação é influenciado pela densidade, pH e temperatura da mistura. Cervejas mais amargas, como as Indian Pale Ales (IPAs), geralmente requerem uma maior quantidade de lúpulo para atingir o nível desejado de amargor (CARUSO, 2017; RETTBERG; BIENDI; GARBE, 2018).

Ao final da fervura, são adicionados os lúpulos de aroma. Essa etapa é conhecida como "late hopping" ou "whirlpool", e é responsável por adicionar à cerveja diferentes voláteis, como terpenos oxigenados, cetonas e ésteres, que irão influenciar no aroma e no sabor da bebida. As variedades de lúpulo utilizadas para a lupulagem de aroma são selecionadas com base em suas características aromáticas, que podem variar de cítrico e floral a herbal e frutado (RETTBERG; BIENDI; GARBE, 2018).

A próxima etapa é a fermentação, na qual as leveduras adicionadas serão responsáveis por transformar a maltose da mistura em álcool e gás carbônico. O tipo de levedura utilizada e a forma como essa etapa é conduzida irá definir se a cerveja produzida será de alta ou baixa fermentação. Cervejas de alta fermentação, do tipo Ale, são fermentadas por 5 a 10 dias em temperaturas que variam de 15° a 23° graus. As leveduras usadas nesse processo são do tipo *Saccharomyces cerevisiae* e trabalham de forma mais ativa na parte superior do tanque de fermentação, o que dá origem ao nome "fermentação alta". As cervejas produzidas por fermentação alta têm uma ampla variedade de estilos, incluindo Pale Ale, India Pale Ale (IPA), Porter, Stout, Belgian Ale e muitos outros. Elas tendem a ter aromas e sabores mais complexos e frutados, devido às estirpes específicas de levedura utilizadas e às temperaturas mais elevadas de fermentação (KOMAR, 2022; WHITE; ZAINASHEFF, 2010).

Já as cervejas de baixa fermentação, conhecidas como Lager, são fermentadas em temperaturas menores, em torno de 7° a 15° graus, por um período maior. A fermentação baixa ocorre em temperaturas mais frias e as leveduras utilizadas nesse processo são do tipo *Saccharomyces pastorianus* e atuam de maneira mais lenta, fermentando no fundo do tanque de fermentação. As cervejas produzidas por fermentação baixa incluem estilos como Lager (incluindo as Pale Lagers, Pilsners, Dortmunders) e Bock. Elas são geralmente conhecidas por terem

um perfil de sabor mais limpo, com menos notas frutadas e um perfil mais equilibrado entre o amargor do lúpulo e o doce dos maltes (KOMAR, 2022; WHITE; ZAINASHEFF, 2010).

Nessa etapa, compostos de aroma e sabor do lúpulo também são afetados. Alguns voláteis são adsorvidos pela espuma ou eliminados com o gás carbônico, e outros sofrem diferentes biotransformações por meio da ação das leveduras. Algumas reações que ocorrem nessa etapa são a esterificação de ácidos, hidrólise de ésteres, redução de compostos carbonílicos, isomerização de monoterpenóides entre outras (KISHIMOTO *et al.*, 2006; KLIMCZAK; SKONECZNY, 2022). Como exemplo de biotransformação nessa etapa, cita-se a conversão do geraniol em  $\beta$ -citranolol (TAKOI *et al.*, 2016).

Após a fermentação, há a etapa de maturação, na qual a temperatura da cerveja é aumentada alguns graus e permanece dessa forma por até uma semana, com objetivo de estimular o metabolismo das leveduras. Nessa etapa, as cetonas vicinais, como a 2-3-butanodiona, 2-3-pentanodiona e 2,3-butanodiol, são reabsorvidas pelas leveduras a fim de evitar um produto final com gosto desagradável. Nessa etapa também ocorre a clarificação da cerveja por meio da decantação das leveduras e outras partículas sólidas (GUIDO, 2018).

Ainda, uma dose extra de lúpulos pode ser adicionada em uma etapa chamada de dry hopping. Essa etapa é responsável por adicionar uma nova leva de compostos de aroma do lúpulo, visto que há uma grande perda dos compostos voláteis durante a fervura. É possível que haja uma pequena contribuição ao amargor nessa etapa, em razão da oxidação de lupulonas e humulonas em humulinonas e hulupulonas. Esse método é muito utilizado na produção de cervejas do tipo IPA e Pale Ale e é conhecido por trazer à cerveja notas cítricas, florais e de pinho (BRENDL; HOFMANN; GRANVOGL, 2019; HIERONYMUS, 2012; RETTBERG; BIENDL; GARBE, 2018).

Existem três maneiras de realizar o dry hopping. A primeira delas consiste em adicionar o lúpulo no início da fermentação, e é vista como a menos eficiente, pois o dióxido de carbono pode anular os aromas da planta. A segunda trata-se de adicionar os lúpulos após a fermentação, e é considerada a melhor opção visto que o baixo pH e a presença de álcool evita a contaminação durante a lupulagem, além de não apresentar mais neste momento uma grande produção de CO<sub>2</sub>. E por fim, o

lúpulo pode ser adicionado no barril durante a maturação, mas ao longo do tempo pode ocorrer perda de aroma no recipiente (SILVA, 2017).

Por fim, a cerveja será carbonatada e envasada. Em cervejarias artesanais, a cerveja é armazenada em recipientes de vidro âmbar e posteriormente carbonatadas. O objetivo da carbonatação é gerar mais CO<sub>2</sub> a fim de obter o perfil sensorial desejado e conservar a cerveja. Existem duas formas de carbonatação: a primeira é conhecida como priming e consiste na adição de açúcares que serão fermentados pelas leveduras restantes. A segunda forma é a carbonatação forçada, na qual CO<sub>2</sub> sob pressão é injetado diretamente da cerveja. A quantidade de açúcar adicionado ou de CO<sub>2</sub> vai depender do estilo da cerveja produzida (FIGUEIREDO, 2019).

## 2.7 Outros tipos de lupulagem durante o processamento da cerveja

Além das formas de lupulagem mais comuns mencionadas anteriormente (lupulagem para amargor, lupulagem para aroma e dry hopping), existem outras técnicas menos convencionais que também podem ser utilizadas na produção de cerveja. A Tabela 4 demonstra essas técnicas e suas respectivas características.

**Tabela 4:** Tipos de lupulagem alternativas.

Tipo de lupulagem	Características da técnica
Lupulagem no Mosto Inicial ou " <i>First Wort Hopping</i> "	O lúpulo é adicionado ao mosto no início do processo de filtragem, antes da fervura. Essa abordagem permite uma extração mais suave dos óleos essenciais do lúpulo, resultando em um menor amargor e aromas distintos na cerveja final.
Lupulagem Contínua ou " <i>Continuous Hopping</i> "	Nessa técnica, o lúpulo é incorporado de forma contínua ao longo de todo o processo de fervura. Isso pode ser realizado através de um sistema automatizado que introduz o lúpulo em intervalos regulares ou de forma constante durante a fervura. O propósito é alcançar uma intensidade de amargor ou aroma mais gradual e controlada.
Lupulagem na Mosturação ou " <i>Mash Hopping</i> "	O lúpulo é introduzido diretamente no mosto durante a etapa de mosturação, na qual o malte é misturado com água quente para extrair os açúcares, possibilitando a extração dos óleos aromáticos e dos sabores característicos do lúpulo.
Câmara de Lúpulo ou " <i>Hopback</i> "	O hopback é um dispositivo usado para infundir a cerveja com os óleos aromáticos do lúpulo após a fervura, mas antes do resfriamento. A cerveja quente é passada através da câmara de lúpulo, onde o aroma do lúpulo é extraído antes de ir para o resfriamento e fermentação.
" <i>Hopbursting</i> "	Essa técnica é uma variação do dry hopping. O lúpulo é adicionado em grandes quantidades nos últimos minutos da fervura, resultando em uma adição intensa de aroma de lúpulo na cerveja.

Fonte: BERRY, 2017; HUOLIHAN, 2016; JANISH, 2023; PODESZWA, HARASYM, 2023; SHELLHAMMER, HAHN, 2017.

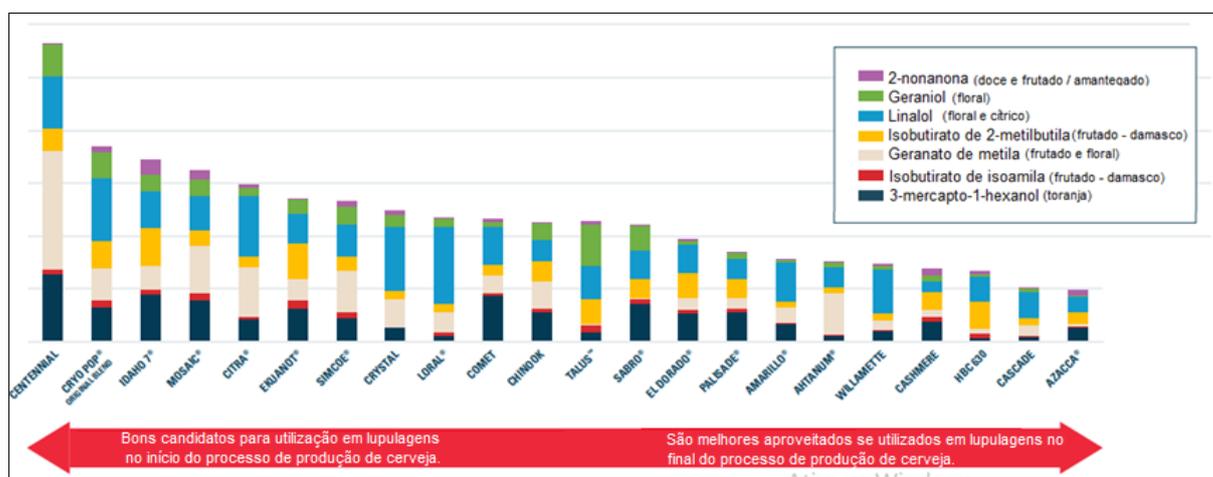
Essas técnicas menos convencionais de lupulagem podem ser consideradas mais experimentais e variam uma cervejaria para outra. Os cervejeiros artesanais muitas vezes utilizam essas abordagens para criar cervejas únicas e diferenciadas, explorando novos perfis de sabor e aroma.

## 2.8 Sete compostos sobreviventes

Em uma pesquisa realizada pela Yakima Chief Hops, foram identificados sete compostos, conhecidos como sobreviventes, que possuem grande potencial de serem encontrados na cerveja final e que impactam significativamente o seu aroma e sabor.

Dessa forma, a presença desses analitos no óleo essencial de lúpulo torna-se interessante para os cervejeiros. Os compostos em questão são a 2-nonanona, o geraniol, o linalol, o isobutirato de 2-metilbutila, o geranato de metila, o isobutirato de isoamila e o 3-mercaptop-1-hexanol. A Figura 11 demonstra e compara a proporção encontrada entre os compostos nas 22 variedades de lúpulo analisadas e descreve as notas aromáticas características de cada um deles.

**Figura 11:** Sete compostos sobreviventes.



Fonte: Adaptado de YAKIMA CHIEF HOPS, 2022.

Observa-se que nas variedades em que esses compostos são encontrados em maiores concentrações, existe uma maior probabilidade de sucesso nas lupulagens que ocorrem no início do processo de produção, como nas etapas de fervura, whirlpool, além do dry hopping durante a fermentação. Já nas variedades em

que os compostos são encontrados em menores concentrações, é recomendado realizar a etapa de dry hopping após a fermentação, a fim de evitar a perda desses compostos voláteis (YAKIMA CHIEF HOPS, 2022).

## **2.9 Método oficial de análise**

Os métodos utilizados para extração e qualificação das amostras de óleo essencial de lúpulo foram descritos pela American Society of Brewing Chemists (ASBC). Para a extração, foi utilizada a técnica de hidrodestilação; e para posterior qualificação, a técnica de cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas.

### **2.10 Extração do óleo essencial**

Existem diversos métodos de extração de óleos essenciais, porém o que reproduz da forma mais semelhante o processo que ocorre na produção de cerveja é a hidrodestilação, técnica cujo solvente utilizado é a água. Para a sua realização, o aparelho mais utilizado é o de Clevenger. Nesse sistema, a matéria prima é submersa em água, e a mistura é aquecida através de uma fonte de calor. A água então entra em ebulição e o vapor produzido carrega as substâncias voláteis presentes no lúpulo, como os óleos essenciais, até o condensador. Nesse momento, ocorre uma troca de calor e duas fases distintas são formadas: o óleo essencial e a água (GOMES, 2003).

### **2.11 Qualificação do óleo essencial**

O próximo passo após a extração é a realização de análises qualitativas e quantitativas da amostra extraída. Para isso, é utilizada a técnica de cromatografia a gás (GC), que consiste na introdução da amostra vaporizada em um fluxo de gás, conhecido como gás de arraste ou fase móvel. A amostra então passa por uma coluna capilar contendo uma fase estacionária, local onde ocorrerá a separação das substâncias presentes na amostra (AMORIM, 2019).

Após essa separação, a amostra será conduzida até um detector, o espectrômetro de massas (MS). Essa técnica consiste em medir a razão massa/carga dos íons gerados por meio de um analisador de massas que atua via um campo eletromagnético. O sinal dos íons é processado por um sistema de dados, que gera um espectro de massas – um gráfico que relaciona os íons presentes na amostra e sua razão  $m/z$  (PAIVA *et al*, 2010).

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

- Identificar diferentes compostos dos óleos essenciais de lúpulos brasileiros e compará-los com os compostos presentes em lúpulos importados.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Extrair os óleos essenciais de diversas variedades de lúpulos através da técnica de hidrodestilação e obter seus respectivos teores (%v/m).

- Identificar e comparar a composição química dos óleos essenciais das variedades de lúpulos brasileiros e importados por meio da técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

- Semi-quantificar os compostos mirceno, cariofileno, farneseno, humuleno e linalol nas amostras de lúpulos adquiridas por meio da porcentagem relativas das áreas dos respectivos picos.

- Traçar o perfil químico de diferentes lúpulos brasileiros e comparar com os perfis químicos das mesmas variedades produzidas em outros países por meio das técnicas multivariadas PCA (análise de principais componentes) e HCA (análise de agrupamento hierárquicos).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Amostras de lúpulo

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram analisadas 28 amostras de lúpulos no total. Dentre elas, foram utilizadas dez variedades diferentes de lúpulos brasileiros e suas respectivas amostras importadas, além do lúpulo Mantiqueira, considerado 100% brasileiro. As amostras se encontravam no formato de flor e em pellet conforme a Figura 12, e foram mantidas em um freezer até o momento das análises.

**Figura 12:** Lúpulo em flor e em pellet.



A Tabela 5 apresenta todas as amostras utilizadas com a sua respectiva variedade, formato, país de origem e ano da safra.

**Tabela 5:** Amostras de lúpulo analisadas.

	<b>Variedade</b>	<b>País</b>	<b>Formato</b>	<b>Ano</b>
<b>1</b>	Comet	Brasil	Pellet	2021
<b>2</b>	Comet	Brasil	Flor	2021
<b>3</b>	Comet	Brasil	Flor	2021
<b>4</b>	Comet	Brasil	Flor	2021
<b>5</b>	Comet	EUA	Pellet	2019
<b>6</b>	Cascade	Brasil	Flor	2021
<b>7</b>	Cascade	Brasil	Flor	2021
<b>8</b>	Cascade	Brasil	Pellet	2021
<b>9</b>	Cascade	EUA	Pellet	2020
<b>10</b>	Saaz	Brasil	Flor	2021
<b>11</b>	Saaz	República Tcheca	Pellet	2019
<b>12</b>	Chinook	Brasil	Flor	2021
<b>13</b>	Chinook	EUA	Pellet	2019

14	Centennial	Brasil	Pellet	2021
15	Centennial	EUA	Pellet	2020
16	Hallertau Mittelfruh	Brasil	Pellet	2021
17	Hallertau Mittelfruh	EUA	Pellet	2020
18	Mantiqueira	Brasil	Flor	2021
19	Sorachi Ace	Brasil	Pellet	2021
20	Sorachi Ace	EUA	Pellet	2020
21	Galena	Brasil	Flor	2021
22	Galena	EUA	Pellet	2019
23	Columbus	Brasil	Pellet	2021
24	Columbus	EUA	Pellet	2020
25	Nugget	Brasil	Pellet	2021
26	Nugget	EUA	Pellet	2020
27	Hallertau Magnum	Brasil	Flor	2021
28	Hallertau Magnum	Alemanha	Pellet	2020

## 4.2 Extração dos óleos essenciais

O procedimento de extração foi realizado de acordo com as recomendações dadas pela *American Society of Brewing Chemists* (ASBC). Para analisar o teor de óleos essenciais presente em cada uma das amostras, foi empregada a técnica de hidrodestilação, na qual o aparelho utilizado foi o de Clevenger. Inicialmente, foi necessário triturar as amostras de lúpulos em flor devido ao seu alto volume quando comparadas às amostras em pellet. Em seguida, as amostras foram colocadas em um balão de 5 litros e submersas em água. A mistura foi aquecida por meio de uma manta de aquecimento, e a água, ao entrar em ebulição, produziu um vapor que carregou as substâncias voláteis presentes no lúpulo, como os óleos essenciais, até o condensador. Nesse momento, duas fases distintas foram formadas, sendo possível determinar a quantidade de óleo essencial extraída, conforme pode ser observado na Figura 13. Esse processo foi realizado uma única vez para cada amostra de lúpulo analisada.

**Figura 13:** Aparelho de Clevenger.

### 4.3 Teor de óleos essenciais

Em cada extração, foram utilizadas amostras de 50 a 100 gramas de lúpulo. A partir da massa da amostra e do volume de óleo essencial coletada, foi possível calcular o teor de óleo essencial para cada amostra, de acordo com a Equação 1.

$$T(\%) = \frac{V \cdot 100}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

T = Quantidade total de óleos essenciais em mL por 100g ou rendimento da reação (%).

V= Volume do óleo essencial em mL.

m= massa em g da amostra de lúpulo.

Conforme dados disponibilizados pela ABSC, os lúpulos foram classificados em lúpulos de alto ou baixo teor de óleos essenciais. A Tabela 6 mostra como foi realizada essa classificação.

**Tabela 6:** Classificação do teor de óleos essenciais no lúpulo.

Lúpulo em pellets	
Baixo teor de óleos essenciais	≤ 0,5 mL/100g
Alto teor de óleos essenciais	≥ 1,2mL/100g
Lúpulo em flor	
Baixo teor de óleos essenciais	≤ 0,5 mL/100g
Alto teor de óleos essenciais	≥ 1,2mL/100g

Fonte: ASBC.

Além disso, os teores de óleo essenciais obtidos foram comparados com os valores da literatura disponibilizados nos sites das empresas BarthHaas e Hopsteiner.

#### 4.4 Análises qualitativas e quantitativas das amostras de óleos essenciais

As análises qualitativas das amostras extraídas foram realizadas por meio da técnica de cromatografia a gás (GC) acoplada a um espectrômetro de massas (MS). Foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010. Todas as amostras de óleos essenciais foram inicialmente diluídas em hexano na proporção de 1:100. Em seguida, foi injetado no equipamento 1µl de cada uma delas no modo split 1:10. Os analitos foram separados por uma coluna capilar de sílica fundida do tipo RTX5-MS (30m x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm), sob as seguintes condições cromatográficas: fluxo da coluna de 1,53 mL/min, gás de arraste Hélio, fluxo de gás 19,9 mL/min, temperatura de injeção de 260°C, rampa de temperatura do forno de 50°C até 250°C, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

O espectro de massas foi elaborado no modo scan, com varredura de  $m/z$  de 40 a 500 Da. A temperatura da fonte de íons era de 200°C e a de interface de 250°C, com o corte de solvente aos 4 minutos.

Foram selecionados para análise todos os picos do cromatograma cuja porcentagem em área fosse igual ou maior a 0.5% da área total do cromatograma. A identificação dos compostos foi executada por meio do software GC-MS Solutions no qual foi realizada a comparação dos espectros de massa obtidos no software com os espectros de massa presentes nas bibliotecas NIST 27, NIST 147, WILEY 7 e FFNSC 2 (ADAMS, 2017). Sugestões das bases de dados com similaridade inferior a 90% ou ainda com diferenças visuais em intensidades relativas de

fragmentos importantes não foram consideradas. Além dos espectros de massas, foram comparados os índices de retenção cromatográficos experimentais, obtidos por meio do método de Van den Dool e Kratz com padrões de n-alcenos C10-C26, com os encontrados na literatura. Neste caso, índices com variação acima de 10 unidades em relação aos valores conhecidos também foram desconsiderados.

Foram realizadas semi-quantificações dos compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno, importantes para o aroma do lúpulo de acordo com a ASBC. Para isso, foi utilizado o método de normalização das áreas dos picos no cromatograma, já utilizado em diversas literaturas relacionadas (ALMEIDA, 2019; LIU Z; WANG L; LIU, 2018; NANCE; SETZER, 2011; YAN D. *et al*, 2018).

Nesta abordagem, considerou-se que a soma dos valores de área dos picos analisados corresponde a 100% do cromatograma respectivo. Com base nessa premissa, foi possível calcular a área relativa de cada composto. A partir dos valores de concentração das amostras diluídas em hexano preparadas e do volume de injeção no GC-MS, determinou-se o volume de óleo essencial injetado. Utilizando esse valor calculado, juntamente com as áreas relativas encontradas para cada composto e o valor de densidade do óleo de lúpulo relatado na literatura como 0,85 g/ml, foi possível calcular a massa em gramas dos compostos de interesse (BARTHHAAS, 2021).

Também foi conduzida uma análise correlacionando o teor de óleos essenciais e as massas dos compostos  $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno nas variedades de lúpulo Centennial, Galena, Saaz e Hallertau Magnum, respectivamente. Para essa avaliação, foi empregada uma regra de três simples, permitindo calcular a massa desses compostos em 100 gramas de lúpulo, conforme demonstrado na Equação 2.

$$M(g) = \frac{m \cdot V}{v} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

M = M (g) do composto analisado em 100g de lúpulo.

m = massa (g) do composto em 0,001 mL de volume do óleo essencial.

V= Volume de óleo essencial (mL) em 100g de lúpulo.

v= volume do óleo essencial (mL) injetado no GC-MS (0,001 mL).

#### **4.5 Análises estatísticas**

A fim de aferir a similaridade das amostras, especialmente entre as amostras de mesma variedade, mas de países distintos, foram realizadas análises multivariadas por meio das técnicas de análise de principais componentes (PCA) e análises de agrupamento (HCA) empregando-se o software MetaboAnalyst. Os dados foram normalizados previamente centrados na média.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Rendimento das extrações de óleos essenciais**

O teor de óleo essencial dos lúpulos analisados é comumente evidenciado em ml/100g, e os valores calculados para as amostras encontram-se na Tabela 7. Dos 11 pares de variedades analisados, em seis a amostra brasileira apresentou um teor de óleo essencial acima da respectiva amostra importada. As variedades em questão foram a Comet, Saaz, Columbus, Galena, Nugget e Hallertau Magnum, e estão destacadas na tabela. Além disso, de acordo com a classificação dada pela ASBC, nenhum lúpulo brasileiro analisado foi considerado de baixo teor de óleos essenciais, enquanto a amostra importada da variedade Saaz se enquadra na classificação.

Os grupos BarthHaas e Hopsteiner, líderes mundiais no mercado do lúpulo, disponibilizam em seu site uma média das análises de diferentes parâmetros de lúpulos comercializados nos últimos anos. Ao comparar os resultados disponibilizados com os obtidos experimentalmente, observa-se que dos 16 lúpulos brasileiros analisados, apenas cinco (Nugget, Sorachi Ace, Columbus e duas amostras da variedade Cascade) obtiveram um teor abaixo das faixas descritas pelas empresas. Além disso, os lúpulos brasileiros das variedades Saaz, Galena e Hallertau Magnum se destacaram, visto que demonstraram teores superiores aos valores relatados na literatura.

As diferenças nos resultados obtidos são explicadas por diversos fatores, como o clima e o solo do local de plantio, as condições de colheita, pós-colheita, armazenamento e secagem, além do ano da safra e do momento da análise. A própria classificação da ASBC em lúpulo de alto e baixo teor leva em consideração, por exemplo, o formato do lúpulo, visto que lúpulos em formato de pellet, por serem mais processados, costumam ter uma maior quantidade de lupulina, e, portanto, possuem uma faixa de classificação em ml/100g do teor diferente da faixa do lúpulo em flor.

Utilizar lúpulos que apresentam maiores teores de óleos essenciais pode ser mais econômico e eficiente no processo de produção de cerveja, visto que o cervejeiro pode obter resultados desejados com uma menor quantidade da planta.

**Tabela 7:** Variabilidade dos teores de óleo essencial nas diferentes amostras de lúpulo brasileiras e importadas.

Amostras de Lúpulo	Código	País	Formato	Safra	Massa Pesada	Volume Extraído (ml)	Teor de Óleos Essenciais (ml/100g)	Classificação ASBC (Teor)	BarthHaas (ml/100g)	Hopsteiner (ml/100g)
Comet	BR1	Brasil	Pellet	2021	94,70	1,20	<b>1,27</b>	Médio	1,40 – 3,30	1,00 – 2,00
	BR2	Brasil	Flor	2021	39,91	1,00	<b>2,51</b>	Alto		
	BR3	Brasil	Flor	2021	51,47	1,50	<b>2,91</b>	Alto		
	BR4	Brasil	Flor	2021	33,24	0,60	<b>1,81</b>	Alto		
	IMP5	EUA	Pellet	2019	94,61	1,10	1,16	Médio		
Cascade	BR6	Brasil	Flor	2021	95,87	0,50	0,52	Médio	1,30 – 1,30	0,80 – 1,50
	BR7	Brasil	Flor	2021	33,70	0,40	1,19	Médio		
	BR8	Brasil	Pellet	2021	91,98	0,60	0,65	Médio		
	IMP9	EUA	Pellet	2020	94,31	1,20	1,27	Alto		
Saaz	BR10	Brasil	Flor	2021	64,44	0,50	<b>0,78</b>	Médio	0,50 – 0,75	0,30 – 0,70
	IMP11	República Tcheca	Pellet	2019	94,70	0,40	0,42	Baixo		
Chinook	BR12	Brasil	Flor	2021	38,00	0,40	1,05	Médio	1,00 – 2,50	1,50 – 2,50
	IMP13	EUA	Pellet	2019	94,83	2,10	2,21	Alto		
Centennial	BR14	Brasil	Pellet	2021	91,99	0,90	0,98	Médio	1,50 – 2,50	0,80 – 2,30
	IMP15	EUA	Pellet	2020	95,26	1,40	1,47	Alto		
Hallertau Mittelfruh	BR16	Brasil	Pellet	2021	90,02	0,70	0,78	Médio	1,19 – 1,34	0,70 – 1,30
	IMP17	EUA	Pellet	2020	93,60	0,90	0,96	Médio		
Mantiqueira	BR18	Brasil	Flor	2021	69,72	0,60	0,86	Médio	-	-
Sorachi Ace	BR19	Brasil	Pellet	2021	90,92	0,70	0,77	Médio	1,50 - 4,00	2,50 - 4,50
	IMP20	EUA	Pellet	2020	92,74	1,50	1,62	Alto		
Galena	BR21	Brasil	Flor	2021	100,00	2,00	<b>2,00</b>	Alto	0,90 - 1,30	0,90 - 1,20
	IMP22	EUA	Pellet	2019	94,85	1,50	1,58	Alto		
Columbus	BR23	Brasil	Pellet	2021	100,69	2,20	<b>2,18</b>	Alto	2,50 - 4,50	2,50 - 3,50
	IMP24	EUA	Pellet	2020	94,65	2,00	2,11	Médio		
Nugget	BR25	Brasil	Pellet	2021	77,48	0,70	<b>0,90</b>	Médio	1,00 - 3,00	1,50 - 3,00
	IMP26	EUA	Pellet	2020	94,86	0,80	0,84	Médio		
Hallertau Magnum	BR27	Brasil	Flor	2021	89,12	2,90	<b>3,25</b>	Alto	2,53 - 2,85	1,90 - 2,80
	IMP28	Alemanha	Pellet	2020	91,63	2,00	2,18	Alto		

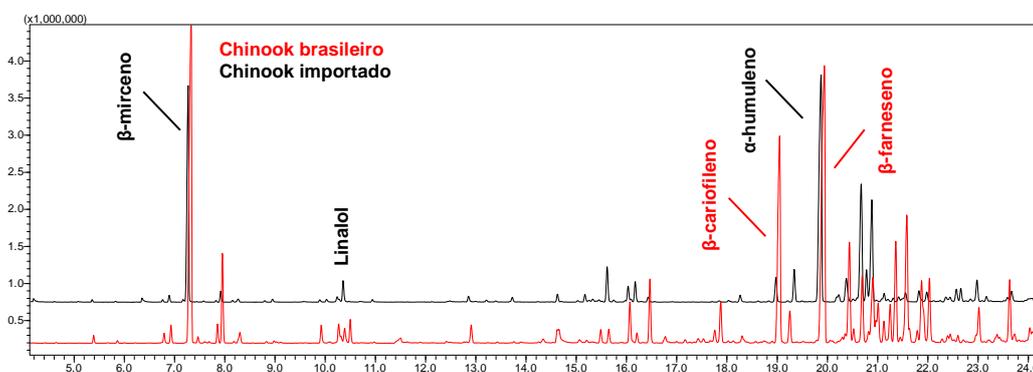
Fonte: BarthHaas, Hopsteiner.

No entanto, é importante pontuar que apesar de existir uma correlação entre o teor de óleos essenciais e concentração dos compostos voláteis, no qual é esperado uma maior quantidade de  $\alpha$ -ácidos,  $\beta$ -ácidos, monoterpenos e sesquiterpenos em maiores teores de óleos essenciais, essa relação não é linear e direta em todas as variedades de lúpulo.

## 5.2 Caracterização dos compostos químicos presentes nas amostras por GC-MS

Foram encontrados 119 compostos nas análises por GC-MS com uma área igual ou maior que 0,5% da respectiva área total do cromatograma nas 28 amostras de lúpulos coletadas. Na Figura 14 são apresentados os cromatogramas da amostra brasileira e importada da variedade Chinook, com destaque para os compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno, usualmente encontrados em amostras de lúpulo, importantes para o seu aroma e para a indústria cervejeira, de acordo com a American Society of Brewing Chemists. O geraniol também é um composto citado como importante para o aroma do lúpulo pela ASBC, entretanto, ele não foi identificado em nenhuma das amostras analisadas nas concentrações selecionadas. Este cenário também foi observado em um trabalho realizado por ALMEIDA J.M., no qual 18 amostras de lúpulos brasileiros foram analisadas e o geraniol não foi identificado em nenhuma delas.

**Figura 14:** Cromatograma referente ao óleo essencial obtido a partir do lúpulo da variedade Chinook com destaque para os componentes  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno.



Na Tabela 8, são relatados todos os analitos encontrados para a concentração selecionada e as respectivas referências de pesquisas nas quais já foram identificados previamente em amostras de lúpulo os compostos apresentados. Ao final do trabalho, no apêndice, são apresentados os espectros de massas e os índices de retenção dos analitos não identificados.

**Tabela 8:** Compostos identificados nos 28 óleos essenciais de lúpulos analisados e referências em que eles foram relatados previamente em amostras da planta.

Compostos	Referências
1 (43,83,41,55)*	-
2 (43,55,41,83)*	-
3 (43,41,75,85)*	-
4 (43,85,41,75)*	-
5 (83,43,55,41)*	-
6 (41,55,83,43)*	-
7 (43,85,72,57)*	-
8 (43,55,83,41)*	-
9 (41,55,83,43)*	-
10 (55,83,43,41)*	-
11 (55,83,43,41)*	-
12 (43,83,55,41)*	-
propanoato de 2-metilbutila	ALTWIES J.R., <i>et al.</i> , 2019; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017.
$\beta$ -pineno	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY R.G., LING L., 1967; BUTTERY R.G. <i>et al.</i> , 1952; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015. GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017
$\beta$ -mirceno	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; BUTTERY , LING, 1967; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; JUSTEN D., 2019; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; YAN D. <i>et al.</i> , 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SANTANA V.N., 2020; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; STEINHAUS M., WILHELM W., SCHIEBERLE P., 2007; SU X., YIN W., 2021
2-metilpropanoato de 3-metilbutila	ERI S., <i>et al.</i> , 2000; FORSTER A., GAHR A., 2013; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019.; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; MCGREGOR L., BONTEMPO W., 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SHARPE, LAWS, 1980; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
isobutirato de 2-metilbutila	BUTTERY R.G., LING L., 1967; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; FORSTER A., GAHR A., 2013; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; MCGREGOR L., BONTEMPO W., 2016; SHARPE, LAWS, 1980.
butanoato de isoamila	ALMEIDA J.M., 2020; BUTTERY , LING, 1967; DRESEL M. <i>et al.</i> , 2015; GUAN X. <i>et al.</i> , 2019; QIAN M.C., 2014; STEFANIKOVA J. <i>et al.</i> , 2020.
13 (68,93,67,55)*	-
$\beta$ -felandreno	ALMEIDA J.M., 2020; ALTWIES J.R., <i>et al.</i> , 2019; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
limoneno	ABERL A., COELHAN M., 2012; BUTTERY, LING, 1967; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015. GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; STEINHAUS M., WILHELM W., SCHIEBERLE P., 2007; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
(E)- $\beta$ -ocimeno	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY , LING, 1967; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; YAN D. <i>et al.</i> , 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SU X., YIN W., 2021
metil-6-metil heptanoato	ALMEIDA J.M., 2020; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIU Z., WANG. L., LIU Y., 2017; LOTUS

- GARDEN BOTANICALS; DAVIES N.W., MENARY R.C., 1981; PURDY V. *et al.*, 2021; SALANTA L.C. *et al.*, 2012.
- 2-nonanona**  
 ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; KROFTA K. *et al.*, 2017; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; MONGELLI A., *et al.*, 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1971; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; YAN D. *et al.*, 2017.
- linalol**  
 ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; BUTTERY , LING, 1967; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. *et al.*, 2020; ERI S., *et al.*, 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., *et al.*, 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SU X., YIN W., 2021; YAN D. *et al.*, 2017.
- perileno**  
 ALTWIES J.R., *et al.*, 2019; GONÇALVES J. *et al.*, 2012; HOLLE A.V., *et al.*, 2017; KASKONAS P. *et al.*, 2016; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; PRAET T., *et al.*, 2015.; PURDY V. *et al.*, 2021; YAN D. *et al.*, 2017.
- 14 (85,43,71,70)\***
- nonanal**  
 ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., *et al.*, 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1972; QIAN M.C., 2014; STEINHAUS M., WILHELM W., SCHIEBERLE P., 2007.
- isovalerato de 2-metilbutila**  
 LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SHARPE, LAWS, 1980; SU X., YIN W., 2021; YAN D. *et al.*, 2017.
- 15 (43,41,71,69)\***
- octanoato de metila**  
 LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; BUTTERY , LING, 1967; SHARPE, LAWS, 1980; SU X., YIN W., 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; KROFTA K. *et al.*, 2017; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019.
- 2-decanona**  
 YAN D. *et al.*, 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ERI S., *et al.*, 2000; NAYA, KOTAKE, 1971; MONGELLI A., *et al.*, 2016; ABERL A., COELHAN M., 2012; KROFTA K. *et al.*, 2017; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019.
- 16 (74,87,55,43)\***
- nonanoato de metila**  
 BUTTERY , LING, 1967; ERI S., *et al.*, 2000; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PURDY V. *et al.*, 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SHARPE, LAWS, 1980; SU X., YIN W., 2021; YAN D. *et al.*, 2017.
- 9-metil-2-decanona**  
 BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; DAVIES N.W., MENARY R.C., 1981; NAYA Y.K, KOTAYE M., 1971; SANCHEZ N.B., 1990; SHARPE F.R, LAWS D. R.J., 1981.
- 17 (43,68,54,41)\***  
 -
- 18 (41,69,43,67)\***  
 -
- 2-undecanona**  
 ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NAYA, KOTAKE, 1971; PRAET T., *et al.*, 2015; PURDY V. *et al.*, 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SANTANA V.N., 2020; YAN D. *et al.*, 2017.
- 2-undecanol**  
 LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; LOTUS GARDEN BOTANICALS; NAYA, KOTAKE, 1972; PURDY V. *et al.*, 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003.
- dec-4-enoato de metila**  
 ALTWIES J.R., *et al.*, 2019; ERI S., *et al.*, 2000; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., *et al.*, 2015; PURDY V. *et al.*, 2021; SHARPE, LAWS, 1980; YAN D. *et al.*, 2017.
- 19 (85,67,55,150)\***
- decanoato de metila**  
 BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; ERI S., *et al.*, 2000; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PURDY V. *et al.*, 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SHARPE, LAWS, 1980; YAN D. *et al.*, 2017.
- geranato de metila**  
 BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; HOLLE A.V., *et al.*, 2017; JUSTEN D., 2019; BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., *et al.*, 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SU X., YIN W., 2021; YAN D. *et al.*, 2017.
- α-copaeno**  
 BERNOTIENÉ G. *et al.*, 2004; ERI S., *et al.*, 2000; DUARTE L., 2018; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; KROFTA K. *et al.*, 2017; LIGOR M. *et al.*, 2014; DUARTE L.M. *et al.*, 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; YAN D. *et al.*, 2017.
- acetato de geranila**  
 BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; HOLLE A.V., *et al.*, 2017; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PURDY V. *et al.*, 2021; SHARPE, LAWS, 1980; YAN D. *et al.*, 2017.
- undecanoato de metila**  
 BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; ERI S., *et al.*, 2000; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SHARPE, LAWS, 1980.
- 2-dodecanona**  
 ABERL A., COELHAN M., 2012; ERI S., *et al.*, 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., *et al.*, 2019; MONGELLI A., *et al.*, 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1971;

	PURDY V. <i>et al.</i> , 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>20 (41,81,55,107)*</b>	-
<b>trans-<math>\beta</math>-cariofileno</b>	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; JUSTEN D., 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SANTANA V.N., 2020; BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b><math>\beta</math>-copaeno</b>	LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019. LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019.
<b>trans-<math>\alpha</math>-bergamoteno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>aromadendreno</b>	ALMEIDA J.M., 2020; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; SALANTA L.C. <i>et al.</i> , 2012; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>(E)-<math>\beta</math>-farneseno</b>	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; SANTANA V.N., 2020; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b><math>\alpha</math>-humuleno</b>	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., <i>et al.</i> , 2015; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; STEINHAUS M., WILHELM W., SCHIEBERLE P., 2007; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> ,
<b>21 (43,81,54,68)*</b>	-
<b>22 (43,54,67,68)*</b>	-
<b>23 (161,69,81,105)*</b>	-
<b>propanoato de geranila</b>	BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; HOLLE A.V., <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SHARPE, LAWS, 1980
<b>valenceno</b>	DABBOUS-WACH A. <i>et al.</i> , 2021; JUNIOR J.C.M, 2019; KASKONAS P. <i>et al.</i> , 2016; QIAN M.C., 2014; SALANTA L.C. <i>et al.</i> , 2012; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b><math>\gamma</math>-muroleno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1972; SU X., YIN W., 2021; ROBERTS M.T., DUFOUR J.P., LEWIS A.C., 2003; GONÇALVES J. <i>et al.</i> , 2012; SANTANA V.N., 2020; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b><math>\alpha</math>-amorfenno</b>	ARCHERY V., 2021; DRESEL M. <i>et al.</i> , 2015; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; JUNIOR J.C.M, 2019; JUSTEN D., 2019; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SALANTA L.C. <i>et al.</i> , 2012; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; ALMEIDA J.M., 2020.
<b>24 (43,55,41,69)*</b>	-
<b><math>\alpha</math>-curcumeno</b>	ARAÚJO, L.V. <i>et al.</i> , 2013; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011.
<b><math>\beta</math>-selineno</b>	LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; SANTANA V.N., 2020; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>25 (58,43,119,93)*</b>	-
<b>2-tridecanona</b>	ABERL A., COELHAN M., 2012; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NAYA, KOTAKE, 1971; BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; YAN D. <i>et al.</i> , 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011
<b><math>\alpha</math>-selineno</b>	BUTTERY, R. G.; LING, L.,1967; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011.

	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004;
<b>α-muroлено</b>	DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KASKONAS P. <i>et al.</i> , 2016; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1972; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022
<b>epizonareno</b>	XU C., 2018; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>3,6 dodecanoato de metila</b>	DRESEL M. <i>et al.</i> , 2015; TEDONE <i>et al.</i> , 2020; TROCHINE A. <i>et al.</i> , 2020; XU C., 2018; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; SHARPE, LAWS, 1980; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>α-farneseno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; TEDONE <i>et al.</i> , 2020; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>β-bisaboleno</b>	ARAÚJO, L.V. <i>et al.</i> , 2013; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; DURELLO R.S., 2019; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; NAYA, KOTAKE, 1972; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021.
<b>isobutanoato de geranila</b>	ALTWIES J.R., <i>et al.</i> , 2019; BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; QIAN M.C., 2014; SANCHEZ N.B., 1990; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022.
<b>26 (79,93,121,119)*</b>	-
<b>27 (161,41,105,55)*</b>	-
<b>γ-cadineno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; DUARTE L., 2018; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KATSOTIS <i>et al.</i> , 1989; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; YAN D. <i>et al.</i> , 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022.
<b>7-epi-α-selineno</b>	ALMEIDA J.M., 2020; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; TROCHINE A. <i>et al.</i> , 2020; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>δ-amorfeno</b>	ALMEIDA J.M., 2020; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; EYRES D., DUFOUR J.P., 2009; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; LOTUS GARDEN BOTANICALS; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; TROCHINE A. <i>et al.</i> , 2020; XU C., 2018.
<b>28 (161,122,69,84)*</b>	-
<b>δ-cadineno</b>	LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; DUARTE L.M. <i>et al.</i> , 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; DUARTE L., 2018; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; BUTTERY, R. G.; LING, L., 1967; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019.
<b>trans-cadina-1,4-dieno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; JUNIOR J.C.M, 2019; DRESEL M. <i>et al.</i> , 2015; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LOTUS GARDEN BOTANICALS; ALMEIDA J.M., 2020; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011;
<b>selina-4(15),7(11)-dieno</b>	BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; DAVIES N.W, 1993; HARTLEY, FAWCETT, 1969; LIKENS S.T., NICKERSON G.B., 1967; TURRI E., 2020.
<b>α-cadineno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA Y.K, KOTAYE M., 1969.
<b>selina-3,7(11)-dieno</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; BUTTERY <i>et al.</i> , 1966; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LOTUS GARDEN BOTANICALS; DAVIES N.W., 1993. LIGOR M. <i>et al.</i> , 2014; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MENARY R.C., 1981; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>germacreno B</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; SHARPE, LAWS, 1980; SU X., YIN W., 2021; STEINHAUS M., WILHELM W., SCHIEBERLE P., 2007; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021; DAVIES N.W., MENARY R.C., 1981; ALMEIDA J.M., 2020.
<b>29 (43,79,67,80)*</b>	-
<b>30 (43,68,67,54)*</b>	-
<b>óxido de cariofileno</b>	ABERL A., COELHAN M., 2012; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ROBERTS, 1963; SANTANA V.N., 2020; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; KHOVASI A., <i>et al.</i> , 2019; SU X., YIN W., 2021; YAN D. <i>et al.</i> , 2017;
<b>2-tetradecanona</b>	DABBOUS-WACH A. <i>et al.</i> , 2021; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUNIOR J.C.M., 2019; NAYA, KOTAKE, 1971; PRAET T., 2016; SANCHEZ N.B., 1990; STEVEN R., 1963.
<b>31 (93,80,43,41)*</b>	-
<b>epóxido de humuleno II</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; ERI S., <i>et al.</i> , 2000; JUSTEN D., 2019; KHOVASI A., <i>et al.</i> , 2019; KROFTA K. <i>et al.</i> , 2017; LIU Z., WANG. L, LIU Y., 2017; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; ROBERTS, 1963; SANTANA V.N., 2020; STANIUS Z. <i>et al.</i> , 2022; SU X., YIN W., 2021.
<b>selin-11-en-4-α-ol</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; PRAET T., 2014; PRAET T., 2016.
<b>32 (43,82,81,67)*</b>	-
<b>33 (81,41,43,67)*</b>	-

<b>34 (81,69,67,43)*</b>	-
<b><math>\alpha</math>-murolool</b>	ALMEIDA J.M., 2020; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1972; PRAET T., 2016.
<b><math>\beta</math>-eudesmol</b>	ALMEIDA J.M., 2020; GRESTA F., RUBERTO G., SANTONETO C., 2022; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1972; PRAET T., 2016.
<b><math>\alpha</math>-eudesmol</b>	ALMEIDA J.M., 2020; KASKONAS P. <i>et al.</i> , 2016; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; NAYA, KOTAKE, 1972; PRAET T., 2014; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>intermedeol</b>	BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; DURELLO R.S., 2019; MOCKUTE D. <i>et al.</i> , 2011; PRAET T., 2014; PRAET T., 2016; PURDY V. <i>et al.</i> , 2021.
<b>35 (43,79,67,80)*</b>	
<b>6(Z)-pentadecen-2-ona</b>	ALMEIDA J.M., 2020; DABBOUS-WACH A. <i>et al.</i> , 2021; DAVIES N.W., MENARY R.C., 1981; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1971; PRAET T., 2016
<b>36 (43,82,54,81)*</b>	-
<b>37 (138,124,43,123)*</b>	-
<b>38 (138,43,124,123)*</b>	-
<b>39 (109,43,152,84)*</b>	-
<b>2-pentadecanona</b>	ALMEIDA J.M., 2020; DAVIES N.W., MENARY R.C., 1981; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; NAYA, KOTAKE, 1971; PRAET T., 2016.; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>(2Z,6Z)-Farnesol</b>	ALMEIDA J.M., 2020; BERNOTIENÉ G. <i>et al.</i> , 2004; KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; LOTUS GARDEN BOTANICALS; MONGELLI A., <i>et al.</i> , 2016; NANCE M.R., SETZER W.N., 2011; PRAET T., 2016; TROCHINE A. <i>et al.</i> , 2020; YAN D. <i>et al.</i> , 2017.
<b>40 (43,69,71,109)*</b>	-
<b><math>\alpha</math>-ciperona</b>	KHOSRAVI A., <i>et al.</i> , 2019; SANTANA V.N., 2020; YAN D. <i>et al.</i> , 2017
<b>1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metilpropila)</b>	-
<b>41 (156,157,249,138)*</b>	-
<b>hexadecanoato de metila</b>	DURELLO R.S., 2019; NTOURTOGLOU G. <i>et al.</i> , 2020.
<b>ácido hexadecanóico</b>	DURELLO R.S., 2019; ERI S., <i>et al.</i> , 2000;
<b>42 (69,41,43,71)*</b>	-
<b>heneicosano</b>	-
<b>tricosano</b>	-
<b>43 (69,41,275,43)*</b>	-
<b>1,2-benzenodicarbonato de bis(2-etilhexila)</b>	-
<b>esqualeno</b>	DURELLO R.S., 2019.

\*Os valores referem-se à m/z dos quatro fragmentos de maior intensidade relativa em ordem decrescente presentes nos respectivos espectros de massas dos compostos não identificados.

\*\*As isomerias relatadas em alguns compostos foram estimadas de acordo com dados da literatura e da presença desses compostos em amostras de lúpulo.

Como pode ser observado, com exceção dos compostos 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metilpropila), 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metilpropila), heneicosano e tricosano, todos os outros já foram documentados em trabalhos de caracterização de lúpulos. Dos analitos presentes nos óleos essenciais de lúpulo, 33 foram identificados em pelo menos 25% das amostras, que foram os compostos  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -mirceno, isobutirato de 2-metilbutila,

linalol, 2-undecanona, dec-4-enoato de metila, geranato de metila,  $\alpha$ -copaeno, acetato de geranila, *trans*- $\beta$ -cariofileno, *trans*- $\alpha$ -bergamoteno, (*E*)- $\beta$ -farneseno,  $\alpha$ -humuleno, propanoato de geranila,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno, 2-tridecanona,  $\alpha$ -selineno,  $\alpha$ -muroleno, 3,6-dodecanoato de metila, isobutanoato de geranila,  $\gamma$ -cadineno,  $\delta$ -cadineno, selina-4(15),7(11)-dieno, selina-3,7(11)-dieno, óxido de cariofileno, epóxido de humuleno II, selin-11-en-4-alfa-ol,  $\alpha$ -murolol, além dos compostos 30 e 35 não identificados cujos fragmentos mais intensos em ordem decrescente no espectro de massas são 43, 67, 68 e 82; e 43, 79, 67 e 80.

Entre eles, os únicos encontrados em todas as amostras nas concentrações selecionadas foram o  $\beta$ -mirceno e o  $\beta$ -selineno. Em uma pesquisa realizada por ALMEIDA J.M., na qual foram analisadas 18 amostras de óleos essenciais de lúpulos brasileiros, ambos os compostos também foram identificados em todas elas.

Cabe pontuar, ainda, que a concentração de cada composto variou muito entre as amostras. Enquanto o  $\beta$ -mirceno correspondeu a aproximadamente 60% da amostra importada da variedade Centennial, por exemplo, na amostra brasileira Comet 4 correspondeu a pouco mais de 3%. A Tabela 9 demonstra em porcentagem a variação dos compostos mais presentes nas amostras, além dos seus respectivos aromas característicos.

Essas informações podem ser de grande interesse para o cervejeiro, pois ao conhecer quais variedades de lúpulo contêm determinados compostos aromáticos e quais notas aromáticas cada composto adiciona à bebida, é possível exercer um controle mais preciso sobre o uso de lúpulos específicos. Isso permite contribuir para a complexidade dos perfis de aroma em estilos de cerveja nas quais essas notas são proeminentes.

**Tabela 9:** Principais compostos encontrados nas 28 amostras de lúpulo analisadas e seus respectivos teores e aromas característicos.

Compostos	Aroma Característico	Nº de amostras presente	Teor (%)
$\beta$ -pineno	pina	7	0,6 - 1,2
$\beta$ -mirceno	amadeirado, gerânio	28	3,4 - 60,0
isobutirato de 2-metilbutila	frutado	10	0,6 - 5,5
Linalol	cítrico	20	0,2 - 2,1
2-undecanona	cítrico	20	0,7 - 5,5
dec-4-enoato de metila	frutado	20	0,6 - 4,4
geranato de metila	floral e herbal	14	0,6 - 13,5
$\alpha$ -copaeno	amadeirado	12	0,6 - 1,5
acetato de geranila	floral	11	0,7 - 5,7

<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	pimenta, cítrico	27	1,7 - 15,3
<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	floral	9	0,7 - 3,2
( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	amadeirado	10	0,8 - 34,8
$\alpha$ -humuleno	amadeirado, pimenta	19	0,6 - 35,2
propanoato de geranila	rosas, mel	8	1,4 - 4,1
$\gamma$ -muroloeno	amadeirado	27	1,0 - 4,4
$\beta$ -selineno	frutado	28	0,8 - 14,7
2-tridecanona	cera, pimenta	17	0,6 - 4,2
$\alpha$ -selineno	amadeirado	25	1,0 - 14,9
$\alpha$ -muroloeno	-	10	0,6 - 1,5
dodecanoato de metila	gordura, floral	10	0,6 - 2,8
isobutanoato de geranila	gordura, floral	16	0,7 - 6,3
$\gamma$ -cadineno	amadeirado	21	0,6 - 4,2
$\delta$ -cadineno	herbal	22	0,6 - 6,2
selina-4(15),7(11)-dieno	amadeirado	14	1,1 - 6,6
selina-3,7(11)-dieno	amadeirado	14	0,8 - 5,0
Composto 30 (43,68,67,54)	-	15	0,3 - 2,3
óxido de cariofileno	frutado, herbal	20	0,6 - 12,6
epóxido de humuleno II	cedro, feno	19	0,8 - 7,5
selin-11-en-4- $\alpha$ -ol	-	7	0,6 - 1,3
$\alpha$ -murolol	herbal	2	0,5 - 1,0
Intermedeol	-	22	1,1 - 6,0
Composto 35 (43,79,67,80)	-	13	0,7 - 1,8
( <i>Z</i> )-6-pentadecanona	floral	15	0,7 - 3,1

Fonte: Pherobase, PubChem, The Good Scents Company.

Entre as amostras identificadas, foi confirmada a presença de 7 monoterpenos, 26 sesquiterpenos, 20 ésteres, 10 álcoois, 10 cetonas, 1 aldeído, 1 ácido carboxílico e 2 epóxidos. A seguir, para cada variedade será ilustrada a qualificação das suas amostras, pontuando os principais compostos de acordo com a American Society of Brewing Chemists e comparando as amostras brasileiras com as importadas. Os espaços em branco nas colunas indicam que, para a porcentagem de área delimitada no cromatograma, o composto correspondente não foi detectado na amostra.

### 5.2.1 Variedade Comet

A Tabela 10 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Comet e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 10:** Compostos identificados na variedade Comet e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR1	Área <sup>3</sup> BR2	Área <sup>3</sup> BR3	Área <sup>3</sup> BR4	Área <sup>3</sup> IMP5
1	1 (43,83,41,55)		905		0,67	-	-	-	-
2	2 (43,55,41,83)		914		0,59	-	-	-	-
3	3 (43,41,75,85)		917		0,87	-	-	-	-
4	4 (43,85,41,75)		919		1,96	-	-	-	-
5	5 (83,43,55,41)		923		0,83	-	-	-	-
6	6 (41,55,83,43)		924		0,66	-	-	-	-
7	7 (43,85,72,57)		934		2,22	-	-	-	-
8	8 (43,55,83,41)		955		1,53	-	-	-	-
9	11 (55,83,43,41)		962		0,60	-	-	-	-
10	12 (43,83,55,41)		975		0,71	-	-	-	-
11	β-pineno	monoterpeno	982	979	0,82	-	-	-	-
12	β-mirceno	monoterpeno	996	991	38,69	21,07	24,05	3,39	4,09
13	isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	0,97	-	-	-	-
14	butanoato de isoamila	éster	1020	1014	-	-	-	-	0,92
15	β-felandreno	monoterpeno	1033	1031	0,78	-	0,60	-	-
16	(E)-β-ocimeno	monoterpeno	1051	1050	1,97	-	0,84	-	-
17	metil-6-metil heptanoato	éster	1078	1068	-	0,96	0,85	-	-
18	linalol	álcool	1104	1101	0,87	0,66	0,63	0,78	1,17
19	9-metil-2-decanona	cetona	1264		-	-	-	-	0,69
20	18 (41,69,43,67)		1290		-	0,93	-	0,76	-
21	2-undecanona	cetona	1300	1294	-	0,79	0,67	0,78	1,09
22	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	1,13	2,58	2,27	2,92	1,81
23	19 (85,67,55,150)		1321		-	1,10	0,94	1,26	-
24	geranato de metila	éster	1333	1324	0,65	1,07	0,88	1,45	1,50
25	acetato de geranila	éster	1389	1380	1,69	2,08	1,81	3,03	4,44
26	trans-β-cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	9,70	13,81	14,40	7,06	9,15
27	α-humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	0,77	0,87	0,60	-	1,84
28	22 (43,54,67,68)		1479		-	-	-	0,55	1,41
29	propanoato de geranila	éster	1482	1478	2,26	1,55	1,44	3,13	1,78
30	γ-muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	1,59	2,68	2,59	2,71	3,68
31	24 (43,55,41,69)		1493		-	0,65	0,63	-	-
32	α-curcumeno	sesquiterpeno	1493	1483	-	-	-	-	1,11
33	β-selineno	sesquiterpeno	1501	1492	5,94	9,59	9,38	10,34	12,68
34	2-tridecanona	cetona	1503	1495	-	0,93	1,08	1,09	1,08
35	α-selineno	sesquiterpeno	1506	1496	5,87	8,78	9,20	7,45	9,38
36	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	1,39	2,42	2,76	2,09	1,61
37	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	4,76	3,94	3,93	6,31	5,66
38	27 (161,41,105,55)		1523		-	0,79	0,67	0,82	-
39	γ-cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	0,86	-	-	-	1,04
40	7-epi-α-selineno	sesquiterpeno	1527	1522	-	-	-	-	0,75
41	28 (161,122,69,84)		1531		-	-	-	0,51	-
42	δ-cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	0,80	-	0,62	-	-
43	selina-4(15),7(11)-diene	sesquiterpeno	1547	1540	2,34	2,62	2,85	2,22	2,77
44	selina-3,7(11)-diene	sesquiterpeno	1556	1546	2,11	2,43	2,74	1,81	2,27
45	germacreno B	sesquiterpeno	1569	1561	-	1,04	0,90	-	-
46	29 (43,79,67,80)	sesquiterpeno	1571	-	-	-	0,64	0,59	-
47	30 (43,68,67,54)		1576	1604	1,01	1,10	-	1,76	2,27
48	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	-	6,79	3,08	12,61	12,01
49	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	-	1,06	-	0,76	1,95
50	selin-11-en-4-α-ol	álcool	1627	1623	-	0,58	-	1,03	1,15
51	32 (43,82,81,67)		1642	-	-	-	0,57	0,94	0,74
52	α-murolol	álcool	1654	1651	-	0,55	0,72	0,66	-
53	β-eudesmol	álcool	1658	1656	-	-	-	1,08	0,75
54	α-eudesmol	álcool	1665	1668	-	-	-	9,71	-
55	intermedeol	álcool	1667	1667	2,41	4,34	5,99	5,35	4,22
56	35 (43,79,67,80)		1672	-	-	1,07	1,68	0,99	-
57	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	-	1,16	-	2,00	1,43
58	37 (138,124,43,123)		1691		-	-	-	1,05	1,44
59	39 (109,43,152,84)		1699		-	-	-	-	1,10

60	$\alpha$ -ciperona	cetona	1766	1758	-	-	-	1,01	1,00
<sup>1</sup> IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;									
<sup>2</sup> IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.									
<sup>3</sup> Área = Área (%) de pico do DIC.									

Os óleos essenciais dos lúpulos brasileiros da variedade Comet apresentaram entre 31 e 35 voláteis, enquanto a amostra importada apresentou 34. As amostras apresentaram 15 analitos em comum, que consistem nos compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, dec-4-enoato de metila, geranato de metila, acetato de geranila, *trans*- $\beta$ -cariofileno, propanoato de geranila,  $\gamma$ -mureleno,  $\beta$ -selineno,  $\alpha$ -selineno, 3,6-dodecanoato de metila, isobutanoato de geranila, selina-4(15),7(11)-dieno, selina-3,7(11)-dieno e intermedeol.

Adicionalmente, outros 14 compostos identificados no lúpulo importado também foram encontrados em pelo menos uma das amostras brasileiras. Por outro lado, os compostos butanoato de isoamila, 7-epi- $\alpha$ -selineno, 9-metil-2-decanona e 109 foram exclusivamente presentes na amostra importada.

Entre os compostos, merece destaque o  $\alpha$ -humuleno, analito encontrado nos óleos BR1, BR2, BR3 E IMP5. A única amostra que não apresentou uma concentração relevante de  $\alpha$ -humuleno foi a BR4, que, no entanto, apresentou concentrações de epóxido de humuleno II, indicando que a amostra sofreu reações de oxidação até o momento da análise. Essa situação é comum, visto que uma das principais características do óleo é a sua volatilidade e durante a etapa de secagem e armazenamento podem ocorrer perdas de certos voláteis e reações de oxidação.

Além disso, os compostos que apresentaram as maiores porcentagens nas amostras BR1, BR2 e BR3 foram o  $\beta$ -mirceno (38,7%; 21,1%; 24,0%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (9,7%; 13,81%; 14,4%)  $\beta$ -selineno (5,9%; 8,6%; 9,4%),  $\alpha$ -selineno (5,9%; 8,8%; 9,2%) respectivamente. Já nas amostras BR4 e IMP1 foram os compostos óxido de cariofileno (12,61%; 12,01%),  $\beta$ -selineno (10,3%; 12,7%),  $\alpha$ -selineno (7,5%; 9,4%), além do  $\alpha$ -eudesmol (9,7%) para a amostra BR4 e o *trans*- $\beta$ -cariofileno (9,2%) para a amostra IMP1.

Os resultados estão de acordo com o encontrado na literatura, visto que em uma pesquisa realizada por GRESTA F., SANTONOCETO C. e RUBERTO G., na qual foram analisadas amostras da variedade Comet, Cascade e

Chinook, além dos compostos usualmente encontrados em todas as variedades de lúpulo ( $\beta$ -mirceno,  $\alpha$ -humuleno,  $\beta$ -cariofileno e  $\beta$ -farneseno), os lúpulos Comet se destacaram quanto ao teor de alfa e beta selineno.

A Tabela 11 demonstra o teor e as diferentes classes de voláteis presentes em cada amostra de óleo essencial Comet.

**Tabela 11:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Comet.

Classe	BR1	BR2	BR3	BR4	IMP5
<b>Monoterpenos</b>	0,423	0,211	0,255	0,034	0,041
<b>Sesquiterpenos</b>	0,300	0,418	0,433	0,326	0,457
<b>Ésteres</b>	0,129	0,146	0,139	0,189	0,177
<b>Cetonas</b>	0,000	0,029	0,017	0,039	0,043
<b>Epóxidos</b>	0,000	0,079	0,031	0,134	0,129
<b>Álcoois</b>	0,033	0,061	0,073	0,186	0,073
<b>Não identificados</b>	0,116	0,056	0,051	0,092	0,070

Como é evidenciado, exceto pela amostra BR1, os voláteis dos óleos essenciais da variedade Comet são compostos majoritariamente por sesquiterpenos. Em termos de composição, a amostra importada assemelha-se mais à brasileira 4, uma vez que ambas apresentaram maiores teores de ésteres, cetonas e epóxidos em comparação aos de monoterpenos

A amostra BR1, que possui o maior teor de monoterpenos, também apresentou a maior variedade (4) desses compostos entre todas as amostras analisadas. De forma geral, lúpulos que apresentam maiores concentrações de monoterpenos tendem a ter aromas mais florais ou cítricos quando comparados àqueles ricos em sesquiterpenos (NANCE; SETZER, 2011).

Ainda, a amostra BR4 possui o maior teor de álcoois (18,6%) e a maior variedade deles (6) entre os lúpulos analisados, visto que apresentou concentrações significativas do álcool monoterpênico linalol e dos álcoois sesquiterpênicos selin-11-en-4- $\alpha$ -ol,  $\alpha$ -murolol,  $\beta$ -eudesmol,  $\alpha$ -eudesmol e intermediol. Essa classe de compostos contribui para o aroma floral, condimentado e cítrico dos lúpulos (BARTH HAAS, 2021).

No site da Barth Haas, são disponibilizados valores de teores médios de ésteres e álcoois para cada variedade. Para lúpulos da variedade Comet, é informado um valor médio de 0,2% da sua composição em compostos de

ambas as classes. Como pode ser observado, para todas as amostras analisadas, os valores encontrados foram bem acima da literatura.

## 5.2.2 Variedade Cascade

A Tabela 12 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Cascade e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 12:** Compostos identificados na variedade Cascade e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Area <sup>3</sup> BR6	Area <sup>3</sup> BR7	Area <sup>3</sup> BR8	IMP22
1	1 (43,83,41,55)	-	905		0,97	-	-	-
2	2 (43,55,41,83)	-	914		0,74	-	-	-
3	3 (43,41,75,85)	-	917		1,00	-	-	-
4	4 (43,85,41,75)	-	919		2,46	-	-	-
5	5 (83,43,55,41)	-	923		3,17	-	-	-
6	11 (55,83,43,41)	-	962		0,78	-	-	-
7	12 (43,83,55,41)	-	975		0,92	-	-	-
8	$\beta$ -pineno	monoterpeno	982	979	-	-	-	0,88
9	$\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	22,05	16,34	14,80	30,18
10	2-metilpropanoato de 3-metilbutila	éster	1015	1014	0,83	-	-	-
11	isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	1,13	-	0,66	-
12	13 (68,93,67,55)	-	1031		0,68	-	-	-
13	limoneno	monoterpeno	1033	1028	-	-	-	0,89
14	linalol	álcool	1104	1101	1,05	0,60	0,63	-
15	nonanal	aldeído	1108	1101	-	0,88	-	-
16	octanoato de metila	éster	1128	1125	0,71	-	-	-
17	17 (43,68,54,41)	-	1283		-	-	0,56	-
18	2-undecanona	cetona	1300	1294	1,67	0,66	2,29	-
19	2-undecanol	álcool	1307	1303	0,65	-	-	-
20	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	4,35	-	1,84	-
21	19 (85,67,55,150)	-	1321		2,16	0,56	0,55	-
22	decanoato de metila	éster	1331	1327	0,96	-	-	-
23	geranato de metila	éster	1333	1324	-	0,60	0,90	1,42
24	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	-	-	-	0,81
25	acetato de geranila	éster	1389	1380	-	-	0,74	0,69
26	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	11,57	5,08	12,07	11,33
27	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	-	1,82	0,91	1,21
28	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	-	31,08	12,57	-
29	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	26,36	-	-	29,69
30	22 (43,54,67,68)	-	1479		-	-	1,17	-
31	valenceno	sesquiterpeno	1482	1473	-	0,63	-	-
32	$\gamma$ -muroлено	sesquiterpeno	1488	1480	1,04	2,63	3,82	-
33	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	1,24	14,53	10,86	4,60
34	25 (58,43,119,93)	-	1501		-	-	2,37	-
35	2-tridecanona	cetona	1503	1495	2,16	1,09	-	-
36	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	2,55	14,88	11,07	5,50
37	$\alpha$ -muroлено	sesquiterpeno	1510	1500	-	-	-	1,04
38	$\alpha$ -farneseno	sesquiterpeno	1517	1507	-	0,52	1,87	-
39	$\beta$ -bisaboleno	sesquiterpeno	1519	1517	-	0,52	-	-
40	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	-	-	-	1,96
41	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	1,07	-	1,28	3,12
42	7-epi- $\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1527	1522	-	-	0,78	-
43	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	1,86	0,59	1,45	3,39
44	selina-4(15),7(11)-diene	sesquiterpeno	1547	1540	-	-	1,69	-
45	selina-3,7(11)-diene	sesquiterpeno	1556	1546	-	-	1,26	-
46	30 (43,68,67,54)	-	1576	1604	-	-	0,91	-
47	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	0,81	0,87	2,57	0,80
48	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	1,68	-	0,80	2,50
49	selin-11-en-4- $\alpha$ -ol	álcool	1627	1623	-	0,91	0,92	-
50	intermedeol	álcool	1667	1667	3,37	4,07	5,54	-

51	35 (43,79,67,80)		1672	-	-	1,06	-
52	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	-	2,04	-
53	esqualeno	triterpeno	2858	2847	-	1,13	-

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

Os óleos essenciais da variedade Cascade brasileira apresentaram 29, 21 e 30 voláteis respectivamente, enquanto o importado apresentou 17. Entre os analitos presentes, seis foram identificados em todas as amostras, que são os compostos  $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\beta$ -selineno,  $\alpha$ -selineno,  $\delta$ -cadineno e óxido de cariofileno.

A amostra importada apresentou cinco compostos que não foram encontrados em nenhuma das outras amostras, sendo eles o  $\beta$ -pineno, limoneno,  $\alpha$ -copaeno,  $\alpha$ -muroleno e o isobutanoato de geranila. No entanto, cabe destacar que, o linalol, importante composto de aroma do lúpulo, foi identificado apenas nas amostras brasileiras. As notas florais e frutadas características dessa variedade se deve a presença desse composto em seu óleo essencial. (NANCE, SETZER, 2011)

Adicionalmente, dentre as quatro amostras, somente a amostra brasileira 6 não demonstrou concentrações mínimas do composto  $\alpha$ -humuleno ou de seu produto de oxidação, o epóxido de humuleno II.

Os compostos com maiores teores encontrados nas amostras foram o  $\alpha$ -humuleno (26,4%),  $\beta$ -mirceno (22,0%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (11,6%) e dec-4-enoato de metila (4,4%) para a BR6; (*E*)- $\beta$ -farneseno (31,1%),  $\beta$ -mirceno (16,3%), e  $\alpha$ -selineno (14,9%) e  $\beta$ -selineno (14,5%) para a BR7;  $\beta$ -mirceno (14,8%), (*E*)- $\beta$ -farneseno (12,6%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (12,1%) e  $\alpha$ -selineno (11,1%) para a amostra BR8; e  $\beta$ -mirceno (30,0%),  $\alpha$ -humuleno (29,7%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (11,3%) e  $\alpha$ -selineno (5,5%) para a amostra IMP9.

A Tabela 13 indica em termos de porcentagem a composição dos voláteis em cada amostra de óleo essencial da variedade Cascade.

**Tabela 13:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Cascade.

Classe	BR6	BR7	BR8	IMP9
<b>Monoterpenos</b>	0,220	0,163	0,148	0,319
<b>Sesquiterpenos</b>	0,457	0,723	0,596	0,607
<b>Ésteres</b>	0,080	0,006	0,041	0,041
<b>Cetonas</b>	0,038	0,017	0,043	0,000
<b>Álcoois</b>	0,051	0,056	0,071	0,000
<b>Aldeídos</b>	0,000	0,009	0,000	0,000
<b>Epóxidos</b>	0,025	0,009	0,034	0,033
<b>Triterpenos</b>	0,000	0,011	0,000	0,000
<b>Não identificados</b>	0,129	0,006	0,066	0,000

Os hidrocarbonetos sesquiterpenos foram predominantes em todas as amostras, chegando a 72,3% na BR7, o maior teor encontrado nos 28 lúpulos, seguido dos monoterpenos. Conforme documentado na literatura, lúpulos com elevados teores de sesquiterpenos costumam exibir aromas amadeirados, herbáceos ou picantes (NANCE; SETZER, 2011). YAN D., relata em sua pesquisa que, apesar de os lúpulos da variedade Cascade serem de origem americana, eles são ricos em sesquiterpenos, em especial  $\beta$ -farneseno,  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno, conferindo-lhes semelhanças com lúpulos europeus que possuem essa característica.

Como pode ser observado, o óleo essencial importado é constituído majoritariamente por monoterpenos e sequiterpenos, que juntos representaram mais de 92% da sua composição. Além disso, o lúpulo americano apresentou apenas cinco compostos oxigenados e em concentrações mais reduzidas, diferentemente das matrizes dos óleos brasileiros, que se apresentaram mais diversificadas.

Por fim, o valor de teor médio de ésteres e álcoois para a variedade Cascade disponibilizado no site da Barth Haas é 0,5%, acima do teor da variedade Comet, que é 0,2%. Nesse sentido, o valor encontrado não apenas excedeu o esperado para a variedade Cascade, como também ficou abaixo do valor indicado para as amostras Comet, contradizendo as informações fornecidas nessa referência.

### 5.2.3 Variedade Saaz

A Tabela 14 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Saaz e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 14:** Compostos identificados na variedade Saaz e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR10	Área <sup>3</sup> IMP11
1	1 (43,83,41,55)		905		1,69	-
2	2 (43,55,41,83)		914		1,31	-
3	3 (43,41,75,85)		917		2,00	-
4	4 (43,85,41,75)		919		4,37	-
5	7 (43,85,72,57)		934		5,33	-
6	8 (43,55,83,41)		955		2,48	-
7	9 (41,55,83,43)		955		1,26	-
8	10 (55,83,43,41)		957		1,03	-
9	11 (55,83,43,41)		962		1,48	-
10	12 (43,83,55,41)		975		1,71	-
11	$\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	20,08	14,90
12	18 (41,69,43,67)		1290		-	0,70
13	2-undecanona	cetona	1300	1294	-	2,72
14	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	-	1,36
15	acetato de geranila	éster	1389	1380	1,68	-
16	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	-	8,31
17	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	0,72	2,22
18	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	13,13	34,82
19	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	19,28	-
20	propanoato de geranila	éster	1482	1478	1,78	-
21	$\gamma$ -muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	1,34	1,50
22	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	2,06	0,80
23	2-tridecanona	cetona	1503	1495	0,76	2,78
24	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	2,90	0,98
25	$\alpha$ -muroleno	sesquiterpeno	1510	1500	-	0,57
26	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	-	0,67
27	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	3,39	-
28	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	1,36	1,56
29	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	2,10	2,29
30	29 (43,79,67,80)	sesquiterpeno	1571		-	0,69
31	30 (43,68,67,54)		1576	1604	-	0,85
32	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	1,04	3,25
33	2-tetradecanona	cetona	1603	1597	-	0,60
34	31 (93,80,43,41)		1612		-	1,03
35	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	3,41	7,46
36	33 (81,41,43,67)		1644		-	0,71
37	34 (81,69,67,43)		1646		-	0,58
38	$\alpha$ -murolol	álcool	1654	1651	-	0,56
39	intermedeol	álcool	1667	1667	2,30	4,38
40	35 (43,79,67,80)		1672		-	0,71
41	6( <i>Z</i> )-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	-	1,68
42	2-pentadecanona	cetona	1700	1690	-	0,65
43	39 (109,43,152,84)		1743		-	0,68

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo Saaz brasileiro apresentou 26 voláteis, enquanto o importado apresentou 29. Entre os analitos identificados, 12 foram encontrados em ambas as amostras, que são o  $\beta$ -mirceno, *trans*- $\alpha$ -

bergamoteno, (*E*)- $\beta$ -farneseno,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno, 2-tridecanona,  $\alpha$ -selineno,  $\gamma$ -cadineno,  $\delta$ -cadineno, óxido de cariofileno, epóxido de humuleno II e o intermedeol.

Dois compostos que merecem destaque são o *trans*- $\beta$ -cariofileno e o  $\alpha$ -humuleno. O primeiro foi encontrado apenas na amostra importada e o segundo na brasileira, no entanto foram observados os produtos de oxidação “óxido de cariofileno” e “epóxido de humuleno II” nas duas amostras, indicando que ambas as plantas sofreram processos degradativos antes da análise por GC-MS. A amostra de Saaz importada pertence a uma safra de 2019, e a amostra brasileira, apesar de ser de 2021, estava em formato de flor, o que pode ter contribuído para a perda de voláteis das plantas.

Além disso, os compostos em maiores concentrações encontrados no óleo do Saaz brasileiro foram o  $\beta$ -mirceno (20,1%),  $\alpha$ -humuleno (19,3%), (*E*)- $\beta$ -farneseno (13,1%) e o composto 7 não identificado cujos picos mais intensos são 43, 72, 85 e 57 (5,3%). Já no óleo importado foram o  $\beta$ -farneseno (34,8%), o  $\beta$ -mirceno (14,9%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (8,3%) e o epóxido de humuleno II (7,5%).

Os valores encontrados de  $\beta$ -mirceno e  $\alpha$ -humuleno na amostra brasileira se assemelham aos resultados obtidos por NANCE e SETZER em 2011, nos quais foram encontrados porcentagens de  $\beta$ -mirceno na faixa de 25.3-25.7%, e de  $\alpha$ -humuleno em torno de 17.4%.

A Tabela 15 apresenta os teores e a composição dos voláteis nos óleos brasileiro e importado da variedade Saaz. Os hidrocarbonetos sesquiterpenos foram predominantes em todas as amostras, seguidos pelos monoterpenos, os quais, juntos, corresponderam a mais de 60% da composição das amostras. Em conformidade com os valores fornecidos pela Barth Haas, a média dos teores de ésteres e cetonas nos lúpulos da variedade Saaz esperada é de 0,0014, enquanto no presente estudo foram identificados teores de 0,092 e 0,049 nas amostras analisadas.

**Tabela 15:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Saaz.

Classe	BR10	IMP11
<b>Monoterpenos</b>	0,201	0,149
<b>Sesquiterpenos</b>	0,429	0,531
<b>Ésteres</b>	0,069	0,020
<b>Cetonas</b>	0,008	0,084
<b>Álcoois</b>	0,023	0,049
<b>Epóxidos</b>	0,044	0,107
<b>Não identificados</b>	0,227	0,059

De acordo com DUARTE L.M. *et al*, lúpulos de amargor tendem a ter maiores concentrações de  $\beta$ -mirceno quando comparados aos lúpulos de aroma. A variedade Saaz é comumente conhecida por seus lúpulos de características mais aromáticas, o que justifica os menores teores de  $\beta$ -mirceno encontrados quando comparados aos de amostras de outras variedades (ALMAGUER *et al.*, 2019)

#### 5.2.4 Variedade Chinook

A Tabela 16 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 16:** Compostos identificados na variedade Chinook e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR12	Área <sup>3</sup> IMP13
1	$\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	18,88	16,67
2	isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	0,76	-
3	butanoato de isoamila	éster	1020	1014	-	2,78
4	linalol	álcool	1104	1101	-	0,63
5	nonanal	aldeído	1108	1101	1,61	-
6	isovalerato de 2-metilbutila	éster	1112	1109	-	0,73
7	16 (74,87,55,43)	cetona	1199	-	-	0,61
8	9-metil-2-decanona	cetona	1264	-	-	0,62
9	2-undecanona	cetona	1300	1294	2,88	-
10	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	1,17	1,47
11	19 (85,67,55,150)	-	1321	-	1,61	-
12	geranato de metila	éster	1333	1324	-	2,28
13	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	-	1,54
14	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	2,15	10,79
15	$\beta$ -copaeno	sesquiterpeno	1438	1433	-	1,19
16	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	2,76	-
17	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	29,17	-
18	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	-	19,48
19	$\gamma$ -muroloeno	sesquiterpeno	1488	1480	2,63	4,39
20	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	12,63	2,84
21	2-tridecanona	cetona	1503	1495	2,69	-
22	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	-	3,52
23	$\alpha$ -muroloeno	sesquiterpeno	1510	1500	-	1,50
24	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	-	1,46
25	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	-	4,24

26	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	1,14	6,20
27	selina-4(15),7(11)-diene	sesquiterpeno	1547	1540	1,13	3,46
28	selina-3,7(11)-diene	sesquiterpeno	1556	1546	0,87	2,61
29	30 (43,68,67,54)		1576	1604	1,20	0,26
30	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	2,00	1,39
31	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	-	2,53
32	selin-11-en-4- $\alpha$ -ol	álcool	1627	1623	0,91	-
33	$\alpha$ -murolol	álcool	1654	1651	0,68	1,06
34	$\alpha$ -eudesmol	álcool	1665	1668	-	1,03
35	intermedeol	álcool	1667	1667	5,35	1,34
36	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	1,48	0,69
37	(2Z,6Z)-Farnesol	álcool	1703	1693	-	2,69
38	ácido hexadecanóico	ácido carboxílico	1972	1977	3,61	-
39	42 (69,41,43,71)		2060		0,90	-
40	heneicosano	Hidrocarboneto	2107	2100	1,00	-
41	tricosano	Hidrocarboneto	2307	2300	0,78	-

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo brasileiro Chinook apresentou 25 voláteis, enquanto o óleo da amostra importada apresentou 29. Entre os analitos, 13 foram encontrados em ambas as amostras, sendo eles o  $\beta$ -mirceno, butanoato de isoamila, dec-4-enoato de metila, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno,  $\delta$ -cadineno, selina-4(15),7(11)-diene, selina-3,7(11)-diene, óxido de cariofileno,  $\alpha$ -murolol, intermedeol e 6(Z)-pentadecen-2-ona.

A amostra brasileira não apresentou concentrações significativas de  $\alpha$ -humuleno ou epóxido de humuleno II, ao passo que a amostra importada apresentou ambos. Ademais, os compostos que apresentaram maiores concentrações na amostra brasileira foram o  $\beta$ -farneseno (29,1%),  $\beta$ -mirceno (18,9%),  $\beta$ -selineno (12,6%) e  $\alpha$ -eudesmol (5,4%); enquanto na amostra importada foram o  $\alpha$ -humuleno (19,5%), o  $\beta$ -mirceno (16,7%), o *trans*- $\beta$ -cariofileno (10,8%) e o  $\delta$ -cadineno (6,2%).

Como pode ser observado, as amostras, ainda que de mesma variedade, possuem uma composição química e teores para cada composto diferenciados. Esses resultados estão de acordo com a literatura, visto que em um trabalho realizado por SU X. e YIN Y., no qual foram analisados lúpulos da variedade Chinook de duas regiões distintas, os resultados apresentaram perfis de aroma distintos para cada amostra. Esses resultados também são consistentes com uma pesquisa realizada por HIERONYMOUS S., que reportou diferenças na composição química de amostras de mesma variedade cultivadas em locais distintos. Essas variações são atribuídas a fatores climáticos, de solo e de cultivo da planta.

Na Tabela 17 é possível observar as porcentagens das classes dos compostos nas amostras 12 e 13. Os hidrocarbonetos sesquiterpenos novamente foram a classe dominante em ambos os óleos essenciais, seguidamente dos monoterpenos.

**Tabela 17:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Chinook.

Classe	BR12	IMP13
<b>Monoterpenos</b>	0,189	0,167
<b>Sesquiterpenos</b>	0,525	0,618
<b>Ésteres</b>	0,019	0,087
<b>Cetonas</b>	0,071	0,013
<b>Álcoois</b>	0,069	0,068
<b>Aldeídos</b>	0,016	0,000
<b>Epóxidos</b>	0,020	0,039
<b>Ácidos</b>	0,036	0,000
<b>Hidrocarbonetos</b>	0,018	0,000
<b>Não identificados</b>	0,037	0,009

Além disso, o lúpulo brasileiro Chinook foi o único a apresentar concentrações dos hidrocarbonetos de cadeia longa heneicosano e tricosano, e, juntamente com uma amostra da variedade Cascade, a apresentar um aldeído, o composto nonanal. Conforme relatado por EYRES e DUFOUR, os teores de aldeído são usualmente pequenos em óleos essenciais de lúpulos, visto que são perdidos principalmente durante a etapa de secagem dos cones da planta.

### 5.2.5 Variedade Centennial

A Tabela 18 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Centennial e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 18:** Compostos identificados na variedade Centennial e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	Referências	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Area <sup>3</sup> BR14	Area <sup>3</sup> IMP15
1	β-mirceno	monoterpeno		996	991	19,66	60,02
2	limoneno	monoterpeno		1033	1028	-	2,40
3	linalol	álcool		1104	1101	1,67	0,73
4	2-undecanona	cetona		1300	1294	1,87	-
5	geranato de metila	éster		1333	1324	-	13,58

6	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	-	0,76
7	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	7,33	11,50
8	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	1,78	-
9	aromadendreno	sesquiterpeno	1446	1438	0,69	-
10	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	21,22	-
11	$\gamma$ -muroloeno	sesquiterpeno	1488	1480	3,37	1,81
12	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	6,53	1,19
13	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	7,05	-
14	$\alpha$ -muroloeno	sesquiterpeno	1510	1500	0,61	-
15	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	-	3,32
16	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	1,58	-
17	$\delta$ -amorfenol	sesquiterpeno	1529	1519	1,04	-
18	28 (161,122,69,84)		1531		1,33	-
19	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	-	2,95
20	selina-4(15),7(11)-dieno	sesquiterpeno	1547	1540	6,58	-
21	selina-3,7(11)-dieno	sesquiterpeno	1556	1546	5,01	-
22	germacreno B	sesquiterpeno	1569	1561	1,07	-
23	óxido de cariofileno	óxido	1597	1587	3,37	-
24	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	4,80	-
25	selin-11-en-4- $\alpha$ -ol	álcool	1627	1623	0,66	-
26	intermedeol	álcool	1667	1667	1,66	-
27	35 (43,79,67,80)		1672		-	0,71
28	6( <i>Z</i> )-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	1,11	-
29	43 (69,41,275,43)		2423		-	1,02

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcanos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

As amostras brasileira e importada de óleo essencial da variedade Centennial apresentaram 22 e 12 voláteis respectivamente. Entre os analitos, apenas cinco foram encontrados em ambas as amostras, sendo eles o  $\beta$ -mirceno, o linalol, o *trans*- $\beta$ -cariofileno, o  $\gamma$ -muroloeno e o  $\beta$ -selineno.

O óleo essencial do lúpulo importado Centennial se destacou entre as amostras, pois foi o que apresentou a menor quantidade de voláteis e o maior teor de monoterpenos. Além disso, foi o único que não demonstrou concentrações substanciais de  $\beta$ -farneseno,  $\alpha$ -humuleno ou seu produto de oxidação, o epóxido de humuleno II.

Quanto aos principais compostos encontrados nas amostras BR14 e IMP15, foram destaque o  $\beta$ -mirceno (19,66% e 60,0%) e o *trans*- $\beta$ -cariofileno (7,3% e 11,5%), além do (*E*)- $\beta$ -farneseno (21,2%) e do  $\alpha$ -selineno (7,1%) para o óleo brasileiro, e os ésteres geranato de metila (13,58%) e isobutanoato de geranila (3,32%) para o importado. A Tabela 19 apresenta a classificação dos compostos e seus respectivos teores nas amostras 14 e 15.

**Tabela 19:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Centennial.

Classe	BR14	IMP15
Monoterpenos	0,197	0,624
Sesquiterpenos	0,639	0,182
Ésteres	0,000	0,169
Cetonas	0,030	0,000
Álcoois	0,040	0,007
Epóxidos	0,082	0,000
Não identificados	0,013	0,017

A amostra importada é predominantemente composta por monoterpenos (62,4%), enquanto a amostra brasileira é rica em sesquiterpenos (63,9%). Observa-se que, embora o teor de ésteres seja elevado na amostra 15, a amostra 14 não apresenta concentrações notáveis dessa classe de compostos. Em um estudo conduzido por QIAN M.C., no qual foram analisadas amostras de lúpulos das variedades Centennial, Citra e Nelson Sauvin, os óleos essenciais da variedade Centennial se destacaram por seus teores de ésteres. Os valores encontrados divergem do valor disponibilizado pela Barth Haas, que indica um teor de ésteres e álcoois em torno de 1,6% da composição do óleo essencial do lúpulo dessa variedade.

### 5.2.6 Variedade Hallertau Mittelfruth

A Tabela 20 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Hallertau Mittelfruth e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 20:** Compostos identificados na variedade Hallertau Mittelfruth e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	Referências	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR16	Área <sup>3</sup> IMP17
1	β-pineno	monoterpeno		982	979	-	0,63
2	β-mirceno	monoterpeno		996	991	12,45	38,24
3	isobutirato de 2-metilbutila	éster		1018	1017	-	0,87
4	13 (68,93,67,55)			1031		-	0,62
5	metil-6-metil heptanoato	éster		1078	1068	0,60	-
6	linalol	álcool		1104	1101	0,85	1,03
7	17 (43,68,54,41)			1283		0,77	-
8	2-undecanona	cetona		1300	1294	3,65	0,97
9	dec-4-enoato de metila	éster		1317	1307	2,41	-
10	19 (85,67,55,150)			1321		1,81	-
11	geranato de metila	éster		1333	1324	-	0,64
12	α-copaeno	sesquiterpeno		1384	1375	-	0,57

13	2-dodecanona	cetona	1400	1393	0,84	-
14	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	1,73	8,18
15	<i>trans</i> - $\alpha$ -bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	3,23	-
16	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	25,97	-
17	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	-	21,65
18	22 (43,54,67,68)		1479		0,94	-
19	$\gamma$ -muroлено	sesquiterpeno	1488	1480	2,75	3,08
20	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	9,39	7,74
21	25 (58,43,119,93)		1501		3,34	-
22	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	9,09	9,73
23	26 (79,93,121,119)		1522		1,30	-
24	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	-	1,54
25	7-epi- $\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1527	1522	0,64	-
26	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	1,01	2,60
27	selina-4(15),7(11)-dieno	sesquiterpeno	1547	1540	2,64	-
28	selina-3,7(11)-dieno	sesquiterpeno	1556	1546	2,27	-
29	29 (43,79,67,80)	sesquiterpeno	1571		0,60	-
30	30 (43,68,67,54)		1576	1604	1,25	-
31	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	-	1,23
32	selin-11-en-4- $\alpha$ -ol	álcool	1627	1623	0,92	-
33	intermedeol	álcool	1667	1667	5,68	-
34	35 (43,79,67,80)		1672		0,96	0,68
35	6( <i>Z</i> )-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	2,91	-

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcanos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo Hallertau Mittelfruth brasileiro apresentou 27 voláteis, enquanto o importado apresentou 17. Entre os analitos identificados, nove foram encontrados em ambas as amostras, que foram os compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, 2-undecanona, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\gamma$ -muroлено,  $\beta$ -selineno,  $\alpha$ -selineno,  $\delta$ -cadineno e 29.

Os compostos de destaque da amostra brasileira, que não apresentou concentrações consideráveis de  $\alpha$ -humuleno ou epóxido de humuleno II, foram o  $\beta$ -farneseno (26,0%),  $\beta$ -mirceno (12,5%),  $\beta$ -selineno (9,39%) e  $\alpha$ -selineno (9,1%),. Para a amostra importada, os compostos encontrados em maiores concentrações foram o  $\beta$ -mirceno (38,2%),  $\alpha$ -humuleno (21,6%),  $\alpha$ -selineno (9,7%) e *trans*- $\beta$ -cariofileno (8,2%). A Tabela 21 demonstra em termos de porcentagem a composição dos voláteis nas amostras 16 e 17.

**Tabela 21:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Hallertau Mittelfruth.

Classe	BR16	IMP17
Monoterpenos	0,1245	0,3887
Sesquiterpenos	0,5870	0,5509
Ésteres	0,0301	0,0152
Cetonas	0,0741	0,0097
Álcoois	0,0744	0,0103
Epóxidos	0,0000	0,0123
Não identificados	0,1098	0,0130

Em ambas as amostras, os sesquiterpenos destacaram-se como a classe predominante. No óleo brasileiro, observou-se uma maior dispersão dos teores entre as diversas classes de compostos, enquanto no óleo importado, os hidrocarbonetos terpenos corresponderam juntos a quase 94% da matriz do óleo essencial. Esse resultado assemelha-se ao obtido por ALMEIDA J.M., no qual o teor de terpenos na amostra brasileira da variedade Hallertau Mittelfrueh correspondeu a quase 90% da composição do óleo essencial.

### 5.2.7 Variedade Mantiqueira

A Tabela 22 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Mantiqueira e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 22:** Compostos identificados na variedade Mantiqueira e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR18
1	β-mirceno	monoterpeno	996	991	4,39
2	2-nonanona	cetona	1098	1090	0,71
3	octanoato de metila	éster	1128	1125	0,76
4	2-decanona	cetona	1198	1196	1,14
5	nonanoato de metila	éster	1230	1224	1,01
6	9-metil-2-decanona	cetona	1264		0,80
7	17 (43,68,54,41)		1283		0,99
8	18 (41,69,43,67)		1290		1,07
9	2-undecanona	cetona	1300	1294	5,49
10	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	1,79
11	19 (85,67,55,150)		1321		1,08
12	geranato de metila	éster	1333	1324	1,18
13	2-dodecanona	cetona	1400	1393	1,25
14	trans-β-cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	2,88
15	trans-α-bergamoteno	sesquiterpeno	1444	1436	1,53
16	(E)-β-farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	12,21
17	γ-muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	1,10
18	β-selineno	sesquiterpeno	1501	1492	14,68
19	2-tridecanona	cetona	1503	1495	4,17
20	α-selineno	sesquiterpeno	1506	1496	10,21
21	γ-cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	0,61
22	δ-cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	0,65
23	30 (43,68,67,54)		1576	1604	1,23
24	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	8,05
25	2-tetradecanona	cetona	1603	1597	1,18
26	selin-11-en-4-α-ol	álcool	1627	1623	1,28
27	intermedeol	álcool	1667	1667	5,69
28	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	3,15
29	38 (138,43,124,123)		1697		0,69
30	39 (109,43,152,84)		1699		1,27
31	2-pentadecanona	cetona	1700	1690	1,00
32	α-ciperona	cetona	1766	1758	2,21
33	1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metil-propila)	éster	1878	1873	0,79
34	40 (43,69,71,109)		1895		0,67
35	ácido hexadecanóico	ácido carboxílico	1972	1977	1,95
36	1,2-benzenodicarbonato de bis(2-etil-hexila)	éster	2561	2551	1,13

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo Mantiqueira, a única variedade originária do Brasil, apresentou 36 compostos voláteis e se destacou como a amostra com a maior quantidade de voláteis dentre todos os lúpulos analisados. Entre os compostos, seis foram exclusivamente encontrados nessa amostra, incluindo as cetonas 2-nonanona e 2-decanona, os ésteres nanoato de metila, 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metil-propila) e 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-etil-hexila), além do composto 40 não identificado. Cabe mencionar que, nas literaturas examinadas, não foram registrados os ésteres 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-metil-propila) e 1,2-benzenodicarbonato de bis(2-etil-hexila) em nenhuma amostra de lúpulo.

Ademais, os analitos identificados em maiores concentrações foram o  $\beta$ -selineno (14,7%), (*E*)- $\beta$ -farneseno (12,2%), o  $\alpha$ -selineno (10,2%) e o óxido de cariofileno (8,1%). A Tabela 23 indica os teores das classes dos compostos encontrados no lúpulo Mantiqueira.

**Tabela 23:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Mantiqueira.

Classe	BR18
Monoterpenos	0,044
Sesquiterpenos	0,439
Ésteres	0,067
Cetonas	0,211
Álcoois	0,070
Epóxidos	0,080
Ácidos	0,019
Não identificados	0,070

Os sesquiterpenos dominaram a composição com o maior teor entre os compostos (43,9%), seguidos pelas cetonas, que constituíram 21,1% da matriz do óleo brasileiro - o valor mais alto encontrado dentre as amostras analisadas. Esse lúpulo também se destacou por apresentar a maior diversidade de cetonas (9), uma classe de compostos caracterizada por boa solubilidade e contribuição para aromas de frutas, como abacaxi e banana (BARTH HAAS, 2021). Além disso, foi o óleo que apresentou a maior porcentagem de epóxido

de humuleno II em sua composição, um importante composto odorífero que contribui para notas de mofado e cedro (DURELLO, 2019).

No entanto, essa amostra revelou o segundo menor teor de  $\beta$ -mirceno entre os lúpulos. Esse contexto também foi corroborado por ALMEIDA J.M., que identificou, em sua análise de 18 amostras de lúpulo, um dos menores teores de  $\beta$ -mirceno na variedade Mantiqueira.

### 5.2.8 Variedade Sorachi Ace

A Tabela 24 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Sorachi Ace e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 24:** Compostos identificados na variedade Sorachi Ace e suas respectivas áreas (%).

	COMPOSTOS	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> 19	Área <sup>3</sup> 20
1	$\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	15,90	28,68
2	isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	-	1,06
3	limoneno	monoterpeno	1033	1028	-	1,45
4	linalol	álcool	1104	1101	0,65	1,04
5	15 (43,41,71,69)		1112		-	0,51
6	9-metil-2-decanona	cetona	1264		0,76	-
7	18 (41,69,43,67)		1290		0,70	-
8	2-undecanona	cetona	1300	1294	4,40	3,15
9	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	0,68	1,25
10	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	11,94	12,94
11	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	11,68	-
12	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	16,73	35,17
13	$\gamma$ -muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	2,21	2,41
14	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	3,27	1,03
15	2-tridecanona	cetona	1503	1495	2,45	-
16	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	3,20	-
17	$\alpha$ -muroleno	sesquiterpeno	1510	1500	0,61	-
18	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	0,97	-
19	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	1,80	2,77
20	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	2,41	3,68
21	selina-4(15),7(11)-diene	sesquiterpeno	1547	1540	1,25	-
22	selina-3,7(11)-diene	sesquiterpeno	1556	1546	1,02	-
23	30 (43,68,67,54)		1576	1604	0,73	-
24	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	4,13	1,15
25	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	5,71	3,71
26	33 (81,41,43,67)		1644		0,63	-
27	intermedeol	álcool	1667	1667	3,42	-
28	35 (43,79,67,80)		1672		0,79	-
29	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	1,39	-
30	hexadecanoato de metila	éster	1933	1925	0,56	-

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcenos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

As amostras brasileira e importada de óleo essencial da variedade Sorachi Ace apresentaram 27 e 15 voláteis respectivamente. Entre os analitos,

12 foram encontrados em ambas as amostras, ou seja, 80% dos voláteis presentes na amostrada importada também foram identificados na brasileira, sendo eles os compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, 2-undecanona,  $\alpha$ -copaeno, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humuleno,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno,  $\gamma$ -cadineno,  $\delta$ -cadineno, óxido de cariofileno e o epóxido de humuleno II.

A amostra brasileira é de 2021 e foi peletizada, entretanto, ainda assim sofreu processos de degradação até o momento da análise. Isso reforça a natureza volátil e altamente suscetível a reações de polimerização e oxidação dos monoterpenos e sesquiterpenos (DURELLO, 2019).

Entre os compostos, aqueles de maior concentração no óleo brasileiro e importado foram o  $\alpha$ -humuleno (16,7% e 35,2%, respectivamente), o  $\beta$ -mirceno (15,9% e 28,7%) e o *trans*- $\beta$ -cariofileno (11,9% e 12,9%). Além disso, o  $\beta$ -farneseno foi observado em uma concentração de 11,7% na amostra brasileira, enquanto o epóxido de humuleno II atingiu 3,7% na importada. A Tabela 25 apresenta os teores para cada classe de compostos.

**Tabela 25:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Sorachi Ace.

Classe	BR19	IMP20
<b>Monoterpenos</b>	0,159	0,301
<b>Sesquiterpenos</b>	0,568	0,593
<b>Ésteres</b>	0,015	0,011
<b>Cetonas</b>	0,090	0,032
<b>Álcoois</b>	0,041	0,010
<b>Epóxidos</b>	0,098	0,048
<b>Não identificados</b>	0,029	0,005

Os sesquiterpenos foram a classe dominante em ambas as amostras, constituindo mais de 50% da composição do óleo essencial, seguidos pelos monoterpenos, que estavam presentes em 15,9% no lúpulo brasileiro e 30,1% no lúpulo importado.

### 5.2.9 Variedade Galena

A Tabela 26 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Galena e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 26:** Compostos identificados na variedade Galena e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> 21	Área <sup>3</sup> 22
1	propanoato de 2-metilbutila	éster	978	975	-	0,57
2	β-mirceno	monoterpeno	996	991	22,05	19,88
3	2-metilpropanoato de 3-metilbutila	éster	1015	1014	-	1,11
4	isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	1,67	-
5	butanoato de isoamila	éster	1020	1014	-	4,62
6	(E)-β-ocimeno	monoterpeno	1051	1050	-	0,73
7	metil-6-metil heptanoato	éster	1078	1068	-	0,86
8	linalol	álcool	1104	1101	1,05	0,78
9	isovalerato de 2-metilbutila	éster	1112	1109	-	0,73
10	18 (41,69,43,67)		1290		-	1,21
11	2-undecanona	cetona	1300	1294	1,36	1,41
12	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	2,01	3,42
13	19 (85,67,55,150)		1321		1,89	-
14	decanoato de metila	éster	1331	1327	-	1,46
15	α-copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	0,78	0,63
16	undecanoato de metila	éster	1394	1423	-	1,42
17	20 (41,81,55,107)		1426		-	0,64
18	trans-β-cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	15,27	10,80
19	β-copaeno	sesquiterpeno	1438	1433	1,18	-
20	(E)-β-farneseno	sesquiterpeno	1458	1457	-	0,78
21	α-humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	22,11	19,18
22	γ-muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	2,64	2,13
23	β-selineno	sesquiterpeno	1501	1492	1,94	2,59
24	2-tridecanona	cetona	1503	1495	1,37	1,17
25	α-selineno	sesquiterpeno	1506	1496	2,28	3,06
26	α-muroleno	sesquiterpeno	1510	1500	1,03	0,66
27	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	-	2,35
28	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	0,75	4,20
29	27 (161,41,105,55)		1523		-	2,23
30	γ-cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	2,60	2,14
31	δ-cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	3,38	-
32	30 (43,68,67,54)		1576	1604	-	0,59
33	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	4,85	2,29
34	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	6,95	3,36
35	intermedeol	álcool	1667	1667	1,41	2,20
36	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	0,74	0,80

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcacos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo brasileiro Galena apresentou 23 voláteis, enquanto o óleo importado apresentou 32. Entre os analitos, 18 foram encontrados em ambas as amostras, sendo eles os compostos β-mirceno, linalol, 2-undecanona, dec-4-enoato de metila, decanoato de metila, α-copaeno, undecanoato de metila, trans-β-cariofileno, α-humuleno, γ-muroleno, β-selineno, 2-tridecanona, α-selineno, α-muroleno, γ-cadineno, óxido de cariofileno e epóxido de humuleno II.

Os analitos que apresentaram os maiores teores nas amostras brasileira e importada foram o  $\beta$ -mirceno (22,0 e 19,9%), *trans*- $\beta$ -cariofileno (15,3 e 10,8%),  $\alpha$ -humuleno (22,1 e 19,2%) respectivamente, além do epóxido de humuleno II (7,0%) para o óleo brasileiro e o éster butanoato de isoamila (4,6%) para o importado. Os percentuais das classes dos compostos presentes nas amostras 21 e 22 são detalhados na Tabela 27.

**Tabela 27:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Galena.

Classe	BR21	IMP22
<b>Monoterpenos</b>	0,220	0,207
<b>Sesquiterpenos</b>	0,532	0,420
<b>Ésteres</b>	0,044	0,206
<b>Cetonas</b>	0,035	0,034
<b>Álcoois</b>	0,025	0,030
<b>Epóxidos</b>	0,118	0,057
<b>Não identificados</b>	0,026	0,047

Em ambos os óleos, os sesquiterpenos e os monoterpenos foram os compostos de destaque, seguido pelos ésteres na amostra importada. O óleo essencial importado revelou o maior teor (20,7%) e a maior diversidade (8 tipos) dessa classe de compostos entre todas as amostras analisadas. Os ésteres desempenham um papel crucial no aroma do lúpulo, contribuindo com notas cítricas, florais, além de toques apimentados e amadeirados (BARTH HAAS, 2021).

Destaca-se entre os compostos, o éster 2-metilpropanoato de 3-metilbutila. Esse composto foi identificado nas amostras importada Galena e brasileira Nugget e usualmente distingue as variedades de amargor (CIBAKA *et al.*, 2015).

### 5.2.10 Variedade Columbus

A Tabela 28 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Columbus e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 28:** Compostos identificados na variedade Columbus e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> BR23	Área <sup>3</sup> IMP24
1	$\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	23,69	9,98
2	linalol	álcool	1104	1101	-	0,70
3	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	-	0,66
4	19 (85,67,55,150)		1321		1,43	2,40
5	geranato de metila	éster	1333	1324	0,63	1,83
6	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	-	1,09
7	acetato de geranila	éster	1389	1380	-	1,03
8	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	3,98	5,73
9	$\beta$ -copaeno	sesquiterpeno	1438	1433	13,46	10,96
10	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	1,04	1,21
11	propanoato de geranila	éster	1482	1478	18,05	16,10
12	$\gamma$ -muroloeno	sesquiterpeno	1488	1480	2,01	4,14
13	$\alpha$ -amorfenol	sesquiterpeno	1490	1483	3,50	3,62
14	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	0,57	-
15	2-tridecanona	cetona	1503	1495	2,35	2,29
16	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	1,03	0,61
17	$\alpha$ -muroloeno	sesquiterpeno	1510	1500	3,18	3,14
18	epizonareno	sesquiterpeno	1511	1501	1,30	1,27
19	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	-	0,58
20	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	-	0,80
21	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	4,59	5,82
22	$\delta$ -amorfenol	sesquiterpeno	1529	1519	3,78	3,65
23	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	5,78	5,23
24	<i>trans</i> -cadin-1,4-dieno	sesquiterpeno	1543	1536	0,73	-
25	selina-4(15),7(11)-dieno	sesquiterpeno	1547	1540	0,79	-
26	$\alpha$ -cadineno	sesquiterpeno	1548	1538	2,95	2,16
27	selina-3,7(11)-dieno	sesquiterpeno	1556	1546	-	0,77
28	germacreno B	sesquiterpeno	1569	1561	1,96	2,24
29	30 (43,68,67,54)		1576	1604	1,05	1,31
30	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	-	0,67
31	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	-	1,55
32	$\alpha$ -murolol	álcool	1654	1651	-	1,52
33	intermedeol	álcool	1667	1667	-	0,65
34	35 (43,79,67,80)		1672		2,14	3,77
35	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	-	1,50

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcacos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial brasileiro da variedade Columbus apresentou 23 voláteis, enquanto o importado apresentou 32. Todos os analitos encontrados no lúpulo brasileiro foram também identificados no importado.

A amostra brasileira apresentou concentrações significativas de *trans*- $\beta$ -cariofileno e  $\alpha$ -humuleno, sem a presença de seus compostos de degradação, ao passo que a amostra importada exibiu ambos os compostos. Essa conservação da amostra brasileira pode ser atribuída à safra de 2021 e ao formato em pellet do lúpulo, que contribui para minimizar a perda de voláteis.

Para o óleo brasileiro e o importado os compostos em maiores concentrações foram o  $\beta$ -mirceno (23,7 e 18,0%), o  $\alpha$ -humuleno (18 e 16,1%) e o *trans*- $\beta$ -cariofileno (13,5 e 11,0%) respectivamente, além do  $\delta$ -cadineno (5,8%) para a amostra brasileira e o isobutanoato de geranila (5,8%) para a importada.

Em uma pesquisa conduzida pela Great Lakes Hops, os resultados obtidos para a variedade Columbus foram bastante similares, visto que o  $\beta$ -mirceno apresentou porcentagens de 25-45%,  $\alpha$ -humuleno de 15 a 25%, e o *trans*- $\beta$ -cariofileno de 8 a 12%.

A Tabela 29 fornece os teores da composição dos voláteis nas amostras 23 e 24.

**Tabela 29:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Columbus.

Classe	BR23	IMP24
<b>Monoterpenos</b>	0,237	0,100
<b>Sesquiterpenos</b>	0,605	0,555
<b>Ésteres</b>	0,120	0,200
<b>Cetonas</b>	0,010	0,016
<b>Álcoois</b>	0,021	0,058
<b>Epóxidos</b>	0,000	0,031
<b>Não identificados</b>	0,006	0,040

A classe predominante nos lúpulos da variedade Columbus foi a dos sesquiterpenos, seguida pelos monoterpenos no óleo brasileiro e pelos ésteres no óleo importado. Cabe pontuar, ainda, que ambas as amostras apresentaram em sua composição 15 sesquiterpenos distintos, a maior variabilidade encontrada nos lúpulos analisados.

### 5.2.11 Variedade Nugget

A Tabela 30 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Nugget e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 30:** Compostos identificados na variedade Nugget e suas respectivas áreas (%).

Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Area <sup>3</sup> 25	Area <sup>3</sup> 26
1 $\beta$ -pineno	monoterpeno	982	979	1,25	0,65
2 $\beta$ -mirceno	monoterpeno	996	991	33,99	30,61
3 2-metilpropanoato de 3-metilbutila	éster	1015	1014	1,22	-
4 isobutirato de 2-metilbutila	éster	1018	1017	1,90	5,54
5 13 (68,93,67,55)		1031		1,51	-
6 limoneno	monoterpeno	1033	1028	-	0,84
7 ( <i>E</i> )- $\beta$ -ocimeno	monoterpeno	1051	1050	-	1,24
8 linalol	álcool	1104	1101	2,20	-
9 2-undecanona	cetona	1300	1294	1,85	1,34
10 dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	1,95	0,64

11	19 (85,67,55,150)		1321		1,63	-
12	decanoato de metila	éster	1331	1327	0,52	-
13	$\alpha$ -copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	-	0,69
14	undecanoato de metila	éster	1394	1423	-	0,72
15	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	9,33	12,91
16	$\alpha$ -humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	17,50	24,62
17	21 (43,81,54,68)		1478		0,58	-
18	$\gamma$ -muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	1,29	1,99
19	$\beta$ -selineno	sesquiterpeno	1501	1492	2,15	2,68
20	2-tridecanona	cetona	1503	1495	2,53	0,77
21	$\alpha$ -selineno	sesquiterpeno	1506	1496	3,40	3,48
22	epizonareno	sesquiterpeno	1511	1501	-	0,83
23	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	0,57	-
24	$\alpha$ -farneseno	sesquiterpeno	1517	1507	-	1,38
25	$\gamma$ -cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	1,30	2,44
26	$\delta$ -cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	2,03	3,11
27	30 (43,68,67,54)		1576	1604	0,78	-
28	óxido de cariofileno	epóxido	1597	1587	0,64	-
29	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	1,20	1,12
30	intermedeol	álcool	1667	1667	5,39	-
31	35 (43,79,67,80)		1672		0,98	1,84
32	6(Z)-pentadecen-2-ona	cetona	1676	1670	2,09	-
33	36 (43,82,54,81)		1686		-	0,56
34	$\alpha$ -ciperona	cetona	1766	1758	0,22	-

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcacos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

As amostras brasileira e importada de óleo essencial da variedade Nugget apresentaram 27 e 22 voláteis respectivamente. Entre os analitos, os seguintes 15 foram encontrados em ambas as amostras:  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -mirceno, isobutirato de 2-metil-butila, 2-undecanona, dec-4-enoato de metila, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humuleno,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno, 2-tridecanona,  $\alpha$ -selineno, epóxido de humuleno II,  $\gamma$ -cadineno,  $\delta$ -cadineno e o intermedeol.

Os compostos em maiores concentrações encontrados nas amostras brasileira e importada foram o  $\beta$ -mirceno (34,0 e 30,6%), o  $\alpha$ -humuleno (17,5 e 24,6%) o *trans*- $\beta$ -cariofileno (9,3 e 12,9%), além do  $\alpha$ -eudesmol (5,4%) para o óleo brasileiro e o isobutirato de 2-metil-butila (7,4%) para o óleo importado. A Tabela 31 demonstra os teores e a composição química das amostras 25 e 26.

**Tabela 31:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Nugget.

Classe	BR25	IMP26
<b>Monoterpenos</b>	0,352	0,333
<b>Sesquiterpenos</b>	0,370	0,541
<b>Ésteres</b>	0,062	0,069
<b>Cetonas</b>	0,067	0,021
<b>Álcoois</b>	0,076	0,000
<b>Epóxidos</b>	0,018	0,011
<b>Não identificados</b>	0,055	0,024

Conforme evidenciado, as porcentagens de monoterpenos e sesquiterpenos na amostra brasileira foram semelhantes, totalizando 37,0% e 35,2%, respectivamente. Por outro lado, na amostra importada, os sesquiterpenos dominaram com uma proporção acima de 50% da composição do óleo.

### 5.2.12 Variedade Hallertau Magnum

A Tabela 32 apresenta a composição química das amostras de lúpulo analisadas da variedade Hallertau Magnum e as respectivas áreas dos compostos em porcentagem no cromatograma.

**Tabela 32:** Compostos identificados na variedade Hallertau Magnum e suas respectivas áreas (%).

	Compostos	Classificação	IR. CALC. <sup>1</sup>	IR. LIT. <sup>2</sup>	Área <sup>3</sup> 26	Área <sup>3</sup> 27
1	β-pineno	monoterpeno	982	979	1,02	1,19
2	β-mirceno	monoterpeno	996	991	43,59	30,95
3	isobutirato de 2- metilbutila	éster	1018	1017	2,04	-
4	butanoato de isoamila	éster	1020	1014	-	2,84
5	β-felandreno	monoterpeno	1033	1031	0,91	0,76
6	linalol	álcool	1104	1101	-	0,23
7	14 (85,43,71,70)		1106		-	0,73
8	2-undecanona	cetona	1300	1294	-	1,28
9	dec-4-enoato de metila	éster	1317	1307	1,64	1,51
10	geranato de metila	éster	1333	1324	-	0,99
11	α-copaeno	sesquiterpeno	1384	1375	0,89	0,78
12	acetato de geranila	éster	1389	1380	2,44	-
13	trans-β-cariofileno	sesquiterpeno	1432	1431	8,97	10,87
14	β-copaeno	sesquiterpeno	1438	1433	0,60	0,68
15	α-humuleno	sesquiterpeno	1463	1455	17,44	27,07
16	23 (161,69,81,105)		1481		-	0,78
17	γ-muroleno	sesquiterpeno	1488	1480	2,82	1,81
18	β-selineno	sesquiterpeno	1501	1492	1,45	1,34
19	α-selineno	sesquiterpeno	1506	1496	2,19	2,64
20	α-muroleno	sesquiterpeno	1510	1500	0,93	-
21	3,6 dodecanoato de metila	éster	1515	1524	-	0,62
22	isobutanoato de geranila	éster	1521	1515	1,64	4,18
23	γ-cadineno	sesquiterpeno	1524	1514	3,10	2,01
24	δ-cadineno	sesquiterpeno	1534	1524	3,71	3,20
25	selina-4(15),7(11)-dieno	sesquiterpeno	1547	1540	2,08	-
26	α-cadineno	sesquiterpeno	1548	1538	-	0,55
27	selina-3,7(11)-dieno	sesquiterpeno	1556	1546	1,35	-
28	30 (43,68,67,54)		1576	1604	-	0,86
29	epóxido de humuleno II	epóxido	1623	1613	-	1,07
30	intermedeol	álcool	1667	1667	1,18	-
31	35 (43,79,67,80)		1672		-	1,05

<sup>1</sup>IR CALC. = índice de retenção calculado experimentalmente por meio de uma série homóloga de n-alcacos (C10-C26) na coluna RTX5;

<sup>2</sup>IR LIT. = ADAMS; FFNSC; NIST; WALLEY.

<sup>3</sup>Área = Área (%) de pico do DIC.

O óleo essencial do lúpulo Hallertau Magnum brasileiro apresentou 20 componentes voláteis, enquanto o óleo importado revelou 25. Dentre os analitos identificados, os seguintes 14 compostos:  $\beta$ -pineno,  $\beta$ -mirceno,  $\delta$ -careno, dec-4-enoato de metila,  $\alpha$ -copaeno, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\beta$ -copaeno,  $\alpha$ -humuleno,  $\gamma$ -muroleno,  $\beta$ -selineno,  $\alpha$ -selineno, isobutanoato de geranila,  $\gamma$ -cadineno e  $\delta$ -cadineno, foram detectados em ambas as amostras.

Os compostos com maiores concentrações na amostra brasileira e importada foram o  $\beta$ -mirceno (43,6 e 31,0%),  $\alpha$ -humuleno (17,4 e 27,1%) e *trans*- $\beta$ -cariofileno (9,0 e 10,9%), além do  $\delta$ -cadineno (3,7%) para o óleo brasileiro e o isobutanoato de geranila (4,2%) para o óleo importado. A Tabela 33 a seguir indica os teores para cada grupo de compostos presentes nas amostras 27 e 28.

**Tabela 33:** Teores para cada classe de compostos presentes nos lúpulos da variedade Hallertau Magnum.

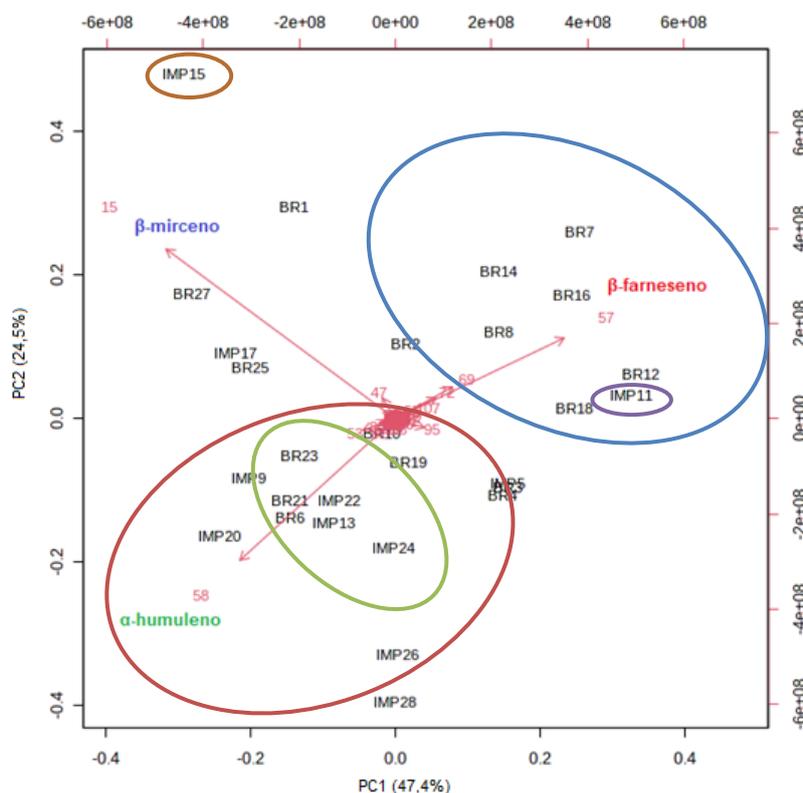
<b>Classe</b>	<b>BR27</b>	<b>IMP28</b>
<b>Monoterpenos</b>	0,455	0,329
<b>Sesquiterpenos</b>	0,455	0,510
<b>Ésteres</b>	0,078	0,101
<b>Cetonas</b>	0,000	0,013
<b>Álcoois</b>	0,012	0,002
<b>Epóxidos</b>	0,000	0,011
<b>Não identificados</b>	0,000	0,034

No lúpulo brasileiro da variedade Hallertau Magnum, os teores de monoterpenos e sesquiterpenos foram comparáveis, somando mais de 90% da composição do óleo essencial. Por outro lado, no lúpulo importado, a composição da amostra demonstrou um nível maior de diversidade. Além das concentrações significativas de hidrocarbonetos terpenos, a amostra importada revelou teores consideráveis de ésteres, cetonas e epóxidos, enquanto a amostra brasileira apresentou teores menores de ésteres, mas, em contrapartida, teores mais elevados de álcoois.

### 5.3 Análise de componentes principais (PCA)

A fim de aferir a similaridade entre as amostras, foi aplicada a técnica de PCA com todos os 123 analitos encontrados. A Figura 15 apresenta o gráfico *biplot* construído, por meio das áreas relativas de cada composto encontrado.

**Figura 15:** Gráfico *biplot* PC1 vs PC2.



Legenda: \*Elipse vermelha: lúpulos com alto teor de  $\alpha$ -humuleno;

\*Elipse azul: lúpulos com alto teor de  $\beta$ -farneseno;

\*Elipse verde: agrupamento dos lúpulos das variedades Galena e Columbus;

\*Elipse marrom: amostra importada Centennial; elipse roxa: amostra importada Saaz.

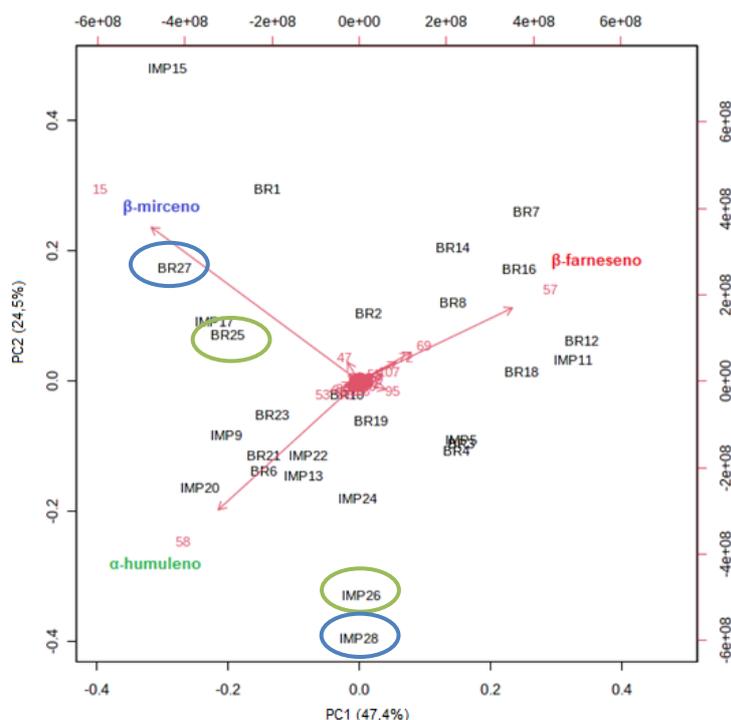
Os grupos de amostras em destaques serão discutidos a seguir. O gráfico *biplot* distinguiu três agrupamentos baseado principalmente nos compostos  $\alpha$ -humuleno,  $\beta$ -mirceno e  $\beta$ -farneseno. PC1 foi responsável por 47,4% da variância explicada e diferenciou as amostras principalmente quanto a sua concentração de  $\alpha$ -farneseno. O grupo com maiores concentrações desse analito é formado predominantemente por amostras brasileiras, enquanto o grupo com menores concentrações desse analito possui maiores concentrações de  $\alpha$ -humuleno e é formado em sua maioria por amostras importadas, o que demonstra que o fator geográfico é uma variável relevante na composição química do óleo essencial da planta.

Entretanto, ao se avaliar as amostras que tendem a ter maior presença de  $\alpha$ -humuleno pelo eixo da PC1, é possível observar a proximidade das amostras BR 21 e IMP22 da variedade Galena, e das amostras BR23 e IMP24 da variedade Columbus. Isso confirma que lúpulos da mesma variedade podem apresentar um padrão na composição química, mesmo quando cultivados em locais com condições de solo e clima completamente distintas.

Uma amostra que merece destaque é a IMP11, da variedade Saaz. É a amostra importada que mais se sobressaiu no grupo de escores positivos da PC1 uma vez que essa variedade é conhecida pelo seu alto teor de  $\alpha$ -farneseno. No entanto, a amostra brasileira dessa variedade (BR10) ficou próxima ao zero da PC1 e PC2, no grupo de lúpulos que apresentam características intermediárias, ou seja, possui concentrações próximas de ambos os compostos.

Outra amostra que merece destaque é a IMP15 (Centennial), que aparece isolada no canto superior direito. Essa situação foi influenciada pelo fato de a amostra ser a única que não exibiu teores de  $\alpha$ -humuleno ou  $\beta$ -farneseno, e por apresentar a concentração mais elevada de  $\alpha$ -mirceno entre todas as amostras.

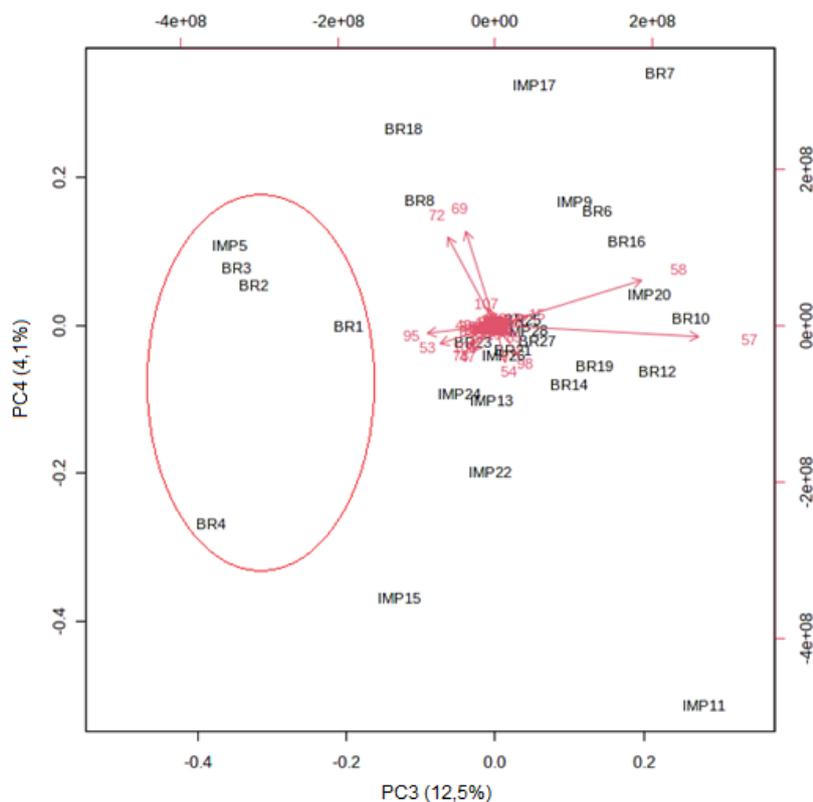
**Figura 16:** Gráfico *biplot* PC1 vs PC2.



PC2 foi responsável por 24,5% da variância explicada, como pode ser observado na Figura 16, e distingue os lúpulos principalmente quanto ao teor de  $\alpha$ -humuleno. Dois pares de amostras que merecem destaque são a BR25 e a IMP 26 da variedade Nugget, além da BR27 e da IMP28 da variedade Hallertau Magnum, destacadas no gráfico da Figura 16. Apesar de serem da mesma variedade e apresentarem altas concentrações de  $\beta$ -mirceno e  $\alpha$ -humuleno, estão bem distantes quando analisamos a PC2. Isso provavelmente ocorreu porque não é possível distingui-las por PC2, ou seja, quanto ao teor de  $\beta$ -mirceno e  $\alpha$ -farneseno, e por isso outras diferenças na composição química levaram a esse afastamento das amostras no gráfico.

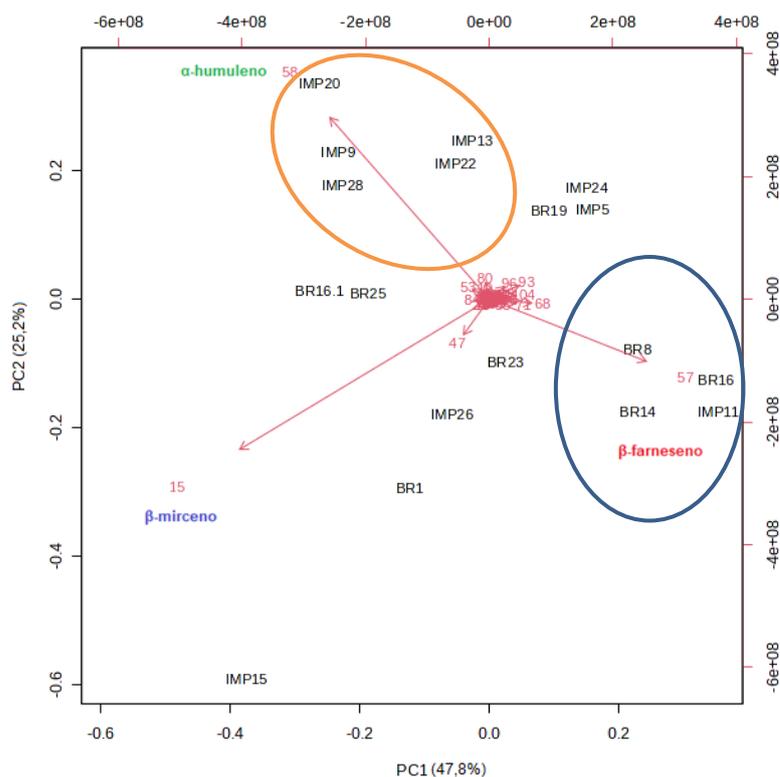
A Figura 17 demonstra o gráfico de PC3, que foi responsável por 12,5% da variância explicada. O principal agrupamento observado que se destacou foi o das amostras BR1, BR2, BR3, BR4 e IMP5, todas da variedade Comet, indicando certa similaridade na composição química entre as elas, como esperado.

Figura 17: Gráficos *biplot* PC3 vs PC4.



A fim de comprovar que a separação entre as amostras brasileiras e importadas observada em PC1 não foi influenciada pelo formato das amostras (flor e pellet), foi realizada uma nova PCA utilizando apenas os dados das amostras em pellet. A Figura 18 demonstra o gráfico obtido.

**Figura 18:** Gráfico *biplot* PC1 vs PC2 construído com dados dos lúpulos em formato de pellet.



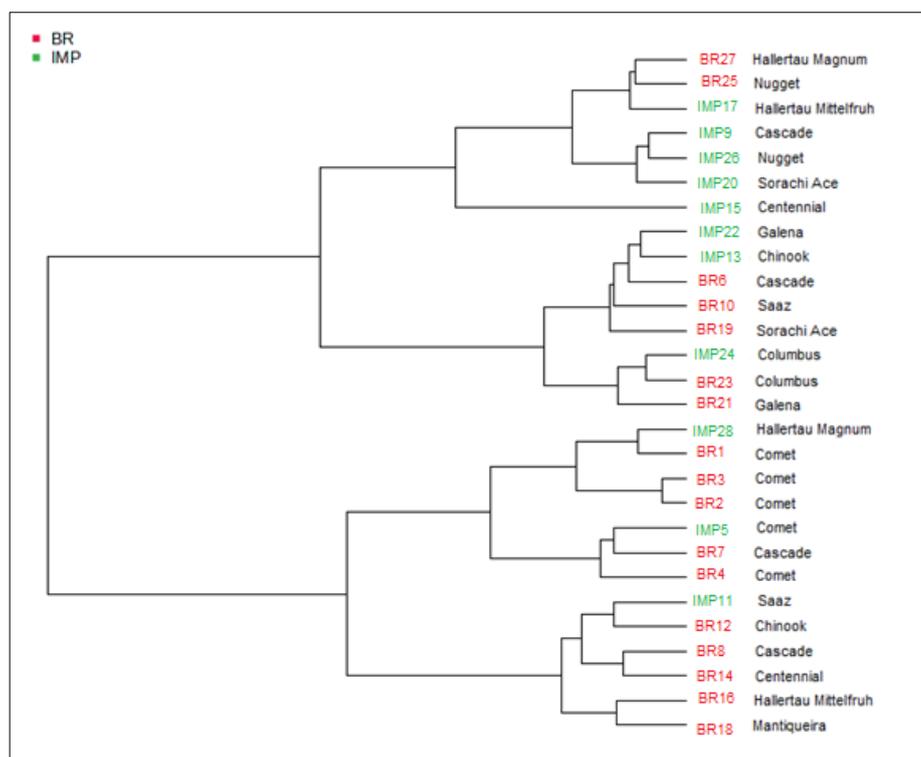
Legenda: \*Elipse laranja: lúpulos com alto teor de  $\alpha$ -humuleno  
\*Elipse azul: lúpulos com alto teor de  $\beta$ -farneseno

Conforme evidenciado, a nova PC1 foi responsável por 47,8% da variância explicada, e novamente observou-se uma segregação das amostras com relação ao conteúdo de  $\alpha$ -farneseno. Nesse aspecto, emergiram dois agrupamentos distintos. O conjunto caracterizado por maiores níveis desse composto majoritariamente compreende amostras de origem brasileira, enquanto o conjunto caracterizado por menores níveis desse composto (e maiores quantidades de  $\alpha$ -humuleno) é composto principalmente por amostras importadas.

## 5.4 Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)

Um dendrograma considerando os 119 analitos foi construído por meio da área relativa de cada um deles e pode ser observado na Figura 19.

**Figura 19:** Dendrograma das 28 amostras de *Humulus lupulus*.



A técnica de HCA realizou a clusterização com a maioria das amostras brasileiras em um dos principais grupos, contendo 10 lúpulos nacionais e 3 importados. O segundo grupo demonstrou uma distribuição mais equilibrada, composto por 8 amostras importadas e 7 amostras brasileiras.

Nesse sentido, observa-se que das dez variedades analisadas, as únicas que tiveram em último nível agrupadas ambas as amostras importada e brasileira foram a Columbus e a Comet. Em sua maior parte, as amostras da mesma variedade se encontraram bem distantes no dendrograma, exemplificado pelas amostras de Hallertau Mittelfruh. Isso reforça a ideia de que o fator geográfico é crucial na composição química dos lúpulos, e que as amostras cultivadas no Brasil em sua maioria são diferentes das importadas.

Ademais, somente as amostras IMP11 (Saaz) e IMP5 (Comet) apresentaram teores significativos de farneseno, o que poderia contribuir para

explicar a separação das demais amostras importadas. No caso da amostra IMP12 (Hallertau Magnum), que também se distanciou da maioria das amostras importadas no dendrograma, foi caracterizada a presença de dois compostos não identificados ausentes em outras amostras, o que possivelmente contribuiu para esse afastamento.

### 5.5 Proporção entre os compostos $\alpha$ -humuleno e *trans*- $\beta$ -cariofileno

As relações entre os compostos  $\alpha$ -humuleno e *trans*- $\beta$ -cariofileno, bem como entre  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -mirceno, são frequentemente abordadas na literatura como determinantes nas propriedades de aroma e amargor do lúpulo. Geralmente, proporções elevadas entre esses compostos sugerem que a planta exibe características de aroma (DUARTE et al., 2020). A Tabela 34 apresenta a classificação atribuída a cada uma das variedades de lúpulo analisadas em termos de suas características de aroma e amargor.

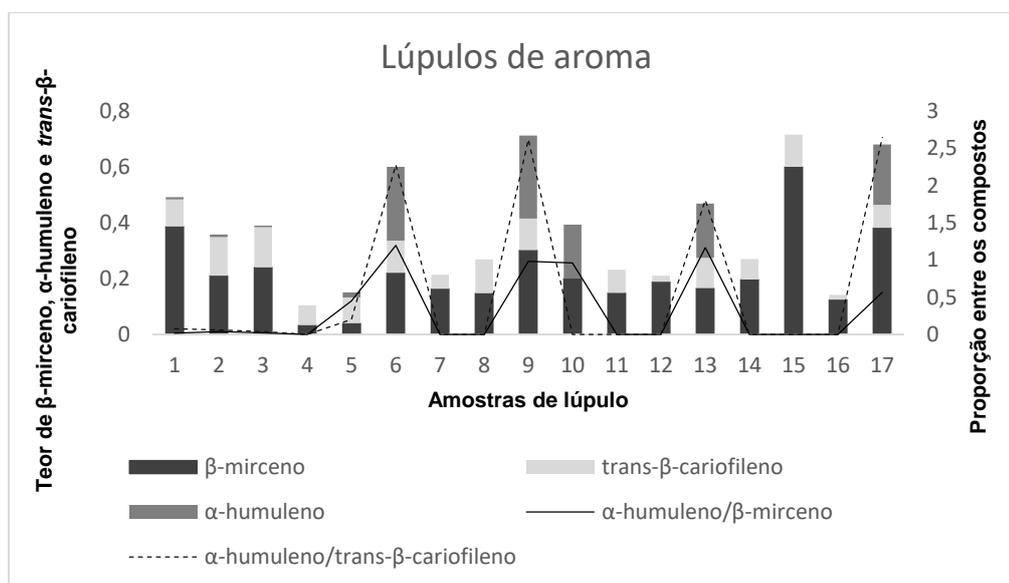
**Tabela 34:** Classificação quanto às características de aroma e amargor das variedades dos lúpulos analisados.

Amostras	Variedade	Classificação	Amostras	Variedade	Classificação
1, 2, 3, 4, 5	Comet	Aroma	18	Mantiqueira	Amargor e Aroma
6, 7, 8, 9	Cascade	Aroma	19, 20	Sorachi Ace	Amargor e Aroma
10, 11	Saaz	Aroma	21, 22	Galena	Amargor
12, 13	Chinook	Aroma	23, 24	Columbus	Amargor
14, 15	Centennial	Aroma	25, 26	Nugget	Amargor
16, 17	Hallertauer Mittelfruh	Aroma	27, 28	Hallertauer Magnum	Amargor

Fonte: BARTHHAAS,2022; SIQUARA, 2020; VERALDI, 2017.

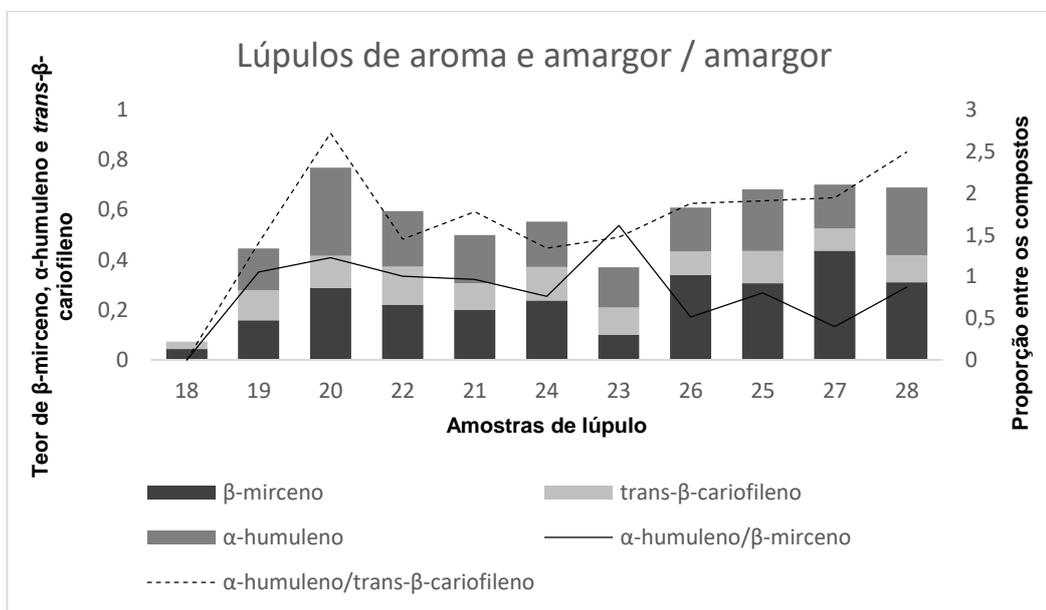
Nessa perspectiva, os gráficos nas Figuras 20 e 21 apresentam as relações entre os compostos relatados nas amostras analisadas.

**Figura 20:** Teores dos compostos  $\alpha$ -humuleno,  $\beta$ -mirceno e *trans*- $\beta$ -cariofileno e a proporção entre eles nas amostras de lúpulos de aroma.



Legenda: 1 a 4: Comet Brasileiro; 5: Comet dos Estados Unidos; 6 a 8: Cascade brasileiro; 9: Cascade dos Estados Unidos; 10: Saaz brasileiro; 11: Saaz da República Tcheca; 12: Chinook brasileiro; 13: Chinook dos Estados Unidos; 14: Centennial brasileiro; 15: Centennial dos Estados Unidos; 16: Hallertau Mittelfrueh brasileiro; 17: Hallertau Mittelfrueh dos Estados Unidos.

**Figura 21:** Teores dos compostos  $\alpha$ -humuleno,  $\beta$ -mirceno e *trans*- $\beta$ -cariofileno e a proporção entre eles nas amostras de lúpulos de aroma e amargor, e de amargor



Legenda: 18: Mantiqueira brasileiro; 19: Sorachi Ace brasileiro; 20: Sorachi Ace dos Estados Unidos; 21: Galena brasileiro; 22: Galena dos Estados Unidos; 23: Columbus brasileiro; 24: Columbus dos Estados Unidos; 25: Nugget brasileiro; 26: Nugget dos Estados Unidos; 27: Hallertau Magnum brasileiro; 28: Hallertau Magnum da Alemanha.

Os gráficos ilustram como a soma desses três compostos desempenha um papel significativo na composição dos óleos essenciais. Conforme pode ser observado, a proporção entre os compostos apresentou uma grande variação nos lúpulos de aroma, enquanto nos de amargor, ela demonstrou uma maior estabilidade. Ainda, os lúpulos de amargor apresentaram em sua maioria maiores proporções que os de aroma, contrariando o exposto pela literatura.

Isso se deve ao fato de que muitas amostras brasileiras, de variedades consideradas de aroma, não apresentaram concentrações significativas de  $\alpha$ -humuleno, mas apresentaram grandes concentrações de (*E*)- $\beta$ -farneseno, o que é interessante, visto que ele é frequentemente relacionado aos aromas de lúpulos nobres (HIERONYMUS, 2012).

Com esse conhecimento, o cervejeiro pode selecionar variedades de lúpulos nacionais que possuem altas concentrações de farneseno, que realçarão, dessa forma, as características aromáticas deste composto em suas cervejas. A habilidade de trabalhar com as nuances de aroma do lúpulo oferece uma oportunidade para a criação de cervejas diferenciadas.

Em um trabalho realizado por SANTANA *et al.*, foi analisada uma amostra brasileira e uma importada da variedade Columbus, e o resultado foi similar. O óleo essencial brasileiro apresentou apenas concentrações significativas de (*E*)- $\beta$ -farneseno e o importado dos EUA de  $\alpha$ -humuleno. Em outra pesquisa realizada por ALMEIDA J.M., na qual foram analisados 18 lúpulos brasileiros, o composto  $\alpha$ -humuleno também não foi identificado em seis amostras das variedades Cascade, Nugget, Hallertau Mittelfrueh, Columbus e Comet. Ainda que estes resultados diverjam da grande maioria das literaturas, visto que o  $\alpha$ -humuleno é citado como um dos principais compostos comumente encontrados no óleo essencial de lúpulo, observa-se que os resultados têm se repetido em trabalhos com amostras brasileiras, o que pode indicar uma característica dos lúpulos do país (ALMAGUER *et al.*, 2014).

Além disso, muitas amostras que não apresentaram  $\alpha$ -humuleno em concentrações consideráveis apresentaram seu composto de oxidação epóxido de humuleno II, indicando que a amostra sofreu degradação antes da análise e, portanto, os valores esperados de proporção entre os compostos não foram identificados. Esses resultados demonstram mais uma vez o quanto a matriz do

óleo essencial de lúpulo é complexa e como fatores geográficos e de armazenamento afetam as características da planta.

Cabe pontuar que é disponibilizado pela empresa Hopsteiner uma média dos valores de proporção entre os compostos *trans*- $\beta$ -cariofileno e  $\alpha$ -humuleno nos últimos quatro anos. A Tabela 35 apresenta os valores da literatura e os calculados para cada amostra de lúpulo do trabalho.

**Tabela 35:** Proporção entre os compostos *trans*- $\beta$ -cariofileno e  $\alpha$ -humuleno para as 28 amostras de lúpulo analisadas e os valores disponibilizados na literatura da empresa Hopsteiner.

	Variedade	<i>trans</i> - $\beta$ -carifileno / $\alpha$ -humuleno	Literatura
1		12,52	
2		15,92	
3	Comet	23,89	-
4			
5		4,97	
6		0,44	
7	Cascade	-	0,32
8		-	
9		0,38	
10	Saaz	-	0,28-0,40
11		-	
12	Chinook	-	0,44
13		0,55	
14	Centennial	-	
15		-	0,46
16	Hallertau Mittelfruh	-	
17		0,38	0,29-0,30
18	Mantiqueira	-	-
19	Sorachi Ace	0,71	0,28-0,33
20		0,37	
21	Galena	0,56	0,32
22		0,69	
23	Columbus	0,68	
24		0,75	0,60-0,61
25	Nugget	0,52	0,50
26		0,53	
27	Hallertau Magnum	0,51	0,20-0,30
28		0,40	

Fonte: Hopsteiner

As células vazias na segunda coluna estão relacionadas ao fato de que certas amostras não exibiram concentrações mensuráveis de  $\alpha$ -humuleno ou *trans*- $\beta$ -cariofileno. Quanto às células em branco na terceira coluna, isso indica que as proporções correspondentes para essa variedade não foram fornecidas pela Hopsteiner. De acordo com HIERONYMUS S., esses compostos são frequentemente analisados juntos e uma proporção de 3:1 de humuleno para

cariofileno são características de lúpulos com aromas condimentados e herbais.

No que se refere aos cálculos realizados, é notável a proeminência das proporções entre os compostos na variedade Comet (sinalizadas de verde na tabela), que se destacam significativamente em comparação com as outras variedades de lúpulo.

Resultados similares já foram relatados na literatura. Em uma pesquisa realizada por GRESTA F., SANTONOCETO C. e RUBERTO G., foram analisadas amostras das variedades Comet, Cascade e Chinook, e a proporção de  $\beta$ -cariofileno/ $\alpha$ -humuleno foi de 20 para o lúpulo Comet, ao passo que para os lúpulos Cascade e Chinook foi de 0,43 e 0,34, respectivamente.

Dentre as amostras analisadas, aquelas que exibiram valores mais próximos dos dados literários foram as provenientes das variedades Nugget, destacadas de amarelo na tabela. Além disso, é importante observar que, de acordo com as informações da Hopsteiner, as variedades Galena e Hallertau Magnum, categorizadas como lúpulos de amargor, apresentaram proporções de compostos semelhantes a algumas variedades de lúpulos de aroma. A empresa pontua que esses valores podem mudar de acordo com o ano da safra, visto que muitas variáveis influenciam nesse processo.

Essa variabilidade foi comprovada em um trabalho produzido por GREEN C.P., no qual foram analisados amostras de lúpulos das variedades Saaz, Tettnanger, Fuggler e Hallertau, cultivadas nos Estados Unidos e na Alemanha. Amostras de mesma variedade apresentaram composições químicas bastantes diferentes, e amostras de variedades distintas, mas cultivadas em uma mesma região, apresentaram maior similaridade. Os resultados desse trabalho revelaram mais uma vez o quanto características edafoclimáticas influenciam na composição química da planta.

## **5.6 Semi-quantificação dos compostos $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno**

Foram realizadas semi-quantificações dos compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno, importantes para o aroma do lúpulo de acordo com a American Society of Brewing Chemists. Para isso, foi

utilizado o método de normalização das áreas dos picos no cromatograma (ALMEIDA, 2019; LIU; WANG; LIU, 2018; NANCE; SETZER, 2011; YAN D. *et al.*, 2018). Na Tabela 36, estão apresentados os teores dos cinco compostos mencionados, determinados por meio de sua área relativa, para cada amostra de lúpulo submetida à análise, juntamente com os teores fornecidos pelas empresas BarthHaas e Hopsteiner.

**Tabela 36:** Variabilidade dos teores de  $\beta$ -mircenol, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno nas diferentes amostras de lúpulo brasileiras e importadas, além dos valores de teor disponibilizados pelas empresas BarthHaas e Hopsteiner.

Amostras de Lúpulo	Código	País	$\beta$ -mircenol	linalol	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno	$\alpha$ -humuleno
Comet	BR1	Brasil	0,387	0,009	0,097		0,008
	BR2	Brasil	0,211	0,007	0,138		0,009
	BR3	Brasil	0,240	0,006	0,144		0,006
	BR4	Brasil	0,034	0,008	0,071		
	IMP5	EUA	0,041	0,012	0,092		0,018
Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,38-0,51	0,02 0,006-0,01	0,8	0,012-0,015		
Cascade	BR6	Brasil	0,220	0,011	0,116		0,264
	BR7	Brasil	0,163	0,006	0,051	0,311	
	BR8	Brasil	0,148	0,006	0,121	0,126	
	IMP9	EUA	0,302		0,113		0,297
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,475-0,55	0,0045- 0,006 0,004-0,006	0,045-0,06	0,039-0,059	0,04-0,08 0,22-0,34
Saaz	BR10	Brasil	0,201			0,131	0,193
	IMP11	República Tcheca	0,149		0,083	0,348	
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,4-0,55	0,003-0,008 0,003-0,005	0,07-0,11	0,02-0,05 0,14-0,22	0,14-0,21
Chinook	BR12	Brasil	0,189		0,022	0,292	
	IMP13	EUA	0,167	0,006	0,108		0,195
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,20-0,30	0,003-0,005 0,002-0,004		>0,01 0,00-0,01	
Centennial	BR14	Brasil	0,197	0,017	0,073	0,212	
	IMP15	EUA	0,600	0,007	0,115		
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,55-0,60	0,006-0,009 0,01-0,013	0,05-0,065	>0,01 0,00-0,01	0,11-0,14
Hallertau Mittelfruh	BR16	Brasil	0,125	0,008	0,017	0,260	
	IMP17	EUA	0,382	0,010	0,082		0,216
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,32-0,372	0,0024- 0,0032 0,007-0,011	0,024-0,028	0,012-0,016 0,00-0,01	0,08-0,09
Mantiqueira	BR18	Brasil	0,044	0,007-0,011	0,029	0,122	0,000
Sorachi Ace	BR19	Brasil	0,159	0,007	0,119	0,117	0,167
	IMP20	EUA	0,287	0,010	0,129		0,352
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,40-0,55	0,003-0,008 0,001-0,006	0,7-0,11	0,02-0,05 0,007-0,018	
Galena	BR21	Brasil	0,199	0,008	0,108	0,008	0,192
	IMP22	EUA	0,220	0,011	0,153		0,221
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,33-0,69	0,001-0,003	0,07-0,09	0,04 0,00-0,01	0,22-0,28
Columbus	BR23	Brasil	0,100	0,007	0,110		0,161
	IMP24	EUA	0,237		0,135		0,180
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,506-0,577	0,004-0,005 0,004-0,006	0,060-0,087		0,01-0,02
Nugget	BR25	Brasil	0,306		0,129		0,246
	IMP26	EUA	0,340	0,022	0,093		0,175
	Literatura	Barth Haas Hopsteiner	0,4-0,5	0,008-0,01 0,008-0,01	0,09-0,11	>0,01 0,00-0,01	0,18-0,22

<b>Hallertau Magnum</b>	BR27	Brasil	0,436		0,090	0,174
	IMP28	Alemanha	0,310	0,002	0,109	0,271
	Literatura	Barth Haas	0,115	0,001	0,0175-0,02	
		Hospsteiner		0,002-0,003		0,00-0,01

Legenda: \*A composição química dos lúpulos é determinada por meio da técnica de cromatografia a gás pelas empresas BarthHaas e Hospsteiner. Os valores disponibilizados pelas empresas são uma média calculada com base em amostras de lúpulo comercializadas de cada variedade dos últimos quatro anos.

\*Os teores destacados em amarelo são dos compostos cujos valores encontrados foram maiores nas amostras brasileiras do que nas importadas de mesma variedade.

\*Os teores destacados em verde de  $\beta$ -mirceno e  $\alpha$ -humuleno foram os encontrados dentro ou acima da faixa relatada na literatura. Nenhum teor de linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno e (*E*)- $\beta$ -farneseno foi destacado de verde visto que todos eles estão dentro ou acima da faixa relatada pela literatura.

Dentre os 11 pares de variedades examinados, em quatro deles a amostra de lúpulo brasileira demonstrou um teor de  $\beta$ -mirceno superior à respectiva amostra importada. Essas variedades incluem a Comet, Saaz, Chinook e Hallertau Magnum. Além disso, com exceção das amostras importadas da variedade Centennial e Mittelfrueh, todos os óleos apresentaram teores de  $\beta$ -mirceno abaixo dos teores esperados pela Hopsteiner e BarthHaas.

Quanto ao teor de linalol, três amostras brasileiras das variedades Cascade, Centennial e Columbus apresentaram teores acima da sua respectiva amostra importada. Ademais, todas as amostras nas quais esse composto foi identificado exibiram teores dentro ou acima dos valores mencionados na literatura.

Em relação ao composto *trans*- $\beta$ -cariofileno, nas variedades Comet e Cascade duas amostras apresentaram teores acima das amostras importadas, e similarmente ao linalol, o composto foi identificado em todas as amostras com teores próximos ou acima do disponibilizado pela literatura.

No que diz respeito ao composto (*E*)- $\beta$ -farneseno, nas variedades Cascade, Chinook, Centennial, Mittelfrueh, Sorachi Ace e Galena, o lúpulo brasileiro revelou um teor maior em comparação ao importado. Além disso, exceto pela amostra brasileira Galena, que registrou um teor dentro da faixa mencionada, todos os óleos que apresentaram teores significativos de (*E*)- $\beta$ -farneseno obtiveram valores consideravelmente acima do que foi relatado na literatura.

Nenhuma das duas fontes de literatura forneceu as estimativas dos teores esperados de  $\alpha$ -humuleno para as variedades. No entanto, a Hopsteiner disponibilizou a proporção esperada entre os compostos *trans*- $\beta$ -cariofileno e  $\alpha$ -humuleno. Com base nos teores de *trans*- $\beta$ -cariofileno divulgados pela

BarthHaas, foi possível calcular as estimativas dos teores esperados para o composto  $\alpha$ -humuleno, conforme apresentado na Tabela 37.

Observa-se que apenas para a variedade Nugget, a amostra brasileira apresentou um teor acima da importada para o  $\alpha$ -humuleno. Além disso, as amostras BR6 e IMP9 (Cascade), BR10 (Saaz), IMP22 (Galena) exibiram valores dentro da faixa prevista, enquanto a IMP17 (Mittelfruh) e BR25 (Nugget) ultrapassaram a faixa esperada segundo essa literatura.

Dessa forma, considerando as áreas relativas, a densidade do óleo de lúpulo (0,85 g/ml) e o volume de óleo essencial injetado para cada amostra no cromatógrafo a gás, foram realizados cálculos para determinar as massas dos cinco principais compostos segundo a ABSC (BARTHHAAS, 2022; ELLERSLIE, 2023). A Tabela 37 apresenta os valores em gramas dos compostos identificados para cada variedade de lúpulo.

**Tabela 37:** Semi-quantificação dos compostos  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humuleno, e  $\beta$ -farneseno nas 28 amostras de lúpulo.

Lúpulo	Código	País	$\beta$ -mirceno (g)	linalol (g)	<i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno (g)	( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno (g)	$\alpha$ -humuleno (g)
Comet	1	Brasil	3,289E-06	7,434E-08	8,242E-07	-	6,584E-08
	2	Brasil	1,791E-06	5,647E-08	1,174E-06	-	7,377E-08
	3	Brasil	2,044E-06	5,370E-08	1,224E-06	-	5,123E-08
	4	Brasil	2,885E-07	6,658E-08	6,000E-07	-	-
	5	EUA	3,480E-07	9,969E-08	7,780E-07	-	1,566E-07
Cascade	6	Brasil	1,874E-06	8,939E-08	9,837E-07	-	2,241E-06
	7	Brasil	1,389E-06	5,073E-08	4,315E-07	2,642E-06	-
	8	Brasil	1,258E-06	5,315E-08	1,026E-06	1,069E-06	-
	9	EUA	2,565E-06	-	9,628E-07	-	2,524E-06
Saaz	10	Brasil	1,707E-06	-	-	1,116E-06	1,639E-06
	11	República Tcheca	1,267E-06	-	7,061E-07	2,960E-06	-
Chinook	12	Brasil	1,605E-06	-	1,830E-07	2,479E-06	-
	13	EUA	1,417E-06	5,372E-08	9,175E-07	-	1,655E-06
Centennial	14	Brasil	1,671E-06	1,422E-07	6,230E-07	1,804E-06	-
	15	EUA	5,102E-06	6,243E-08	9,774E-07	-	-
Hallertau	16	Brasil	1,058E-06	7,205E-08	1,467E-07	2,207E-06	-
Mittelfruh	17	EUA	3,250E-06	8,719E-08	6,957E-07	-	1,840E-06
Mantiqueira	18	Brasil	3,730E-07	-	2,448E-07	1,038E-06	-
Sorachi Ace	19	Brasil	1,351E-06	5,555E-08	1,015E-06	9,925E-07	1,422E-06
	20	EUA	2,437E-06	8,814E-08	1,100E-06	-	2,990E-06
Galena	21	Brasil	1,874E-06	8,926E-08	1,298E-06	-	1,880E-06
	22	EUA	1,690E-06	6,591E-08	9,178E-07	6,647E-08	1,630E-06
Columbus	23	Brasil	2,014E-06	-	1,145E-06	-	1,534E-06
	24	EUA	8,481E-07	5,579E-08	9,314E-07	-	1,368E-06
Nugget	25	Brasil	2,889E-06	1,868E-07	7,934E-07	-	1,488E-06
	26	EUA	2,602E-06	-	1,098E-06	-	2,093E-06
Hallertau	27	Brasil	3,705E-06	-	7,621E-07	-	1,482E-06
Magnum	28	Alemanha	2,631E-06	1,918E-08	9,242E-07	-	2,301E-06

Os valores em destaque são os maiores encontrados para cada composto. Os lúpulos que apresentaram as maiores massas de  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno,  $\alpha$ -humuleno foram o Centennial importado (15), o Nugget brasileiro (25), o Galena brasileiro (21), o Saaz importado (11) e o Hallertau Magnum importado (28), respectivamente.

### 5.7 Correlação entre os teores de óleo essencial encontrados e as massas dos compostos $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e $\alpha$ -humuleno

Outro aspecto a ser considerado nessa discussão está relacionado aos teores dos óleos essenciais encontrados e a sua correlação com a massa dos compostos citados. Para uma mesma variedade, espera-se uma maior massa de determinados compostos químicos nas amostras que apresentam um maior teor de óleo essencial. Entretanto, essa relação não é linear e pode variar em algumas variedades de lúpulo.

Nessa perspectiva, foram calculadas as massas encontradas de  $\beta$ -mirceno, linalol, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno em 100g de lúpulo das amostras brasileiras e importadas das variedades Centennial, Galena, Saaz e Hallertau Magnum, respectivamente. A escolha dessas amostras deve-se ao fato de terem sido as que apresentaram a maior massa (g) desses compostos em 1ul de óleo essencial. A Tabela 38 demonstra os valores encontrados para cada uma das amostras.

**Tabela 38:** Correlação entre os teores de óleo essencial encontrados e as massas dos compostos  $\beta$ -mirceno, *trans*- $\beta$ -cariofileno, (*E*)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno nas variedades Centennial, Galena, Saaz e Hallertau Magnum, respectivamente.

Amostras Centennial	Massa de lúpulo utilizada (g)	Volume de óleo essencial encontrado (ml)	Massa de $\beta$ -mirceno (g) em 100 (g) de lúpulo
BR14	100	0,98	1,64E-03
IMP15	100	1,47	7,50E-03
Amostras Galena	Massa de lúpulo utilizada (g)	Volume de óleo essencial encontrado (ml)	Massa de <i>trans</i> - $\beta$ -cariofileno (g) em 100 (g) de lúpulo
BR21	100	2,00	2,60E-03
IMP22	100	1,58	1,45E-03
Amostras Saaz	Massa de lúpulo utilizada (g)	Volume de óleo essencial encontrado	Massa de ( <i>E</i> )- $\beta$ -farneseno (g) em 100 (g) de lúpulo

(ml)			
BR10	100	0,78	8,70E-04
IMP11	100	0,42	5,0E-03
Amostras Hallertau Magnum	Massa de lúpulo utilizada (g)	Volume de óleo essencial encontrado (ml)	Massa de $\alpha$ -humuleno (g) em 100 (g) de lúpulo
BR27	100	3,25	4,8E-03
IMP28	100	2,18	5,02E-03

Observa-se que nas variedades Centennial e Galena, as amostras que apresentaram um maior volume de óleo essencial em 100 gramas de lúpulo também apresentaram uma maior massa do composto analisado ( $\beta$ -mirceno e trans- $\beta$ -cariofileno, respectivamente). No entanto, essa relação não se repete nas variedades Saaz e Hallertau Magnum, pois as maiores massas (g) encontradas para os compostos (E)- $\beta$ -farneseno e  $\alpha$ -humuleno foram obtidas nas amostras que extraíram um menor volume de óleo essencial em 100 gramas de lúpulo. É importante ressaltar a amostra importada de Saaz, que apresentou o menor teor de óleo essencial entre as 28 amostras analisadas, porém a maior concentração de (E)- $\beta$ -farneseno. Esses resultados evidenciam que a relação entre o teor de óleo essencial e as massas dos compostos presentes pode variar conforme a variedade de lúpulo analisada e as características edafoclimáticas nas quais a planta foi submetida.

## 5.8 Compostos sobreviventes nas amostras de lúpulos analisadas

A Tabela 39 demonstra os teores de cinco dos sete compostos sobreviventes para cada amostra de lúpulo analisada, uma vez que os compostos geraniol e 3-mercaptop-1-hexanol não foram detectados em nenhuma das amostras.

**Tabela 39:** Teores dos compostos sobreviventes para todas as amostras de lúpulo analisadas.

Variedade	Comet	Comet	Comet	Comet	Comet	Cascade	Cascade
Compostos	BR1	BR2	BR3	BR4	IMP5	BR6	BR7
2-nonanona	-	-	-	-	-	-	-
linalol	0,0087	0,0066	0,0063	0,0078	0,0117	0,0105	0,0060
isobutirato de 2-metil-butila	0,0097	-	-	-	-	0,0113	-
geranato de metila	0,0065	0,0107	0,0088	0,0145	0,0150	-	0,0060
isobutirato de isopentilo	-	-	-	-	-	0,0083	-
Variedade	Cascade	Cascade	Saaz	Saaz	Chinook	Chinook	Centennial
Compostos	BR8	IMP9	BR10	IMP11	BR12	IMP13	BR14
2-nonanona	-	-	-	-	-	-	-
linalol	0,0063	-	-	-	-	0,0063	0,0167
isobutirato de 2-metil-butila	0,0066	-	-	-	0,0076	-	-
geranato de metila	0,0090	0,0142	-	-	-	0,0228	-
isobutirato de isopentilo	-	-	-	-	-	-	-
Variedade	Centennial	Hallertau Mittelfruh	Hallertau Mittelfruh	Mantiqueira	Sorachi Ace	Sorachi Ace	Galena
Compostos	IMP15	BR16	IMP17	BR18	BR19	IMP20	BR21
2-nonanona	-	-	-	0,0071	-	-	-
linalol	0,0073	0,0085	0,0103	-	0,0065	0,0104	0,0105
isobutirato de 2-metil-butila	-	-	0,0087	-	-	0,0106	0,0167
geranato de metila	0,1358	-	0,0064	0,0118	-	-	-
isobutirato de isopentilo	-	-	-	-	-	-	-
Variedade	Galena	Columbus	Columbus	Nugget	Nugget	Hallertau Magnum	Hallertau Magnum
Compostos	IMP22	BR23	IMP24	BR25	IMP26	BR27	IMP28
2-nonanona	-	-	-	-	-	-	0,0071
linalol	-	0,0066	0,0220	-	-	0,0023	0,0220
isobutirato de 2-metil-butila	-	-	0,0190	0,0554	0,0204	-	0,0554
geranato de metila	-	0,0109	-	-	-	0,0099	0,1358
isobutirato de isopentilo	-	-	0,0122	-	-	-	0,0122

Legenda: \*Em destaque os maiores teores encontrados

A 2-nonanona foi encontrada apenas no lúpulo brasileiro Mantiqueira, e é conhecida por contribuir para o aroma característico de algumas variedades de lúpulo, especialmente aqueles com perfis mais frutados e herbais. Na cerveja final, a presença da 2-nonanona pode adicionar uma série de notas aromáticas, tais como aromas frutados (frutas maduras, vermelhas, tropicais e cítricas), aromas herbais (ervas e frescor, como capim-limão e hortelã) e aromas florais (pétalas de rosas ou flores brancas) (YAKIMA CHIEF HOPS, 2022).

O linalol foi identificado em 12 amostras brasileiras e em 8 importadas, com destaque para amostra Columbus importada, que registrou o teor mais

elevado. Trata-se de um álcool monoterpênico com um aroma floral suave, frequentemente associado a notas de lavanda e outras flores. Na cerveja final, sua presença pode adicionar aromas florais (lavanda), aromas frutados (limão e outras notas cítricas) e aromas herbais (frescor) (YAKIMA CHIEF HOPS, 2022).

O isobutirato de 2-metilbutila, por sua vez, foi detectado em seis amostras brasileiras e quatro importadas. O maior teor registrado ocorreu na amostra brasileira Nugget. Na cerveja final, pode acrescentar diversas notas aromáticas, tais como aromas frutados (maçã, pera e banana) e aromas adocicados.

Quanto ao geranato de metila, ele foi identificado em sete amostras brasileiras e outras sete importadas. A amostra importada da variedade Nugget apresentou o teor mais elevado desse composto. O geranato de metila possui a capacidade de enriquecer o perfil aromático da cerveja com nuances florais e frutadas (YAKIMA CHIEF HOPS, 2022).

O isobutirato de isopentilo foi identificado em apenas duas amostras brasileiras e uma importada. Como no linalol, o maior teor desse composto encontrado foi na amostra Columbus importada. É conhecido por fornecer a cerveja aromas e sabores adocicados e frutados, especialmente de banana e frutas tropicais, como manga e abacaxi. Esse éster também pode proporcionar uma maior sensação de corpo na cerveja, influenciando, assim, sua textura e sensação na boca (YAKIMA CHIEF HOPS, 2022).

## 6 CONCLUSÃO

Por meio dessa pesquisa, foi possível analisar a composição química de lúpulos de mesma variedade cultivados no Brasil e em outros países, como Estados Unidos, Alemanha e República Tcheca, e compará-las. Os resultados relevaram o quanto o local de cultivo influencia no genótipo da planta, assim como o sistema de colheita e condições de secagem e armazenamento.

No que se refere ao teor de óleos essenciais, os lúpulos brasileiros em sua maioria obtiveram valores dentro do relatado na literatura. Ademais, das 11 variedades analisadas, em cinco delas o teor de óleo essencial foi inclusive maior para as amostras brasileiras.

Em relação ao número de voláteis, em quatro variedades as amostras do Brasil apresentaram uma maior quantidade quanto comparada às importadas, com destaque para o lúpulo Mantiqueira, única amostra originalmente do Brasil, que apresentou o maior valor entre as amostras.

No que concerne à composição química, as amostras brasileiras se mostraram bastante diversificadas quanto ao número de monoterpenos, sesquiterpenos, álcoois, cetonas e ésteres. Inclusive, foram óleos essenciais de lúpulos cultivados no país que apresentaram a maior variedade desses compostos.

Cabe mencionar, no entanto, que algumas amostras brasileiras não apresentaram concentrações significativas de  $\alpha$ -humuleno, como esperado, mas parte delas apresentaram seu composto de oxidação epóxido de humuleno II e altas concentrações de  $\beta$ -farseneno. Foram exatamente essas as características evidenciadas em PC1 e PC2 que diferenciaram as amostras brasileiras das importadas.

Por fim, compreende-se desse trabalho que, ainda que incipiente, o cultivo de lúpulo no país têm obtido bons resultados. É necessário que pesquisas de melhoramento genético e de iluminação artificial no ramo sejam incentivadas, haja vista o alto valor agregado do lúpulo e o fato do Brasil ser um dos maiores importadores do planeta. Para isso, é preciso unir esforços entre o governo, os produtores de lúpulo, a indústria cervejeira e centros de pesquisa como universidades, a fim de impulsionar esse cultivo e tornar o Brasil menos dependente da importação da planta.

## REFERÊNCIAS

- ABERL, A.; COELHAN, M. Determination of volatile compounds in different hop Varieties by headspace-trap GC/MS-in comparison with conventional hop essential oil analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 60, n. 11, p. 2785-2792, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf205002p>. 2012.
- ADAMS, R.P. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. **Texensis Publishing**, 5 online ed. 2017.
- ALMAGUER, C.; SCHONBERGER, C.; GASTL, M.; ARENDT, E.K.; BECKER, T. Humulus lupulus – a story that begs to be told. Institute of Brewing and Distilling. **Journal of the institution brewing**. V. 120, n. 4, p. 289-314, 2014. <https://doi.org/10.1002/jib.160>.
- ALMEIDA, A.R. Caracterização do lúpulo (*Humulus lupulus* L.) cultivado no Brasil, obtenção dos seus extratos e aplicação em filmes poliméricos. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
- ALMEIDA, J.M. Análise do óleo essencial de variedades de lúpulo (*Humulus lupulus* L.) cultivadas no Brasil por cromatografia gasosa uni e bidimensional. Universidade Estadual do Estado de São Paulo, 2020.
- ALTWIES, J. R.; DETTMERS, D.; MOLLING, C. Discussion for results of aroma vs drying temperature of hops, 2019.
- AMORIM, A.F.V. Métodos Cromatográficos. Editora da Universidade Estadual do Ceará, 1ª Edição, 2019.
- ARAÚJO, L.V.; SOLANA, R.R.; DIÉGUEZ, S.M.; DOMÍNGUEZ, J.M. Use of hydrodistillation and headspace solid-phase microextraction to characterize the volatile composition of different hop cultivars. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. V. 93, n. 10, p. 2568-2574, 2013.
- ARCHERY, V. Aroma and bitter extracts from South African hops: characterisation and extraction process development using supercritical CO<sub>2</sub>. Tese de Doutorado. Peninsula University of Technology, 2021.
- ASBC, American Society of Brewing Chemists. Report of Subcommittee on Essential Oil in Hops and Hop Pellets. Journal p. 46-121, 1988.
- ASBC, American Society of Brewing Chemists. Report of Subcommittee on Determination of Hop Essential Oils by Capillary Gas Chromatography. Journal p. 59-222, 2001.
- ASBC, American Society of Brewing Chemists. Report of Subcommittee on Determination of Hop Essential Oils by Capillary Gas Chromatography. Journal. p. 60-204, 2002.
- ASBC, American Society of Brewing Chemists. Report of Subcommittee on Determination of Hop Essential Oils by Capillary Gas Chromatography. Journal. p. 62-175, 2004.
- BAIERLE, R. Cultivo de Lúpulo no Brasil, história e perspectivas. Brew blog, 2020.
- BARTHAAS. The industry report of the year (2021/2022), 2022.
- BARTHAAS. BarthHaas Global. 2023
- BARTHAAS. Hops as a medicinal plant. 2023
- BARTHAAS. Hops varieties. 2023.
- BERNOTIENĖ, G.; NIVINSKIENĖ, O.; BUTKIENĖ, R.; MOCKUTĖ, D. Chemical composition of essential oils of hops (*Humulus lupulus* L.) growing wild in Aukštaitija. Institute of Chemistry, Lithuania. **Chemija**. V. 15, n. 2, p. 31-36, 2004.

BERRY A. Continuous Hopping. 2023.

BOCQUET, L.; SAHPAZ, S.; HILBERT, J.L.; RAMBAUD, C.; RIVIÈRE, C. Humulus lupulus, a very popular beer ingredient and medicinal plant: Overview of its phytochemistry, its bioactivity, and its biotechnology. **Phytochemistry reviews**. V. 17, n. 5, p. 1047-1090, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11101-018-9584-y>. 2018.

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 9.902, 08 de Julho de 2019.

BRENDEL, S.; HOFMANN, T.; GRANVOGL, M. Characterization of key aroma compounds in pellets of different hop varieties (Humulus lupulus L.) by means of the sensomics approach. **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 67, n. 43, p. 12044-12053, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b05174>.

BUTTERY, R.G.; BLACK, D.R. LING. L. Methyl Geranate in Hop Oil. **Journal of the Institute of Brewing**. V. 72, n. 2, p. 202-204, 1966.

BUTTERY, R.G.; LING, L. Identification of hop varieties by gas chromatographic analysis of their essential oils. Capillary gas chromatography patterns and analyses of hop oils from American grown varieties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 15, n. 3, p. 531-535, 1967.

CAMPBELL D. How did Lager become the world's most popular beer? University of Toronto, 2021.

CARUSO A. O que é ibu e abv de uma cerveja artesanal. Cervejaria Campinas, 2017.

CEOLA D. Lúpulo no Brasil: em que pé está o cultivo da planta no país. Escola Superior de cerveja e malte, 2020.

CERVBRASIL. Associação brasileira da indústria de cerveja. Dados do setor, 2021.

CESGRANRIO. Profissional Petrobrás de Nível Técnico. Inspeção de Equipamentos e Instalações/2010/PSP-RH-1, 2010.

CIBAKA, K.; MARIE-LUCIE, J.G.; NIZET, S.; COLLIN, S. Quantitation of selected terpenoids and mercaptans in the dualpurpose hop varieties amarillo, citra, hallertau blanc, mosaic, and sorachi ace. **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 63, n. 11, p. 3022-3030, 2015.

DABBOUS-WACH, A.; RODOLFI, M.; PAOLINI, J.; COSTA, J.; GANINO, T. Characterization of wild corsican hops and assessment of the performances of german hops in corsican environmental conditions through a multidisciplinary approach. **Applied Sciences**. V. 11, n. 9, p. 3756, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11093756>

DAVIES, N. W. Mass spectrometry and gas chromatography in chemical analysis and identification: experimental factors and case studies. Tese de Doutorado. University of Tasmania, 1993.

DAVIES N.W., MENARY R.C. Essential oils of tasmanian grown hops. University of Tasmania. **J. Inst. Brew**. V. 88, p. 80-83, 1981.

DRESEL, M.; PRAET, T.; LEUVEN, K.U. Comparison of the analytical profiles of volatiles in single-hopped worts and beers as a function of the hop variety. **Brewing Science**. V. 68, n. 1-2, p. 8-28, 2015.

DUARTE, L.M. Desenvolvimento de métodos analíticos por técnicas de eletromigração, cromatográficas e espectroscópicas para detecção e determinação de alfa e beta-ácidos, terpenos e ácidos graxos em amostras comerciais de lúpulo. Tese de doutorado. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018.

DUARTE, L. M.; AMORIM, T. L.; GRAZUL, R. M.; DE OLIVEIRA, M. A. L. Differentiation of aromatic, bittering and dual-purpose commercial hops from their terpenic profiles: An approach involving batch extraction, GC-MS and multivariate analysis. **Food Research International**. V. 138, p. 109768, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109768>

- DURELLO, R.D.S. Química do sabor de cervejas: detalhes moleculares de lúpulos (*Humulus lupulus*) cultivados no Brasil no processo cervejeiro. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2019.
- EDNEY, M. J. J.; IZYDORCZYK, M. S. S. MALT- Malt Types and Products. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Elsevier, p. 3671–3677, 2003.
- ELLERSLIE A. Hop Oil Steamed Distilled. Hops, malt and brewing supplies, 2023.
- ERI, S.; KHOO, B.K.; LECH, J.; HARTMAN, T.G. Direct thermal desorption– gas chromatography and gas chromatography– mass spectrometry profiling of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oils in support of varietal characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. . 48, n. 4, p. 1140-1149, 2000. <https://doi.org/10.1021/jf9911850>.
- ENSMINGER P.A. The history and brewing methods of Pilsner Urquell. 2023.
- EYRES, G.T.; MARRIOTT, P.J.; DUFOUR, J.P. Comparison of odor-active compounds in the spicy fraction of hop (*Humulus lupulus* L.) essential oil from four different varieties. **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 55, n. 15, p. 6252-6261, 2007. <https://doi.org/10.1021/jf070739t>.
- FERREIRA, F.I.P. Análise de sequências de genes de limoneno sintases em genomas de citros. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- FIGUEIREDO, A.C.M. Estudo de problemas de carbonatação numa cervejaria artesanal. Tese de Doutorado. Universidade de Lisboa, 2019.
- FORSTER, A.; GAHR, A. On the fate of certain hop substances during dry hopping. **Brew Sci**. V. 66, p. 94-103, 2013.
- FORTUNA, G.C. Iluminação artificial no cultivo de lúpulo. Arolúpulo, 2022.
- FRANCISCO F. GONZAGA R.F. Utilização de luzes artificiais no lúpulo. Campos e negócios, 2022.
- FRITSCH, H.T.; SCHIEBERLE, P. Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 53, n. 19, p. 7544-7551, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf051167k>. 2005.
- GOMES, F. Estudo dos compostos voláteis do alecrim utilizando as técnicas de microextração em fase sólida (SPME), hidrodestilação e extração de fluido composto. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- GONÇALVES, J.L.; FIGUEIRA, J.A.; RODRIGUES, F.P.; ORNELAS, L.P.; BRANCO, R.N.; SILVA, C.L.; CÂMARA, J.S. A powerful methodological approach combining headspace solid phase microextraction, mass spectrometry and multivariate analysis for profiling the volatile metabolomic pattern of beer starting raw materials. **Food Chemistry**. V. 160, p. 266-280, 2014.
- GREAT LAKES HOPS. Select Hops – Columbus, 2018.
- GREEN, C.P. Comparison of Tettnanger, Saaz, Hallertau and Fuggle hops grown in the USA, Australia and Europe. **Journal of the Institute of Brewing**. V. 103, n. 4, p. 239-243, 1997.
- GRESTA, F.; CALVI, A.; SANTONOCETO, C.; STRANO, T.; RUBERTO, G. Agronomic traits and essential oil profiles of *Humulus lupulus* L. cultivated in southern Italy. **Journal of Essential Oil Research**. V. 35, n. 1, p. 60-70, 2022.
- GUAN, X.Q.; NIE, C.; GUO, Y. W.; ZHANG, J. Changes of Hop-Derived Aroma Compounds in India Pale Ale during Brewing and Storage. **International Journal of Food Engineering**. V. 5, n. 1, 2019.
- GUIDO L.F. Impact of Wort Amino Acids on Beer Flavour: A Review. **Research Gate**, 2018.
- HARTLEY, R.D.; FAWCETT, C.H. Phytochemistry. 1969. <http://dx.doi.org/10.3390/fermentation4020023>.

HIERONYMUS, S. For the Love of Hops: The Practical Guide to Aroma, Bitterness and the Culture of Hops. Brewers Association, 2012.

HOLLE, A.V.; LANDSCHOOT, A.V.; ROLDÁN-RUIZ, I.; NAUDTS, D.; DE KEUKELEIRE, D. The brewing value of Amarillo hops (*Humulus lupulus* L.) grown in northwestern USA: A preliminary study of terroir significance. **Journal of the Institute of Brewing**. V. 123, n. 3, p. 312-318, 2017. <https://doi.org/10.1002/jib.433>.

HOPSTEINER. Hops and products. 2023.

HUOLIHAN J. Process experiment- hop bursting vs hop standing. 2016.

HUTZLER, M. et al. A new hypothesis for the origin of the Lager yeast *Saccharomyces pastorianus*." **FEMS Yeast Research** 23, 2023.

INUI, T.; TSUCHIYA, F.; ISHIMARU, M.; OKA, K.; KOMURA, H. Different beers with different hops. Relevant compounds for their aroma characteristics. **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 61, n. 20, p. 4758-4764, 2013. <https://doi.org/10.1021/jf3053737>. 2013

JANISH S. The benefits of adding hops to the mash. Unfiltered Media Group, 2023.

JUNIOR F.; STELLA R.; MARCHIORI B. Essencial na fabricação de cerveja, lúpulo brasileiro é tão bom quanto o importado, mostram estudos da USP. **Jornal da USP**, 2021.

JUNIOR, J.C.M. Chemical, biological and sensory characterization of hops and dry-hopped beers: Perspectives for use of Portuguese genotypes. Tese de doutorado. University of Porto, 2019.

JUSTEN D.S. Composição química do óleo essencial *humulus lupulus* L. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

KAŠKONAS, P.; STANIUS, Z.; KAŠKONIENE, V.; OBELEVICIUS, K.; RAGAŽINSKIENE, O.; ZILINSKAS, A.; MARUŠKA, A. Clustering analysis of different hop varieties according to their essential oil composition measured by GC/MS. **Chemical Papers, Chemical Papers**. V. 70, p. 1568-1577, 2016. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0092>

KHOSRAVI, A. Using the volatile fingerprint for exploring differences among hops varieties. 2019.

KISHIMOTO, T. Investigations of hop-derived odor-active compounds in beer, hop flavor and aroma. Proceedings of the 1st International Brewers Symposium, Shellhammer, T.H. (Ed.), Master Brewers Association of the Americas. p. 49–58, 2009.

KISHIMOTO, T.; WANIKAWA, A.; KONO, K.; SHIBATA, K. Comparison of the odor-active compounds in unhopped beer and beers hopped with different hop varieties. **Journal of agricultural and food chemistry**, V. 54, n. 23, p. 8855-8861, 2006. <https://doi.org/10.1021/jf061342c>, 2006

KLIMCZAK, K.; SKONECZNY C.M. Biotransformation of Hops-Derived Compounds in Beer—A Review. **Acta Universitatis Cibiniensis. Series E: Food Technology**. V. 26, n. 1, p. 1-18, 2022.

KORPELAINEN, H.; PIETILÄINEN, M.; Hop (*Humulus lupulus* L.): Traditional and present use, and future potential. **Economic botany**. V. 75, n. 3-4, p. 302-322, 2021.

KOMAR A.P. Os 30 principais tipos de cerveja do mundo. Nação cervejeira, 2022.

KROFTA, K.; HOUŠKA, M.; MIKYŠKA, A.; ČERMÁK, P. (2018). Changes in the composition of hop secondary metabolites induced by high hydrostatic pressure. **Journal of the Institute of Brewing**. V. 124, n. 2, p. 158-172, 2018. <https://doi.org/10.1002/jib.481>

KUNZE, W. Technology brewing and malting. 2 ed. Berlin. Vlb Berlin, p. 726, 1999.

LAFONTAINE, S.; SHELLHAMMER, T.H. Investigating the factors impacting aroma, flavor, and stability in dry-hopped beers. Department of Food Science and Technology, Oregon State University, USA. **MBAA TQ**. V. 56, n 1, p. 13–23, 2019. <https://doi.org/10.1094/TQ-56-1-0225->

LERMUSIEAU, G.; BULENS, M.; COLLIN, S. Use of GC– olfactometry to identify the hop aromatic compounds in beer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 49, n. 8, p. 3867-3874, 2001. <https://doi.org/10.1021/jf0101509>. 2001.

LIGOR, M.; STANKEVIČIUS, M.; WENDA-PIESIK, A.; OBELEVIČIUS, K.; RAGAŽINSKIENE, O.; STANIUS, Ž.; MARUŠKA, A.; BUSZEWSKI, B. Comparative Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Evaluation of Hop (*Humulus lupulus* L.) Essential Oils and Extracts Obtained Using Different Sample Preparation Methods. **Food analytical methods**. V. 7, p. 1433-1442, 2014. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9767-5>

LIKENS, S. T.; NICKERSON, G. B. Identification of hop varieties by gas chromatographic analysis of their essential oils. Constancy of oil composition under various environmental influences. **Journal of agricultural and food chemistry**. V. 15, n. 3, p. 525-530, 1967.

LIMBERGER, S. Estudo geoeconômico do setor cervejeiro no brasil: estruturas oligopólicas e empresas marginais. 2016. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

LIU, Z.; WANG, L.; LIU, Y. Rapid differentiation of Chinese hop varieties (*Humulus lupulus*) using volatile fingerprinting by HS-SPME-GC–MS combined with multivariate statistical analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. V. 98, n. 10, p. 3758-3766, 2018.

LIU, L.; WANG, J.; ROSENBERG, D.; ZHAO, H.; LENGYEL, G.; NADEL, D. Fermented beverage and food storage in 13,000 y-oldst one mortarsat Raqefet Cave, Israel: investigating Natufian ritual feasting. **Journal of Archaeological Science**. V. 21, p. 783-793, 2018. <https://doi.org/10.1002/jfsa.8889>

LOTUS GARDEN BOTANICAL. Sample information: hop oil. United States, 2019.

MALLET J. Malte – um guia completo para fabricantes de cerveja. Editora Krater, 2022.

MALTING, C. Especificação chateau spelt malt. Especificação Técnica, 2023.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Agricultura. Portaria nº 166 de 1977.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 65, de 10 de dezembro de 2019.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Agricultura. Mapa e IICA desenvolvem projeto para fomentar cultivo de lúpulo no Brasil. Governo Federal, Brasil, 2020.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário da Cerveja, 2021.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lúpulo no Brasil: perspectivas e realidades, 2022.

MARCUSSO, E. F. As microcervejarias no Brasil atual: sustentabilidade e territorialidade. 2015. Dissertação de Mestrado em Sustentabilidade na Gestão Ambiental. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

MCGREGOR, L.; KOSCHINSKI, S.; EDWARDS, M.; BONTEMPO, W.; ROBERTS, G. Comparison of the aroma profiles of hops using ther Comparison of the aroma profiles of hops using thermal desorption. World Brewing Congress, 2016.

MEUSSDOERFFER, F. G. A comprehensive history of beer brewing. Handbook of brewing: processes, technology, markets, p. 1-42, 2009.

MISSOURI BOTANICAL GARDEN. Plant finder: *Humulus lupulus*. 2023.

MONGELLI, A.; RODOLFI, M.; GANINO, T.; MARIESCHI, M.; CALIGIANI, A.; DALL'ASTA, C.; BRUNI, R. M. Are *Humulus lupulus* L. ecotypes and cultivars suitable for the cultivation of aromatic hop in Italy? A phytochemical approach. **Industrial Crops and Products**. V. 83, p. 693-700, 2016.

MORADO, R. Larousse da cerveja. São Paulo, Larousse do Brasil, 2009.

NANCE, M. R.; SETZER, W. N. Volatile components of aroma hops (*Humulus lupulus* L.) commonly used in beer brewing. **Journal of Brewing and Distilling**. V. 2, n. 2, p. 16-22, 2011.

NAYA, Y.; KOTAKE, M. The constituents of hops. VI studies of the volatile composition of *Humulus lupulus* L. during ripening. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. V. 44, n. 11, p. 3116-3120, 1971.

NAYA, Y.; KOTAKE, M. The constituents of hops (*Humulus lupulus* L.). VII. The rapid analysis of volatile components. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. V. 45, n. 9, p. 2887-2891, 1972.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Livro de química na web.

NTOURTOGLOU, G.; TSAPOU, E. A.; DROSOU, F.; BOZINO, E.; LALAS, S.; TATARIDIS, P. . Pulsed electric field extraction of  $\alpha$  and  $\beta$ -acids from pellets of *Humulus lupulus* (Hop). **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**. V. 8, p. 297, 2020.

NUNES H. Aromas Brasileiros: A produção e o uso do lúpulo nacional. Radio 98, 2022.

OLIVEIRA NETO, J.R.D. Composição e variabilidade enantiomérica de alfa-pineno em *Constrictotermes cyphergaste*. Química de produtos naturais. Instituto Federal de Goiás, 2011.

OLIVEIRA, N.A.M. Leveduras utilizadas no processo de fabricação da cerveja. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

OMS, Organização Mundial da Saúde. Relatório Global sobre Álcool e Saúde 2018. Genebra, Suíça, 2019.

OXFORD ECONOMICS. Beer's Global Economic Footprint, 2022.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning, 4ª edição, capítulo 8, 2010.

PALMER, J. Água: um guia completo para fabricantes de cerveja. Editora Krater, 2022.

PHEROBASE. Extensive Database of Pheromones and Semiochemicals.

PIMENTEL, C. Embrapa testa bioinsumo para aumentar produção de lúpulo no Brasil. Agência Brasil, 2023.

PODESZWA T. HARASYM J. New methods of hopping (dryhopping) and their impact on sensory properties of beer. Department of Biotechnology and Food Analysis, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics Komandorska. **ISSN 2300-5599**, V. 21, p. 81-88, 2016.

PUBCHEM. National Center for Biotechnology Information.

PURDY, V.; KEBEDE, B.; BEATSON, R.; TEMPLETON, K.; SILCOCK, P.; EYRES, G. T. Differences in New Zealand hop cultivars based on their unique volatile compounds: An integrated fingerprinting and chemometrics approach. **Foods**. V. 10, n. 2, p. 414, 2021. <https://doi.org/10.3390/foods10020414>

QIAN, R.S. Aroma-Active Compounds in 'Centennial', 'Citra' and 'Nelson Sauvin' Hop Varieties and Their Aroma Contribution to Dry-Hopped Beer. Oregon State University, 2014.

RANGEL, J. Da flor ao pellet de lúpulo. Teoria da cerveja, 2016.

RETTBERG, N.; BIENDL, M.; GARBE, L.A. Hop aroma and hoppy beer flavor: Chemical backgrounds and analytical tools—A review. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**. V. 76, p. 1–20, 2018. <https://doi.org/10.1080/03610470.2017.1402574>. 2018.

ROBERTS, M.T.; DUFOUR, J.P.; LEWIS, A.C. Application of comprehensive multidimensional gas chromatography combined with time-of-flight mass spectrometry (GC x GC-TOFMS) for high resolution analysis of hop essential oil. **Journal of Separation Science**. V. 27, p. 473–478, 2003. <https://doi.org/10.1002/jssc.200301669>

ROSA, N.A.; AFONSO, J.C. A química da cerveja. **Revista Química Nova. São Paulo.** V. 37, p. 98-105, 2015.

SALANȚĂ, L.C.; TOFANĂ, M.; SOCACI, S.; LAZAR, C.; MICHIU, D.; FĂRCAS, A. Determination of the volatile compounds from hop and hop products using ITEX/GC-MS technique. **J Agroalimnt Process Technol.** V. 18, p. 2, 2012.

SANCHEZ, N.B. Analytical and sensory evaluation of hop varieties. 1990.

SANTANA, V.N. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ATIVIDADE BIOLÓGICA DE *Humulus lupulus* var. Columbus. Universidade Federal do Sudoeste da Bahia. Bahia, 2020.

SANTOS, F.C.D; SANTOS M.C.; JUNIOR C.F.D.S.; CARBONARI L.T.D.S.; Conjuntura atual e perspectivas para o melhoramento genético de lúpulo (*humulus lupulus* L.) no brasil. Alimento, Nutrição e Saúde. Atena Editora, capítulo 10, 2020.

SANZ C.A. Hildegard von Bingen, la (más que) monja que nos brindó el lúpulo. Loopulo, 2023.

SCHUBERT, C.; THORNER, S.; KNOKE, L.; RETTBERG, N. Development and Validation of a HS-SPME-GC-SIMMS Multi-Method Targeting Hop-Derived Esters in Beer. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, 2021.

SHARPE, F.R.; LAWS, D.R.J. The essential oil of hops a review. **Journal of the Institute of Brewing.** V. 87, n. 2, p. 96-107, 1981. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.1981.tb03996.x>

SHELL, C. Chemistry of essential oil. Handbook of essential oils: science, technology and applications. 2ed., p. 1128, 2015.

SHELLHAMMER, T. H.; HAHN, C. First wort hopping: An evaluation of its chemistry and sensory impact. **ASBC 2017**, 2017.

SILVA D. Como fazer corretamente o dry hopping na sua cerveja. 2017.

SIQUARA L.L. Caracterização química de constituintes voláteis de lúpulos cultivados no brasil. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2020.

STANIUS, Ž.; DŪDĖNAS, M.; KAŠKONIENĖ, V.; STANKEVIČIUS, M.; SKRZYDLEWSKA, E.; DREVINSKAS, T.; MARUŠKA, A. Analysis of the Leaves and Cones of Lithuanian Hops (*Humulus lupulus* L.) Varieties by Chromatographic and Spectrophotometric Methods. **Molecules.** V. 27, n. 9, p. 2705, 2022.

ŠTEFÁNIKOVÁ, J.; NAGYOVÁ, V.; HYNŠT, M.; KUDLÁKOVÁ, D.; ÁRVAY, J.; DRÁB, Š. A comparison of sensory evaluation and an electronic nose assay in the assessment of aroma in dry hopped beers. **Kvasny prumysl.** V. 66, n. 1, p. 224–231-224–231, 2020. <https://doi.org/10.18832/kp2020.66.22>

STEINHAUS, M.; SCHIEBERLE, P. Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hop cones (*Humulus lupulus* L. variety spalter select) based on GC-olfactometry and odor dilution techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** V. 48, n. 5, p. 1776-1783, 2000. <https://doi.org/10.1021/jf990514l>

STEINHAUS, M.; WILHELM, W.; SCHIEBERLE, P. Comparison of the most odour-active volatiles in different hop varieties by application of a comparative aroma extract dilution analysis. **European Food Research and Technology.** V. 226, p. 45-55, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0507-6>

ŠTĚRBA, K.; ČEJKA, P.; ČULÍK, J.; JURKOVÁ, M.; KROFTA, K.; PAVLOVIČ, M.; MIKYŠKA, A.; OLŠOVSKÁ, J. Determination of Linalool in different hop varieties using a new method based on fluidized-bed extraction with gas chromatographic-mass spectrometric detection. **Journal of the American Society of Brewing Chemists.** V. 73, n. 2, p. 151-158, 2015. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-2015-0406-01>

SU X.; YIN, Y. Aroma characterization of regional Cascade and Chinook hops (*Humulus lupulus* L.). **Food Chemistry**. V. 364, p. 130410, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130410>

TAKOI, K.; KOIE, K.; ITOGA, Y.; KATAYAMA, Y.; SHIMASE, M.; NAKAYAMA, Y.; WATARI, J. Biotransformation of hop-derived monoterpene alcohols by Lager yeast and their contribution to the flavor of hopped beer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 58, n. 8, p. 5050-5058, 2010. <https://doi.org/10.1021/jf1000524>

TAKOI K., TOKITA K., SANEKATA A., USAMI Y., ITOGA Y. KOIE K. MATSUMOTO I., NAKAYAMA Y. Varietal difference of hop-derived flavour compounds in late-hopped/dry-hopped beers. **Monatsschrift für Brauwissenschaft**, v. 69, n. 2, 2016.

THE GOOD SCENTS COMPANY. Providing information for the Flavor, Fragrance, Food and Cosmetic industries, 2023.

THOLL, D. Terpene synthases and the regulation, diversity and biological roles of terpene metabolism. **Current opinion in plant biology**. V. 9, n. 3, p. 297-304, 2006.

TROCHINE, A.; GONZÁLEZ, S. B.; BURINI, J. A.; CAVALLINI, L.; GASTALDI, B.; REINER, G.; SOFRÁS, F. M. S.; VAN BAREN, C. M.; DI, P.; LIRA, L.; RETTA, D.; BANDONI, A. L.; LIBKIND, D.; TROCHINE, A.; BURINI, J. A.; CAVALLINI, L.; LIBKIND, D.; GONZÁLEZ, S. B.; MELINA, F.; BANDONI, A. L. Chemical characterization of the two major hop varieties produced in Patagonia (Argentina) for the brewing industry. **Monatsschrift für Brauwissenschaft**. V. 73, p. 96, 2020. <https://doi.org/10.23763/BrSc20-08trochine>

TURRI, E. A.. **Engineering Selina-4 (15), 7 (11)-diene synthase for the Production of Novel Products**. 2020. Tese de Doutorado. University of Leeds.

VERALDI, R. Entrevista com Rodrigo Veraldi, engenheiro agrônomo que estuda a cultura do lúpulo no Brasil. 2017.

VERZELE, M.; KEUKELEIR, E. D. Chemistry and Analysis of Hop and Beer Bitter Acids. Amsterdam: Elsevier. V.27, p. 417, 1997.

WANG, J.; LIU, L.; BALL, T.; YU, L.; LI, Y.; XING, F. Revealing a 5,000-y-old beer recipe in China. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. V. 113, n. 23, p. 6444-6448, 2016.

WEYERMANN, S. On the trail of Josef Groll – Rediscovering authentic bohemian malt and beer. *Scandinavian Brewers' Review*. V 66, p. 12–13, 2011.

WHITE, C.; ZAINASHEFF, J. YEAST: the practical guide to beer fermentation. Boulder-CO, USA: Brewers Publications, 2010.

XU, C. Hop Tissue and Oil Analysis Findings. Nebraska Grower and Brewer Conference, 2018.

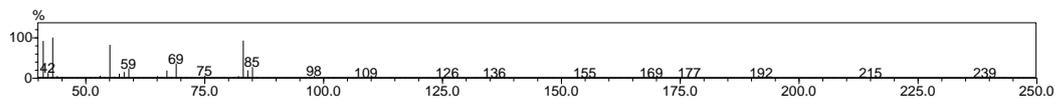
YAN, D. D.; WONG, Y. F.; TEDONE, L.; SHELLIE, R. A.; MARRIOTT, P. J.; WHITTOCK, S. P., KOUTOULIS. Chemotyping of new hop (*Humulus lupulus* L.) genotypes using comprehensive two-dimensional gas chromatography with quadrupole accurate mass time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. V. 1536, p. 110-121, 2017.

YAKIMA CHIEF HOPS. Survivable compounds. 2022.

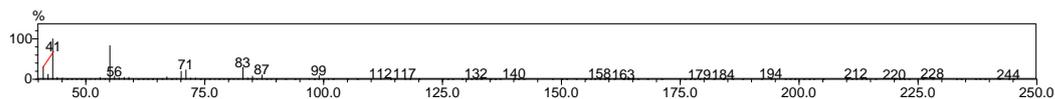
ZSCHOERPER, O.P. Apostila curso cervejeiro e malteador – AMBEV. Porto Alegre. Ambev, p.71, 2009.

## APÊNDICE

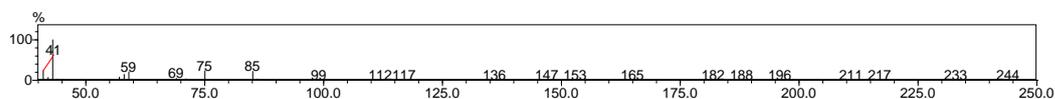
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 1, ÍNDICE DE RETENÇÃO 905



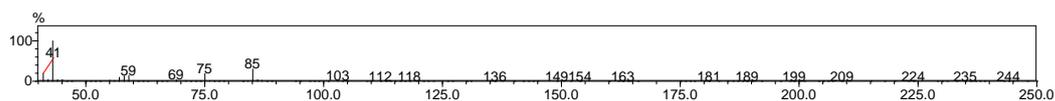
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 2, ÍNDICE DE RETENÇÃO 914



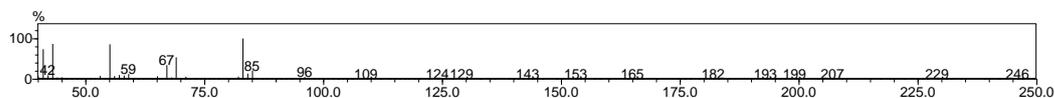
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 3, ÍNDICE DE RETENÇÃO 917



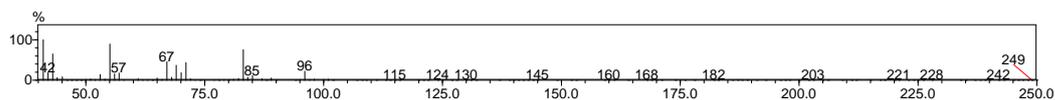
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 4, ÍNDICE DE RETENÇÃO 919



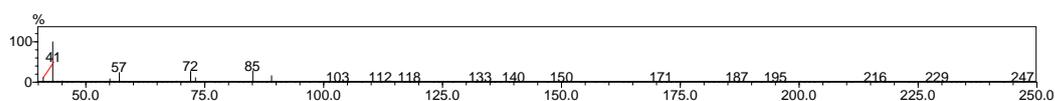
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 5, ÍNDICE DE RETENÇÃO 923



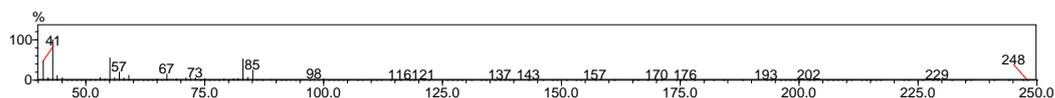
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 6, ÍNDICE DE RETENÇÃO 924



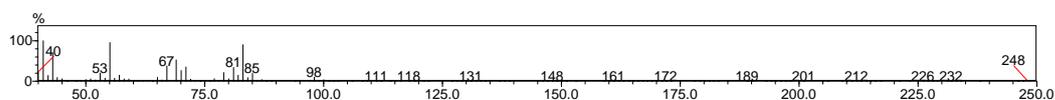
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 7, ÍNDICE DE RETENÇÃO 934



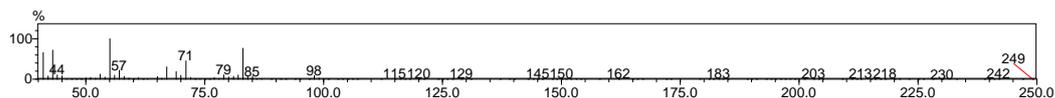
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 8, ÍNDICE DE RETENÇÃO 955



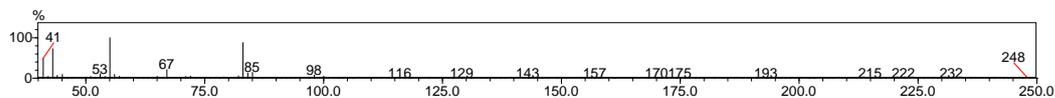
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 9, ÍNDICE DE RETENÇÃO 955



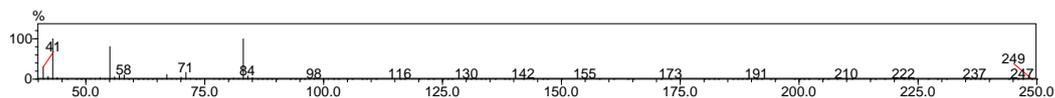
### ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 10, ÍNDICE DE RETENÇÃO 957



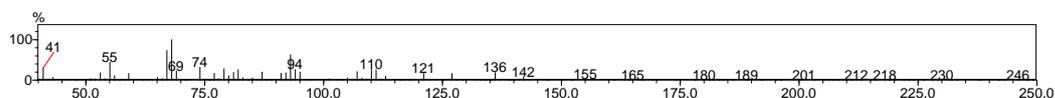
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 11, ÍNDICE DE RETENÇÃO 962**



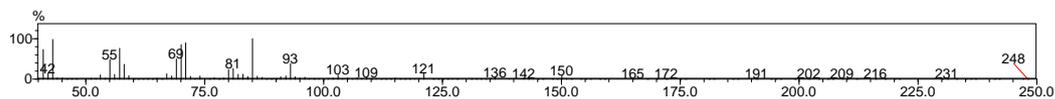
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 12, ÍNDICE DE RETENÇÃO 975**



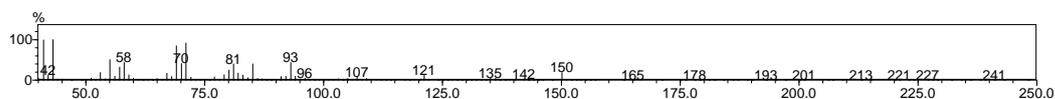
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 13, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1031**



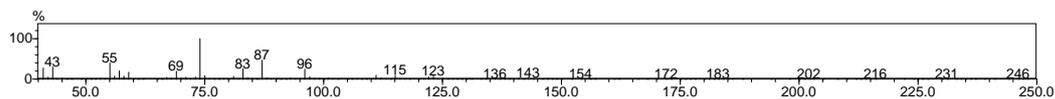
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 14, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1106**



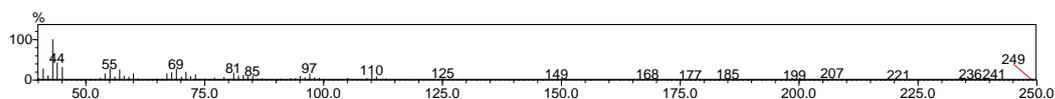
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 15, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1112**



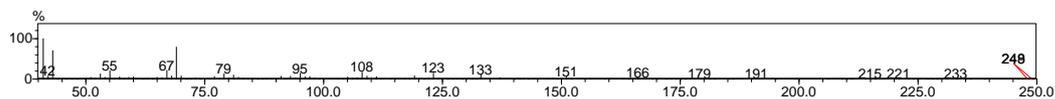
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 16, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1199**



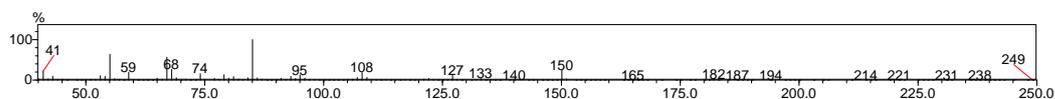
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 17, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1283**



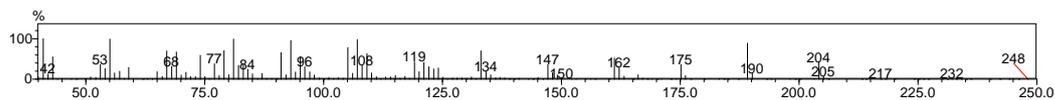
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 18, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1290**



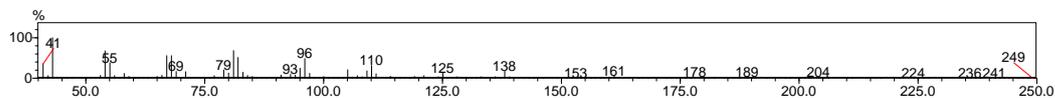
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 19, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1321**



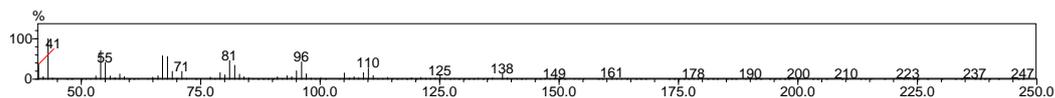
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 20, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1426**



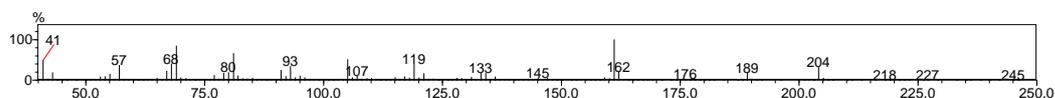
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 21, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1478**



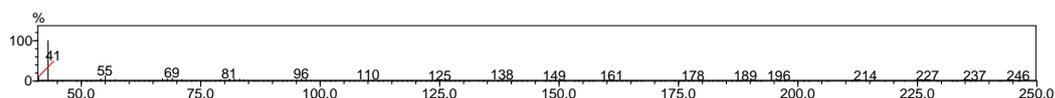
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 22, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1479**



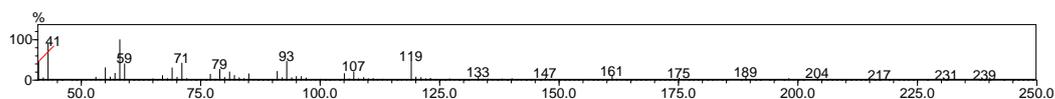
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 23, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1481**



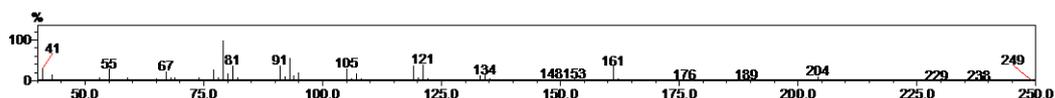
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 24, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1493**



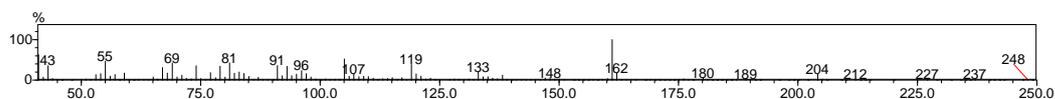
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 25, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1501**



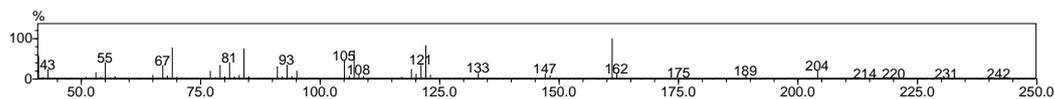
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 26, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1522**



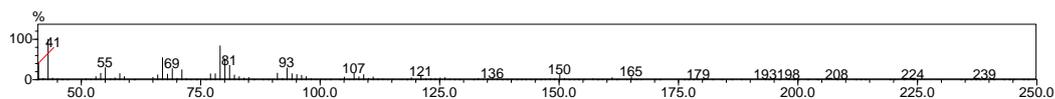
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 27, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1523**



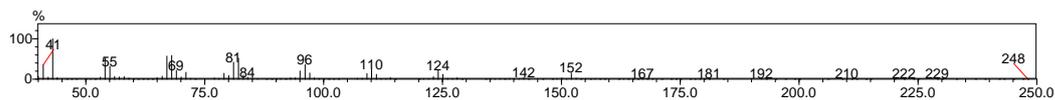
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 28, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1531**



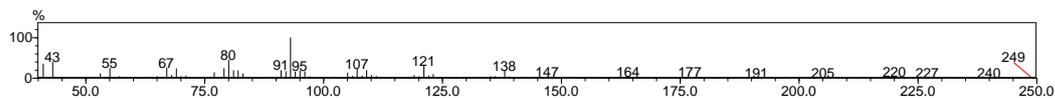
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 29, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1571**



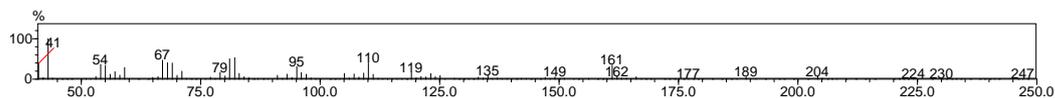
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 30, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1576**



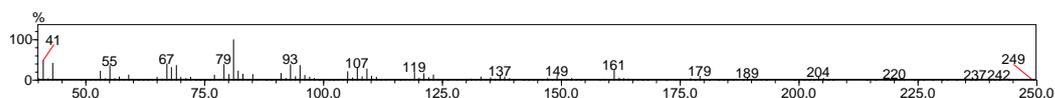
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 31, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1612**



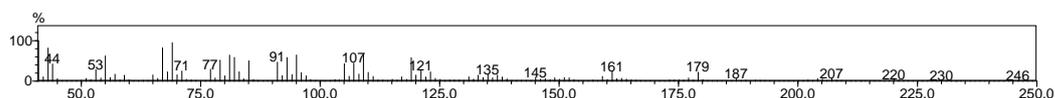
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 32, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1642**



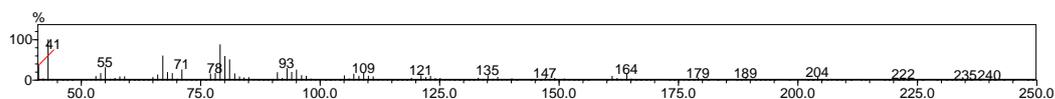
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 33, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1644**



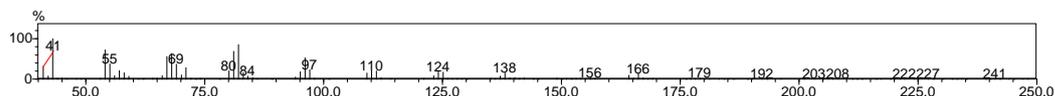
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 34, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1646**



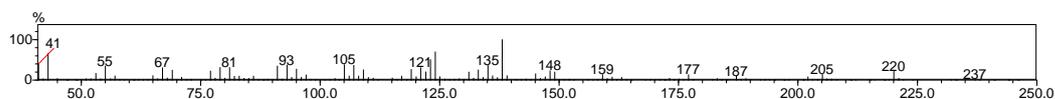
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 35, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1672**



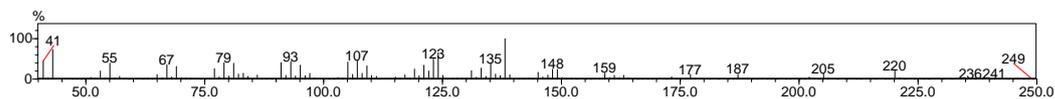
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 36, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1686**



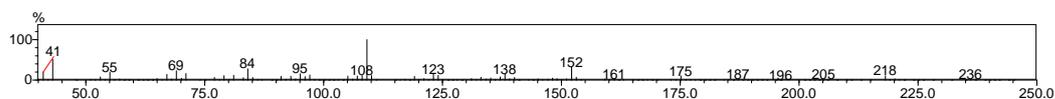
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 37, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1691**



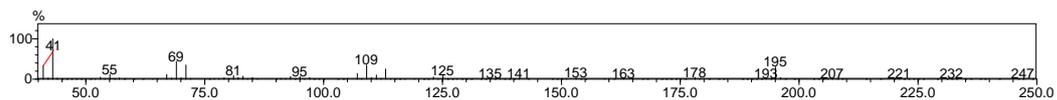
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 38, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1697**



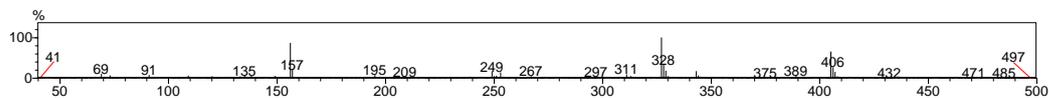
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 39, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1699**



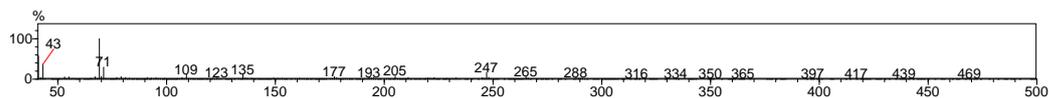
**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 40, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1743**



**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 41, ÍNDICE DE RETENÇÃO 1895**



**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 42, ÍNDICE DE RETENÇÃO 2060**



**ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 43, ÍNDICE DE RETENÇÃO 2423**

