



DETERMINAÇÃO DE VOC'S DURANTE PROCESSO FERMENTATIVO CERVEJEIRO

DETERMINATION OF VOC'S DURING THE BREWER FERMENTATIVE PROCESS

Winston Pinheiro Claro Gomes¹
Daniela Defávvari do Nascimento²
Gisele Gonçalves Bortoleto³

RESUMO

A cerveja é uma bebida oriunda da fermentação alcoólica e, devido ao metabolismo da levedura e os componentes presentes no mosto, além da produção do etanol, ocorre também a produção de compostos orgânicos voláteis (VOC) que compõem características organolépticas únicas para cada tipo de cerveja produzida. Assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar o acompanhamento do processo fermentativo durante produção de uma cerveja do estilo Witbier, determinando alguns VOC's por meio da cromatografia gasosa com amostragem por *headspace*. Durante as 456 horas de acompanhamento da fermentação, foi possível observar o perfil de formação dos álcoois superiores e do comportamento do acetaldeído e acetato de etila. Ao final do processo, constatou-se que as concentrações dos álcoois isobutanol e isoamílico estavam acima dos teores indicados pela literatura, enquanto as concentrações do acetaldeído, acetato de etila e n-propanol se encontraram na faixa esperada.

Palavras-chave: Cerveja artesanal. Cromatografia gasosa. Compostos orgânicos voláteis. Witbier. Headspace.

ABSTRACT

Beer is a beverage derived from alcoholic fermentation and, due to the yeast metabolism and the components present in the must, besides the production of ethanol, there is also the production of volatile organic compounds (VOC) that make up unique organoleptic characteristics for each type of beer produced. Thus, the present work had as objective the monitoring of the fermentative process during beer production of the Witbier style, determining some VOC's by gas chromatography with headspace sampling. During the 456 hours of fermentation follow-up, it was possible to observe the formation profile of upper alcohols and the behavior of acetaldehyde and ethyl acetate. At the end of the process, it was found that the concentrations of isobutanol and isoamyl alcohols were above the levels indicated in the literature, while the concentrations of acetaldehyde, ethyl acetate and n-propanol were in the expected range.

¹ Discente em Tecnologia em Alimentos da Faculdade de Tecnologia Piracicaba "Deputado Roque Trevisan" – FATEC Piracicaba – São Paulo – Brasil. E-mail: winston.gomes@fatec.sp.gov.br.

² Profa. Dra. da Faculdade de Tecnologia Piracicaba "Deputado Roque Trevisan" - FATEC Piracicaba – São Paulo – Brasil. E-mail: daniela.nascimento01@fatec.sp.gov.br.

³ Profa. Dra. da Faculdade de Tecnologia Piracicaba "Deputado Roque Trevisan" - FATEC Piracicaba – São Paulo – Brasil. E-mail: gisele.bortoleto@fatec.sp.gov.br.



Keywords: Craft beer. Gas chromatography. Volatile organic compounds. Witbier. Headspace.

Área do resumo: Química.

Data de submissão: 07/10/2020.

Data de aprovação: 22/10/2020.

1 INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida oriunda da fermentação alcoólica, onde a levedura cervejeira converte o mosto de cevada malteada ou de extrato de malte em etanol e gás carbônico, majoritariamente, além de inúmeros outros compostos. Para haver a conversão do açúcar, o mosto recebe um tratamento de cocção antes da fermentação e adição de lúpulo ou extrato de lúpulo, podendo ou não haver parcialmente a substituição da cevada malteada ou do extrato de malte por algum adjunto cervejeiro na composição do mosto (TORTORA; FUNKE; CASE, 2000; BRASIL, 2019).

No processo fermentativo cervejeiro vários componentes químicos podem ser formados devido a composição do mosto e alterações nas etapas de processo, como por exemplo: variação de temperatura da fervura, da fermentação, variação da levedura, entre outras. Esses fatores influenciam no tipo de cerveja a ser produzida e na concentração dos compostos orgânicos voláteis (VOC), que são responsáveis pela formação do *flavor* (álcoois superiores, ésteres e aldeídos) e *off-flavor* (dicetonas vicinais (VDK)) das cervejas (BOULTON, 2019). Para controle desses componentes a principal técnica analítica usada é a cromatografia gasosa (ANDERSON *et al.*, 2019; BORTOLETO; GOMES, 2020).

No caso de cervejas Witbier, os VOC's formados terão maior influência das especiarias utilizadas na composição do mosto, visto que neste estilo de cerveja, a composição das características do mosto são 50% trigo não malteado e 50% de cevada clara malteada, podendo ainda ter 5 a 10% de aveia crua, além das especiarias (semente de coentro moído e casca de laranja doce) e da levedura do tipo Ale (PREEDY, 2009).

Dessa forma, nesse trabalho realizou-se o acompanhamento do processo fermentativo cervejeiro e determinou-se o perfil dos compostos orgânicos voláteis (acetaldeído, acetato de etila, n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico) formados durante a elaboração de uma cerveja Witbier.

2 METODOLOGIA DA PESQUISA

O processo de fabricação da cerveja artesanal Witbier foi realizado na cidade de Piracicaba/SP. As análises de acompanhamento do processo fermentativo foram realizadas no Laboratório de Cromatografia da Faculdade de Tecnologia de Piracicaba “Deputado Roque Trevisan”, na cidade de Piracicaba/SP. Os reagentes empregados acetaldeído, acetato de etila, n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico são da Sigma-Aldrich e o etanol da Merck, sendo todos de grau cromatográfico.



2.1 Equipamentos

Para o acompanhamento do processo empregou-se um cromatógrafo *PerkinElmer* (GC Clarus 600), com coluna cromatográfica capilar ELITE WAX (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), detector de ionização de chama (FID) e com sistema de amostragem automático da *Combipal* (*CTC Analytics, Pal System*) com o forno para *headspace*. Os demais equipamentos como balanças analíticas e agitadores foram os de uso comum do laboratório, variando-se as marcas, conforme disponibilidade.

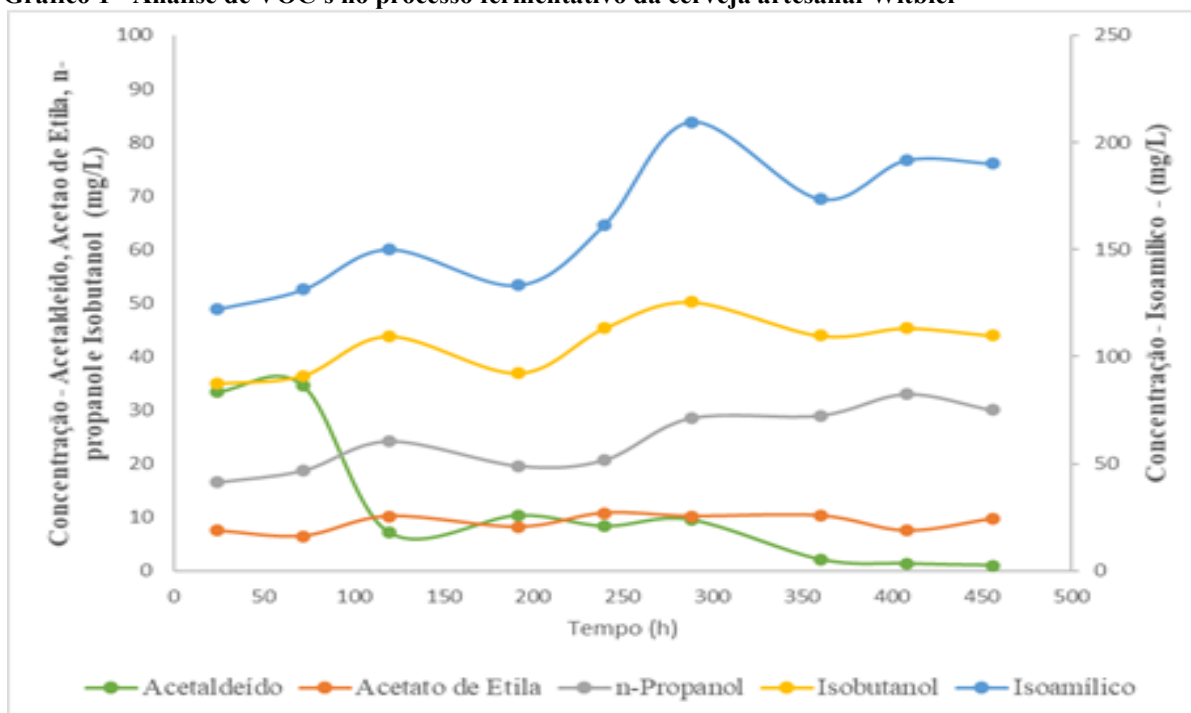
2.2 Análises cromatográficas

Para acompanhar o processo fermentativo coletou-se 20 mL das amostras nos tempos de 24; 72; 120; 192; 240; 288; 360; 408 e 456 horas de fermentação/maturação e iniciou-se o processo das análises imediatamente após a coleta. Os detalhes experimentais referentes às análises estão dispostos em Bortoleto e Gomes (2020).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido a influência que os VOC's promovem na formação do *flavor* e *off-flavor* das cervejas, realizou-se a investigação do comportamento do acetaldeído, acetato de etila, n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico durante o processo fermentativo de uma cerveja artesanal estilo Witbier. O Gráfico 1 apresenta o comportamento dos VOC's de interesse ao longo das 456 horas de controle do processo.

Gráfico 1 - Análise de VOC's no processo fermentativo da cerveja artesanal Witbier



Fonte: Autores (2020)



Analisando o Gráfico 1, pode-se destacar o analito acetaldeído, que se comporta de forma diferente dos demais analitos. Observa-se que com 24 horas de fermentação a concentração de acetaldeído era de $33,4 \text{ mg L}^{-1}$ e que essa diminui com o passar do tempo, até se estabilizar em $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Na fase jovem da cerveja este componente geralmente está presente em concentrações de 20 a 40 mg L^{-1} , mas deve diminuir para concentrações em torno de 2 a 20 mg L^{-1} no produto final (KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008; PREEDY, 2009), considerando que o limiar sensorial para esse composto, de acordo com Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008) é de 20 mg L^{-1} , ou seja, valores acima deste conferem sabores de folhas verdes à cerveja de forma não positiva.

Observando o comportamento do acetato de etila no Gráfico 1, é possível constatar que o analito se manteve dentro das faixas apresentadas na literatura e abaixo do limiar de percepção sensorial, com concentrações em torno de 10 mg L^{-1} (KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008; BUIATTI, 2009; PREEDY, 2009; NEŠPOR *et al.*, 2018; TROILO *et al.*, 2019). O acetato de etila está presente nos mais diversos tipos de cervejas com concentrações entre 10 e 80 mg L^{-1} e concentrações superiores a 30 mg L^{-1} podem apresentar sabor adocicado e de solvente, não desejáveis ao produto (KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008; TROILO *et al.*, 2019)

Com relação aos álcoois superiores presentes em cervejas, estes são os compostos sensoriais mais abundantes presentes na cerveja. Segundo Troilo *et al.* (2019) e Kobayashi, Shimizu e Shioya (2008), o limiar sensorial que pode afetar negativamente o *flavor* da cerveja são concentrações superiores a 800 mg L^{-1} de n-propanol, 200 mg L^{-1} de isobutanol e 70 mg L^{-1} de álcool isoamílico. Analisando o comportamento desses álcoois no Gráfico 1, é possível observar que os analitos n-propanol e isobutanol se apresentam com concentrações conforme o esperado. No caso do álcool isoamílico, concentração superior a 70 mg L^{-1} foi determinada ao final do processo, o que pode estar relacionado a inúmeros fatores, como presença de *trub* na fermentação, adição de nutrientes para leveduras no mosto, aumento de oxigenação no mosto, alta concentração de maltose e lipídios no mosto e além de outros (STEWART, 2017). Também deve ser salientado que as Witbiers são cervejas com características que derivam da alta quantidade de trigo, presença de aveia, sementes de coentro, zimbro e cascas de frutas cítricas, o que justificam as diferentes concentrações de certos álcoois superiores em suas composições (MOSHER; TRANTHAM, 2017). Ainda assim, a cerveja produzida e analisada apresentou excelente aceitação pelos consumidores que a provaram.

4 CONCLUSÃO

Por meio da cromatografia foi possível determinar a presença de diversos VOC's na cerveja de interesse. O uso da amostragem por *headspace* foi importante para injetar as amostras sem prejuízos à coluna, se apresentando como uma alternativa aos processos de destilação, indicados para amostras complexas. A cerveja estilo Witbier, elaborada para este estudo, apresentou concentração do álcool isoamílico acima do que se espera para certas Ales, no entanto, são cervejas elaboradas utilizando diferentes insumos e especiarias, o que pode influenciar na formação desses compostos. O estudo ilustra a importância de um monitoramento analítico detalhado durante os processos cervejeiros, considerando que atualmente, muitas cervejas são elaboradas somente a partir de dados empíricos.



REFERÊNCIAS

- ANDERSON, H. E. *et al.* *A review of the analytical methods used for beer ingredient and finished product analysis and quality control.* ***Analytica Chimica Acta***, v. 1085, p. 1-20, 2019.
- BORTOLETO, G. G.; GOMES, W. P. C. *Determination of volatile organic compounds in craft beers by gas chromatography and headspace sampling.* ***Research, Society and Development***, v. 9, n. 9, p. 1-21, 2020.
- BOULTON, C. A. *Fermentation.* In: SMART, C. (ed.). ***The Craft Brewing Handbook: A Practical Guide to Running a Successful Craft Brewery.*** Woodhead Publishing, 2019.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA). Norma operacional nº 1, de 24 de janeiro de 2019. Norma interna DIPOV/SDA nº 01, de 24 de janeiro de 2019. ***Diário Oficial da República Federativa do Brasil***, Brasília, DF, ISSN 1111-1111, 3(1.22), 2019.
- BUIATTI, S. *Beer Composition: An Overview.* In: PREEDY, V. R. (ed.). ***Beer in health and disease prevention.*** Academic Press, p. 213-225, 2009.
- KOBAYASHI, M.; SHIMIZU, H.; SHIOYA, S. *Beer volatile compounds and their application to low-malt beer fermentation.* ***Journal of bioscience and bioengineering***, v. 106, n. 4, p. 317-323, 2008.
- MOSHER, M.; TRANTHAM, K. ***Brewing science: A multidisciplinary approach.*** Springer, 2017.
- NEŠPOR, J. *et al.* *Application of response surface design to optimise the chromatographic analysis of volatile compounds in beer.* ***Journal of the Institute of Brewing***, v. 124, n. 3, p. 244-253, 2018.
- PREEDY, V. R. (ed.). ***Beer in health and disease prevention.*** Academic Press, 2011.
- STEWART, G. G. *The production of secondary metabolites with flavour potential during brewing and distilling wort fermentations.* ***Fermentation***, v. 3, n. 4, p. 63, 2017.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. ***Microbiologia.*** 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000.
- TROILO, A. *et al.* *Low carbohydrate beers produced by a selected yeast strain from an alternative source.* ***Journal of the American Society of Brewing Chemists***, v. 78, n. 1, p. 80-88, 2020.