

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA BIANCHI FAZOLO AYALA

**SECAGEM DO LÚPULO (*HUMULUS LUPULUS* L.): MODELAGEM, CINÉTICA E
ESTUDO DA QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL**

TOLEDO

2024

MARIANA BIANCHI FAZOLO AYALA

**SECAGEM DO LÚPULO (*HUMULUS LUPULUS* L.): MODELAGEM, CINÉTICA E
ESTUDO DA QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL**

**Drying of Hops (*Humulus Lupulus* L.): Modeling, Kinetics and Essential Oil
Quality Study**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Processos Químicos
e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Toledo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Viviane da Silva Lobo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Araceli Scalcon.

TOLEDO

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Toledo**



MARIANA BIANCHI FAZOLO AYALA

SECAGEM DO LÚPULO (*HUMULUS LUPULUS* L.): MODELAGEM, CINÉTICA E ESTUDO DA QUALIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 27 de Março de 2024

Dra. Viviane Da Silva Lobo, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Araceli Scalcon, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Dr. Jones Erni Schmitz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Mauricio Ferreira Da Rosa, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/03/2024.

Dedico este trabalho à minha família, pelo
apoio na minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento mais profundo e sincero à minha família, meu marido Jorge, minha filha Clara e meu filho Jorge Gabriel. Agradeço ao meu marido por acreditar em mim e me dar forças todos os dias para seguir com o mestrado até o fim. A minha filha, por ser o combustível que me impulsionou a finalizar este ciclo em minha vida. E ao meu filho Jorge Gabriel que nasceu durante o mestrado e me tornou completa.

Agradeço aos meus pais, por terem me apoiado e pela rede de apoio que prestaram nos dias que precisei viajar para ir às aulas ou ao laboratório.

Agradeço também à Nilza, nossa ajudante, que me possibilitou ter tempo para pesquisar e escrever, enquanto ela cuidava com todo amor dos meus filhos.

Agradeço à minha orientadora Prof.^a Viviane, por me ajudar em todos os momentos, me orientando pelo caminho acadêmico.

À minha coorientadora Prof.^a Araceli pelas inúmeras reuniões, rascunhos, e sua atenção aos detalhes, que me possibilitaram realizar os experimentos em laboratório e a finalizar minha tese e pesquisa.

Ao Biopark, pela disponibilização do espaço para a realização da pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88887.649223/2021-00.

RESUMO

O lúpulo tem grande importância no processo de produção de cerveja, pois seu óleo essencial confere aroma e sabor. O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja no mundo, porém importa quase 100 % do lúpulo utilizado. Após a colheita, o lúpulo possui cerca de 75-80 % de umidade na planta, entretanto, para ser utilizado na fabricação da cerveja, o lúpulo deve conter baixos teores de umidade entre 8-10 %, tornando necessária uma etapa inicial de secagem. Com o crescente aumento da demanda interna brasileira pelo cultivo de lúpulo e com a importância da secagem do lúpulo para a fabricação da cerveja, torna-se necessária uma melhor avaliação da secagem dos cones do lúpulo. Dessa forma, objetivou-se realizar o processo de secagem dos cones do lúpulo (*Humulus lupulus* L.), obtendo sua curva de secagem com ajustes nos modelos matemáticos, além de avaliar o rendimento da extração do óleo essencial e os componentes voláteis. Para o processo de secagem foram utilizados 10 g da planta *in natura*, da variedade *Comet*. A secagem foi realizada em estufa de ventilação forçada, nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60°C. Foram avaliados nove modelos matemáticos ajustados por regressão não-linear aos dados experimentais. A umidade inicial do lúpulo *in natura* foi de 79,07 % $\pm$ 0,72 % e os tempos totais de secagem até atingir-se o equilíbrio foram de 10,5 h, 9 h e 7 h para as temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C, respectivamente. Foram obtidas as curvas de secagem e taxas de secagem do lúpulo, evidenciando que a difusão interna de água é o fenômeno predominante no processo de secagem e retirada de água do lúpulo. Os modelos matemáticos, que melhor se ajustaram aos dados com parâmetros analíticos satisfatórios, para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C, foram os modelos de Midilli, Midilli modificado, Page e Henderson e Pabis. Os modelos de Midilli e Midilli Modificado foram os mais adequados para descrever o processo de secagem do lúpulo para todas as temperaturas estudadas. Para a análise do rendimento do óleo, foram utilizados 420 g e 440 g de lúpulo *in natura*, realizada a secagem em duplicata nas temperaturas de 40 °C e 60 °C, até as umidades de 8 % e 12 %. Foi realizado o planejamento experimental fatorial 2², sem ponto central, usando como fatores temperatura e umidade, tendo como resposta o teor de óleo essencial. As melhores condições de temperatura e umidade obtidas para o maior teor de óleo essencial extraído foram as de 40 °C a 12 % de umidade e 60 °C a 8 % de umidade. Para a análise dos componentes voláteis do óleo essencial dessas extrações, foi utilizada a técnica de CG/FID. Os resultados obtidos na análise de cromatografia indicam que não há variação significativa na composição dos óleos obtidos nas diferentes condições de extração, apresentando os dados com sinais em tempos de retenção semelhantes com a porcentagem de cada componente próximo.

Palavras-chave: Secagem; Óleos essenciais; Modelos matemáticos; Lúpulo.

ABSTRACT

Hops are of great importance in the beer production process, as their essential oil provides aroma and flavor. Brazil is the third largest beer producer in the world, but it imports almost 100% of the hops used. After harvesting, hops have around 75-80 % moisture in the plant, however, to be used in the manufacture of beer, hops must contain low moisture levels between 8-10 %, making an initial drying stage necessary. With the growing increase in Brazilian domestic demand for hop cultivation and the importance of drying hops for beer manufacturing, a better assessment of the drying of hop cones is necessary. Thus, the objective was to carry out the drying process of hop cones (*Humulus lupulus* L.), obtaining their drying curve with adjustments to the mathematical models, in addition to evaluating the extraction yield of the essential oil and volatile components. For the drying process, 10 g of the fresh plant, of the Comet variety, were used. Drying was carried out in a forced ventilation oven, at temperatures of 40 °C, 50 °C and 60 °C. Nine mathematical models adjusted by non-linear regression to experimental data were evaluated. The initial humidity of the fresh hops was 79.07 % $\pm$ 0.72 % and the total drying times until reaching equilibrium were 10.5 h, 9 h and 7 h for temperatures of 40 °C, 50 °C and 60 °C, respectively. Hop drying curves and drying rates were obtained, showing that internal water diffusion is the predominant phenomenon in the process of drying and removing water from hops. The mathematical models, which best fit the data with satisfactory analytical parameters, for temperatures 40 °C, 50 °C and 60 °C, were the Midilli, modified Midilli, Page and Henderson and Pabis models. The Midilli and Modified Midilli models were the most appropriate to describe the hop drying process for all temperatures studied. To analyze the oil yield, 420 g and 440 g of fresh hops were used, drying in duplicate at temperatures of 40 °C and 60 °C, until humidity levels of 8 % and 12 %. A 2² factorial experimental design was carried out, without a central point, using temperature and humidity as factors, with the essential oil content as a response. The best temperature and humidity conditions obtained for the highest content of extracted essential oil were 40 °C at 12 % humidity and 60 °C at 8 % humidity. To analyze the volatile components of the essential oil from these extractions, the GC/FID technique was used. The results obtained in the chromatography analysis indicate that there is no significant variation in the composition of the oils obtained under different extraction conditions, presenting the data with signals at similar retention times with the percentage of each component nearby.

Keywords: Drying; Essential oils; Mathematical models, Hop.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de Cervejarias Artesanais registradas no Brasil nos últimos 10 anos.	13
Figura 2 - Classificação da espécie <i>Humulus lupulus</i>	14
Figura 3 - Flor do lúpulo seccionado com destaque para a lupulina.	14
Figura 4 - Composição do Óleo Essencial de Lúpulo.....	17
Figura 5 – Esquema de Hidrodestilação com Aparelho de Clevenger.	20
Figura 6 - Esquema de Destilação por Arraste a Vapor para extração de óleo essencial.	21
Figura 7 - Curva típica de secagem.	22
Figura 8 - Taxas de Secagem.	23
Figura 9 - Dados experimentais para cinética de secagem do lúpulo nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60°C.....	31
Figura 10 - Taxas de secagem do lúpulo nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C.	32
Figura 11 - Cinética de secagem do lúpulo ajustada ao modelo matemático de Midilli.	36
Figura 12 - Cinética de secagem do lúpulo ajustada ao modelo matemático de Midilli modificado.	36
Figura 13 - Teor de óleo essencial obtidos na extração de acordo com as condições de secagem estudadas.	39
Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis do planejamento para o rendimento da extração de OE.....	42
Figura 15 - Gráfico de superfície para os efeitos das variáveis do planejamento para o rendimento da extração de OE.....	42
Figura 16 – Cromatograma e relatório CG/FID de amostra de OE seco a 40°C e 12% umidade.	43
Figura 17 - Cromatograma e relatório CG/FID de amostra de OE seco a 60°C e 8% umidade.	44
Figura 18 - Composição, em porcentagem, do óleo essencial de lúpulo, variedade <i>Comet</i>	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes majoritários das flores secas do lúpulo.	15
Tabela 2 - Principais constituintes do lúpulo variedade Comet.	19
Tabela 3 – Modelos matemáticos utilizados na modelagem do processo de secagem do lúpulo.	26
Tabela 4 - Dados de Teor de Umidade pelo tempo.	30
Tabela 5 - Erro médio estimado (SE decimal), erro médio relativo (P %) e coeficientes de determinação (R^2 decimal) para os nove modelos analisados, em três condições de temperatura de secagem.	34
Tabela 6 - Parâmetros da regressão não linear dos modelos de Midilli e Midilli modificado ajustados aos dados experimentais da secagem de lúpulo nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	37
Tabela 7 - Matriz do planejamento utilizada para a otimização do processo de secagem do lúpulo.	40
Tabela 8 – Análise de variância ANOVA dos fatores temperatura e umidade, sendo rendimento a variável resposta.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASBC	American Society of Brewing Chemists
CG-FID	Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama
EBC	European Brewery Convention
EC	Era Comum
ISO	International Organization for Standardization
OE	Óleo Essencial
UDESC	Universidade Estadual de Santa Catarina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
APROLÚPULO	Associação de Produtores de Lúpulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	11
1.1.1	Objetivo Geral	11
1.1.2	Objetivos específicos.....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Lúpulo	12
2.2	Óleos Essenciais e Métodos de Extração	19
2.3	Processo De Secagem do Lúpulo	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Preparação da Amostra	25
3.2	Processo de Secagem do lúpulo	25
3.3	Cinética de Secagem e Modelagem Matemática.....	26
3.4	Extração do Óleo Essencial	27
3.5	Caracterização do OE	28
3.6	Análise estatística	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1	Cinética de Secagem.....	30
4.2	Modelagem Matemática	34
4.3	Rendimento da Extração do OE	38
4.4	Caracterização do OE	43
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Botanicamente, o lúpulo (*Humulus lupulus*) é uma planta perene, dioica, trepadeira, constituída de componentes voláteis e não voláteis, como o óleo essencial e os *alfa-* e *beta-* ácidos, respectivamente (ROBERTS; WILSON, 2006). O lúpulo tem grande importância no processo de produção de cerveja, sendo que 98 % da sua produção é utilizado pela indústria cervejeira (KORPELAINEN; PIETILÄINEN, 2021).

A demanda brasileira por lúpulo, como matéria-prima da indústria cervejeira, está alta, sendo o Brasil o terceiro maior produtor de cerveja do mundo. Para atender a demanda cervejeira, produtores brasileiros iniciaram o cultivo do lúpulo no país, já que a indústria importa quase 100 % da matéria prima. Nos últimos 10 anos, o número de estabelecimentos produtores de cerveja no Brasil cresceu 12 vezes, impulsionado pelo crescimento das cervejarias artesanais (BRASIL, 2021).

A indústria de cerveja artesanal demanda matéria-prima *in natura*, recém-colhida e/ou desidratada, uma vez que o lúpulo perde sua qualidade ao longo do tempo devido à oxidação e degradação dos seus compostos químicos (DURELLO *et al.*, 2019).

Segundo a Associação de Produtores de Lúpulo (APROLÚPULO, 2021), o Brasil possuía, em 2021, 42 ha ou 0,066 % de área plantada de lúpulo se comparado ao mundo todo. Esta área está situada basicamente em três estados do país, concentrada na região Sul e Sudeste, com o estado de Santa Catarina, possuindo a maior área plantada, mas também com áreas situadas nos estados do Paraná e de São Paulo (JASTROMBEK *et al.*, 2022).

De acordo com a APROLÚPULO (2021), as variedades de lúpulo mais plantadas no país, em ordem decrescente, são: Cascade, Comet, Chinook, Columbus, Nugget, Saaz, Hallertauer Mitterfruh, Hallertauer. As variedades Cascade e Comet possuem destaque sendo as duas variedades mais plantadas no país, presentes em 13,6 % e 10,2 % das áreas cultivadas, respectivamente (APROLÚPULO, 2021).

O lúpulo recém-colhido apresenta de 75-80 % de umidade, dificultando a armazenagem, propiciando o desenvolvimento de microrganismos deteriorantes (DURELLO *et al.*, 2019). Antes da sua utilização, o lúpulo é seco até 8-10 % de umidade (PEACOCK *et al.*, 2018). O processo de secagem do lúpulo deve ser realizado de modo a não alterar as propriedades da planta e do seu óleo essencial. Isto pode acontecer caso a secagem seja realizada em temperaturas incompatíveis

com a estrutura da planta. O óleo essencial de lúpulo possui diversos componentes voláteis, tais como o β -mirceno, composto mais abundante no óleo essencial. O óleo essencial de lúpulo é componente importante no processo de fabricação de cerveja, pois o mesmo contribui para o aroma e o sabor a cerveja (DURELLO *et al.*, 2019).

Nesse sentido, é necessária uma avaliação da secagem do lúpulo, variando temperatura e umidade durante o processo de secagem, para verificar a qualidade do óleo essencial extraído. Assim, o rendimento da extração do óleo essencial da planta e seus componentes voláteis são informações principais para verificar a qualidade do lúpulo a ser utilizada na fabricação de cerveja.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar condições de secagem do lúpulo comparando com rendimento e composição do óleo essencial obtido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter a cinética de secagem do lúpulo variedade *Comet in natura* nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C;
- Ajustar modelos matemáticos para descrever a cinética de secagem obtida;
- Realizar a hidrodestilação lúpulo seco para obter o óleo essencial;
- Avaliar o rendimento da extração e comparar com dados da literatura;
- Avaliar a presença dos componentes voláteis do óleo essencial de lúpulo após a secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lúpulo

A origem do lúpulo ainda não está totalmente desvendada. Uma análise da história evolutiva do *Humulus lupulus* mostrou que houve uma migração da planta para ocidente, sendo sua provável origem a China, chegando à Europa (MURAKAMI *et al.*, 2006). Além disto, não existem evidências claras do início do cultivo do lúpulo antes da era atual. A primeira menção do lúpulo foi feita juntamente com a fabricação de cerveja, em 736 D.C., em um documento do monastério da região de Hallertau, na Bavária (ALMAGUER *et al.*, 2014; HORNSEY, 2003).

Na América, o cultivo do lúpulo iniciou no século XVI na América do Norte, começando a ser produzido comercialmente em 1648. Entretanto, a planta se popularizou somente no final do século XIX (EDWARDSON, 1952).

A primeira notícia de cultivo de lúpulo no Brasil é datada em 1885, quando o Imperador Dom Pedro II comprou mudas para cultivo da planta no Rio de Janeiro. Em 1869, imigrantes poloneses trouxeram mudas de lúpulo para o estado do Paraná. Outras tentativas isoladas de cultivo de lúpulo ocorreram, mas sem sucesso (JASTROMBEK *et al.*, 2022). Apenas em 2010, o cultivo do lúpulo no país começou a ter maior relevância, devido ao aumento do número de cervejarias artesanais, fazendo com que a demanda de matéria-prima aumentasse (JASTROMBEK *et al.*, 2022).

Segundo a BarthHaas Report (2021), a produção mundial de lúpulo, em 2021, foi de 130.803,20 toneladas produzidos em 62,9 mil ha, crescendo 0,8 % com relação ao ano anterior. Os maiores produtores de lúpulo no mundo são os Estados Unidos seguido de Alemanha e República Tcheca. O lúpulo é adicionado em diferentes estágios do processo de fabricação da cerveja, e atualmente, a indústria cervejeira utiliza 98% do lúpulo produzido no mundo (KORPELAINEN, PIETILÄINEN, 2021).

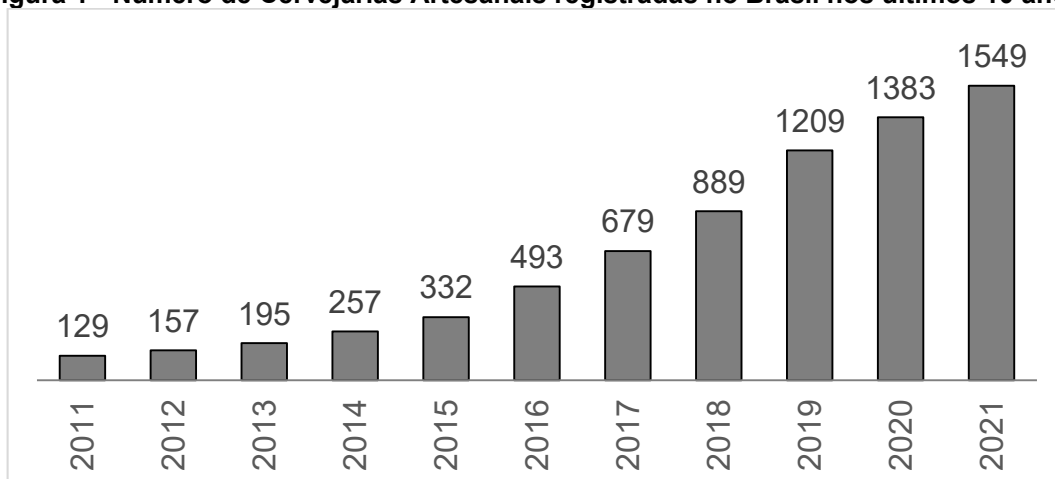
Segundo dados extraídos da plataforma COMEXSTAT (2023), do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC), no ano de 2020, o Brasil importou 3.243 mil toneladas do insumo, um valor equivalente a US\$ 57 milhões (BRASIL, 2021). Brasil está, a cada ano, com maior demanda por lúpulo e de diferentes cultivares devido ao crescimento das indústrias artesanais.

A fim de promover o cultivo do lúpulo no Brasil, projetos técnicos do Ministério da Agricultura e Pecuária foram propostos para identificar oportunidades e elaborar planos de viabilidade técnica e econômica (BRASIL, 2021). Ainda mais, em 2018, a

Associação Brasileira de Produtores de Lúpulo (APROLÚPULO) foi criada em parceria com a Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), com objetivo de reunir informação e promover o cultivo do lúpulo no país (MULLER; MARCUSSO, 2018).

Nos últimos 12 anos, o número de estabelecimentos produtores de cerveja no Brasil cresceu 12 vezes, conforme demonstrado na Figura 1. De acordo com o Anuário da Cerveja do MAPA, em 2020, o Brasil chegou a um total de 1.383 cervejarias registradas, um aumento de 14,4 % em relação ao ano anterior. Em 2021, esse número aumentou para 1.549 estabelecimentos produtores de cerveja, um aumento de 12 % (Anuário da Cerveja, 2021).

Figura 1 - Número de Cervejarias Artesanais registradas no Brasil nos últimos 10 anos.

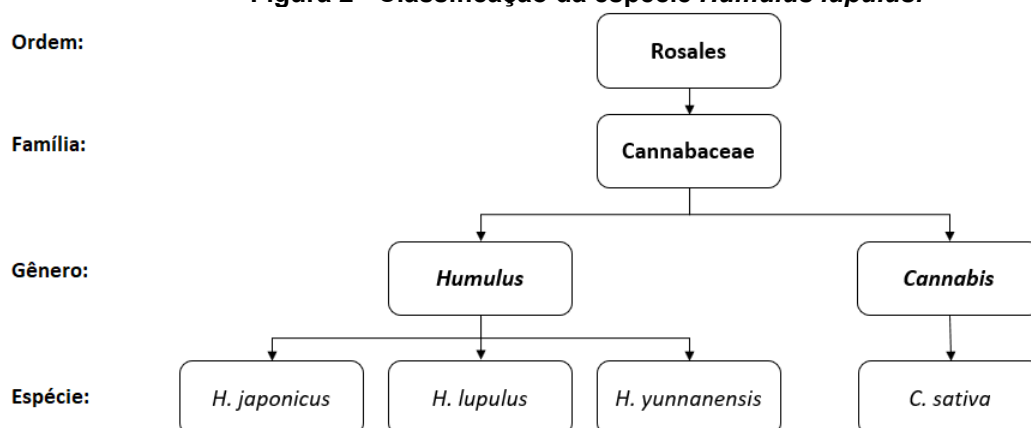


Fonte: Adaptado de Anuário da Cerveja, 2021.

Conforme a Associação Brasileira de Cerveja Artesanal (ABRACERVA), a expansão significativa do mercado de cerveja artesanal deve-se ao aumento expressivo no seu consumo. A indústria de cerveja artesanal demanda matéria-prima diversa e *in natura*, recém colhida e/ou desidratada, mantendo todas as suas propriedades organolépticas e qualidade. (DURELLO *et al.*, 2019).

O nome científico do lúpulo é *Humulus lupulus* Linnaeus, espécie pertence à ordem *Rosales* e à família *Cannabaceae*, conforme demonstrado na Figura 2 - Classificação da espécie *Humulus lupulus*. (ALMAGUER *et al.*, 2014).

Figura 2 - Classificação da espécie *Humulus lupulus*.



Fonte: Adaptado de ALMAGUER *et al.*, (2014).

Dentro do gênero *Humulus*, existem três espécies: o *H. japonicus*, *H. lupulus* e *H. yunnanensis*. Apenas as flores não fertilizadas da espécie *H. lupulus* (FIGURA 3) possuem lupulina, um pó amarelado, que contém substâncias químicas como resinas, polifenóis e óleos essenciais (DURELLO *et al.*, 2019). Por isso, os cones de lúpulo da planta fêmea são explorados pelas indústrias, sendo a mais comum a indústria cervejeira (ALMAGUER *et al.*, 2014).

Figura 3 - Flor do lúpulo seccionado com destaque para a lupulina.



Fonte: DURELLO *et al.*, 2019.

A planta *Humulus lupulus* é conhecida por sua utilização na medicina popular desde os tempos pré-históricos. Alguns exemplos de sua utilização incluem tratamentos contra dor de dente, febre, problemas gástricos e ansiedade (KORPELAINEN; PIETILÄINEN, 2021). Seu efeito sedativo foi descoberto desde o início de seu cultivo, quando se notou que os trabalhadores, que manuseavam a planta, estavam ficando sonolentos após o dia de trabalho (VAN CLEEMPUT *et al.*, 2009).

As flores do lúpulo possuem uma composição química complexa e pode ser classificada agrupando os metabólitos secundários produzidos pela planta (DURELLO *et al.*, 2019). É importante ressaltar que as quantidades dos constituintes das flores secas do lúpulo (TABELA 1) podem variar de acordo com: a variedade da planta, técnicas de cultivo, grau de maturação, mas também com fatores pós-cultivo como: secagem, armazenamento. (VERZELE; KEUKELEIRE, 1991).

Tabela 1 - Principais constituintes majoritários das flores secas do lúpulo.

Constituintes	Quantidade % (m/m)
Resinas totais	15 – 30
Óleos essenciais	0,5 – 3
Proteínas	15
Monossacarídeos	2
Polifenóis	4
Pectinas	2
Aminoácidos	0,1
Ceras e esteroides	Traços – 25
Cinzas/sais	8
Água	10
Celulose/lignina	43

Fonte: adaptado de DURELLO *et al.*, 2019.

As resinas totais podem ser divididas em resinas duras e macias. A concentração de resinas duras presentes na flor (ou cone) de lúpulo é baixa, em torno de 3 – 5 %, enquanto de resinas macias compreende 10 – 25 % do peso total do lúpulo seco (HOUGH *et al.*, 1982).

As resinas duras são a porção das resinas totais que são insolúveis em hexano e solúveis em metanol e éter dietílico (BRIGGS *et al.*, 2004). Não se sabe de forma conclusiva em que consiste a resina dura, contudo, é geralmente aceito que a resina dura surja devido à oxidação da resina macia (ALMAGUER *et al.*, 2014). Nas resinas macias encontram-se os ácidos amargos, α e β -ácidos, constituídos de uma mistura de humulonas e lupulonas, respectivamente (KORPELAINEN; PIETILÄINEN, 2021). As resinas macias são solúveis em hexano, sendo essa a fração do lúpulo que agrega amargor ao processo de fabricação da cerveja (ALMAGUER *et al.*, 2014).

Além das resinas, o lúpulo é constituído também por polifenóis, compondo cerca de 4% do peso total do cone seco (ALMAGUER *et al.*, 2014; KORPELAINEN; PIETILÄINEN, 2021). A fração de polifenol representa uma vasta classe de componentes com características diferentes, ou seja, quimicamente, são compostos

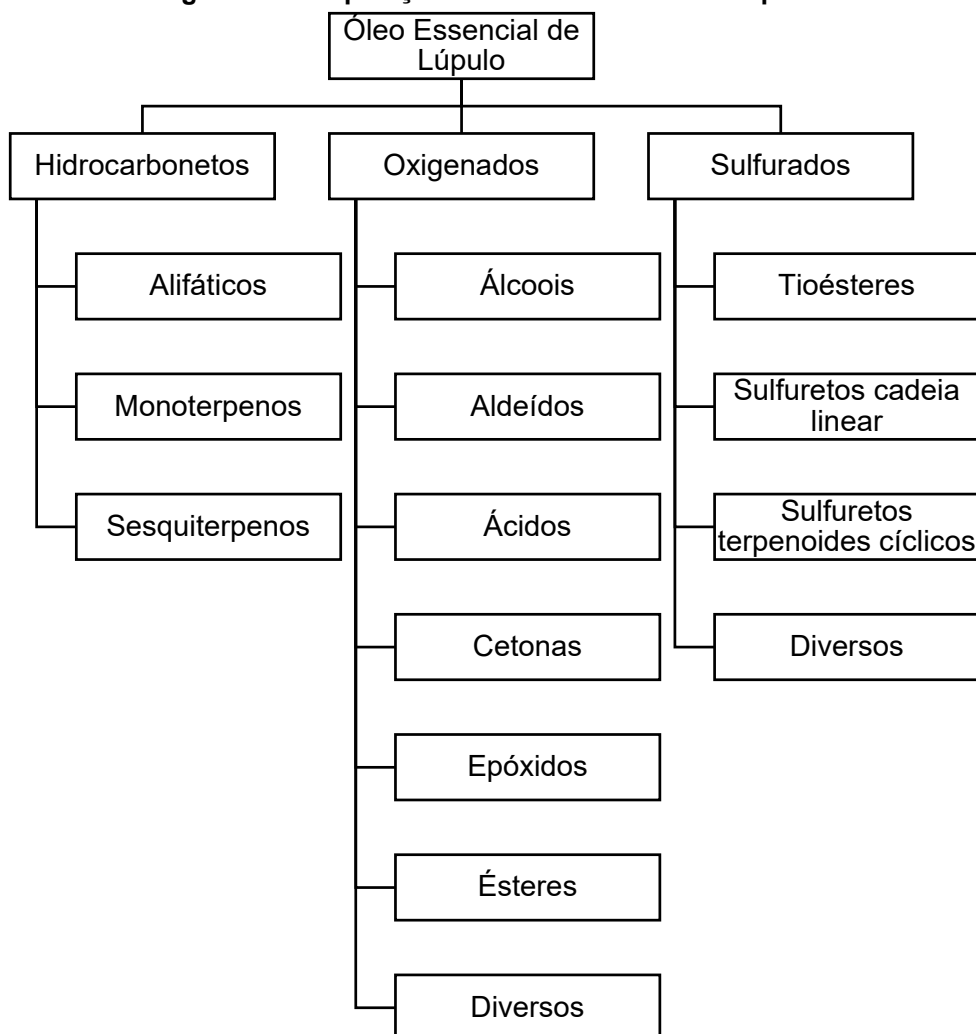
constituídos por múltiplas unidades fenólicas (BENITEZ et al, 1997; KORPELAINEN, PIETILÄINEN, 2021). Os polifenóis do lúpulo podem ser classificados em quatro tipos: flavonóides (quercetina, kaempferol), flavan-3-óis (catequina), ácidos fenólicos (ácido caféico) e outros compostos polifenólicos (multifidois glicosados) (ALMAGUER *et al.*, 2014; BIENDL, 2009).

Não só as resinas totais ou polifenóis são importantes na composição química do lúpulo, mas também o óleo essencial presente na planta. Apesar do óleo essencial formar uma pequena parte da porção do cone de lúpulo seco, seus componentes voláteis são de interesse de indústrias, como a cervejeira, de perfumaria e de aromas (KORPELAINEN; PIETILÄINEN, 2021). O óleo essencial é responsável pelo aroma e sabor da cerveja (ALMAGUER *et al.*, 2014)

Os óleos essenciais do lúpulo são produzidos nas glândulas de lupulina e seu teor e composição química podem ser afetados por diversos fatores (ALMAGUER *et al.*, 2014, HOWARD; SLATER, 1957). A evolução das técnicas de análise quantitativas e qualitativas permitiu identificar a composição do óleo essencial com maior precisão. No final de 1990, 200 componentes do óleo eram conhecidos, em estudos nos anos 2000, foram coletados dados sugerindo que já existam mais de 1000 diferentes compostos no óleo essencial de lúpulo (VELDE, VERZELE, 1986; ROBERTS *et al.*, 2004). O perfil químico e bioatividade do óleo essencial de lúpulo não depende somente de fatores genéticos e ambientais, mas também do seu processo de extração (SANZ *et al.*, 2019).

A composição química do óleo essencial de lúpulo (Figura 4) pode ser dividida em hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos contendo enxofre ou compostos sulfurados (SHARPE; LAWS, 1981). A quantidade de hidrocarbonetos e compostos oxigenados variam de acordo com a maturação e variedade da planta, fazendo com que o perfil do óleo essencial obtido de determinada variedade também seja alterado (LICKENS; NICKERSON, 1967).

Figura 4 - Composição do Óleo Essencial de Lúpulo.



Fonte: Adaptado de **ALMAGUER et al., 2014.**

Os hidrocarbonetos presentes no óleo essencial de lúpulo podem ser classificados em três grupos: hidrocarbonetos alifáticos, monoterpenos e sesquiterpenos (SHARPE; LAWS, 1981). Dentro da fração de hidrocarbonetos, o composto mais importante e abundante é o monoterpeno β -mirceno, constituindo entre 30-60 % do total do óleo essencial (ALMAGUER *et al.*, 2014). Dentro do grupo dos sesquiterpenos, os compostos majoritários são o α -humuleno, β -cariofileno e β -farneseno. Estes três sesquiterpenos, além do β -mirceno, podem constituir entre 80-90 % do teor de muitos óleos essenciais de lúpulo (DURELLO *et al.*, 2019).

Dentro da fração dos compostos oxigenados existe um grande número de compostos, porém, em pequena concentração. A fração total dos compostos oxigenados é uma complexa mistura de álcoois, aldeídos, ácidos, cetonas, epóxidos e ésteres (ALMAGUER *et al.*, 2014). Howard e Slater (1957) observaram que, conforme o lúpulo envelhecia, o óleo se tornava rico em substâncias oxigenadas e

pobre em hidrocarbonetos. Identificaram que o monoterpene β -mirceno sofre auto-oxidação produzindo componentes oxigenados não voláteis.

Dentre os compostos oxigenados presentes nos óleos essenciais do lúpulo, o linalol é o álcool terpênico mais abundante, e por possuir aroma floral-frutado, é considerado um componente importante para o sabor no processo de fabricação da cerveja. Outros compostos oxigenados que contribuem com o sabor da cerveja são o geraniol, os epóxidos de humuleno I, II e III e o óxido de cariofileno (OPSTAELE *et al.*, 2013).

Além disso, tem-se os compostos sulfurados, que estão presentes no óleo essencial de lúpulo em quantidades de traços. Entretanto, os compostos sulfurados possuem grande influência no sabor, uma vez que possuem aroma potente e baixo limiar de detecção de odor (GUADAGNI *et al.*, 1963).

As variedades do lúpulo podem ser classificadas de acordo com sua composição química como “lúpulo de amargor” (maiores índices de α -e β -ácidos) e “lúpulo de aroma” (maiores índices de óleos essenciais).

No mundo, as variedades relevantes de lúpulo de amargor são Hallertauer Magnum, Hallertauer Taurus, Herkules, Galena, Nugget, Millennium e CTZ (Columbus, Tomahawk, Zeus). Para o lúpulo de aroma, tem-se as variedades Hallertauer Perle, Hallertauer Tradition, Spalter Select, Hallertauer Mittelfruh, Saaz e Cascade (ALMAGUER *et al.*, 2014).

Segundo a APROLÚPULO (2021), as variedades mais plantadas no Brasil são Cascade e Comet, tendo as demais como alternativas a serem exploradas.

A variedade de lúpulo Comet foi criada em 1961 nos Estados Unidos, desenvolvida para possuir um alto índice de α -ácidos, ou seja, é uma variedade de “lúpulo de amargor” (BARTHASS^a, 2021). Pode-se verificar os principais constituintes do lúpulo da variedade *Comet* na Tabela 2 - Principais constituintes do lúpulo variedade Comet..

Tabela 2 - Principais constituintes do lúpulo variedade Comet.

Constituintes	Quantidades
α -Ácidos	9,4 – 12,4%
β -Ácidos	3 – 6,1%
Óleo Essencial	1,23 – 2,25 mL/100g
β -Mirceno	38 – 51%
Cariofileno (% no óleo)	8%
Linalool	0,2%
Geraniol (% no óleo)	0,2%
Soma de álcoois terpênicos e ésteres (% no óleo)	0,2%
Cetona (% no óleo)	0,8%
Tióis ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	5,15

Fonte: BarthHass^b, 2021.

Em 1891, Moritz e Morris apresentaram cinco razões para se adicionar lúpulo à cerveja: (a) para conferir o sabor amargo e aroma característicos; (b) para precipitar certos constituintes nitrogenados do mosto; (c) para atuar como um auxiliar de filtragem, ou seja, clarificação do mosto; (d) conferir propriedades antibacterianas à cerveja; e (e) para ajudar na esterilização do mosto. Um século depois, Hughes e Simpson (1993) ampliaram a lista incluindo: (f) melhorar e estabilizar a espuma da cerveja; e (g) promover formação de espuma. O valor cervejeiro do lúpulo é atribuído principalmente à presença de resinas, óleos essenciais e polifenóis (ALMAGUER *et al.*, 2014).

2.2 Óleos Essenciais e Métodos de Extração

A ISO 9235 (2021) define o óleo essencial como o produto obtido a partir de uma matéria-prima de origem vegetal, por destilação com água ou vapor d'água, ou ainda por destilação a seco, ou por prensagem mecânica quando se tratar de frutas cítricas (BICCHI; JOULAIN, 2018).

Segundo o Comunicado Técnico 99 (MAPA, 2004), os principais métodos de extração de óleo essencial são hidrodestilação e destilação por arraste a vapor, no entanto, outros métodos podem ser utilizados como prensagem e enfloração.

A hidrodestilação é o método tradicional de extração de óleo essencial, recomendado pela *American Society of Brewing Chemists* (ASBC), onde o material vegetal permanece em contato com água em ebulição, que neste caso serve como solvente, sem geração de resíduos tóxicos. O vapor promove a abertura das paredes celulares, ocorrendo a evaporação do óleo presente entre as células da planta (SIMÕES; SPITZER, 2004). Existem diversos tipos de sistemas de extratores de óleos

que podem ser acoplados na hidrodestilação, sendo o mais conhecido em escala laboratorial o sistema Clevenger. Na Figura 5, tem-se o esquema de hidrodestilação utilizando o aparelho de Clevenger, o qual é o mais indicado no uso em pequena escala.

Figura 5 – Esquema de Hidrodestilação com Aparelho de Clevenger.

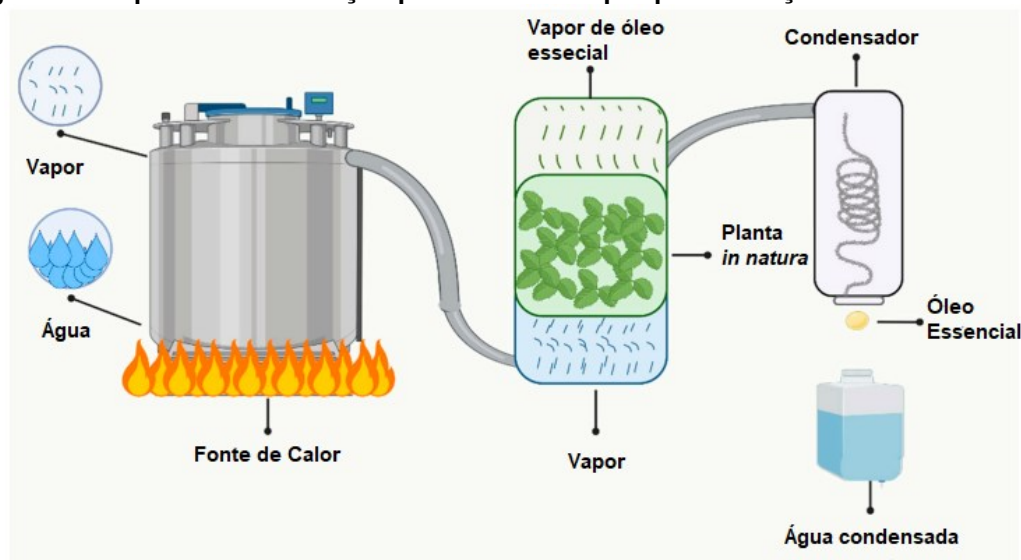


Fonte: TECPAR, 2007.

No aparelho de Clevenger, quando a mistura água/biomassa entra em ebulição, os vapores de água com substâncias voláteis são carregados até o condensador, onde há troca de calor, condensando os vapores. Por conta da imiscibilidade dos componentes voláteis e da água, ocorre a formação de duas fases líquidas, podendo ser visualizado o óleo essencial e a água (SARTOR, 2009).

A destilação por arraste a vapor é utilizada para misturas de substâncias de baixa volatilidade e insolúveis em água (BARBOSA, 2015). Este tipo de destilação possui o mesmo mecanismo de funcionamento da hidrodestilação, divergindo no contato da matéria vegetal com a água. No caso da hidrodestilação, a matéria vegetal está submersa em água, já na destilação por arraste a vapor, esta possui contato somente com o seu vapor (MACHADO *et al.*, 2022). A Figura 6 mostra um esquema da destilação por arraste a vapor.

Figura 6 - Esquema de Destilação por Arraste a Vapor para extração de óleo essencial.



Fonte: MACHADO *et al.*, 2022, adaptado de TONGNUANCHAN; BENJAKUL, 2014.

2.3 Processo De Secagem do Lúpulo

O lúpulo *in natura* apresenta, após colheita, um alto nível de umidade (75-80 % de umidade), que pode não só alterar os componentes do lúpulo, mas também degradar rapidamente (ALMAGUER *et al.*, 2014). O óleo essencial de lúpulo é constituído por diversos componentes voláteis, com componentes aromáticos termolábeis, isto é, se alteram em resposta ao calor (HERMANEK; RYBKA; HONZÍK, 2019).

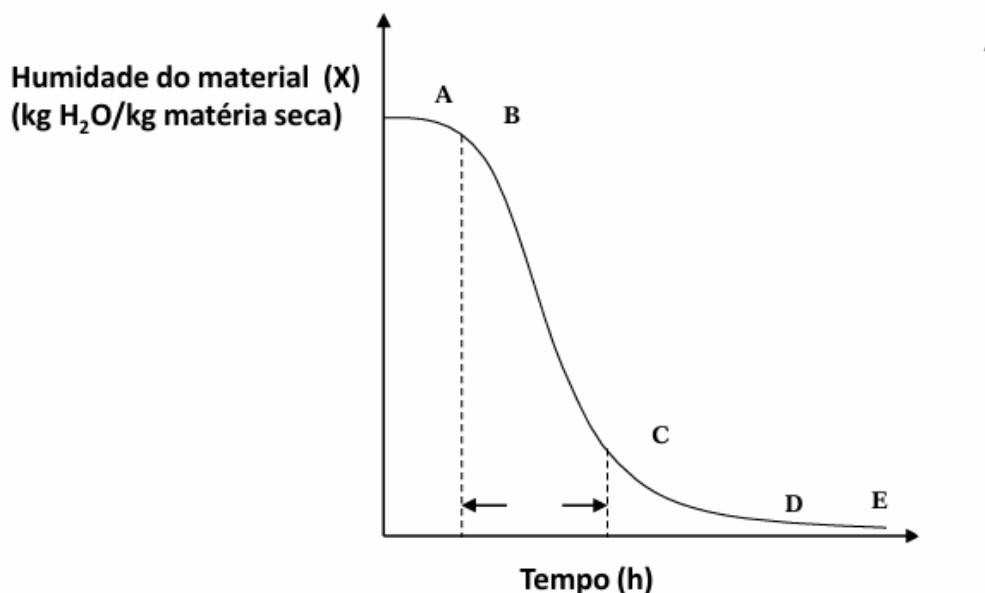
A operação unitária de secagem consiste em retirar a quantidade de água de um material, ocasionando sua redução de massa (MCCABE *et al.*, 1991). É amplamente utilizada para conservação de alimentos e materiais perecíveis em geral, pois os micro-organismos decompositores não proliferam na ausência de água livre (MARTINS *et al.*, 2020; COSTA, 2007). Entretanto, da mesma forma que a água é retirada do material, outros vapores e componentes voláteis também podem ser retirados do material a ser seco. Esta perda de componentes pode ocorrer em condições inapropriadas da secagem, como por exemplo utilização de altas temperaturas (PARK *et al.*, 2006).

Martins *et al.* (2020) listaram as vantagens do processo de secagem:

“a preservação de alimentos, redução de custo de armazenamento e transporte devido à redução de peso e volume do produto, a estabilidade dos componentes aromáticos, a proteção contra a degradação enzimática, a disponibilidade destes produtos em períodos de entressafra ou de produção inexistente e a economia de energia por não necessitar de refrigeração para conservar o alimento” (MARTINS *et al.*, 2006).

A curva típica de secagem é representada pela Figura 7, na qual o tempo de secagem se relaciona com o teor de umidade do produto, em base seca, para condições constantes de velocidade, temperatura e umidade relativa no meio secante.

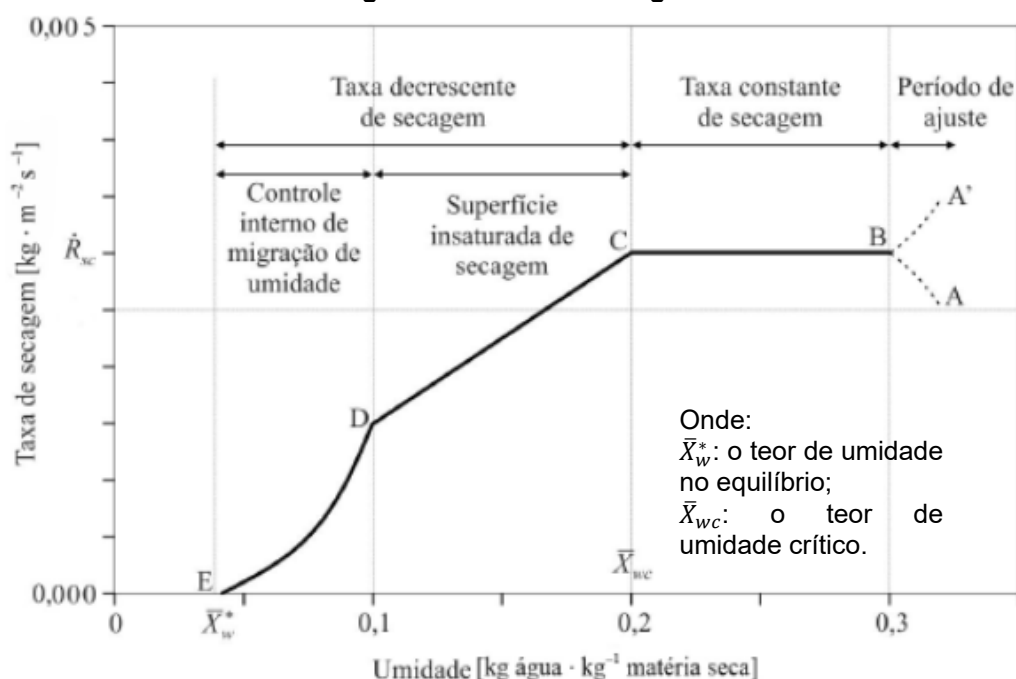
Figura 7 - Curva típica de secagem.



Fonte: adaptado TADINI *et al.*, 2019

Tadini *et al.* (2019) evidenciam a importância de curva de secagem na determinação do tempo de secagem requerido para determinado produto. Contudo, ao se utilizar os dados da curva de secagem convertendo-os para taxas de secagem, é possível avaliar períodos característicos de taxas de secagem: trechos A-B-C-D-E na Figura 7 e Figura 8.

Figura 8 - Taxas de Secagem.



Fonte: adaptado TADINI *et al.*, 2019.

Os intervalos A-B e A'-B da Figura 8 representam o primeiro período do processo de secagem, onde um material sólido bastante úmido é exposto a uma corrente de ar de velocidade, temperatura e umidade fixas. O sólido irá, inicialmente, se ajustar às condições do meio secante até atingir estado estacionário. A temperatura do sólido e a velocidade de secagem podem aumentar ou diminuir (TADINI *et al.*, 2019).

O intervalo B-C, na Figura 8, representa o período de secagem à taxa constante, onde a temperatura no interior do sólido se iguala à temperatura da sua superfície, existindo uma migração da água dentro do sólido para a superfície, compensando a evaporação da água presente na superfície para a corrente de ar (TADINI *et al.*, 2019). O período de taxa constante persiste até que a umidade do interior do sólido fique baixa, diminuindo a difusão da água para a superfície do sólido (TADINI *et al.*, 2019). A partir disto, a taxa de secagem passa a ser decrescente, intervalo C-D e D-E (FIGURA 8).

No intervalo C-D (FIGURA 8), a superfície do sólido pode apresentar parte saturada de água e parte não saturada, ocorrendo uma transferência por capilaridade. A velocidade de secagem diminui na fração não saturada da superfície, diminuindo também em toda área superficial, aumentando então a temperatura do sólido. A taxa de secagem depende do transporte interno da umidade por capilaridade quanto da

difusão de vapor de água na superfície saturada, ou seja, não depende totalmente da difusão interna (TADINI *et al.*, 2019).

No segundo período de taxa decrescente, ou intervalo D-E, a secagem é controlada pela difusão interna de umidade, diminuindo a influência das variáveis externas do sólido. À medida que a água disponível diminui, a taxa de migração interna também diminui até atingir-se o equilíbrio, cessando assim a secagem. (TADINI *et al.*, 2019). Neste ponto, a pressão de vapor no sólido é igual à pressão parcial do vapor no ar de secagem (FOUST *et al.*, 1982).

É importante considerar que a maioria dos alimentos (matéria vegetal ou animal) é constituída por macromoléculas, existindo uma forte interação entre sua superfície e as primeiras camadas de água adsorvida sobre a superfície do alimento. Ainda mais, a água pode ser encontrada no interior de fibras e poros internos, concedendo tortuosidade e porosidade ao sistema. Por essa razão, o movimento da água pode ser lento, acontecendo grande parte pela difusão da água através da estrutura do sólido, implicando em intervalos curtos de taxas de secagem constante (TADINI *et al.*, 2019).

Tadini *et al.* (2019) ainda explanam que, em alimentos muito úmidos, suas camadas superficiais secam rapidamente, mantendo seu interior ainda úmido, como consequência de altas temperaturas e velocidades de secagem no início do processo, causando deformações e deteriorações no sólido.

Para representar o processo de secagem de produtos agrícolas, uma análise combinada de três parâmetros estatísticos se faz necessária, sendo estes o R^2 , P e SE (CORRÊA *et al.*, 2010; BAPTESTINI *et al.*, 2015). Belfiore (2015) explica que o coeficiente de determinação (R^2) é uma medida de dispersão, que quantifica a proporção da variação existente entre uma variável quantitativa (y) e uma variável quantitativa (x).

Segundo Mohapatra e Rao (2005), modelos, que apresentem valores de $P > 10\%$, são considerados inadequados para descrever o processo analisado. O erro médio relativo (P) indica o desvio dos valores observados experimentalmente em relação aos valores estimados pelo modelo analisado (KASHANINEJAD *et al.*, 2007).

Baptestini *et al.* (2015) explicam a importância do erro médio estimado (SE), parâmetro que indica a habilidade do modelo estudado de descrever um processo físico, e quanto menor sua magnitude, melhor a qualidade de ajuste do modelo em relação ao dado observado experimentalmente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no laboratório Grupo de Pesquisa de Tecnologias Químicas, localizado no prédio da Universidade Federal do Paraná campus Toledo, cedido pelo Biopark Educação.

3.1 Preparação da Amostra

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras *in natura* de *Humulus lupulus* variedade *Comet*, adquiridas do Sítio Start Hops Brasil, localizado na cidade de Santana de Itararé, estado do Paraná.

Após o recebimento, as amostras foram embaladas à vácuo e armazenadas a -20 °C até a utilização para os ensaios de secagem, extração e análise.

3.2 Processo de Secagem do lúpulo

Para a realização da secagem, as amostras de lúpulo foram retiradas do resfriamento e permaneceram em temperatura ambiente por 10 minutos. A secagem do lúpulo *in natura* foi realizada em uma estufa de secagem com circulação forçada de ar (LUCADEMA-82/180).

Para a obtenção das curvas de secagem e realização da modelagem matemática, a secagem foi realizada nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C até atingir-se o equilíbrio. Foram utilizados 10 g de lúpulo, em triplicata, espalhados em uma camada uniforme de altura máxima de 5 cm. Identificou-se o teor de equilíbrio quando a diferença de massas da amostra se manteve constante em 0,001 g (inicial-final).

O Teor de Umidade (RU) do lúpulo *in natura* foi determinado utilizando a Equação 1 e a Taxa de Secagem (R) utilizando a Equação 2, sendo que todos os dados de teor de umidade foram expressos em base seca.

$$RU = \frac{M - M_e}{M_i - M_e} \quad (1)$$

$$R = \frac{M - M_{\Delta t}}{\Delta t} \quad (2)$$

Onde:

M: o teor de umidade da amostra (b.s.) em um dado tempo de secagem;

M_i: o teor de umidade (b.s.) inicial da amostra;

M_e: o teor de umidade (b.s.) no equilíbrio da amostra;

M_{Δt}: o teor de umidade (b.s.) da amostra no tempo Δt de secagem;

Δt: é a diferença no tempo de secagem.

O Teor de Umidade Inicial (M_i) (b. u.) do lúpulo *in natura* foi determinado pelo método gravimétrico recomendado pela ASAE (2000), em estufa, a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Os ensaios foram realizados com 5 g de lúpulo em triplicata. Calculou-se o teor de umidade inicial na amostra utilizando a Equação 3.

$$M_i = \frac{(\text{Peso in natura} - \text{Peso seco})}{\text{Peso in natura}} \times 100 \quad (3)$$

3.3 Cinética de Secagem e Modelagem Matemática

Os dados de Teor de Umidade obtidos a partir do processo de secagem do lúpulo *in natura* foram ajustados por meio de análise de regressão não-linear pelo método Gauss Newton. Foram avaliados nove modelos matemáticos, escolhidos por tradicionalmente predizerem o fenômeno de secagem de produtos agrícolas (CARVALHO *et al.*, 2022), conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos matemáticos utilizados na modelagem do processo de secagem do lúpulo.

Modelo Matemático	Equação do Modelo	Equações
Aproximação da Difusão	$RU = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-ktb)$	(4)
Henderson e Pabis	$RU = a \exp(-kt)$	(5)
Logarítmico	$RU = a \exp(-kt) + c$	(6)
Midilli	$RU = a \exp(-kt^n) + bt$	(7)
Midilli Modificado	$RU = \exp(-kt^n) + bt$	(8)
Newton	$RU = \exp(-kt)$	(9)
Page	$RU = \exp(-kt^n)$	(10)
Page Modificado	$RU = \exp(-k t^2) + bt$	(11)
Thompson	$RU = \exp(-a - (a^2 + 4bt)^{1/2}/2b)$	(12)

Fonte: adaptado CARVALHO *et al.*, (2022).

Onde:

t: tempo de secagem (h); k: constante de secagem (h^{-1}); a, b, c: coeficientes dos modelos.

A seleção do modelo com melhor ajuste aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) obtido, desvio padrão da estimativa (SE) e o erro médio relativo (P).

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (13)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (14)$$

Onde:

Y: valor observado experimentalmente; $\hat{Y}$: valor estimado pelo modelo matemático; n: número de observações experimentais; GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo).

3.4 Extração do Óleo Essencial

Para a realização da extração do óleo essencial, a secagem foi realizada nas temperaturas de 40 °C e 60 °C, até o teor de umidade de 8 % e 12 % para ambas as temperaturas. A determinação do tempo de secagem e obtenção do teor de umidade desejada foi realizada de acordo com o teor de umidade inicial (M_i). Realizou-se o balanço de massa do processo de secagem do lúpulo, onde foi determinado a quantidade inicial de lúpulo *in natura* para a obtenção de, pelo menos, 100 g de lúpulo seco após o processo de secagem.

Realizou-se a extração do óleo essencial utilizando a hidrodestilação, conforme Método 13 da ASBC com adaptações. Foram obtidos os óleos essenciais provenientes do lúpulo seco a 40 °C e 60°C com teor de umidade de 8 % e 12%. Também se extraiu o óleo essencial do lúpulo *in natura* para ser utilizado como padrão.

Para cada hidrodestilação foram utilizados 100 g de lúpulo seco, que foi triturado aleatoriamente e manualmente com tesoura, em balão de fundo redondo de 2000 mL, adicionando 1500 mL de água destilada. Realizou-se o aquecimento da amostra com manta aquecedora, mantendo o refluxo de água resfriada a 5 °C no condensador utilizando banho ultratermostático (Novatecnica-NT281). Manteve-se a hidrodestilação por duas horas, contando-se a partir do momento de condensação da primeira gota.

Posteriormente à hidrodestilação, retirou-se o óleo essencial obtido, e o secou utilizando-se sulfato de sódio anidro para retirada de água. Armazenou-se o óleo essencial -5 °C até análise. A massa de óleo essencial obtido foi realizada pela diferença de massa total do sistema (frasco+óleo essencial) e a massa do frasco de armazenamento.

O rendimento da extração do óleo essencial de lúpulo foi calculado conforme Meziane e Kadi (2008), utilizando-se a Equação 15:

$$T(g \cdot 100 g^{-1} \text{ lúpulo}) = \frac{M_{OE}}{M_{LS}} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

T (%): teor de óleo obtido, ou rendimento de extração, sendo a quantidade, em grama, de óleo essencial por 100 g de biomassa seca;

M_{OE} : massa do óleo essencial extraído (g);

M_{LS} : massa da amostra de lúpulo seco (g).

Foram obtidas cinco condições de rendimento de extração do óleo essencial: (a) fresco; (b) seco à 40 °C até umidade de 8 %; (c) seco à 40 °C até umidade de 12 %; (d) seco à 60 °C até umidade de 8 %; (e) seco à 60 °C até umidade de 12 %.

Além disto, aplicando o planejamento experimental, foi investigada a influência da umidade (%) e da temperatura (°C) de secagem no rendimento da extração do óleo essencial de lúpulo.

3.5 Caracterização do OE

A análise de caracterização do OE de lúpulo foi realizada no Laboratório Central Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, baseada na metodologia utilizada por Bizzo *et al.* (2020).

As análises dos componentes do OE foram conduzidas utilizando um cromatógrafo de fase gasosa com detector por ionização de chama (CG/FID) (Perkin Elmer-Clarus 680), com injetor manual. Utilizou-se uma coluna Elite-5 (5 % de difenil e 95 % de dimetil polisiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura da coluna variando de 60 °C a 240 °C a uma taxa de 3,0 °C min⁻¹ e gás hidrogênio como gás de arraste (fluxo de 1,5 ml min⁻¹). O injetor foi operado a 250 °C com divisão de fluxo 1:50 e o volume de amostra injetado foi de 10 µL. O solvente utilizado foi o hexano PA, com pureza de 99% (ACS Científica).

As amostras de OE foram preparadas a partir de cada duplicata com as diferentes condições obtidas, utilizando-se 10 µL de OE, diluído em hexano até completar 1 mL, medidos em balão volumétrico.

As concentrações dos componentes foram calculadas a partir da área normalizada e corrigida (área %) geradas por um detector de ionização de chama (DIC) operando a 280 °C.

3.6 Análise estatística

Os dados experimentais de Teor de Secagem (RU) e Taxa de Secagem (R) foram analisados utilizando Análise de Variância (ANOVA), usando o programa estatístico STATISTICA 12 com nível de significância $p < 0,01$.

O ajuste dos modelos matemáticos e regressões também foram realizados no programa STATISTICA 12.

Realizou-se o planejamento experimental do tipo 2^2 em duplicata, sem ponto central, no programa estatístico STATISTICA 12.

Os gráficos de curva de secagem foram criados no programa Microsoft Excel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Cinética de Secagem

Inicialmente, obteve-se o teor de umidade inicial (M_i) do lúpulo *in natura*, utilizando o método gravimétrico, secagem triplicata de 5 g do lúpulo em estufa a temperatura de 105 °C por 24 horas, sendo encontrado, em média, umidade de 79,07 % $\pm$ 0,72 %.

Posteriormente, após a secagem do lúpulo *in natura* em estufa de ventilação forçada, mediu-se a massa do lúpulo em determinados períodos de tempo, a cada 10 min, de 0 até 1,5 h. Após 1,5 h, a pesagem foi em intervalos de 30 min, obtendo-se valores de massa por tempo de secagem. A massa foi transformada em teor de umidade conforme Equação 1, resultando na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados de Teor de Umidade pelo tempo.

(continua)

Tempo (h)	40 °C	50 °C	60 °C	Média	Desvio
0,00	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000
0,17	0,9334	0,9466	0,9196	0,9332	0,0135
0,33	0,8940	0,8810	0,8501	0,8750	0,0226
0,50	0,8487	0,8241	0,7816	0,8181	0,0339
0,67	0,7976	0,7625	0,7160	0,7587	0,0410
0,83	0,7663	0,7167	0,6547	0,7126	0,0559
1,00	0,7264	0,6631	0,5999	0,6631	0,0633
1,17	0,6879	0,6121	0,5459	0,6153	0,0710
1,33	0,6519	0,5654	0,5085	0,5753	0,0722
1,50	0,6187	0,5240	0,4600	0,5342	0,0798
2,00	0,5286	0,4089	0,3263	0,4213	0,1017
2,50	0,4355	0,3052	0,2108	0,3172	0,1128
3,00	0,3529	0,2192	0,1274	0,2332	0,1134
3,50	0,2823	0,1512	0,0692	0,1676	0,1075
4,00	0,2186	0,0988	0,0375	0,1183	0,0921
4,50	0,1631	0,0553	0,0145	0,0776	0,0768
5,00	0,1175	0,0355	0,0051	0,0527	0,0581
5,50	0,0802	0,0195	0,0016	0,0338	0,0412
6,00	0,0518	0,0101	0,0004	0,0207	0,0273
6,50	0,0316	0,0049	0,0003	0,0123	0,0169
7,00	0,0186	0,0017	0,0000	0,0068	0,0103
7,50	0,0109	0,0008		0,0058	0,0071
8,00	0,0059	0,0004		0,0032	0,0039
8,50	0,0031	0,0001		0,0016	0,0021

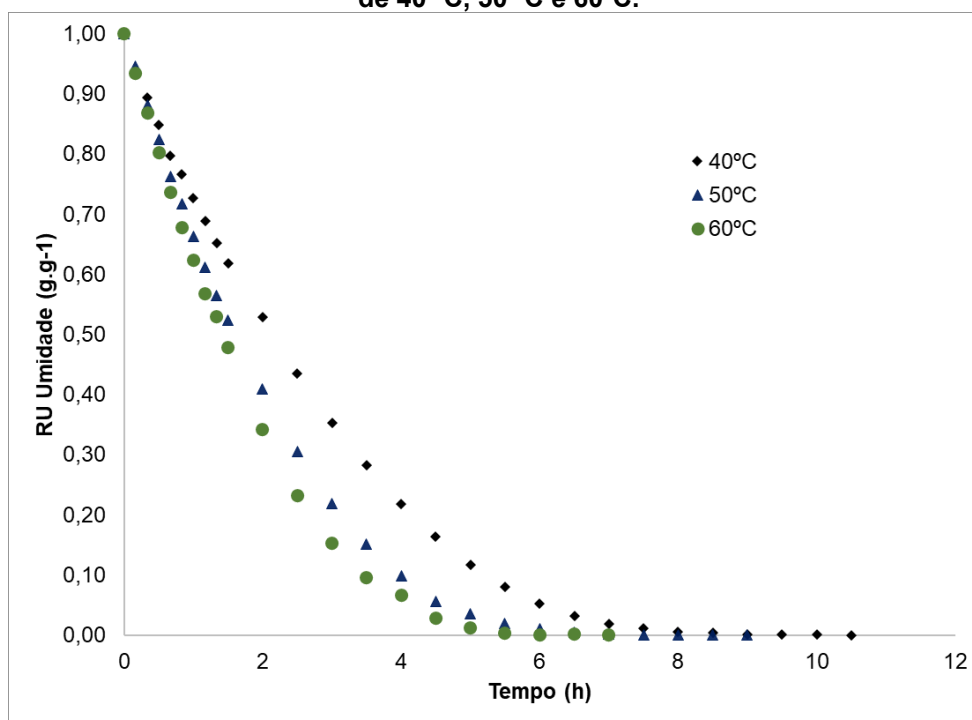
Tabela 4 - Dados de Teor de Umidade pelo tempo.
(conclusão)

Tempo (h)	40 °C	50 °C	60 °C	Média	Desvio
9,00	0,0016	0,0000		0,0008	0,0011
9,50	0,0007			0,0007	0,0000
10,00	0,0002			0,0002	0,0000
10,50	0,0000			0,0000	0,0000

Fonte: Autoria própria.

Com os valores da Tabela 4, obteve-se a curva de secagem por tempo (Figura 9).

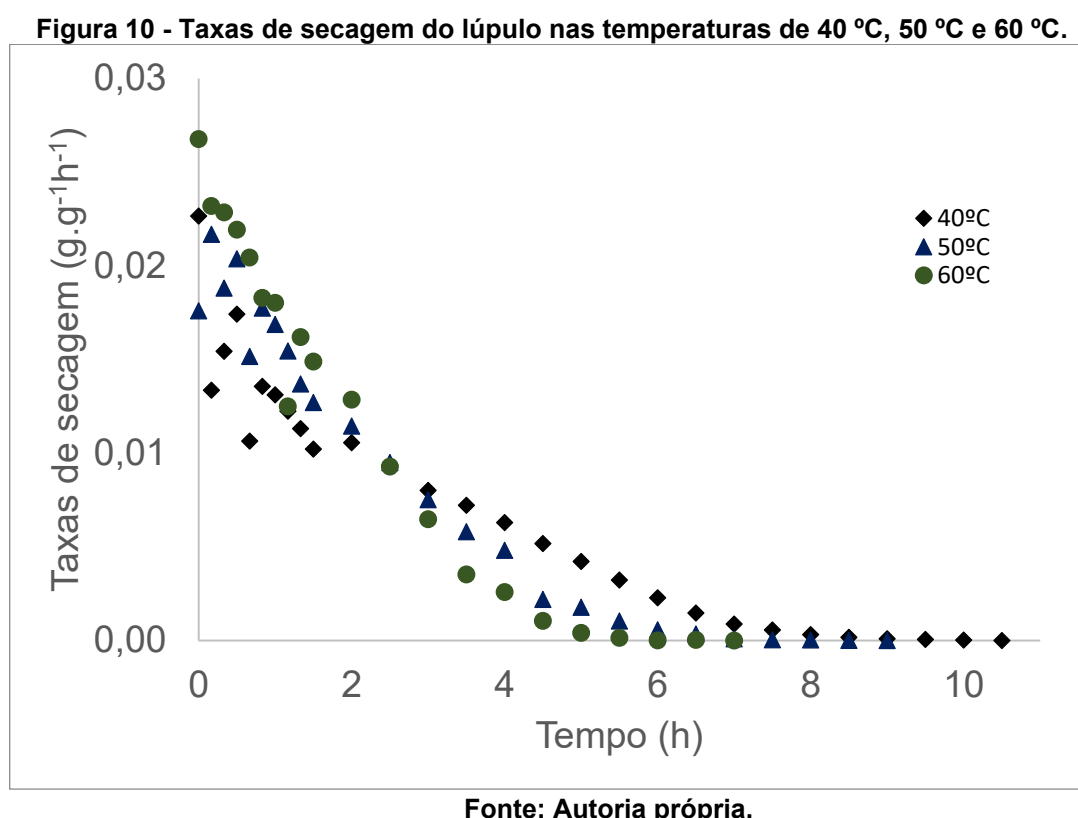
Figura 9 - Dados experimentais para cinética de secagem do lúpulo nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60°C.



Fonte: Autoria própria.

Pelo gráfico da Figura 10, foi determinado o tempo de secagem de lúpulo para cada temperatura estudada. O tempo de secagem total pode ser obtido quando os valores de teor de umidade permanecem constantes com a variação do tempo, ou quando a curva de secagem se comporta de maneira paralela ao eixo das abscissas, desta forma atingindo o equilíbrio de secagem. Para 40 °C, as flores de lúpulo atingiram o equilíbrio em 10,5 horas. Para 50 °C, este tempo reduziu para 9 horas. E a 60 °C, foram necessárias 7 horas para atingir o equilíbrio na secagem.

Os dados experimentais foram convertidos para serem utilizados para a plotagem da curva de secagem pelo tempo em taxas de secagem (R), utilizando a Equação (2). Foi obtido o gráfico das taxas de secagem (R) pelo teor de umidade (RU) (FIGURA 11), conhecendo o comportamento do lúpulo ao ser exposto ao ar de secagem, analisando o fluxo de transferência de massa de água neste processo (TADINI *et al.*, 2019). Na Figura 11, é apresentado o gráfico com as taxas de secagem do lúpulo nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C.



Pode-se observar que o aumento da temperatura de secagem resulta em um aumento da taxa de evaporação de água do lúpulo. Beigi (2015) explica que este aumento da taxa de secagem se deve ao aumento no gradiente de pressão da água em altas temperaturas, o que favorece uma rápida evaporação da fase líquida em um menor intervalo de tempo.

Na Figura 10, nas três temperaturas estudadas, o processo inicia-se com taxa de secagem constante. Na temperatura de 40 °C a taxa constante não é nítida, mas conforme existe o aumento da temperatura para 50 °C e, posteriormente, para 60 °C, foi observado que o período de taxa de secagem constante fica mais evidente.

Na secagem a 60 °C, foi obtida taxa de secagem constante, com um valor médio de 0,024 g g⁻¹ h⁻¹. Conforme relatado por Park *et al.* (2007), no período de taxa de secagem constante, a transferência de massa e calor é equivalente, portanto, a velocidade do ar de secagem é constante, bem como a temperatura da amostra.

Após ao intervalo de taxa constante de secagem, apresentou-se o intervalo de taxa de secagem decrescente. Pelo gráfico apresentado na Figura 11, foi observado que o intervalo de taxa decrescente é predominante, com o período mais longo, para as três temperaturas estudadas. Observa-se também que a taxa de secagem decresce aproximadamente 4 vezes o seu valor inicial deste período, que está em torno de 0,02 g cm⁻² h⁻¹ para as três temperaturas estudadas, chegando em valores abaixo de 0,005 g cm⁻² h⁻¹.

Tadini *et al.* (2019) explicam que, ao secar alimentos, a água se encontra na parte interna, dificultando a saída da água. Isto implica em períodos curtos de taxa de secagem constante, por vezes não detectáveis experimentalmente, como foi o caso da secagem de lúpulo para as temperaturas de 40 e 50 °C. Tadini *et al.* (2019) também concluíram que os valores de umidade de equilíbrio (quando não existe mais retirada de água do sólido) costumam ser altos em alimentos, já que existe afinidade da maioria dos seus componentes com a água.

Apesar de graficamente a taxa de secagem no lúpulo a 60 °C possuir comportamento similar a curvas encontradas na literatura, deve-se levar em consideração que elevadas temperaturas podem danificar a planta, causar evaporação e/ou perda de componentes termolábeis, prejudicando sua qualidade final. Rybka, Heřmánek e Honzík (2021) demonstraram que, dependendo da variedade de lúpulo, a secagem utilizando temperatura de 60 °C pode ocasionar uma perda do óleo essencial da planta em até 56,7 % em relação ao lúpulo *in natura*.

Rybka *et al.* (2018) também estudaram a influência da temperatura na quantidade de óleo essencial obtido após a secagem nas temperaturas de 40 e 55°C. Os autores verificaram que a perda de óleo essencial na secagem na temperatura de 40 °C é consideravelmente menor do que na temperatura de 55 °C, sendo apenas 10 % se comparado ao lúpulo *in natura*. A secagem do lúpulo em baixas temperaturas possibilita uma maior preservação dos cones do lúpulo, retendo cerca de 90 % das substâncias responsáveis pelo seu aroma, se comparado com o lúpulo *in natura* (RYBKA *et al.*, 2018).

Dessa forma, é preferível uma secagem à baixas temperaturas, ainda que o tempo de secagem seja maior do que comparado às temperaturas mais altas, já que a secagem mais branda proporciona uma maior preservação do lúpulo e de seu aroma, fatores essenciais para sua posterior utilização.

4.2 Modelagem Matemática

A partir dos dados obtidos para a secagem, conforme as informações obtidas pelas Figuras 9 e 10, além dos resultados apresentados na Tabela 4, aplicou-se os mesmos nas fórmulas para cada modelo matemático (Tabela 3). Assim, na Tabela 5 são apresentados resultados obtidos na secagem do lúpulo, a partir dos parâmetros: erro médio relativo (P(%)) – Equação 13); erro médio estimado (SE – Equação 14) e coeficiente de determinação (R^2). Existem modelos semi-teóricos, como de Midilli, Page, Newton e Henderson & Pabis, todos utilizados neste trabalho, mas também existem modelos empíricos, como de Jena & Das (CHASIOTIS *et al.*, 2022). Além dos modelos de Midilli, Page, Newton e Handerson & Page, foram analisados também os modelos de Midilli modificado, Logarítmico, Aproximação da difusão, Thompson e Page modificado.

Tabela 5 - Erro médio estimado (SE decimal), erro médio relativo (P %) e coeficientes de determinação (R^2 decimal) para os nove modelos analisados, em três condições de temperatura de secagem.

Modelo	40°C			50°C			60°C		
	SE	P (%)	R^2	SE	P (%)	R^2	SE	P (%)	R^2
Midilli	0,015	2,893	0,999	0,011	4,334	1,000	0,016	2,861	0,999
Midilli Modificado	0,017	3,630	0,999	0,012	4,997	1,000	0,017	3,424	0,999
Logarítmico	0,021	6,202	0,998	0,022	13,092	0,998	0,025	7,717	0,998
Page	0,021	2,755	0,998	0,013	2,683	0,999	0,019	2,999	0,999
Henderson & Pabis	0,034	6,183	0,996	0,031	9,145	0,996	0,036	8,724	0,995
Newton	0,037	7,069	0,995	0,037	11,357	0,995	0,040	10,251	0,994
Aproximação da Difusão	0,038	5,690	0,999	0,022	13,515	0,998	0,042	7,895	0,998
Thompson	0,038	7,069	0,995	0,039	11,333	0,995	0,041	10,259	0,994
Page Modificado	0,084	7,170	0,973	0,074	14,584	0,979	0,076	8,333	0,978

Fonte: Autoria própria.

Diversos modelos são apresentados na literatura para ajuste dos dados experimentais obtidos a partir da cinética de secagem (CARVALHO *et al.*, 2022). Entretanto, não foram encontrados na literatura estudos de cinética de secagem e modelagem matemática do lúpulo em diferentes temperaturas.

O modelo matemático, que melhor se ajustar aos dados, deve possuir valores para o erro médio estimado (SE) menores que 0,05, erro médio relativo (P) menor que 10 % e coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99. Assim, a

Tabela 5 mostra que oito, dos nove modelos propostos, tiveram bons ajustes na temperatura de 40°C, pois somente um modelo, Page modificado, obteve valores para os parâmetros estatísticos fora do proposto como adequado, como $SE > 0,05$ e $R^2 < 0,99$.

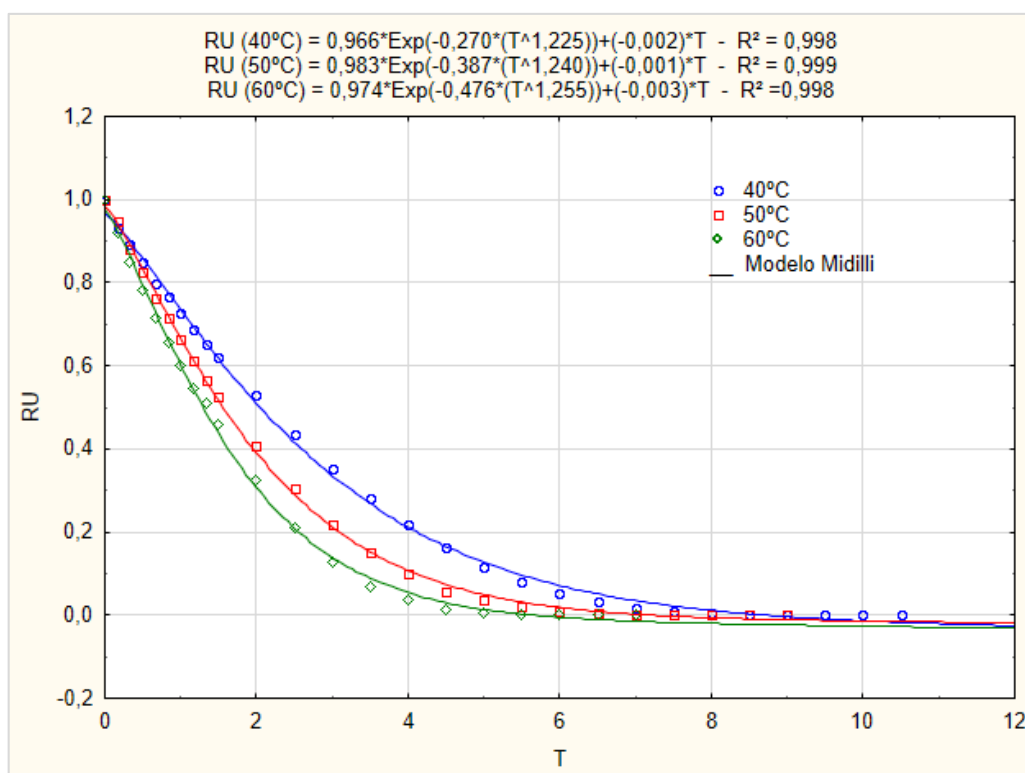
Na temperatura de 50°C, cinco modelos obtiveram valores para P acima de 10 %, tendo sido rejeitados da análise. Somente os modelos de Midilli, Midilli modificado, Page e Henderson & Pabis obtiveram valores de $P < 10 \%$, ou seja, ajustaram-se aos dados experimentais. Além da análise do parâmetro estatístico P, o modelo de Page modificado obteve valores de $SE > 0,05$ e $R^2 < 0,99$.

Para 60°C, os modelos matemáticos de Newton e Thompson obtiveram valores de $P > 10\%$, sendo rejeitados para ajuste dos dados experimentais. O modelo de Page modificado obteve P menor que 10 %, porém $R^2 < 0,99$ e o $SE > 0,05$, também sendo descartado para esta temperatura. Logo, os modelos Midilli, Midilli modificado, Logarítmico, Page, Henderson & Page e Aproximação da difusão podem ser considerados adequados para o ajuste dos dados experimentais de secagem do lúpulo a 60 °C.

A partir disto, foi observado que os modelos de Midilli, Midilli modificado, Page e Henderson & Pabis se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais de secagem do lúpulo independentemente das temperaturas (40, 50 e 60 °C), com valores adequados para os parâmetros estatísticos analisados. Os modelos que obtiveram os melhores ajustes nos três parâmetros estatísticos analisados, com R^2 próximo a 1.

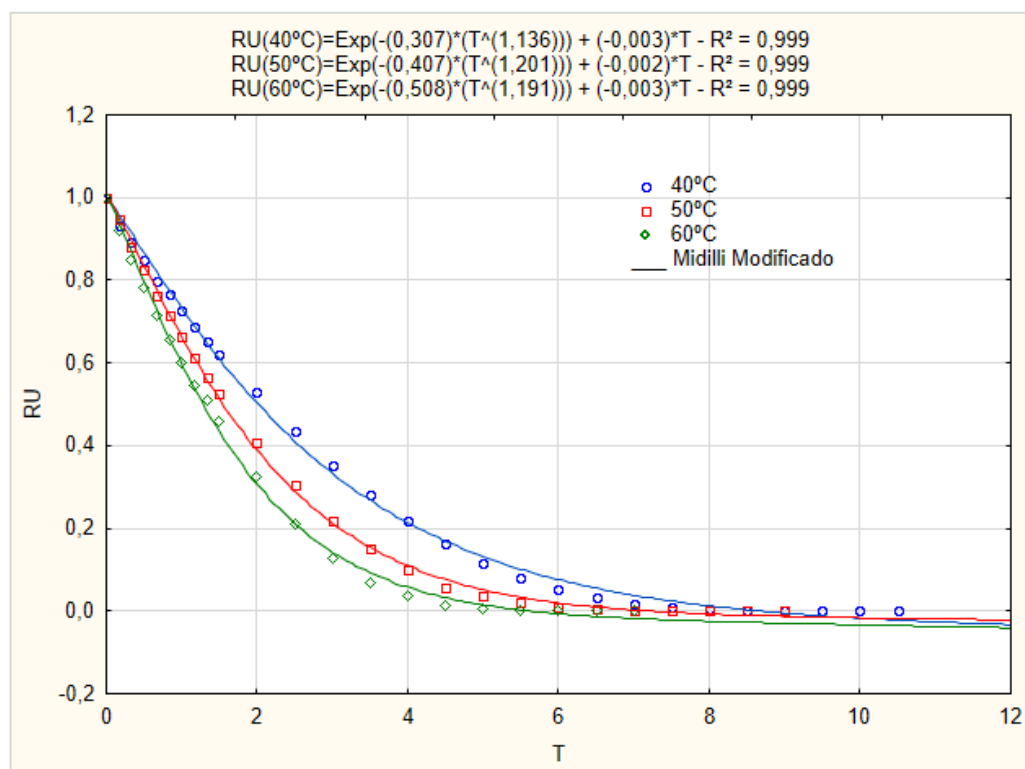
Os menores valores obtidos para SE e P foram o de Midilli, seguido do modelo Midilli modificado. Sendo assim, ambos os modelos foram escolhidos para representar a cinética de secagem do lúpulo. A partir dos dados obtidos, pode-se observar na Figura 11 e na Figura 12 - Cinética de secagem do lúpulo ajustada ao modelo matemático de Midilli modificado., que os dados obtidos experimentalmente indicam a cinética de secagem do lúpulo estudado.

Figura 11 - Cinética de secagem do lúpulo ajustada ao modelo matemático de Midilli.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Cinética de secagem do lúpulo ajustada ao modelo matemático de Midilli modificado.



Fonte: Autoria própria.

Outros autores também já realizaram estudos utilizando esses modelos, tendo resultados satisfatórios, como os obtidos na secagem da variedade Comet nesse trabalho. Sousa *et al.* (2015) estudaram a cinética de secagem das folhas de *Ziziphus joazeiro*, o juazeiro, uma planta que pertence a ordem Rosales, assim como o *Humulus lupulus*, sendo que o modelo de Midilli foi o que melhor representou os dados experimentais de secagem do juazeiro.

Martins *et al.* (2018) estudaram a cinética de secagem da folha de amora, planta também pertencente a ordem Rosales, onde o modelo de Midilli também foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Já Chasiotis *et al.* (2022) estudaram a cinética de secagem da inflorescência da *Cannabis sativa* L., planta que pertencente à família Cannabaceae, mesma classificação científica do lúpulo, avaliando modelos semi-teóricos e empíricos, sendo que o modelo de Midilli se ajustou aos dados experimentais obtendo $R^2 > 0,99$.

Assim, observa-se que o modelo de Midilli apresenta bom ajuste aos dados de secagem de plantas medicinais, visto que, também foi o modelo que melhor se ajustou a secagem de folhas de aroeira (Goneli *et al.*, 2014), louro (Doymaz, 2014), fruta-de-lobo (Prates *et al.*, 2012), manjerição (Reis *et al.*, 2012), carqueja (Radünz *et al.*, 2011), alecrim (Arslan & Musa Özcan, 2008), pertencentes a classe botânica Magnoliopsida, assim como o lúpulo.

Na Tabela 6, são apresentados os parâmetros obtidos a partir de regressão não linear dos Modelos de Midilli e Midilli modificados para os dados obtidos nesse trabalho (Tabela 4), a partir das Equações 7 e 8, respectivamente: coeficientes “a”, “b” e “n”, e a constante do modelo “k”.

Tabela 6 - Parâmetros da regressão não linear dos modelos de Midilli e Midilli modificado ajustados aos dados experimentais da secagem de lúpulo nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

Parâmetros	Temperatura			Temperatura		
	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
Modelo	Midilli			Midilli Modificado		
a	0,9660	0,9836	0,9742	-	-	-
b	-0,0024	-0,0015	-0,0027	-0,0032	-0,0018	-0,0034
k	0,2696	0,3874	0,4763	0,3075	0,4067	0,5079
n	1,2252	1,2396	1,2554	1,1357	1,2006	1,1907

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados obtidos na Tabela 6, nenhum dos parâmetros dos modelos apresentaram tendência definida em resposta a elevação da temperatura de

secagem, logo, não foi possível representar a cinética de secagem do lúpulo por uma única equação para todas as temperaturas.

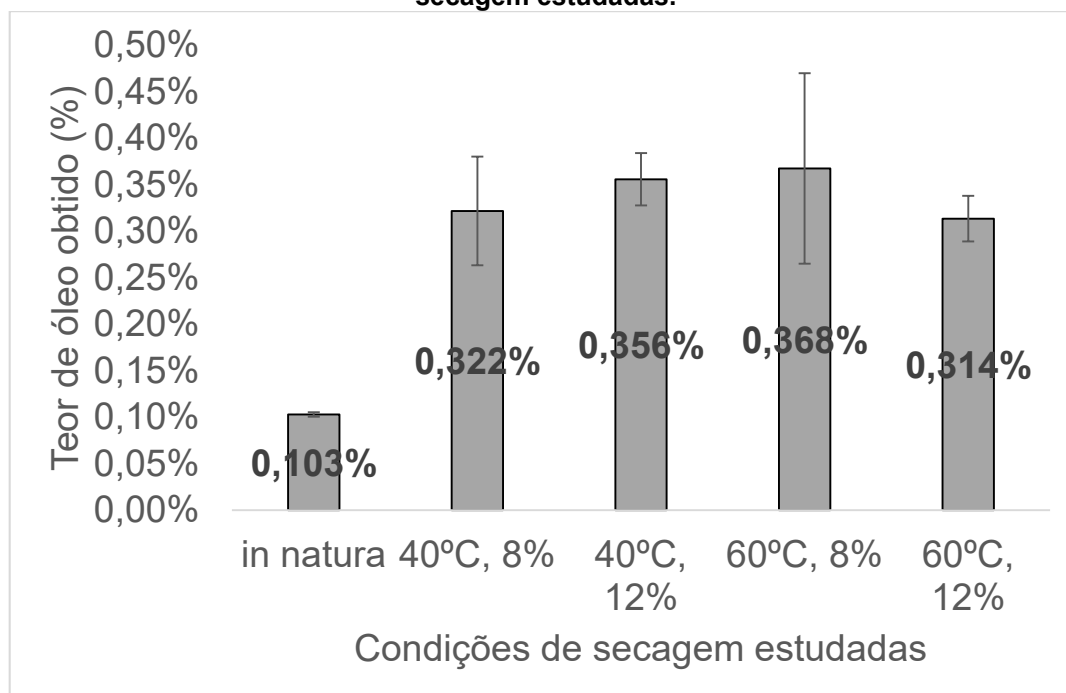
A constante de secagem “k” apresentou um aumento em seu valor em resposta à elevação de temperatura de secagem. Segundo Madamba, Driscoll e Buckle (1996), a constante de secagem “k” pode ser usada para descrever o efeito da temperatura na secagem e está relacionada à difusividade efetiva da secagem no período de taxa decrescente, onde a difusividade da água controla o processo de secagem. Assim, pode-se observar que ocorreu um controle do processo de secagem conforme o estudo proposto realizado.

Os parâmetros “a”, “b” e “n”, que são constantes de proporcionalidade entre a taxa de secagem e a taxa de umidade, não apresentaram comportamento definido com o aumento da temperatura.

4.3 Rendimento da Extração do OE

Após a extração e purificação dos óleos essenciais obtidos em cada condição de secagem, calculou-se o rendimento em base seca, a fim de verificar se há uma alteração significativa com condições estudadas: *in natura*; secagem a 40 °C até 8 % de umidade; secagem a 40 °C até 12 % de umidade; secagem a 60 °C até 8 % de umidade; e secagem a 60 °C até 12 % de umidade (Figura 13 - Teor de óleo essencial obtidos na extração de acordo com as condições de secagem estudadas.).

Figura 13 - Teor de óleo essencial obtidos na extração de acordo com as condições de secagem estudadas.



Fonte: Autoria própria.

Comparando os valores de rendimentos obtidos em cada condição (secagem a 40 °C até 8 % de umidade – 0,322 %; secagem a 40 °C até 12 % de umidade – 0,356 %; secagem a 60 °C até 8 % de umidade – 0,368 %; e secagem a 60 °C até 12 % de umidade – 0,314 %) (FIGURA 13), pode-se observar que, após o processo de secagem, extrai-se um teor de óleo três vezes maior do que o lúpulo *in natura* (0,1030 %). Isto se deve, pois a planta *in natura* possui sua umidade em torno de 80 %, sendo assim a amostra possui grande quantidade de água e pouca quantidade de planta e/ou óleo disponível. Após a secagem, quando a água livre é removida, a amostra passa a ter uma maior quantidade de óleo disponível, e verifica-se que não há uma diferença significativa com o aumento da temperatura de secagem.

Pode-se observar que, nas condições de secagem de 40 °C na umidade de 12 % e de 60 °C em 8 % de umidade, foram obtidos os maiores teores de OE. Esse resultado não está de acordo com alguns autores. Segundo Yakima Chiefs (2024), a quantidade esperada de óleo essencial de lúpulo extraída na variedade Comet é de 1 a 2,5 %. A amostra de lúpulo estudada, Comet, nesse trabalho, apresentou quantidades de óleo essencial abaixo do esperado na literatura. Essa perda pode ser explicada pelas temperaturas de secagem estudadas, como perda de óleo essencial

desde o momento de coleta até o processo de extração, visto que a planta teve um grande tempo de transporte fora das condições ideais até chegar ao laboratório.

Durello *et al.* (2019) indicaram que secagens intensas e com condições extremas são indesejadas, pois conduzem ao esfarelamento dos cones e a perda de óleo essencial. Rybka *et al.* (2018) obtiveram até 56,7 % de perdas de óleo com temperaturas mais altas de secagem, sendo que a perda de óleo varia de acordo com a variedade da planta estudada.

Entretanto, ao verificar o mesmo tipo de estudo de secagem para plantas, observa-se um comportamento contrário, com aumento de rendimento com o aumento da temperatura de secagem. Rocha, Ming e Marques (2000) analisaram o rendimento da extração do óleo essencial de citronela e observaram que a temperatura de 60°C obteve o maior rendimento médio de extração do óleo, em comparação com os resultados para 30 °C, 40 °C e 50 °C. Já Radunz *et al.* (2006) analisaram a influência das temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C de secagem no rendimento da extração do óleo essencial de hortelã comum, e as temperaturas de 50 °C e 60 °C obtiveram os maiores teores de óleo essencial extraído. Nas temperaturas acima, houve um decréscimo significativo no rendimento da extração.

Na Tabela 7 são apresentados os ensaios realizados a partir da combinação dos pontos do arranjo 2² elaborado para o planejamento experimental. Nesta encontram-se os valores experimentais de rendimento da extração (T), como variável resposta.

Tabela 7 - Matriz do planejamento utilizada para a otimização do processo de secagem do lúpulo.

Ensaio	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Temperatura	Umidade	Rendimento (%)
1	40	8	1	1	0,3633
2	40	8	1	1	0,2806
3	40	12	1	-1	0,3759
4	40	12	1	-1	0,3362
5	60	8	-1	1	0,2953
6	60	8	-1	1	0,4401
7	60	12	-1	-1	0,2963
8	60	12	-1	-1	0,3310

A matriz de resultados (TABELA 8) apresenta a análise estatística dos resultados e foi obtida a fim de estudar o efeito da temperatura e da umidade sobre o teor de óleo obtido (variável resposta). O critério para determinar se o fator é

significativo na resposta é o nível de significância (α), de valor 0,05. Este valor é comparado com o *p-valor*, que descreve os dados de acordo com a análise adotada.

Tabela 8 – Análise de variância ANOVA dos fatores temperatura e umidade, sendo rendimento a variável resposta.

Fator	SQ	df	QM	F	p
(1)	0,000006	1	0,000006	0,001468	0,971276
(2)	0,000199	1	0,000199	0,052049	0,830723
(1) by (2)	0,003885	1	0,003885	1,016189	0,370454
Erro	0,015293	4	0,003823		
Total SQ	0,019383	7			

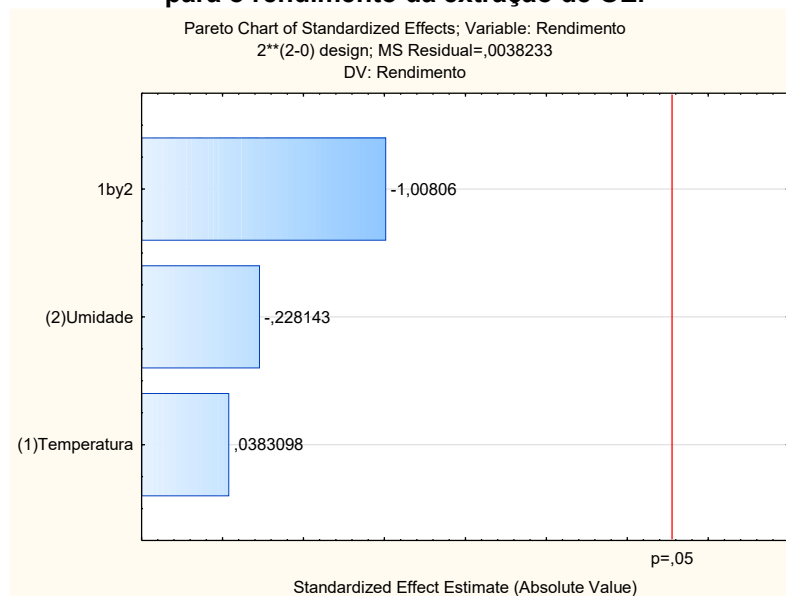
Onde:

(1): é o fator temperatura; (2): é o fator umidade; by (2): é a interação entre os fatores temperatura e umidade; SQ: é a soma dos quadrados; Total SQ: soma quadrática total; df: os graus de liberdade; QM: quadrados médios ou variância; F: Distribuição estatística (F calculado); p: p-valor (probabilidade);

Assim, a Tabela 8 – Análise de variância ANOVA dos fatores temperatura e umidade, sendo rendimento a variável resposta, identifica os fatores significativos na variável resposta, ou seja, se a temperatura, umidade ou interação entre temperatura e umidade interferem no rendimento de extração do óleo. Os valores obtidos de *p* foram maiores do que o nível de significância de 0,05 ($p > \alpha$), portanto nenhum dos fatores foi significativo na variável resposta rendimento. Ou seja, a temperatura, a umidade e a interação entre os dois não influenciaram no rendimento da extração do óleo essencial de lúpulo, indicado pelo estudo estatístico dos resultados.

Já o diagrama de pareto deste planejamento (Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis do planejamento para o rendimento da extração de OE.) indica que apenas a variável temperatura teve leve efeito positivo no rendimento da extração, entretanto, nenhum dos fatores foi significativo para o modelo considerando $p = 0,05$.

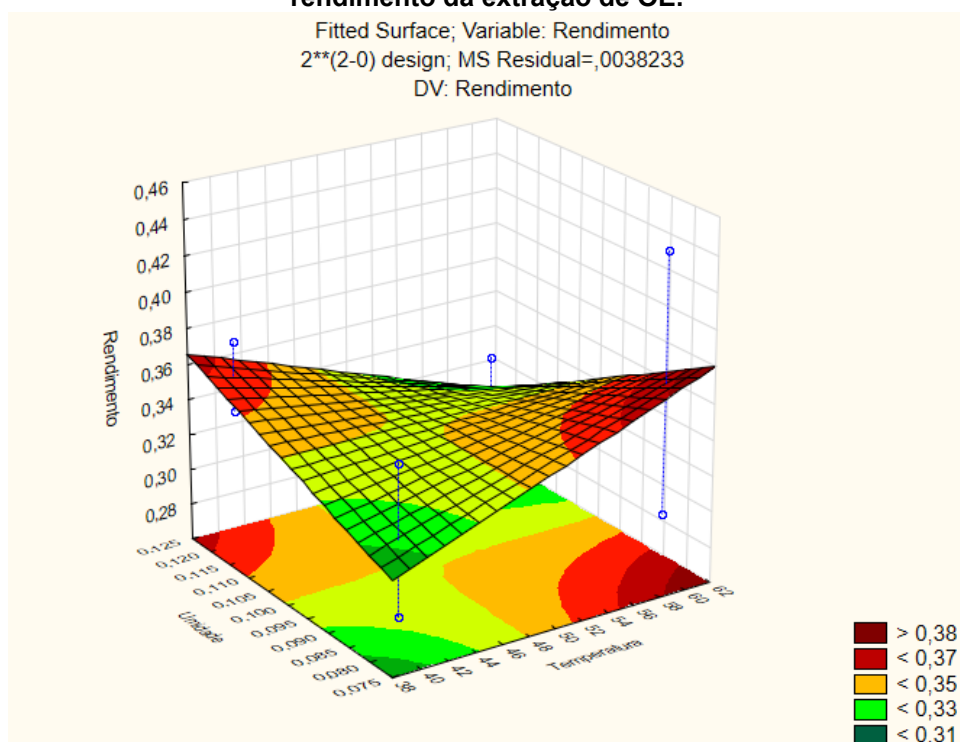
Figura 14 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis do planejamento para o rendimento da extração de OE.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 15, observa-se o gráfico de superfície deste planejamento com a mesma tendência observada na Tabela 8 e na Figura 14.

Figura 15 - Gráfico de superfície para os efeitos das variáveis do planejamento para o rendimento da extração de OE.

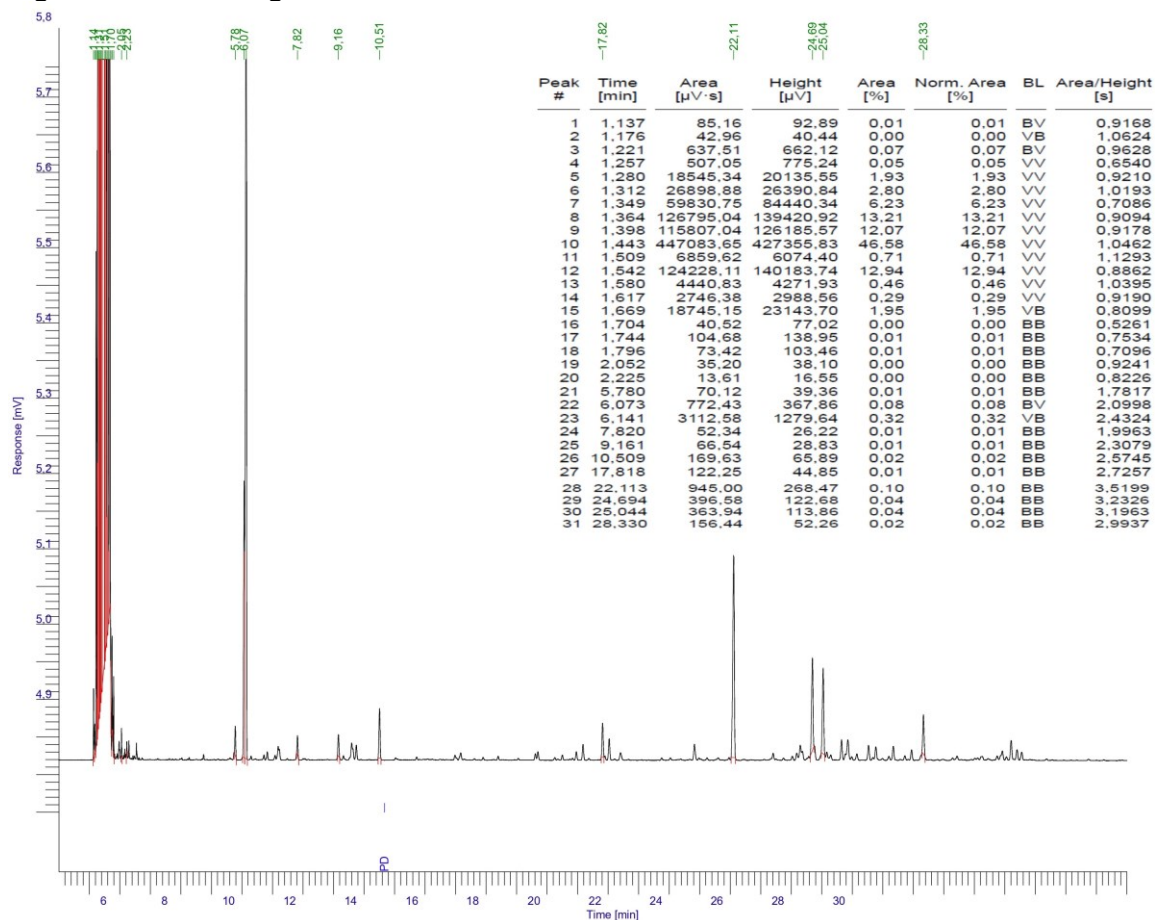


Fonte: Autoria própria.

4.4 Caracterização do OE

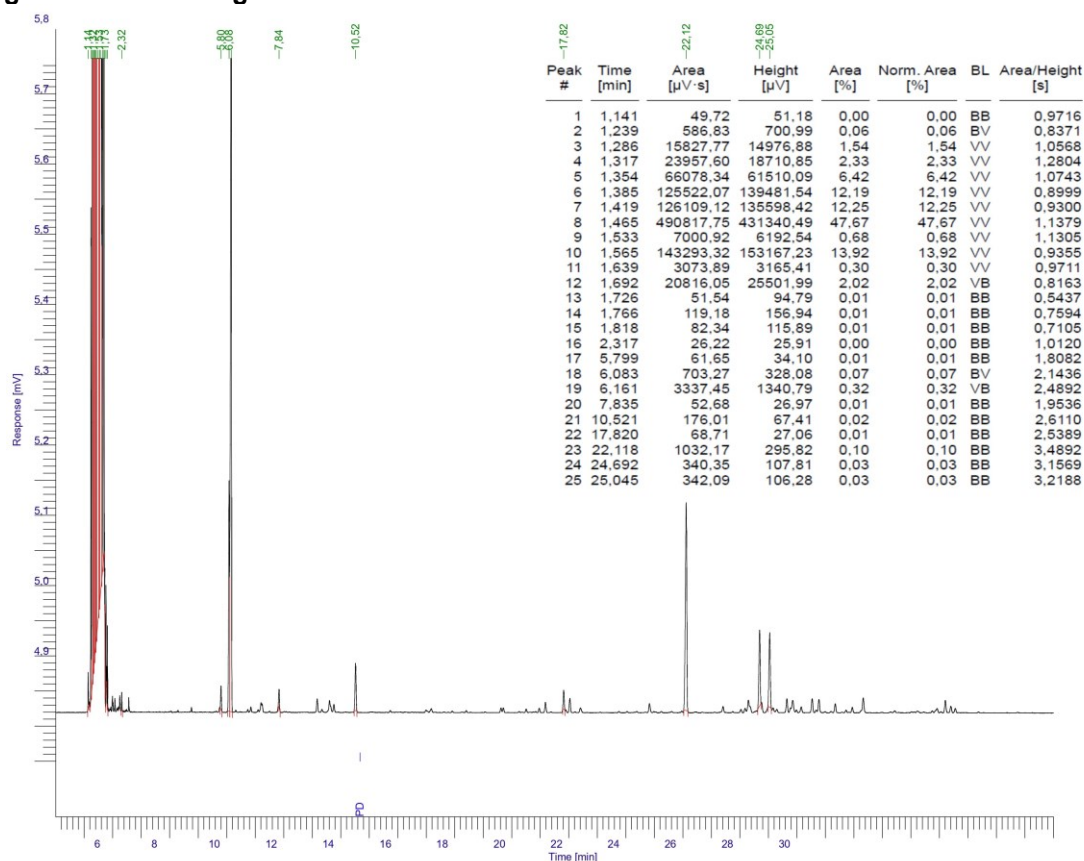
A caracterização do óleo foi realizada a fim de verificar se os fatores temperatura e umidade alteraram a composição química do óleo essencial. Foram avaliadas as condições que obtiveram melhor rendimento na extração do OE: 40 °C a 12 % de umidade (FIGURA 16) e 60 °C a 8 % de umidade (FIGURA 17).

Figura 16 – Cromatograma e relatório CG/FID de amostra de OE seco a 40°C e 12% umidade.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Cromatograma e relatório CG/FID de amostra de OE seco a 60°C e 8% umidade.



Fonte: Autoria própria.

A partir das Figuras 16 e 17, foram observados os cromatogramas das duas condições, que mostram todos os picos da composição química do OE e seus tempos de retenção (TR). Inicialmente, pode-se observar que os sinais que saíram até o TR de, aproximadamente, 2,13 minutos não são referentes às amostras, mas ao solvente hexano (PA) que se mostra não puro. Dessa forma, esses sinais devem ser desconsiderados para a análise do óleo essencial do lúpulo.

Analisando os cromatogramas pode verificar que não apresentam diferenças significativas nos valores das áreas dos picos encontrados em tempos próximos nas duas condições estudadas (TABELA 9). Assim, pode-se confirmar que a composição química dos óleos, ao variar temperatura e umidade de secagem, não sofre alteração, mantendo as substâncias com TR semelhantes e as substâncias com maior área se mantiveram em ambos os cromatogramas.

Tabela 9: Área das principais substâncias identificadas (%) nos cromatogramas para respectivos tempos de retenção.

Tempo de retenção aproximado (min)	Área corrigida (%)*	
	40 °C e 12 % de umidade	60 °C e 8 % de umidade
5,79	1,354	0,986
6,08	16,019	16,028
6,15	53,600	52,202
7,83	0,937	-
10,51	1,678	1,602
17,82	1,409	1,254
22,12	12,96	16,703
24,69	5,398	5,579
25,05	4,891	5,595
28,34	1,750	-

* área calcula desconsiderando os sinais que não fazem parte da amostra.

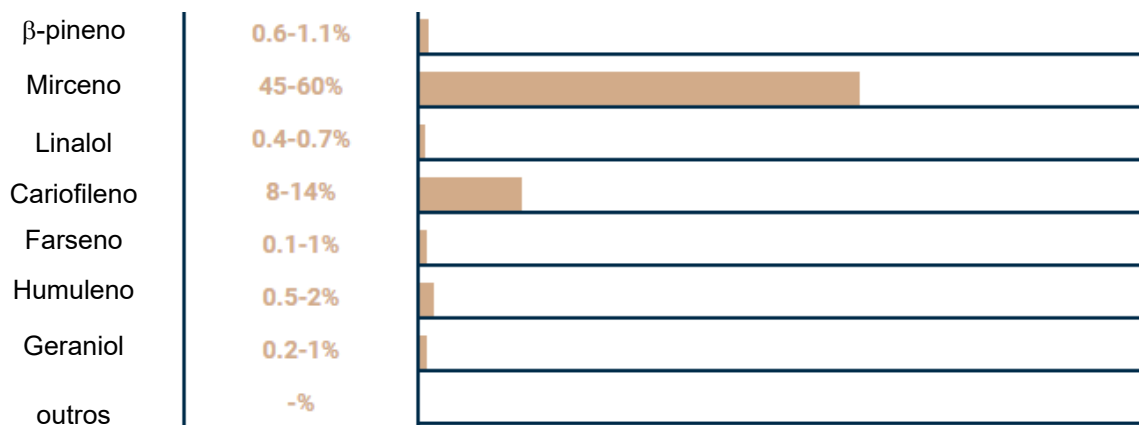
Ao verificar os resultados apresentados por Spohr (2023) para algumas substâncias padrões, que realizou as análises cromatográficas sob as mesmas condições, pode-se indicar as prováveis substâncias apresentadas nesse trabalho, comparando por aproximação de tempo de retenção. Spohr (2023) analisou os padrões das substâncias linalool a 2 % (TR de 9,64 min.) e β -cariofileno 2 % (TR de 22,19 min.), que apresentaram os tempos de retenção em 9,64 minutos e 22,19 minutos, respectivamente.

Comparando os cromatogramas de Spohr (2023) dos padrões das substâncias, com os obtidos neste trabalho, foi possível propor que o pico de 22,11 minutos indica possivelmente ser referente ao composto β -cariofileno. Quanto ao linalol, não foi possível propor de maneira empírica a qual pico o componente pertence nos cromatogramas acima, tendo um sinal mais próximo em 10,51 min.

Almeida (2019) analisou diferentes variedades de lúpulo brasileiro e de lúpulo produzido nos EUA, sendo que no óleo essencial de lúpulo brasileiro possuiu os seguintes compostos majoritários: trans- β -farneseno (20,60 %) seguido do β -selineno (18,78 %), mirceno (16,57 %), α -selineno (16,22 %), β -cariofileno (5,24 %) e o 2-undecanona (4,27 %). Yakima Chief (2024) apontou que os principais componentes do óleo essencial de lúpulo, da variedade *Comet*, são os componentes β -mirceno (45-60 %), β -cariofileno (8-14 %) e α -humuleno (0,5-2 %) (Figura 18). Resultados semelhantes aos obtidos por Liu, Wang e Liu (2018), que estudaram os componentes do óleo essencial de três variedades de lúpulo, indicando que as maiores frações

voláteis dos óleos essenciais também foram os componentes β -mirceno (20,14 %), β -cariofileno (14,91 %) e α -humuleno (25,72 %).

Figura 18 - Composição, em porcentagem, do óleo essencial de lúpulo, variedade Comet.



Fonte: adaptado de Yakima Chief, 2024.

A partir das considerações de identificação por comparação, comparou-se a quantidade em área para o β -cariofileno em relação à composição total dos óleos essenciais obtidos nas extrações realizadas (40 °C e 12 % de umidade – 15,17 % da área; 60 °C e 8 % de umidade – 16,88 % da área) com o resultado encontrado por Chief (2024), que foi de 8-14 % (FIGURA 18). Observa-se que entre as condições realizadas não há uma diferença significativa e os resultados estão dentro dos resultados encontrados na literatura (CHIEF, 2024)

Assim, pode-se verificar que a temperatura de secagem e a umidade da planta pouco influenciam na composição química dos óleos essenciais obtidos. Entretanto, observa-se a necessidade de secagem da planta para obter um maior rendimento de óleo essencial.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho, podemos concluir que a partir dos dados da secagem do lúpulo nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60°C, umidade de 8 % e 12 %, foram obtidas as cinéticas de secagem e curvas de taxa de secagem. Utilizando a taxa de secagem do lúpulo, foi possível observar que no processo de secagem, a difusão interna de água é o fenômeno predominante no processo de retirada de água da planta estudada.

A partir da cinética de secagem, foi possível ajustar e modelar os dados experimentais obtidos em nove modelos matemáticos, sendo que, os que se ajustaram foram de Midilli e Midilli modificado, obtendo os melhores parâmetros estatísticos estudados (R^2 , SE, P). Foi possível verificar na literatura que o modelo de Midilli também se ajudou satisfatoriamente a outras plantas medicinais.

Foi realizada a hidrodestilação do lúpulo seco, obtendo óleo essencial para todas as condições de secagem estudadas, inclusive do lúpulo in natura. As secagens a temperatura de 60 °C até umidade de 8 % e 40 °C até umidade de 12 % obtiveram os maiores rendimentos de óleo essencial obtidos, sendo em média o valor do rendimento de 0,356 % e 0,367 %, porém estes valores estão abaixo do esperado em literatura.

Não houve alteração na composição do óleo essencial após a secagem do lúpulo. A variação da temperatura e da umidade não afetou a qualidade do óleo essencial de lúpulo obtido.

Próximos passos desta pesquisa seria realizar análise do óleo essencial através do CG/MS, identificando seus componentes e suas quantidades existentes, comparando com os dados da literatura.

REFERÊNCIAS

- ABRACERVA. Associação Brasileira de Cerveja Artesanal. Disponível em: <<https://abracerva.com.br/2018/02/16/numero-de-cervejarias-artesanaais-no-brasil-cresce-377-em-2017/>>. Acesso em: 25 fev 2019.
- AHMED, N. SINGH, J.; CHAUHAN, H.; ANJUM, P. G. A.; KOUR, H. Different drying methods: Their applications and recent advances. **International Journal of Food Nutrition and Safety**, v. 4, n. 1, p. 34–42, 2013.
- ALMAGUER, C.; SCHONBERGER, C.; GASTL, M.; ARENDT, E. K.; BECKER, T. Humulus lupulus—a story that begs to be told. A review. **J. Inst. Brew**, Londres, v. 120 p; 289–314 2014.
- ALMEIDA, A. da R. **Caracterização do lúpulo (*Humulus lupulus* L.) cultivado no Brasil, obtenção dos seus extratos e aplicação em filmes poliméricos**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. Florianópolis, 2019.
- AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS. **Standards Engineering Practices Data: Moisture measurement-forages**, ASAE S358.2 DEC99. St. Joseph: ASAE, p.565-572, 2000.
- AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS. **Hops 13: Total Essential Oils in Hops and Hop Pellets by Steam Distillation**. Saint Paul: ASBC, 2010, DOI: 10.1094/ASBCMOA-Hops-13.
- ANUÁRIO DA CERVEJA 2021, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-da-cerveja-2021.pdf> Acesso em 25 fev 2023.
- APROLÚPULO. Disponível online: <https://www.aprolupulo.com.br/blog/levantamento-estatistico-aprolupulo-2021>. Acesso em 21 fev 2023.
- ARSLAN, D.; MUSA ÖZCAN, M. Evaluation of drying methods with respect to drying kinetics, mineral content and colour characteristics of rosemary leaves. **Energy Conversion and Management**, v.49, n.5, p.1258–1264, 2008.
- BAPTESTINI, F. M.; CORREA, P. C.; JUNQUEIRA, M. S. Modelagem matemática da secagem de espuma de graviola. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 1203-1208, 2015.
- BARBOSA, G. P. **Operações da Indústria Química: Princípios, Processos e Aplicações**. 1. Ed. São Paulo: Editora Érica, 2015.
- BARTHHAAS^a Report. Disponível online: <https://www.barthhaas.com/en/campaign/barthhaas-report-2021>. Acesso em: 19 fev 2023.

BARTHHAAS^b Varieties, 2021. Disponível online: <https://www.barthhaas.com/hops-and-products/hops/comet>. Acesso em: 24 fev 2023.

BEIGI, M. Hot air drying of apple slices: dehydration characteristics and quality assessment. **Heat and Mass Transfer**, v.52, p. 435-1442, 2015.

BELFIORE, P. **Estatística aplicada a administração, contabilidade e economia com Excel e SPSS**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

BENITEZ, J. L. *et al.* **European Brewery Convention Manual of Good Practice—Hops and Hop Products**, Editora Getränke-Fachverlag Hans Carl: Nürnberg, 1997

BICCHI, C.; JOULAIN, D. Techniques for preparing essential oils and aromatic extracts. **Flavour and fragrance Journal**, v. 33, p. 133-134, 2018.

BIENDL, M. Hops and health, **MBAA TQ**. Alemanha, v. 46, p. 1–7, 2009.

BIZZO, H. R.; BARBOZA, E. G.; SANTOS, M. C. S.; GAMA, P. E. Um Conjunto De Planilhas Eletrônicas Para Identificação E Quantificação De Constituintes De Óleos Essenciais. **Quim Nova**, v. 43, n. 1, p. 98-105, 2020.

BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), 2021. Disponível online: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/mercado-cervejeiro-cresce-no-brasil-e-aumenta-interesse-pela-producao-de-lupulo-e-cevada>. Acesso em 21 fev 2023.

BRIGGS, D. E.; BOULTON, C. A.; BROOKES, P. A.; STEVENS, R. **Brewing Science and practice**, 1st ed., CRC Press: New York, 2004.

CARVALHO, M. S.; CORREA, P. C.; SILVA, G. N.; LOPES, L. M.; DE SOUSA, A. H. Kinetics and mathematical modeling of the drying process of macaúba almonds. **Rev. Caatinga**, Mossoró, v. 35, n. 1, p. 199 –205, jan. –mar., 2022.

CHASIOTIS, V.; TSAKIRAKIS, A.; TERMENTZI, A.; MACHERA, K.; FILIOS, A. Drying and quality characteristics of Cannabis sativa L. inflorescences under constant and time-varying convective drying temperature schemes. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 28, 2022

COMEXSTAT—Portal do Comércio Exterior do Brasil. Disponível online: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em 21 fev 2023.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, p. 595–601, 2010

COSTA, E. C. **Secagem Industrial**. São Paulo: Editora Blucher 1a ed., 2007, p. 1.

DOYMAZ, I. Thin-Layer Drying of Bay Laurel Leaves (*Laurus nobilis* L.). **Journal of Food Processing and Preservation**, v.38, n.1, p.449–456, 2014.

DURELLO, R. S.; SILVA, L. M.; BOGUSZ JR, S. Química do lúpulo. **Quim. Nova**, v. 42, n. 8, p. 900-919, 2019

EDWARDSON, J. R. Hops—Their botany, history, production and utilization. **Econ Bot**, v. 6, p. 160–175, abr-1952.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2a ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 670, 1982

GONELI, A. L. D.; VIEIRA, M. C.; VILHASANTI, H. C. B.; GONÇALVES, A. A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa agropecuária tropical**, v.44, n.1, p.56–64, 2014.

GUADAGNI, D. G.; BUTTERY, R. G.; OKANO, S. Odour thresh-olds of some organic compounds associated with food flavours. **J. Sci. Food Agric**, v. 14, p. 761–765, 1963.

HERMANEK, P., RYBKA, A., HONZÍK, I. Quality of hops at different drying temperatures in chamber dryer. Proceeding of 7th International Conference on **Trends in Agricultural Engineering**, p. 159–164, 2019

HORNSEY, I. S. **A history of beer and brewing**. Cambridge, Editora: The Royal Society of Chemistry, 2003

HOUGH, J.S.; BRIGGS, D.E.; STEVENS, R.; YOUNG, T.W. The Chemistry of Hop Constituents. *In: Malting and Brewing Science*. 2nd ed. Springer, Boston, v. 2, cap. 13, p 422–455, 1982. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1799-3_2

HOWARD, G. A.; SLATER C. A. Essential Oil of Hops. **J Inst Brew**, v. 63, n. 6, p. 491-506, 1957

HUGHES, P. S., SIMPSON, W. J. Production and composition of hop products, **Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.**, v. 30, p. 146–154, 1993.

ISO - International Organization for Standardization. ISO 9235:2021. **Aromatic natural raw materials** - Vocabulary. Genebra: ISO, 2021.

JASTROMBEK, J. M.; FAGUERAZZI, M. M.; PIEREZAN, H. C.; RUFATO, L.; SATO, A. J.; RICCE, W. S.; MARQUES, V. V.; LELES, N. R.; ROBERTO, S. R. Hop: An Emerging Crop in Subtropical Areas in Brazil. **Horticulturae**, v. 8, p. 393, 2022.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of food engineering**, v. 78, p. 98-108, 2007.

KORPELAINEN, H.; PIETILÄINEN, M. Hop (*Humulus lupulus* L.): Traditional and Present Use, And Future Potential. **Econ Bot**, Nova York, v. 75, n. 3, p. 302–322, 2021.

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. **J. Agric. Food Chem**, v. 15, p. 525–530, 1967.

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. **J Sci Food Agri**, v. 98, p. 3758-3766, 2018.

MACHADO, C. A.; OLIVEIRA, F. O.; DE ANDRADE, M. A.; HODEL, K. V. S.; LEPIKSON, H.; MACHADO, B. A. S. Steam Distillation for Essential Oil Extraction: An Evaluation of Technological Advances Based on an Analysis of Patent Documents. **Sustainability**, v. 14, p. 7119, 2022.

MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5a ed. New York: McGraw-Hill, Inc., p. 1991. 1130.

MADAMBAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), **Comunicado técnico 99**: Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório. ISSN 1517-2244, 2004 <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/402448/1/com.tec.99.pdf>

MARTINS, E. A. S.; GONELI, A. L. D., GONÇALVES, A. A., FILHO, C. P. H.; SIQUEIRA, V. C.; OBA, G.C. Drying kinetics of blackberry leaves. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 22, n. 8, p. 570-576, 2018

MARTINS, F. P.; NETO, J. C. B.; SILVA, A. J. O.; SIQUEIRA, A. M. Secagem: Uma Revisão. **jCEC**, v. 6, n. 4. 2020.

MEZIANE, S.; KADI, H. Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Olive Cake. **J Am Oil Chem Soc**, Alemanha, v. 85 p. 391–396, 2008.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of food engineering**, v. 66, p. 513-518, 2005.

MORITZ, E. R., MORRIS, G. H. **A Text-book of the Science of Brewing**, E. & F. N. Spon: London. 1891

MULLER, C. V.; MARCUSSO, E. F. **Mapa Informa: As Cervejarias Continuam a Crescer**. Brasília, Brasil, 2018. Disponível em <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/as-cervejas-continuam-a-crescer-pdf.pdf>. Acesso em 21 fev 2023.

MURAKAMI, L. A.; P. DARBY, B; JAVORNIK, M. S. S.; PAIS, E.; SEIGNER, A. LUTZ; SVOBODA, P. Molecular phylogeny of wild Hops, *Humulus lupulus* L. **Heredity** v. 97, p. 66–74, 2006

OPSTAELE, F. V.; PRAET, T.; AERTS, G.; DE COOMAN, L. Characterization of novel single-variety oxygenated sesquiterpenoid hop oil fractions via headspace solid-phase microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry/Olfactometry. **J. Agric. Food Chem**, v. 61, n. 44, p. 10555-10564, 2013.

PARK, K. J. *et al.* Seleção de processos e equipamentos de secagem. **Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola (CONBEA)**, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. Apostila de conceitos de processo e equipamentos de secagem, Campinas, **CT&EA – Centro de Tecnologia e Engenharia Agroindustrial**, 2007.

PEACOCK, et al. A comparison of hop drying with unheated, dehumidified air versus traditional drying with heated air. **MBAA TQ**, v. 55, n. 3, p. 63–66, 2018. DOI 10.1094/TQ55-3-1108-01.

PRATES, M. F. O.; REIS, R. C.; DEVILLA, I. A.; FARIA, R. Q.; LIMA JUNIOR, A. F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas medicinais**, v.14, n.3, p.514–521, 2012

RADÜNZ, L. L.; MELO, E. de C.; BARBOSA, L. C. de A.; SANTOS, R. H. S.; BARBOSA, F. da F.; MARTINAZZO, A. P. Influência da temperatura do ar de secagem no rendimento do óleo essencial de hortelã-comum (*Mentha x Villosa huds*). **Engenharia na agricultura**, v.14, n.4, p.250–257, 2006.

RADÜNZ, L. L.; MOSSI, A. J.; ZAKREVSKI, C. A.; AMARAL, A. S. do; GRASSMAN, L. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. **Engenharia na agricultura**, v.19, n.1, p.19–27, 2011.

REIS, R.C.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; SERVULO, A. C. O.; SOUZA, A. B. M. Cinética de secagem de folhas de manjerição (*Ocimum basilicum* L) via infravermelho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.12, p.1346–1352, 2012.

ROCHA, S. F. R.; MING, L.C.; MARQUES, M. O. M. Influência de cinco temperaturas de secagem no rendimento e composição do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 3, n. 1, p. 73-78, 2000.

ROBERTS, M. T.; DUFOUR, J. P.; LEWIS, A. C. Application of comprehensive multidimensional gas chromatography combined with time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOFMS) for high resolution analysis of hop essential oil, **J. Sep. Sci**, v. 27, p. 473–478, 2004.

ROBERTS, T. R.; WILSON, R. J. H. Hops, in **Handbook of Brewing**, 2nd ed. (Priest, F. J., and Stewart, G. G., Eds) Taylor & Francis: Boca Raton, p. 177–280, 2006

RYBKA, A.; HEŘMÁNEK, P.; HONZÍK, I. Effect of drying temperature in hop dryer on hop quality. **Res. Agr. Eng.**, v. 67, p. 1–7, 2021

RYBKA, A.; KROFTA, K.; HERMANEK, P.; HONZINK, I.; POKORNY, J. Effect of drying temperature on the content and composition of hop oils. **Plant Soil Environ.**, v. 64, n. 10, p. 512-516, 2018.

SANZ, V.; TORRES, M. D.; VILARIÑO, J. M. L.; DOMINGUEZ, H. What is new on the hop extraction? **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, p. 12–22, 2019.

SARTOR, R. B. **Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul -Escola de Engenharia Pesquisa e Desenvolvimento de Processos, Porto Alegre, 2009.

SHARPE, F. R.; LAWS, D. R. J. The essential oil of hops -A Review. **J Inst Brew**, v. 87, p. 96-107, 1981.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre: UFRGS/UFSC, 2004.

SOUSA, F.C.; MARTINS, J. J. A.; ROCHA, A. P. T.; GOMES, J. P.; PESSOA, T.; MARTINS, J. N. Predição de modelos sobre a cinética de secagem de folhas de *Ziziphus joazeiro* Mart. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Campinas, v. 17, n. 2, p. 195-200, 2015.

SPOHR, M. L. **Extração e Avaliação do óleo essencial de eucalipto de corte da espécie *E. Grandis* cultivado na região oeste do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Tecnologia em Processos Químicos, Toledo, 2023.

TADINI, *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2019. 1a ed., v. 2, p 105-107.

TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná). **Dossiê Técnico: Processos de extração de óleos essenciais**. 2007. Disponível em <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTgy>. Acesso em 22 de set de 2023.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S. Essential Oils: Extraction, Bioactivities, and Their Uses for Food Preservation. **J. Food Sci.**, v. 79, p. R1231–R1249, 2014

VAN CLEEMPUT, M., CATTOOR, K.; BOSSCHER, K. de; HAEGEMAN, G.; KEUKELEIRE, D. D.; HEYERICK, A. Hop (*Humulus lupulus*)–derived bitter acids as multipotent bioactive compounds. Review. **Journal of Natural Products**, v. 72, p. 1220–1230, 2009.

VELDE, N. V. D.; VERZELE, M. High performance liquid chromatography of hop and beer extracts with photodiode e array detection, **J Inst Brew**, v. 92, p. 584–587, 1986.

VERZELE, M.; KEUKELEIRE, D. de. **The chemistry and analysis of hop and beer bitter acids**. Amsterdam: Elsevier, 1991. v. 27. 417 p. ISBN: 0-444-88165-4.

YAKIMA CHIEF. **Technical Specifications of hop varieties**. 2024. Disponível em: <https://www.yakimachief.com/comet.html#specifications>. Acesso em 18 mar 2024.