



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Caracterização e Uso do Trigo Sarraceno (*Fagopyrum
esculatum*) como Adjunto na Produção de Cerveja**

VIVIANE CRISTINA BUGÉ BRASIL

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Grace Ferreira Ghesti

Brasília, DF

2019

**Caracterização e Uso do Trigo Sarraceno (*Fagopyrum esculetum*) como Adjunto
na Produção de Cerveja**

VIVIANE CRISTINA BUGE BRASIL

Defesa de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília como parte do requisito
para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Grace Ferreira Ghesti

Brasília, DF

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Viviane Cristina Buge Brasil

“Caracterização e Uso do Trigo Sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) como Adjunto na Produção de Cerveja”

Dissertação apresentada à banca examinadora como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ensino de Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade de Brasília (UnB).

Aprovada em 13 de setembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Grace Ferreira Ghesti -
IQ/UnB (Presidente)

Prof.^a Dra. Talita Souza Carmo - IB/UnB
(Membro Titular)

Prof. Dr. Guilherme Dotto Brand -
IQ/UnB (Membro Titular)

Prof. Dr. Paulo Gustavo Barboni Dantas Nascimento -
FCE/UNB (Membro Suplente)

*Dedico esse trabalho aos meus pais que me deram
suporte e entenderam o meu caminho.*

Agradecimentos

Aos meus pais que tiveram a paciência e amor necessários para que eu continuasse, Vilma e Edson, vocês foram a minha inspiração desde o começo para tudo isso, a inteligência e habilidade de cada um em áreas tão diferentes me formaram como pessoa e como estudante, e assim espero que como profissional.

Aqueles amigos que não deixaram que eu desistisse, eu não sei como dizer obrigada. Em especial, agradeço a você Isabella pela parceria desses últimos anos. Rafael e Bernardo, todas as contribuições científicas e abraços foram de grande valia.

Aos meus amigos que me ajudaram a esquecer o trabalho por alguns minutos, vocês foram essenciais. Posso dizer que esse trabalho foi escrito a muitas mãos, por que cada ajuda foi essencial para que eu concluísse. À aqueles que separaram um tempo para revisarem meu trabalho, me dar força e entender o que eu estava fazendo, meus sinceros agradecimentos. André, Rafael, Bernardo e especialmente a Glisian, que além disso quero agradecer também pelos treinos que ajudaram a suavizar o estresse, tanto na força quanto no choro.

Aos técnicos que provaram seu conhecimento diariamente por meio da prática e pela vontade de ajudar os outros e fazer a verdadeira ciência, meu muito obrigada.

A minha orientadora Grace Ferreira Ghesti, agradeço as mensagens que deram suporte para que eu entrasse no programa de Pós-Graduação, e assim como me causaram grande euforia, me proporcionaram inúmeras horas de estresse, mas é o que faz de qualquer trabalho tão emocionante e incomparável, por isso te agradeço e desejo uma vida maravilhosa, por que sabemos que se alguém pode provar que a ciência é importante e útil a sociedade, essa ainda é você.

Por isso, ao meio acadêmico que me deu essa oportunidade, eu agradeço por ter auxiliado também no meu crescimento pessoal.

Por fim, é importante demonstrar meu agradecimento a todos que auxiliaram nessa pesquisa de muitas parcerias. Dentre elas o laboratório de bebidas da Polícia Civil, ao Instituto de Biologia e os produtores que cederam de maneira diretamente os insumos, a habilidade e propagação do seu conhecimento. Agrícola Sempre Viva, Maltes Catarinense e Maltaria Agraria obrigada.

Dentre os produtores e técnicos, Marcos, obrigada pelos insumos, livros, incentivo e chás que tanto me ajudaram a concluir. Sebastião, obrigada por me ajudar a simplificar as coisas e ao conhecimento transmitido.

Por fim, agradeço também ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, em especial a Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) e a CAPES pela bolsa de mestrado que proporcionou o desenvolvimento dessa pesquisa. A estrutura e o financiamento foram essências. Meu muito obrigada.

“-Trata-se de uma questão formidável, e temo que você esteja esperando demais de mim. O passado e o presente estão no campo das minhas investigações. Mas o que o homem pode fazer no futuro é uma pergunta difícil de responder.”

(O Cão dos Baskervilles)

RESUMO

O trigo sarraceno, também conhecido como trigo mourisco (*Fagopyrum esculentum*), pertence ao grupo eudicotiledônea, sendo assim formado por dois ou mais cotiledônes. Devido a sua composição, pode ser comparado aos grãos da família das gramíneas (monocotiledôneas), por isso é chamado de pseudocereal. Seu consumo é popular em países asiáticos e da Europa Oriental e apresentou ótima adaptabilidade na região sul do Brasil. Atualmente, tem sido largamente exportado a países como Japão e Rússia, mas pouco explorado em âmbito nacional. Visto o cenário de cultivo do grão de trigo sarraceno no Brasil, a pesquisa foi desenvolvida, avaliando sua inserção na produção de cerveja. Associando o atual mercado do trigo sarraceno com o desenvolvimento e as vantagens geográficas da região Centro–Oeste é possível valorar também sua utilização e comercialização. Para isso, foi feita uma prospecção científica e tecnológica, principalmente no setor cervejeiro, afim de entender como esse grão tem sido utilizado em bebidas. O trigo sarraceno foi analisado em duas formas: *in natura* (TS) e malteado (MTS), em nível de bancada e mediante escalonamento, via produção de 100 L. Em ambas as etapas, os aspectos físico-químicos do mosto foram comparados com padrões, a fim de entender quais modificações a substituição do malte de cevada por trigo sarraceno causariam. Nesse sentido, os mostos e a etapa de fermentação foram analisados, tendo sido investigados os teores de açúcares e ácidos orgânicos, assim como a produção de alcoóis. No produto final, foram feitas análises de açúcares remanescentes, distância ao grau final, teor alcoólico e conteúdo de glúten e polifenóis, além de análise sensorial e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada a espectrometria de massa (EM) para identificação de compostos oriundos da fermentação. Os resultados de bancada mostraram que a utilização de 45% (m/m) de MTS na mostura garantiu extrato em base seca de 96,27 %, o que equivaleu ao resultado médio padrão. Sendo assim, MTS foi utilizado no escalonamento, onde a amostra de interesse foi fabricada com 55% (m/m) de malte de cevada e 45% (m/m) de malte de trigo sarraceno sendo nomeada como 45MTS. Para comparação, uma cerveja padrão foi produzida com 100% de malte de cevada, sendo esta nomeada como MCP. A comparação entre MCP e 45MTS, demonstrou que a utilização de MTS aumenta em 3 vezes o conteúdo de glicose no meio, enquanto as cadeias de maltose e maltotriose apresentam teores proporcionais a utilização de malte de cevada. Outro aspecto que se pode observar foi que a utilização de MTS viabiliza a maior estabilidade coloidal durante o período de estocagem, fator associado a “diluição” de 4 vezes o teor de glúten em 45MTS. A amostra de interesse desenvolveu aspectos semelhantes ao padrão quanto a espuma e turbidez e, embora tenha apresentado diferenças sutis no perfil aromático e de sabores, devido a presença de compostos oriundos de MTS e reações de redução relacionadas a composição desse mesmo grão. Esses fatores não inviabilizam a utilização de MTS como adjunto em uma cerveja tipo *Pilsen*. Mediante as análises físico-químicas o conteúdo de açúcares remanescentes, deram uma perspectiva sobre o metabolismo das leveduras durante a fermentação. Nesse sentido, o teor alcoólico foi mais baixo que o padrão, apresentando valor de $3,74 \pm 0,08$ % de álcool (v/v) enquanto MCP obteve teor alcoólico de $4,39 \pm 0,07$ % (v/v). Outra aferição feita durante o trabalho foi a relação da carga de nitrogênio disponibilizada ao mosto, a qual aumenta em mais de 60 % da concentração de materiais nitrogenados no meio, o que não é visto a partir do uso de demais adjuntos. A identificação de alguns compostos por CLAE-EM também é capaz de demonstrar como MTS afetou o metabolismo da levedura devido a composição. Concluiu-se que MTS tem uma boa resposta quando utilizado como adjunto na indústria cervejeira, sendo capaz de produzir respostas semelhantes ao padrão (MCP), mas a sua inclusão pode também ser trabalhada para agregar característica florais e condimentadas em bebidas diversas, como a própria cerveja e outras bebidas como *Whiskey*, devido a presença de moléculas dos grupos lactonas e furanas, assim como a redução de alguns aldeídos com tais aromas e sabores, os quais provinham do grão de MTS.

Palavras-chave: Adjunto cervejeiro, cerveja sem Glúten, trigo sarraceno.

ABSTRACT

Buckwheat, also known as common buckwheat (*Fagopyrum esculentum*), belongs to the eudicotyledons group and is thus formed by two or more cotyledons. Due to its composition, it can be compared to grains of the gramineae family (monocotyledons), so it is called pseudocereal. Its consumption is popular in Asian and Eastern European countries and presented great adaptability in southern Brazil. Currently, it has been widely exported to countries such as Japan and Russia, but few explored nationwide. Given the scenario of cultivation of buckwheat grain in Brazil, the research was developed, evaluating its insertion in beer production. By associating the current buckwheat market with the development and geographical advantages of the Midwest region of Brazil, it is also possible to value its use and commercialization. For this purpose, a scientific and technological prospection was made, mainly in the beer sector, to understand how this grain has been used in beverages. Buckwheat was analyzed in two forms: in natura (TS) and malted (MTS), at bench level and by staggering, through the production of 100 L. In both stages, the physicochemical aspects of the wort were compared with certain standards, in order to understand what changes the replacement of barley malt by buckwheat would cause. In this sense, the wort and the fermentation stage were analyzed, having been investigated the contents of sugars and organic acids, as well as the production of alcohols. In the final product, analyzes of remaining sugars, distance to the final grade, alcohol content, and content of gluten and polyphenols were made, as well as sensory analysis and high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with mass spectrometry (MS) for compound identification from fermentation. The bench results showed that the use of 45% (m/m) of MTS in the wort guaranteed 96.27% dry base extract, which was equivalent to the standard average result. Therefore, MTS was used in the staggering, where the sample of interest was manufactured with 55% (w/w) barley malt and 45% (w/w) buckwheat malt being named 45MTS. For comparison, a standard beer was made from 100% barley malt and was named MCP. Comparison between MCP and 45MTS showed that the use of MTS increases the glucose content in the medium by 3 times, while the maltose and maltotriose chains have balances proportional to the use of barley malt. Another aspect that can be observed was that the use of MTS enables greater colloidal stability during the storage period, a factor associated with a 4-fold “dilution” of gluten content in 45MTS. The sample of interest developed similar aspects to the foam and turbidity pattern and, although it presented subtle differences in aromatic profile and flavors, due to the presence of MTS compounds and reduction reactions related to the composition of this same grain. These factors do not make it impossible to use MTS as an adjunct in a Pilsen beer. Through physicochemical analysis, the content of remaining sugars gave a perspective on the metabolism of yeast during fermentation. In this sense, the alcohol content was lower than the standard, presenting a value of $3.74 \pm 0.08\%$ alcohol (v/v) while MCP obtained an alcohol content of $4.39 \pm 0.07\%$ (v/v). Another measurement made during the work was the ratio of nitrogen load available to the wort, which increases by more than 60% of the concentration of nitrogenous materials in the medium, which is not seen from the use of other adjuncts. Identification of some compounds by HPLC-MS is also able to demonstrate how MTS affected yeast metabolism due to composition. It was concluded that MTS has a good response when used as an adjunct in the brewing industry, being able to produce standard-like responses (MCP), but its inclusion can also be worked to add floral and spicy characteristics to various beverages, such as beer itself and other beverages such as whiskey, due to the presence of molecules of the lactone and furan groups, as well as the reduction of some aldehydes with such aromas and flavors, which came from the MTS grain.

Keywords: Beer adjunct, Gluten-free Assistant, buckwheat.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Mapa de Produção Agrícola Brasileira.....	5
Figura 2 - Dados percentuais dos países exportadores de trigo sarraceno do ano de 2017.....	6
Figura 3 - Percentuais dos países importadores de trigo sarraceno do ano de 2017.	6
Figura 4 - Dados de Importação e Exportação de Trigo Sarraceno no Brasil retirados da plataforma ComexStat do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços.	7
Figura 5 - Número total de cervejarias registradas no Brasil por ano.	9
Figura 6 - Concentração de Cervejarias por Município.	10
Figura 7 - Fluxo de produção de cerveja.....	12
Figura 8 - Transformações Enzimática do grão de cevada.....	14
Figura 9 - Processo de Malteação.....	15
Figura 10 - Caminhos da Glicólise.....	19
Figura 11 – Vias de produção do etanol e subprodutos de fermentação pela levedura.....	20
Figura 12 - Exemplo da absorção de aminoácidos e amônia em cerveja.	21
Figura 13 - Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre trigo sarraceno, recuperados pela plataforma de busca por patentes Orbit e banco de dados Web of Science.....	33
Figura 14 - Países com maior número de depósitos de patentes com trigo sarraceno.	34
Figura 15 - Instituições com maior número de depósitos de patentes com trigo sarraceno...34	
Figura 16 - Relação de domínio tecnológico de depósito de patentes.	37
Figura 17 - Patentes localizadas com as CIPs retiradas do Orbit.	38
Figura 18 - <i>Cluster</i> das áreas de pesquisa de patentes depositadas sobre o trigo sarraceno. ..	39
Figura 19 - Domínios relacionados a publicações referentes ao trigo sarraceno.	41
Figura 20 - Artigos por ano de publicação sobre o trigo sarraceno.	42
Figura 21 - Países com maior número de publicações sobre o trigo sarraceno.....	43
Figura 22 - Teor de extrato (preto) e pH (cinza) da cerveja MCP pelo tempo de fermentação.	50
Figura 23 - Teor de extrato (preto) e pH (cinza) da cerveja 45MTS pelo tempo de fermentação.	51
Figura 24 - Metabolismo dos açúcares na amostra MCP. Glicose (círculo), Maltose (quadrado), Maltotriose (losango), etanol (estrela).....	53
Figura 25 - Metabolismo dos açúcares na amostra 45MTS: Glicose (círculo), Maltose (quadrado), Maltotriose (losango), etanol (estrela).	53

Figura 26 - Metabolismo dos ácidos orgânicos na amostra MCP: Ácido Cítrico (triângulo), Ácido Acético (círculo), Ácido Láctico (estrela), Ácido Succínico (losango).....	55
Figura 27 - Metabolismo dos ácidos orgânicos na amostra 45MTS: Ácido Cítrico (triângulo), Ácido Acético (círculo), Ácido Láctico (estrela), Ácido Succínico (losango).....	55
Figura 28 - Vias oxidativas e redutivas da formação do succinato pela <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	56
Figura 29 – Sumário do Catabolismo dos aminoácidos.....	57
Figura 30 - Mecanismo de interação entre polifenóis e proteínas sensíveis a formação coloidal.	59
Figura 31 - Correlação entre os aspectos de aparência das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto)	63
Figura 32 - Relação de notas aromática das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto)	64
Figura 33 - Relação de notas de paladar das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto)	65
Figura 34 - Formação de álcoois superiores pela via Ehrlich.	66
Figura 35 - Reações de produção dos compostos 8, 3 e 4.....	67
Figura 36 - Representação de esterificação na <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição da Cevada em percentual mássico de matéria seca.	15
Tabela 2 - Comparação entre a composição do malte de cevada e adjuntos utilizados na fabricação de cerveja.	17
Tabela 3 - Concentração de aminoácidos (g /Kg de proteína) do trigo sarraceno e Cevada, ambos em base seca.	23
Tabela 4 - Descrição dos tempos de retenção e detectores utilizados na análise dos produtos de fermentação.	29
Tabela 5 - Pesquisa por combinações de palavras-chave na plataforma de busca online Orbit e Web of Science com os termos destacados no período de 2018-1999.	32
Tabela 6 - Pedidos de proteção por meio de patentes no Brasil.	35
Tabela 7 - Definição das categorias e subcategorias das CIP de acordo com o INPI das subseções encontradas na Figura 17.	38
Tabela 8 - Índices de umidade do Malte de cevada tipo Pilsen (MCP), malte de trigo sarraceno comercial (MTS) e trigo sarraceno <i>in natura</i> (TS).	44
Tabela 9 - Dados físico-químicos dos mostos congresso feitos com 100% dos grãos de malte de cevada tipo Pilsen (MCP), 100% de malte de trigo sarraceno comercial (MTS) e 100% de trigo sarraceno <i>in natura</i> (TS).	45
Tabela 10 - Dados físico-químicos dos mostos congresso feitos com 100% dos grãos de malte de cevada tipo Pilsen (MCP), 45% de malte de trigo sarraceno comercial (45MTS) e 45% de trigo sarraceno <i>in natura</i> (45TS).	47
Tabela 11 - Características dos mostos MCP e 45MTS.	48
Tabela 12 - Dados de açúcares dos mostos das amostras MCP e 45MTS.	52
Tabela 13 - Características das cervejas MCP e cerveja 45MTS.	58
Tabela 14 - Quantidade de polifenóis das cervejas MCP e 45MTS.	61

Lista de Quadros

Quadro 1 - Classificação dos aminoácidos, de acordo com sua absorção na cerveja de acordo com EBC (2007).....	21
Quadro 2 - Moléculas de açúcares quantificados durante a fermentação.	49
Quadro 3 - Ordem de influência dos ácidos orgânicos no pH.	54
Quadro 4 - Álcoois superiores encontrados na cerveja produzida 45MTS.....	67
Quadro 5 - Ésteres presentes majoritariamente na amostra 45MTS.....	69
Quadro 6 - Aldeídos presentes majoritariamente na amostra 45MTS.	70
Quadro 7 - Compostos associados a aromas condimentados presentes na cerveja 45MTS ...	71

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ABV	Teor alcoólico por volume (do inglês <i>Alcohol by Volume</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês <i>America Society for Testing and Materials</i>).
CLAE	Cromatografia de Alta Eficiência
DHAP	Dihidroxiacetona fosfato (do inglês <i>dihydroxyacetonephosphate</i>)
EBC	Convenção Europeia de Cerveja (do inglês <i>European Brewery Convention</i>)
ELISA	Ensaio de imunoabsorção enzimática (do inglês <i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>)
FAEP	Federação da Agricultura do Estado do Paraná
FAN	Aminoácidos livres (do inglês <i>free amino nitrogen</i>)
GAP	Gliceraldeído-3-fosfato (do inglês <i>glyceraldehyde 3-phosphate</i>)
IBU	Unidade internacional de amargor (do inglês <i>International Bitterness Unit</i>)
LFD	Dispositivo de Fluxo lateral (do inglês <i>Lateral Flow Devices</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MCP	Malte de Cevada tipo Pilsen
MTS	Malte de Trigo Sarraceno comercial
TS	Trigo Sarraceno <i>in natura</i>
PVPP	Polivenilpolipirrolidona
S.R.M	Método de Referência Padrão (do inglês <i>Standard Reference Method</i>)
VLB	Instituto de cerveja de Berlin (do alemão <i>Versuchs – und Lehranstalt für Brauerei in Berlin</i>)
45MTS	55% (m/m) malte de cevada e 45% (m/m) malte de trigo sarraceno
45TS	55% (m/m) malte de cevada e 45% (m/m) trigo sarraceno <i>in natura</i>

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos	3
2.1	Objetivos Gerais	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	Revisão da literatura.....	4
3.1	O Cultivo de Trigo Sarraceno e Agroindústria na Região Centro-Oeste	4
3.2	Mercado do Trigo Sarraceno	6
3.3	Mercado Cervejeiro	8
3.4	Lei Brasileira de Cerveja	10
3.5	Processo de Produção de Cerveja	11
3.6	Matérias Primas	13
3.6.1	Cevada e Malte	13
3.6.2	Adjuntos.....	16
3.7	Fermentação.....	18
3.8	Trigo Sarraceno.....	22
3.8.1	Composição	22
4	Materiais e métodos	25
4.1	Estudo de Prospecção Científica e Tecnológica	25
4.2	Avaliação de Características do Grão e Malte.....	25
4.2.1	Umidade do Grão.....	25
4.2.2	Mosto Congresso	26
4.2.3	Escalonamento de Produção	27
4.3	Tratamento Estatístico	31
5	Resultados e Discussão	32
5.1	Prospecção Científica e Tecnológica.....	32
5.2	Análise de Umidade.....	44

5.3	Avaliação de Característica do Grão e Malte	44
5.4	Escalonamento	48
5.4.1	Análise Química do Mosto	48
5.4.2	Acompanhamento da Fermentação.....	49
5.4.3	Consumo de Açúcares e Produção de Glicerol e Etanol.....	51
5.4.4	Características Físico-Químicas do Produto Final.....	57
5.4.5	Glúten.....	58
5.4.6	Polifenóis Totais	60
5.4.7	Análise Sensorial por Painel Sensorial	62
5.4.8	Análise Sensorial	65
5.4.9	Perspectivas de Uso	71
6	CONCLUSÕES.....	73
7	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O trigo sarraceno do gênero *Fagopyrum* espécie *esculentum*, também chamado de trigo mourisco, é uma dicotiledônea de ciclo curto (30 a 90 dias de crescimento) e safra anual. Por, ter características muito semelhantes aos cereais, como o trigo, mas não ser do grupo das gramíneas é chamado de pseudocereal (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008; PAVEK, 2016). É utilizado hoje no Brasil para alimentação animal e humana, cobertura de solo e rotatividade de grão. Possui baixo custo com seu cultivo, pois tem crescimento acelerado e poucas pragas, o que torna seu cultivo viável, porém não tem cultura de consumo popularizada nacionalmente, o que afeta o mercado seu mercado, principalmente na região Centro-Oeste do país (SILVA, 2002; LUVISON, 2012).

O trigo sarraceno é comumente processado na indústria e comercializado na forma de farinha para a fabricação de pães, panquecas e diversos tipos de alimentos sem glúten. Seu uso tem sido sumarizado pelo acréscimo de proteínas aos produtos para celíacos, já que esse grão tem alto valor proteico, sem glúten em sua composição. Nesse sentido, ainda pela sua quantidade de proteínas e aminoácidos livres, é comumente utilizado para ração animal. As cascas do trigo sarraceno podem ser usadas como adubo de paisagismo e também podem ser vendidas para fabricação de embalagens, almofadas e colchões (BOLAND, 2013).

Todavia, no Brasil não apresenta valor agregado condizente, uma vez que a disponibilidade de outros cereais rotineiros a preços reduzidos os tornam mais atrativos ao mercado (LUVISON, 2012). Em contrapartida, no cenário internacional é amplamente utilizado pela indústria alimentícia de países como China, Rússia, Ucrânia, Cazaquistão, dentre outros países, principalmente da Europa (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008).

Logo, a inclusão deste pseudocereal em bebidas alcoólicas vem ganhando força em âmbito nacional e internacional, sendo que o maior objetivo destas produções é de beneficiar os consumidores celíacos, que compreende cerca de 1% da população mundial. (BREJAS, 2018; VAN LANDSCHOOT, 2011; BANDA B, 2015).

O trigo sarraceno é um dos grãos mais citados nas pesquisas para fabricação de maltes e cervejas sem glúten, já que apresentou ao longo dos anos, os melhores resultados quanto à produtividade, relação enzimática e composição química para a fabricação de bebidas fermentadas (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018; WIJNGAARD; ARENDT, 2006; VAN LANDSCHOOT, 2011).

Entretanto, o Brasil possui legislação própria que direciona a produção da cerveja, e determina as matérias primas que podem ser utilizadas para sua fabricação. O Decreto N° 6871,

de 4 de junho de 2009 e o documento intitulado REGULAMENTO TÉCNICO MERCOSUL DE PRODUTOS DE CERVEJARIA, do MAPA informam as matérias primas primordiais à produção da bebida denominada cerveja são o malte de cevada, lúpulo e levedura cervejeira, sendo que, o malte de cevada pode ser substituído por adjuntos cervejeiros em até 45% em relação ao extrato primitivo da cerveja.

Sendo assim, a inclusão do trigo sarraceno no processo produtivo pode ocorrer na forma de adjunto, caso a bebida seja intitulada como cerveja. Os adjuntos podem ser definidos como cereais malteados e não malteados, além de amidos e açúcares de origem vegetal de acordo com a Instrução Normativa N° 54 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o qual, atualmente, regula os ingredientes utilizados da cerveja, mediante sanção do decreto N° 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a lei N° 8.918, de 14/07/1994.

Pesquisas feitas entre 2010 e 2012 reportaram a utilização de adjuntos cervejeiros na proporção de 95,6% em grandes cervejarias, sendo que 91,3% das cervejas tipo *Pilsen* pesquisadas utilizavam como adjuntos derivados de milho ou açúcar de cana. Sabe-se que o cenário atual não é muito diferente para as grandes cervejarias, logo há possibilidade de emprego do trigo sarraceno caso a pesquisa apresente resultados satisfatórios após escalonamento. Os adjuntos comumente utilizados provocam alteração na apresentação final prejudicando o corpo e espuma do produto, devido à pouca proteína em sua composição (D'AVILA *et al.*, 2012).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi estudar a inserção do trigo sarraceno como adjunto no processo de produção de cerveja e avaliar seus impactos no processo produtivo e características físico-químicas e organolépticas do produto final. Sabe-se que o cultivo de trigo sarraceno na região centro-oeste é extenso e apresenta baixo custo de comercialização, logo tomando como base os resultados obtidos o objetivo é escalonar os resultados positivos obtidos nessa pesquisa a fim de demonstrar a viabilidade de substituição dos adjuntos “tradicionais” pelo TS ou MTS de forma parcial ou até mesmo total dos adjuntos empregados nas grandes cervejarias.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo desse trabalho foi estudar a inserção do trigo sarraceno como adjunto no processo de produção de cerveja e avaliar seus impactos no processo produtivo e características físico-químicas e organolépticas do produto final.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar prospecção tecnológica a respeito do trigo sarraceno e suas possíveis aplicações na indústria cervejeira;
- Caracterizar o trigo sarraceno em duas formas: malteada e *in natura*;
- Produzir e caracterizar as cervejas em escala laboratorial
- Escalonar 100 L os melhores resultados obtidos em bancada;
- Caracterizar o produto de escalonamento de acordo com as propriedades físico-químicas e organoléptica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O Cultivo de Trigo Sarraceno e Agroindústria na Região Centro-Oeste

O trigo sarraceno é muito utilizada para rotações de cultura devido ao seu curto período de amadurecimento. Além do mais, o seu crescimento permite exterminar a maioria das ervas daninhas que competem por recursos do solo, sendo essa cultura extremamente econômica para produção, pois não requer pesticidas e necessita de baixo índice pluviométrico. Além disso, os gastos com fertilizantes são mínimos, já que a planta é capaz de nutrir-se com os resquícios de culturas anteriores. Cresce em solos ácidos, como o solo do cerrado brasileiro e ainda é utilizado para preparo de solo de cultivos orgânicos, pois além de eliminar as ervas daninhas ele é capaz de adicionar até 3.000 kg de material orgânico por hectare de solo plantado (BOLAND, 2013).

Tendo exposto as características do cultivo e sua adaptabilidade a solos ácidos pode-se salientar que o trigo sarraceno é extensivamente cultivado na região Centro-Oeste, pois têm apresentando bons rendimentos em campo, produzindo palhagem que é extensivamente empregada para a cobertura de solo, porém não há mercado interno para seu escoamento e os dados de produção do grão não são colhidos em função de não ser comercializado pelos produtores do Centro-Oeste. Por outro lado, o mercado cervejeiro está expandindo (em quantidade de fábricas e produtos especiais) e a produtividade/localidade da região facilita a distribuição para todo território nacional, proporcionando a disponibilidade de um pseudocereal que pode ser agregado ao processo cervejeiro como adjunto.

Contrapondo os argumentos de venda do grão tem-se um cenário de cultivo e comercialização muito vasto no Centro-Oeste, que inclui pesquisas avançadas para seu desenvolvimento comercial e agrícola, que se iniciou no século XX, devido à ocupação da região central e interior do país. Na última década, foi responsável por grande parte da produção de grãos, alcançando um resultado de 44,63% em relação a produção nacional (MIRAGAYA, 2014). A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), produz um documento anual intitulado como “O Acompanhamento de Safras Brasileiras”, esse relatório do ano de 2017, o qual demonstrou esse desempenho, conforme dados da Figura 1 (CONAB, 2018). Ou seja, após 40 anos de pesquisa, a região se destaca em produtividade e pela qualidade no campo em função do clima e das tecnologias desenvolvidas às condições existentes.

Devido à importância geográfica e produtiva, bem como seu desenvolvimento junto ao cenário nacional e internacional de grãos, pode-se auferir que a produção tem bom

estados brasileiros. Logo, a presença de maltarias e cerealistas na região facilita a logística de distribuição em nível nacional. (BASTOS, 2018; MARTINS, 2005; PORTAL BRASIL, 2015)

Por esse motivo, o cultivo de cevada se encontra em fase experimental em campo apresentando algumas desvantagens tecnológicas, porém os demais cereais tais como milho, trigo, centeio, sorgo, trigo sarraceno, milheto dentre outros já são cultivados em ampla escala e estão aptos a suprir a demanda nacional do setor produtivo (CONAB, 2018; MIRAGAYA, 2014).

3.2 Mercado do Trigo Sarraceno

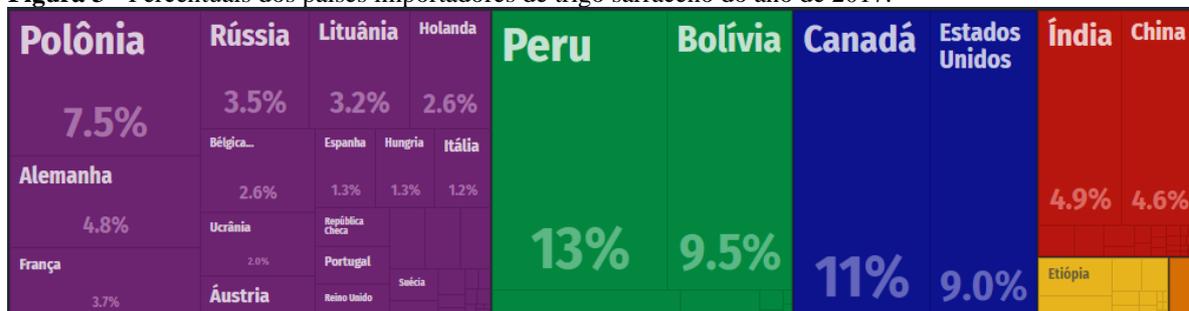
No que se refere ao mercado do trigo sarraceno sabe-se que sua mobilização no mercado internacional, no ano de 2017, foi de 835 milhões de toneladas, divididas entre os países exportadores e importadores. Na Figura 2 vê-se que o Brasil tem o mesmo peso de mercado que o Reino Unido, 2,6% da mobilização mundial, quando tratada a exportação, o que não pode ser visto na demanda por compra desse material vide Figura 3 e 4, já que o Brasil não têm demanda contabilizada nas redes pesquisadas (SIMOES, 2019).

Figura 2 - Dados percentuais dos países exportadores de trigo sarraceno do ano de 2017.



Fonte: (SIMOES, 2019).

Figura 3 - Percentuais dos países importadores de trigo sarraceno do ano de 2017.

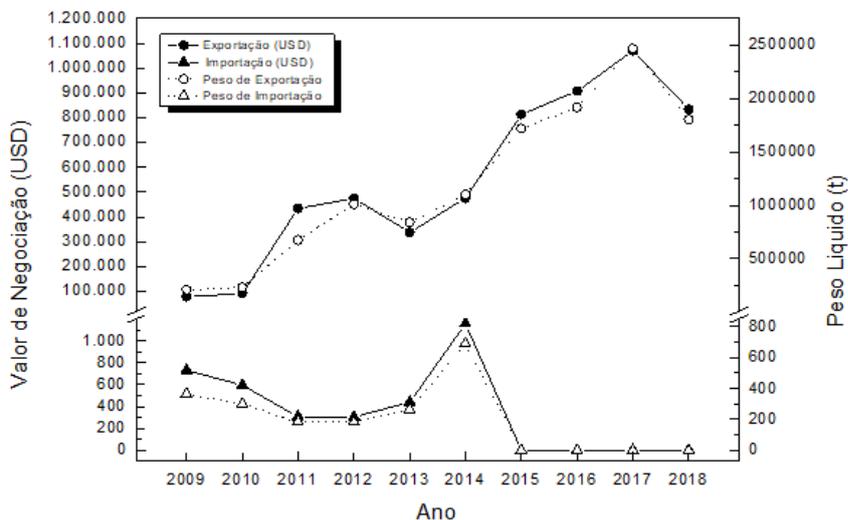


Fonte: (SIMOES, 2019).

Logo, esse estudo também se baseia na importância do trigo sarraceno no mercado internacional, visto que o mercado nacional absorve uma pequena fração e os números de

comercialização mostram uma taxa elevada de exportação, conforme já apresentado nas Figuras 2, 3 e 4.

Figura 4 - Dados de Importação e Exportação de Trigo Sarraceno no Brasil retirados da plataforma ComexStat do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Os números de exportação seguem uma tendência crescente até o ano de 2017, com exceção de uma pequena queda no ano de 2013, mas que retoma a projeção esperada. O nível de exportação brasileira chegou ao patamar de 2.500.000 toneladas em 2017, enquanto o peso de importação se mantém em 0 (zero) toneladas desde 2015. Esses dados podem demonstrar que a produção brasileira conseguiu suprir a demanda nacional, além de deixar evidente o desinteresse ou desconhecimento do público brasileiro sobre esse produto (COMEX STAT, 2019).

Ainda na Figura 4, os valores de negociação e o seu peso líquido para os casos de importação e exportação, foram comparados, e apesar de um ponto em 2011 demonstrar uma pequena discrepância, nos demais anos é possível notar que o valor acompanha a produção do grão. Esse aumento do preço na safra de 2011 pode ter sido ocasionado pela forte seca e consequentes incêndios na Rússia em 2010, o que levou a perda de um terço da safra do país nesse ano. Tendo a Rússia uma forte cultura de consumo e produção do grão, o país foi fechado para exportação na tentativa de preservar o mercado interno. Por isso, países asiáticos podem ter aumentado a demanda do produto brasileiro, dessa forma a lei de oferta e procura se fez válida aos produtores brasileiros, aumentando seu valor de mercado. Esse tipo de ação demonstra que o fator determinante para a compra do produto brasileiro é sua produção e demanda internacional (APK-INFORM INFORMATION AGENCY, 2011; KUZMICHEV, 2011).

Vê-se ainda que o ano de 2018 iniciou uma queda da exportação, com número em torno de 750.000 toneladas de *déficit* em relação a 2017, ano que o comércio internacional desse produto alcançou seu maior patamar. Conseqüentemente, os produtores aumentaram a safra de 2019, considerando seu histórico de exportação. Projeções como essas somadas ao estudo que indica a queda da procura do mercado internacional frente à produção brasileira pode gerar um hiperabastecimento do trigo sarraceno nos estoques das empresas produtoras (MENAFN, 2018).

Baseando-se na queda do comércio internacional desse pseudocereal, é importante solucionar o hiperabastecimento diversificando o uso desse insumo, que têm grande valia se considerados seus parâmetros nutricionais e possível exploração de outras características no meio científico. Dessa forma, esse estudo foi conduzida para indicar caminhos tecnológicos viáveis para sua utilização, tendo sido especificada a matéria desse estudo para utilização no incremento das funcionalidades da cerveja.

3.3 Mercado Cervejeiro

O setor cervejeiro é um dos setores mais tradicionais do Brasil e iniciou suas atividades em 1853. Apresenta ampla capilaridade e está presente em todos os estados do país, em uma cadeia que vai do agronegócio ao pequeno varejo, passando pelos setores de embalagens, logística, maquinário e construção civil (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA - CERVBRAZIL, 2016).

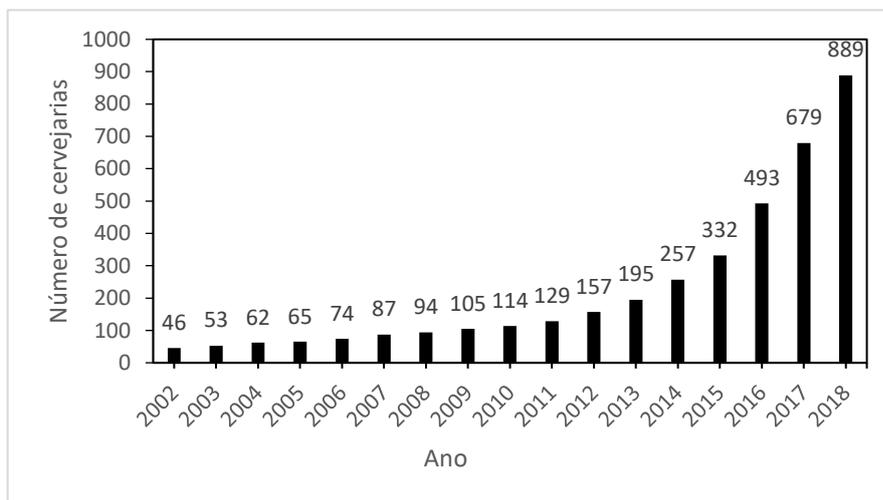
Em 2017, o mercado de cerveja brasileiro alcançou a terceira posição como fabricante mundial, produzindo 13,3 bilhões de litros no ano. Movimentou cerca de R\$77 bilhões e empregou aproximadamente 2,7 milhões de pessoas (direta e indiretamente). Segundo SINDCERV (2018), de modo geral, as contribuições do setor seguem expressivos resultados, tais como:

- a produção cervejeira é responsável por 2% do PIB nacional;
- criação de mais de 53 fábricas em parques industriais;
- compõe 14% da indústria de transformação e, por ano, o setor alcança um faturamento de 77 bilhões;
- contribuição de R\$ 25 bilhões em impostos;
- R\$ 27 bilhões em salários.

A última década foi caracterizada pelo aumento das micro e pequenas indústrias cervejeiras. A Figura 5 traz os números oficiais de cervejarias registradas no Brasil até o ano

de 2018, onde vê-se uma curva crescente, que alcançou seus maiores patamares nos últimos cinco anos. Logo, os estudos demonstram tendências de crescimento do ramo, o que indica aumento da demanda para os produtores e setores de beneficiamento de insumos, assim como as demais áreas profissionais relacionadas (SINDCERV, 2018).

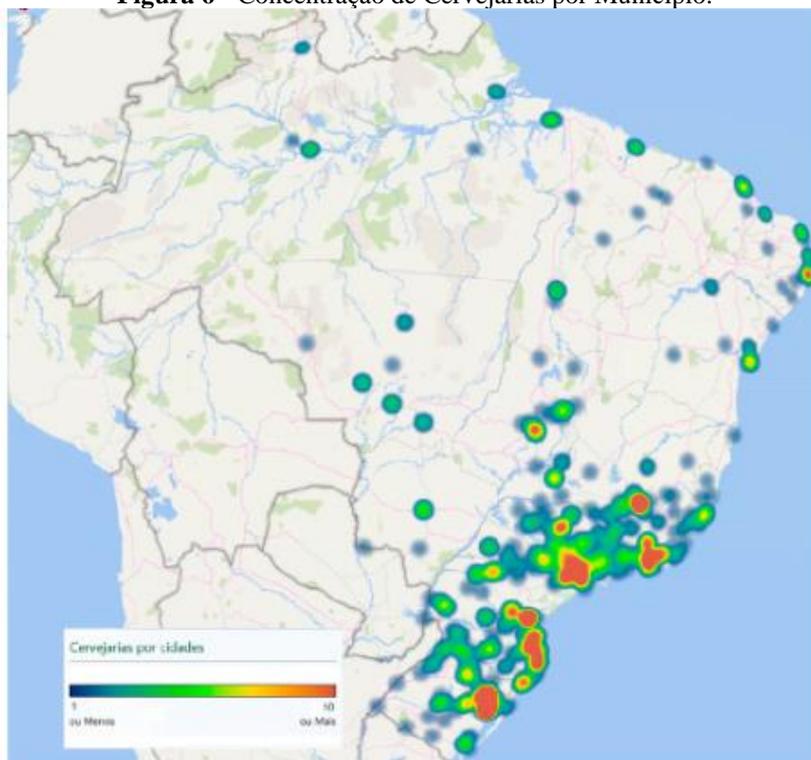
Figura 5 - Número total de cervejarias registradas no Brasil por ano.



Fonte: Adaptação (MÜLLER; MARCUSSO, 2017; GOVERNO DO BRASIL, 2018).

Por meio dos dados expostos no documento intitulado Anuário da Cerveja no Brasil 2018, diversas visualizações foram convencionadas pela revista Beer Art, dentre elas a Figura 6 exemplifica a densidade de cervejarias registradas por município no Brasil. Por fim, até o mês de julho do ano de 2019 mais cervejarias obtiveram seu registro perante o MAPA sendo que o número atual contempla mais de 1000 cervejarias registradas (REVISTA DA CERVEJA, 2019)

Figura 6 - Concentração de Cervejarias por Município.



Fonte: (BEER ART, 2019).

3.4 Lei Brasileira de Cerveja

A legislação brasileira vigente trata o tema por meio da Seção III do Decreto N° 6.871 de 2009 que regulamenta a lei N° 8.918 de 1994. O Decreto define a cerveja pelo Art. 36 tratando o uso dos ingredientes pelo § 1º e os adjuntos pelo § 2º, que passaram a ser especificados mediante documento do MAPA, a Instrução Normativa N° 54 de 2001.

Logo, o Artigo 36 Decreto N°6.871 define cerveja perante a lei brasileira da seguinte forma:

Art. 36. Cerveja é a bebida resultante da fermentação, a partir da levedura cervejeira, do mosto de cevada malteada ou de extrato de malte, submetido previamente a um processo de cocção adicionado de lúpulo ou extrato de lúpulo, hipótese em que uma parte da cevada malteada ou do extrato de malte poderá ser substituída parcialmente por adjunto cervejeiro (BRASIL, 2009).

Mediante alterações feitas pela Decreto N° 9.902, de 8 de julho de 2019, passa a vigorar as restrições feitas por Instrução Normativa N° 54 do MAPA, que disponibiliza o REGULAMENTO TÉCNICO MERCOSUL DE PRODUTOS DE CERVEJARIA. Em suas considerações iniciais, descreve os padrões de identidade e qualidade que as cervejas devem cumprir, por isso em seu item 2.1.5 traz de maneira detalhada o conceito de adjunto, assim

como descreve o percentual máximo de sua utilização como 45% (m/m) devido a obrigatoriedade do uso de 55% (m/m) de malte de cevada regulando a lei N°6.871.

2.1.5. Adjuntos cervejeiros: Entende-se por adjuntos cervejeiros as matérias-primas que substituam parcialmente o malte ou o extrato de malte na elaboração da cerveja. Seu emprego não poderá, em seu conjunto, ser superior a 45% em relação ao extrato primitivo.

Consideram-se adjuntos cervejeiros a cevada cervejeira e os cereais, malteados ou não-malteados, aptos para o consumo humano, com exceção dos produtos definidos nos itens 2.1.3 e 2.1.4. Também são considerados adjuntos cervejeiros os amidos e açúcares de origem vegetal. Quando se tratarem de açúcares vegetais diferentes dos provenientes de cereais, a quantidade máxima de açúcar empregada em relação ao seu extrato primitivo será:

- a) cerveja clara, menor ou igual a 10% em peso;
- b) cerveja escura, menor ou igual a 25% em peso (BRASIL, 2001, p.1).

Diante do cenário de crescimento do mercado cervejeiro, exposto no item anterior, e os pontos elencados pela legislação citada, pode-se constatar que a utilização de adjuntos ganha força na fabricação de cerveja, uma vez que a demanda brasileira tende ao crescimento exponencial. Como sabe-se, o emprego dos adjuntos aumenta a produtividade, reduz custo, aumenta a bebabibilidade, estabilidade e tempo de estoque de um produto final (MÜLLER, 2017). Por esses motivos, os adjuntos têm grande importância nesse contexto.

É relevante citar que diferentemente dos demais alimentos, controlados pelas determinações de competência ao Ministério da Saúde e da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), a cerveja está sob a fiscalização e regulamentação do MAPA. Tendo a Anvisa apenas a resolução-RDC N° 64, de 29 de Novembro de 2011, que lista e aprova os coadjuvantes de tecnologia cervejeiras que podem ser utilizados para as produções, sendo eles alguns sais, detergentes, fermentos biológicos, gases e resinas (BRASIL.2011).

3.5 Processo de Produção de Cerveja

Visto a definição da legislação que regulamenta a produção de cerveja, define-se o processo produtivo dividido em etapas principais, dentre elas: a etapa quente de produção que consiste da moagem e brassagem e a etapa fria dividida entre a fermentação, maturação e o envase (ESSLINGER, 2015; WHITE, 2010). O fluxo de produção está elucidado na Figura 7.

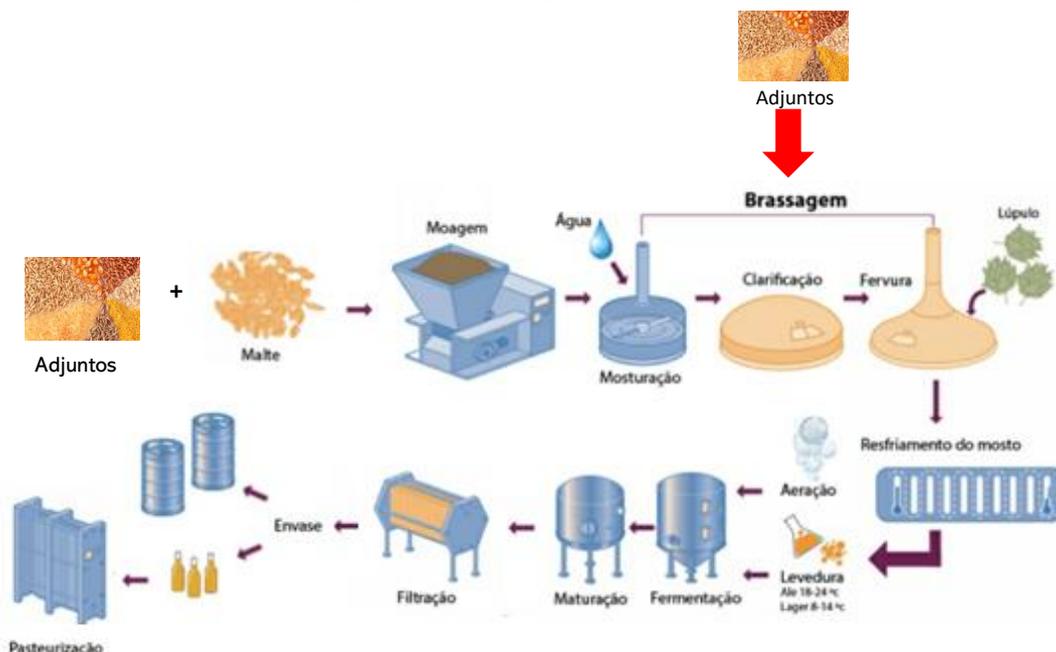
A produção é iniciada pela moagem da matéria prima, seguida da sua introdução em panelas com água previamente aquecida, sob agitação contínua, etapa chamada de mosturação,

a qual objetiva, majoritariamente, solubilizar as matrizes poliméricas dos grãos por meio de ações enzimáticas. A hidrólise das moléculas de interesse (açúcares e proteínas) ocorrem com o auxílio da rampa de temperatura utilizada na produção, que inclui tempos de repouso nas temperaturas de 50-60°C, 62°C e 67-70°C, para alcançar as temperatura ótima das enzimas proteases, α - e β -amilases, respectivamente (IZYDORCZYK, *et al.*, 2003; O'ROUKE, 2002).

Posteriormente, o mosto é submetido à filtração, processo de separação do material solúvel e não solúvel. Nessa etapa, o bagaço é retido auxiliando na filtração por meio da formação de uma cama de grãos. A parte solúvel segue para a próxima etapa, a fervura. Nesse momento o lúpulo é adicionado, servindo como fonte de polifenóis e α -ácidos, além de ter propriedades bactericidas, que garantem esterilidade ao mosto, antes da adição das leveduras (ESSLINGER, 2015).

Com o aumento do calor e o pH em decréscimo, ocorre a coagulação de polifenóis e proteínas de alto peso molecular (formação do *trub* quente) que são precipitadas quando o ponto isoeletrico das substâncias coloidais é alcançado, pH 5,4 (ESSLINGER, 2015). O acréscimo de calor também permite a isomerização dos α -ácidos e esterilização do mosto antes da adição das leveduras, *Saccharomyces*. A etapa de fervura é essencial para a qualidade da cerveja porque impede o crescimento acelerado de bactérias que poderiam competir com a fermentação, além de conferir amargor e aromas a cerveja.

Figura 7 - Fluxo de produção de cerveja



Fonte: Adaptação (GHESTI *et al.* 2018)

Ao fim da fervura a solução é chamada de mosto. Esse líquido é então resfriado até temperatura de 20 a 25 °C e aerado. No momento que o fermento é adicionado, *Saccharomyces*

cerevisiae ou *pastorianus*, dá-se início a fermentação. Nessa etapa, ocorre a produção do álcool e CO₂, tendo os açúcares, aminoácidos e ácidos graxos como substrato para as leveduras, e paralelamente, diversas reações de redução, oxidação, esterificação, dentre outras que conferem aromas e sabores a cerveja são iniciados. Por isso, diversos autores corroboram que a etapa de fermentação é crucial para a definição do perfil sensorial do produto final (ESSLINGER, 2015; KUNZE, 2004; SCANES; HOHMANN; PRIOR, 1998).

A presença de subprodutos, tais como: ésteres, cetonas, álcoois e ácidos orgânicos moldam o perfil organoléptico da cerveja de acordo com o estilo de cerveja e a receita utilizada. Findado o consumo de açúcares e, visto a estabilização do meio através das medidas de densidade e pH, tem-se o início da maturação pela retirada das leveduras, após uma segunda filtração. Posterior a isso o CO₂ pode ser adicionado a cerveja e então ocorre o envase e a pasteurização (ESSLINGER, 2015; WHITE, 2010; KARABÍN *et al.*, 2018).

É importante ressaltar que o processo de produção de cervejas artesanais pode não contar com a última etapa de filtração e nem a de pasteurização. Além disso, pode ocorrer uma outra fermentação/maturação no recipiente após o envase dependendo do estilo/processo cervejeiro (ESSLINGER, 2015; WHITE, 2010).

Observando todos os aspectos relacionados às leis brasileiras de cerveja e o seu processo de produção, o trabalho dá ênfase nas matérias primas utilizadas com enfoque na substituição do malte de cevada por trigo sarraceno ou substituição dos adjuntos rotineiros (açúcar da cana-de-açúcar, milho e arroz), com a intenção de abordar as características e vantagens do uso desse pseudocereal no processo produtivo, vinculando seus aspectos químicos e industriais. Os tópicos que se seguem abordam de maneira mais assertiva a composição do malte de cevada e seu possível substituinte.

3.6 Matérias Primas

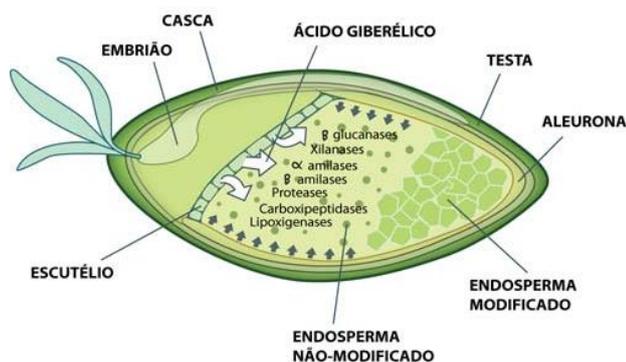
3.6.1 Cevada e Malte

O cereal mais utilizado na indústria cervejeira é a cevada, devido a suas características intrínsecas. Estruturalmente, a cevada cervejeira possui uma casca aderente, que durante a produção cervejeira é utilizada como meio filtrante, contribuindo com a facilidade realização do processo, além do seu rendimento econômico para a empresa. Sua composição também possibilita a síntese e ativação de diversas enzimas, as quais permitem a transformação da cevada em malte, e este último, em cerveja, sem que haja necessidade de adições exógenas.

Além disso, a cevada cervejeira possui elevado conteúdo de amido, favorecendo uma relação ótima com o conteúdo proteico, de tal modo que proporcionam níveis adequados de compostos nitrogenados e fermentescíveis para o mosto (MACLEOD; EVANS, 2016).

A malteação, então, é o processo realizado para a obtenção da matéria prima fermentável usada na cervejaria, o malte. Trata-se da modificação do cereal por meio da germinação controlada e posterior secagem. Durante esse processo, o conteúdo do grão torna-se mais friável por meio da ação enzimática das amilases e proteases, que disponibilizam os carboidratos e proteínas, devido à hidrólise para posterior solubilização no mosto cervejeiro (BRIGGS, 1998; MALLETT, 2014). A Figura 8 demonstra algumas das alterações decorrentes do processo, de forma simplificada, em um grão de cevada.

Figura 8 - Transformações Enzimática do grão de cevada.



Fonte: (BANDINELLI, 2015)

Para que as transformações do grão ocorram é necessário induzir seu crescimento e controlar sua germinação artificialmente, ajustando a temperatura, tempo, aeração e umidade do sistema. Dessa forma, a malteação inicia-se com limpeza dos grãos de cevada, que seguem para a etapa maceração onde fases úmidas e secas se alternam, com a intenção de aumentar a absorção de água do grão, implicando em uma umidade de no mínimo 40-45%, exemplo sumarizado vide Figura 9. A germinação só ocorrerá se a maceração for capaz de disponibilizar além da água, o oxigênio promovendo a evolução do metabolismo da planta, e desenvolvimento do crescimento embrionário. Nessa etapa do processo é importante que as sementes não permaneçam muito tempo imersas, já que o metabolismo acelerado do grão consome o O₂ dissolvido e passa a produzir CO₂ e dessa maneira, os compostos do grão podem iniciar uma fermentação (KUNZE, 2004; PORTO, 2011).



Fonte: (TRINDADE, 2016)

Nesse momento do trabalho, é interessante citar que o processo de malteação pode ser feito em diversos cereais que apresentam condições satisfatórias de desenvolvimento. Ou seja, significa que o grão apresenta viabilidade de enzimas, tais como as proteases e amilases. Essa transformação é essencial para disponibilização do conteúdo do grão por meio de solubilização em solução aquosa. O processo dá-se da mesma forma que feito com o grão de cevada, podendo ser alterado os parâmetros, de acordo com as necessidades da semente, que são avaliadas mediante os estudos de energia e poder germinativo, assim como teste de sensibilidade à água.

De acordo com as considerações apresentadas anteriormente, entender a composição da cevada auxilia a compreensão dos processos envolvidos na produção de cerveja. Já que essas são responsáveis pelos aspectos do corpo, desenvolvimento de metabólitos e outros capazes de influenciar o produto final (KUNZE, 2004; BATHGATE, 2016). De maneira geral, a composição do grão de cevada que está sumarizada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da Cevada em percentual mássico de matéria seca.

Cevada	
Total de Carboidratos	70-80%
Proteínas	10,5 -11,5 %
Material Inorgânico	2-4 %
Lipídeos	1,5 -2 %
Outras Substâncias	1-2%

Fonte: Confeccionado a partir dos dados de KUNZE, 2004.

Todos os componentes presentes no grão de cevada têm função no processo cervejeiro. Em uma visão geral, a análise dos compostos citados na Tabela 1 são de grande importância na escolha de insumos para cervejarias, já que cada um apresenta um objetivo e resultado diferente no processo.

Primordialmente os carboidratos compõem a maioria da massa do grão, o que equivale à sua importância no processo de malteação e na produção de cerveja. Dentre a divisão de carboidratos em sua composição, observa-se a heterogeneidade, já que o grão é composto por celulose, hemiceluloses e amido, sendo que este último corresponde a cerca de 50-65% dos seus carboidratos (ZHANG; LI, 2009; PORTO, 2011).

A quebra das cadeias de amido (maltotriose, maltose, glicose) trata-se da fonte essencial para a nutrição das leveduras e a conversão do açúcar em etanol no processo de fermentação. Sendo a última a motivação principal da indústria de bebidas alcoólicas. Nesse cenário, a escolha dos adjuntos é majoritariamente feita pela observação da quantidade de amido na composição do grão (ZHANG; LI, 2009; PORTO, 2011; D'AVILA *et al.*, 2012; WHITE, 2010).

Quanto às hemiceluloses, essas são constituintes da parede celular do endosperma, tendo uma estrutura rígida para a proteção e são formadas pela junção das β -glucanas e pentosanas, no qual as β -glucanas são maioria (80-90 % das hemiceluloses). As pentosanas são parcialmente quebradas na malteação e na brassagem e, por isso acabam por não interferir de forma tão efetiva no produto final e na produção, enquanto as β -glucanas são as maiores responsáveis por elevar a viscosidade do mosto, conferindo efeitos negativos na etapa de filtração (KUNZE, 2004).

Na produção de cerveja, as proteínas, juntamente com seus derivados, possuem diversas finalidades, por exemplo, na fermentação, sendo essenciais para a nutrição da levedura, assim como na formação de subprodutos. Também, são responsáveis pela estabilidade coloidal, turbidez e formação da espuma da cerveja (KROTTENTHALER *et al.*, 2009; MATHIAS *et al.*, 2014).

Os lipídeos são encontrados na forma de ácidos graxos, principalmente como componente de parede celular. Na cevada os ácidos graxos que são encontrados são: ácido linoléico (58%), ácido palmítico (20%), ácido oléico (13%), ácido linolênico (8%) e ácido esteárico (1%). A presença excessiva desses compostos na cerveja podem prejudicar o metabolismo das leveduras e também alterar a turbidez da bebida (PORTO, 2011; MALLETT, 2014).

3.6.2 Adjuntos

Os adjuntos cervejeiros são frequentemente utilizados na brassagem para realçar algumas características na cerveja, assim como aumentar o rendimento, produtividade e reduzir custos. O percentual de utilização de adjuntos difere muito entre cada país ou região. Estudo de 2009 mostrou que a Europa, por exemplo, só utilizava cerca de 10 a 30 % (m/m) de adjuntos em uma produção cervejeira, enquanto nos Estados Unidos da América é comum a troca de 40 a 60 % (m/m) em uma receita comum. Os países que alteram a composição da cerveja em maiores quantidades seriam os países africanos que tendem a substituir o malte de cevada em

até 75% da receita por adjuntos, sendo que possuem o sorgo como fonte primária de enzimas (POJIĆ *et al.*, 2009).

Entretanto, a inserção de qualquer insumo diferente dos tradicionais, malte, água, lúpulo e levedura impactam diretamente no produto final. Dentre os efeitos da composição dos adjuntos, pode-se citar alteração no corpo, espuma, fermentação e perfil diferenciado de aromas e sabores, que ocorrem devido à alteração da composição do mosto durante a fermentação, a qual pode induzir reações como esterificações e desaminação em excesso, além de outras. Dessa maneira, a Tabela 2 mostra uma comparação simples das composições de cada adjunto frente ao malte de cevada (D'AVILA *et al.*, 2012; KUNZE, 2004).

Nesse sentido o malte de cevada é considerado o padrão, esperando que um adjunto possua composição semelhante, para que características essenciais da cerveja tradicional (*Pilsen ou Pale Ale*) não sejam alteradas de maneira expressiva (PORTO, 2001; BRIGGS, 1995).

Tabela 2 - Comparação entre a composição do malte de cevada e adjuntos utilizados na fabricação de cerveja.

Percentual	Malte de Cevada ^a	Trigo ^b	Milho ^b	Arroz ^b	Trigo-sarraceno ^c
Carboidrato	50-55	57,00	76 – 80	85 – 90	59 – 70
Proteínas	10,22	12,50	9-12	5-8	12-18,9
Lipídeos	1,65	1,90	4-5	0,2-0,4	1,5-4

Fonte: ^a KUNZE, 2004; ^b D'AVILA *et al.*, 2012 ; ^c CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008.

O adjunto comumente utilizado em diversos países é o griz de milho (milho degerminado). A escolha pela utilização desse material deve-se a sua disponibilidade no mercado mundial e sua composição, com alto teor de carboidratos (POJIĆ *et al.*, 2009; MÜLLER, 2018). Sabendo que o milho é largamente utilizado na indústria como fonte de carboidratos de menor valor agregado, esse deve passar pelo processo de degerminação, devido ao valor superior de teor de lipídeos. O excesso desse constituinte é considerado prejudicial ao perfil aromático, já que a resposta do metabolismo ao excesso de cadeias de ácido graxos insaturadas são a repressão do gene relacionado à absorção de nitrogênio pela levedura (HOLT *et al.*, 2018). Outra consequência é a interferência direta na persistência e qualidade da espuma, que é desequilibrada em função da relação entre gorduras e proteínas (D'AVILA *et al.*, 2012; POJIĆ *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2015).

Outro adjunto comumente utilizado na fabricação de cerveja é o arroz que, assim como o milho, tem quantidade de carboidratos e proteínas diferentes em relação ao malte de cevada, embora apresente uma menor quantidade de lipídeos, ainda sim é degerminado, para que seja utilizado na produção de cerveja (D'AVILA *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2015).

Diante das observações, o trigo sarraceno apresenta uma maior quantidade de amido, proteínas e também lipídeos. Esses constituintes implicam em diversos aspectos do processo cervejeiro, tais como: problemas na filtração devido à quantidade de amido e proteínas (aumento de viscosidade), menor rendimento, alteração da coloração do produto final, além de interferir diretamente em outras características da cerveja (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008; D'AVILA *et al.*, 2012; ESSLINGER, 2015).

Interessante contrapor que a maior quantidade de proteínas pode proporcionar uma espuma mais consistente, conferindo uma aparência mais agradável ao copo. Outra contribuição das proteínas do trigo sarraceno se referem a fermentação, já que a quantidade de aminoácidos é diretamente proporcional (CHRISTA; SORAL-ŠMIETANA, 2008; PARACHIN; GHESTI, 2016).

Com relação ao teor de lipídeos, é recomendada a avaliação da espuma e a análise sensorial, uma vez que a alta quantidade de lipídeos implica em baixa resistência e formação de espuma no copo) além de impactar nos aromas do produto final (ESSLINGER, 2015; D'AVILA *et al.*, 2012; KUNZE, 2004).

Introduzidas as matérias primas do processo, visa-se especificar o processo de fermentação para a compreensão dos resultados dispostos nesse trabalho.

3.7 Fermentação

Diversos fatores podem afetar a etapa de fermentação. Pode-se elencar fatores físicos, tais como: tipo de levedura, condições de fermentação, temperatura, agitação e pressão. A expressão da levedura também depende, de maneira primordial, da composição do mosto, que deve conter os nutrientes essenciais ao crescimento exponencial da levedura. Dentre os nutrientes, pode-se citar os de maior relevância: O₂, aminoácidos, açúcares (monômeros, dímeros e trímeros), lipídeos e sais minerais (EBC, 2007; WHITE, 2010; HOLT *et al.*, 2018).

Após a inoculação das leveduras no mosto, as células utilizam primeiramente sua reserva de glicogênio e uma pequena parcela de O₂ disponível para revitalização da membrana celular, deixando-a propícia a permeabilização e transferência dos nutrientes. Após a adaptação da levedura ao meio, a absorção de O₂ é rápida, para que se inicie o consumo dos açúcares e nutrientes do mosto. Alguns desses compostos são facilmente difundidos através da membrana celular, enquanto outros nutrientes são absorvidos após quebra enzimática de ligação glicosídica (maltose e maltotriose), o que demanda gasto energético para que a cadeia resultante (glicose) seja então absorvida pela membrana plasmática (WHITE, 2010; EBC, 2007).

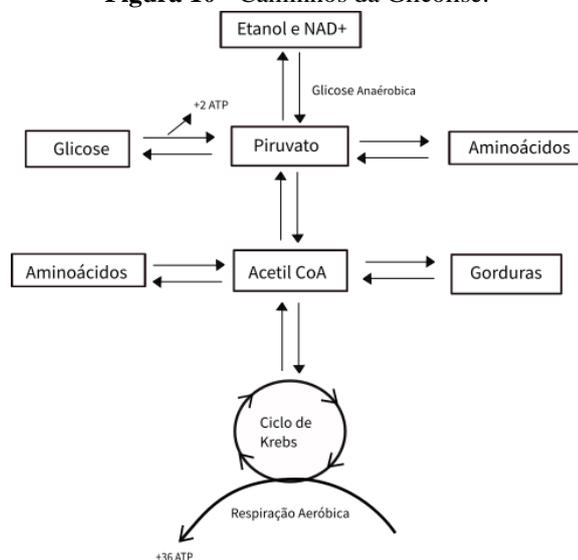
Iniciado o metabolismo da levedura, a ordem de utilização é feita pela absorção dos mais simples (monômero) até os mais complexos: glicose, frutose, sucralose, maltose e, então, maltotriose. Dentre esses açúcares, nota-se que o conteúdo da maltose se sobressai aos demais quando o malte de cevada é utilizado (WHITE, 2010; EBC, 2007).

Nesse sentido sabe-se que a alta concentração de glicose inibe a absorção das cadeias de maltose e maltotriose. Esse fato é justificado pelo meio de absorção desse monômero (difusão), o qual não produz nenhum gasto energético à levedura. Frente a isso, o consumo dos dímeros e trímeros implica em consumo energético devido à necessidade de quebras enzimáticas antes de seu ingresso no microorganismo. Logo, a levedura tem preferência pelo consumo da glicose frente aos demais (PIRES; BRÁNYIK, 2015; EBC, 2007).

A via de produção de maior interesse para a indústria de bebidas alcoólicas é descrita pela Equação 1, que corresponde a rota de produção de álcool pela levedura (WHITE, 2010). Entretanto, nem todo o piruvato oriundo da quebra das cadeias de açúcares é completamente convertida em etanol. Por isso, a Figura 10, traz as duas possíveis vias da glicose, as quais dependem das condições do meio.



Figura 10 - Caminhos da Glicólise.



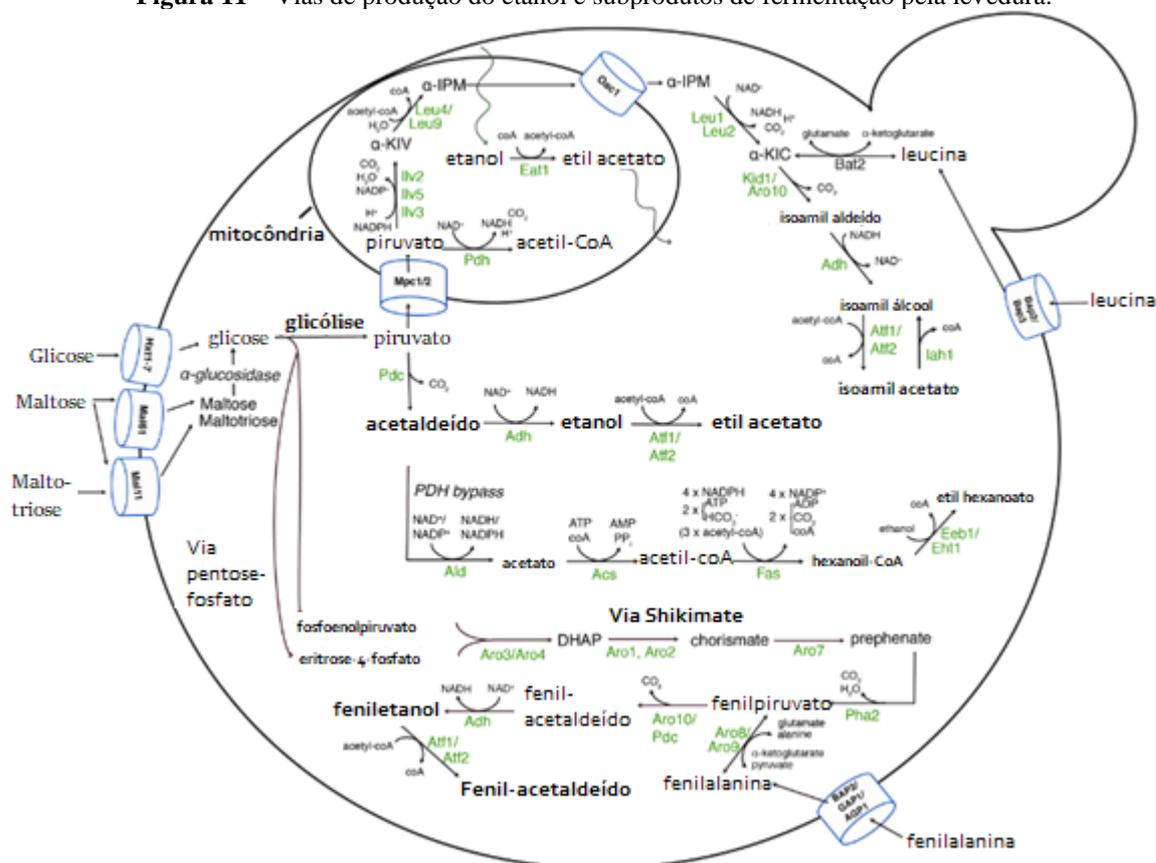
Fonte: (WHITE, 2010).

A quebra da glicose absorvida pela levedura é conhecida como glicólise (Figura 10). É por meio dessa via que a glicose é hidrolisada em duas moléculas de piruvato, no fluido intracelular (citossol). No entanto, nem todo piruvato é convertido a etanol. Há duas rotas possíveis: entrada na mitocôndria e ocorrência da quebra em CO₂ e H₂O (fase aeróbica), ou

ainda a sua permanência no citosol, onde a célula o converte em acetaldeído e então em etanol, sendo esse o caminho de produção primário (PARACHIN; GHESTI, 2017).

A representação de algumas das vias de produção dos subprodutos de fermentação da fermentação alcoólica está representada na Figura 11, onde o entendimento das vias, aqui representadas, são primordiais ao processo, já que a respostas perante a quantificação ou qualificação das moléculas no produto final é capazes de indicar os substratos disponibilizados a levedura. A exemplo tem-se a produção dos álcoois superiores a partir de reações que contam os aminoácidos como precursores (PIRES; BRÁNYIK, 2015; HOLT *et al.*, 2018).

Figura 11 – Vias de produção do etanol e subprodutos de fermentação pela levedura.



Fonte: (HOLT *et al.*, 2018).

Nesse contexto, as vias dos subprodutos de fermentação, conferem diversos aspectos aromático e de sabores as cervejas produzidas, dentre eles a produção de aldeídos, ésteres e cetonas, as quais estão associadas aromas perceptíveis em flores e frutas. Logo, a produção de algumas moléculas é notoriamente identificada perante análise por painel sensorial, que utilizam dos sentidos e memórias olfativas dos seres humanos para a percepção dessas moléculas na cerveja e em diversos alimentos (KUNZE, 2004; WHITE, 2010; GHESTI *et al.*, 2017; HOLT *et al.*, 2018).

Dessa maneira, é preciso entender a absorção dos aminoácidos, que assim como os carboidratos, são absorvidos pela levedura de forma ordenada. Foi adotada uma classificação em quatro grupos, que está demonstrada no Quadro 1. Respeitando a nomenclatura dada aos grupos de aminoácidos, a absorção do Grupo I ocorre de maneira rápida, sendo prontamente consumida antes das 40 horas iniciais de fermentação (EBC, 2007).

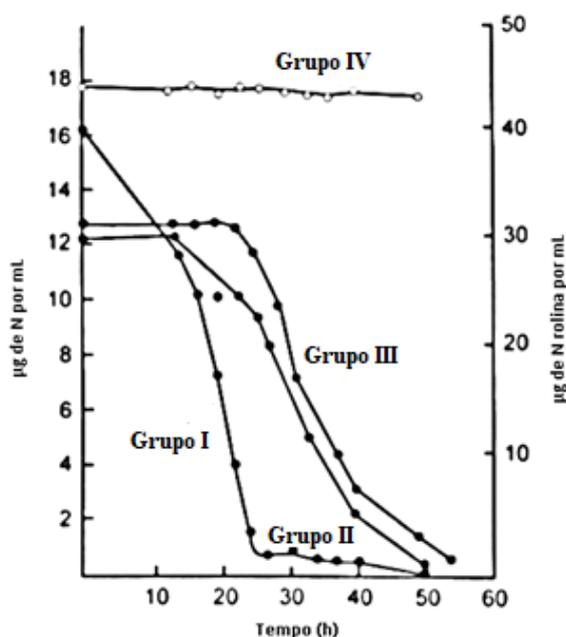
Quadro 1 - Classificação dos aminoácidos, de acordo com sua absorção na cerveja de acordo com EBC (2007).

Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV
Aspartato; Glutamato; Asparagina; Glutamina; Treonina Serina; Lisina; Arginina.	Valina; Metionina; Isoleucina; Leucina; Histidina;	Glicina; Alanina; Tirosina; Fenilalanina; Amônia; Triptofano;	Prolina

Fonte: Adaptação EBC, 2007.

A absorção do Grupo II dá-se de maneira mais gradual sendo iniciada após algumas horas do processo, ocorrendo em paralelo ao Grupo I. O terceiro grupo tem correspondência semelhante ao segundo, sendo consumido de forma gradual, após a finalização do Grupo I. Diferente do comportamento dos demais grupos, o IV, correspondente a prolina, permanece virtualmente constante durante a fermentação. A Figura 12 mostra um gráfico de absorção dos grupos de aminoácidos ao longo do tempo de fermentação (MATHIAS *et al.*, 2014; EBC, 2007).

Figura 12 - Exemplo da absorção de aminoácidos e amônia em cerveja.



Fonte: Adaptado EBC, 2007.

Como dito anteriormente, o consumo dos aminoácidos pela levedura está associado também a diversos fatores, dentre eles o tipo de levedura, a temperatura e o conteúdo lipídico do mosto, entretanto a ordem da sua utilização pela levedura é inalterada. As alterações são relativas à taxa de absorção, sendo os Grupos II e III mais consumidos quando o teor lipídico do mosto é maior (EBC, 2007; HOLT *et al.*, 2018).

Mediante especificações do metabolismo das leveduras, é importante entender como a composição do trigo sarraceno pode afetar a produção de subprodutos, por isso o tópico que se segue explana mais profundamente sobre seus teores e conteúdo de proteínas, ácidos graxos e polifenóis, assim como expõe os seus usos na indústria.

3.8 Trigo Sarraceno

3.8.1 Composição

Os principais componentes associado ao grão de trigo sarraceno são as proteínas, rutina, polissacarídeos, fibras, lipídeos, polifenóis e micronutrientes (minerais e vitaminas) (AHMED *et al.*, 2013; TOMOTAKE *et al.*, 2002). Dentre sua composição, as proteínas têm destaque pela presença dos quatro grupos principais; entretanto, os autores concordam que os grupo de albumina e globulina constituem a maioria do conteúdo proteico do grão (SYTAR *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2013).

Outro fator determinante a carga de nitrogênio do trigo sarraceno refere-se ao seus aminoácidos livres, os quais estão descritos em Tabela 3, que também traz um comparativo entre os aminoácidos da cevada. Por meio dessa comparação parcial, é possível perceber que a concentração dos aminoácidos constituintes do Grupo I de fermentação é superior no grão de trigo sarraceno. Já os componentes do Grupo II, além da tirosina e fenilalanina têm concentrações semelhantes no grão de trigo sarraceno e a cevada.

Tabela 3 - Concentração de aminoácidos (g /Kg de proteína) do trigo sarraceno e Cevada, ambos em base seca.

Concentração (g/kg de Proteína)	Trigo Sarraceno ^a	Cevada ^b	Grupo ^c
Cisteína	3,30	2,19	-
Aspartato	14,98	5,36	I
Glutamato	31,94	20,25	I
Treonina	6,48	3,50	I
Serina	8,16	3,56	I
Lisina	7,96	2,56	I
Arginina	13,64	4,44	I
Valina	5,83	4,75	II
Metionina	1,69	2,50	II
Isoleucina	4,82	3,38	II
Leucina	10,24	7,25	II
Histidina	4,64	1,75	II
Glicina	8,57	3,14	III
Alanina	6,38	2,94	III
Tirosina	3,62	3,44	III
Fenilalanina	6,71	5,38	III
Prolina	5,38	10,21	IV

Fonte: ^aSYTAR *et al.*, 2018; ^bNEWMAN; NEWMAN, 2008; ^cEBC, 2007.

Para o processo de fabricação de cerveja, o conteúdo recomendado de fontes de nitrogênio é de pelo menos 100 mg/L. Phiarais e colaboradores avaliaram o conteúdo de aminoácidos livres (FAN) de uma cerveja com 100% de malte de trigo sarraceno. O valor encontrado foi de 164 mg/L, ou seja, valor superior ao mínimo necessário, o que representa quantidade saudável ao crescimento das leveduras (PHIARAIS *et al.*, 2010).

O pH de precipitação da maioria das proteínas do trigo sarraceno foi observado no pH 4 pelo trabalho de Tomotake (2002). Outra indicação feita no trabalho desse autor diz respeito a interações entre as proteínas mediante a aplicação de calor. Foi observado que essas interações são induzida imediatamente quando a temperatura alcança valor superior a 90 °C. Logo, por mais que 80% das proteínas contidas no trigos sarraceno sejam solúveis, há indícios da facilidade de precipitação durante a fase de fervura. Esses fatores implicam na formação de *trub* acentuada. Ou seja, a presença de malte de trigo sarraceno permite maior limpidez da cerveja e consequente estabilidade coloidal, uma vez que o pH de precipitação das proteínas é inferior ao observado para as proteínas do malte de cevada.

Outro ponto inerente à estabilidade coloidal da cerveja diz respeito ao que é proposto no trabalho de Buiatti; Bertoli e Passaghe (2018) que indica que a substituição do malte de cevada por materiais sem glúten propicia maior estabilidade coloidal ao longo do tempo de estocagem. Portanto, a somatória dos pontos explorados indicam que a formação de *trub* na

etapa de fervura é acentuada. Essa proposição faz referência a uma cerveja mais límpida, já que as proteínas e peptídeos maiores são retirados da cerveja por precipitação.

Assim como no grão de cevada, os carboidratos compõem a maior parte da massa do trigo sarraceno. O teor de carboidratos compreende os valores de 59 a 70 % de sua massa. A disponibilidade de amido no grão também é alta, 70 a 91 % dos carboidratos, podendo variar de acordo com a quantidade de proteínas da cultura, sendo que 33 % (m/m) desse amido se refere ao amido resistente (AHMED *et al.*, 2013; KREFT *et al.*, 2006).

O conteúdo de lipídeos totais varia dependendo da cultura e região, podendo alcançar valores entre 1,5 e 4 % do seu conteúdo. Os principais ácidos graxos da composição do trigo sarraceno são o linoleico (34,4 %), oleico (35,9 %), e palmítico (18,6 %), ácido esteárico (1,9 %) (AHMED *et al.*, 2013). Uma quantidade acentuada de ácidos graxos é capaz de interferir no aroma e sabor da cerveja (HOLT *et al.*, 2018).

Por fim, os polifenóis também têm grande importância no conteúdo do trigo sarraceno. O conteúdo de rutina pode variar de 126 a 366 mg/g do grão, sendo que os valores mais altos são observados no grão no período de germinação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Estudo de Prospecção Científica e Tecnológica

A prospecção baseou-se em duas perspectivas: tecnológica e científica, realizadas por meio de pesquisas de patente e artigos científicos, respectivamente. As buscas ocorreram no mês de abril de 2019 adotando-se duas bases de dados como fonte de pesquisa, sendo elas: a plataforma de busca *Questel Orbit Intelligence* (Orbit) e *Web of Science* para artigos científicos indexados, para o período de 1988 a 2018.

Foram selecionadas palavras-chave como “buckwheat”, “beer”, “gluten free”, “brew” e “beverages”, relacionando as respostas de trigo sarraceno com a produção de cerveja, assim como os principais operadores booleanos utilizados, que foram “*”, “AND” e “OR”. As palavras-chave utilizadas nestas buscas atendeu aos verbetes em inglês, com uso das truncagens necessárias.

A busca na base Orbit (ORBIT, 2019) foi realizada através da inserção dos termos de busca em “search”, “document search”, “article title”, “abstract”, “language: English”. Na plataforma de busca *Web of Science* (WEB OF SCIENCE, 2019) realizou-se as buscas selecionando-se a opção “busca avançada” e, na sequência, inserido as palavras-chave no “título” e no “resumo”, o qual foi utilizado para a reprodução das buscas realizadas e geração de figuras e gráficos específicos a partir dos resultados obtidos.

4.2 Avaliação de Características do Grão e Malte

As amostras de trigo sarraceno nas formas malteada e *in natura* foram cedidas pelas empresas Maltes Catarinense e Agrícola Sempre Viva, respectivamente.

4.2.1 Umidade do Grão

A análise de umidade foi determinada em estufa (marca Quimis) e balança analítica (da marca Kerne) conforme Método EBC (*European Brewery Convention*) 6.1.

4.2.2 Mosto Congresso

4.2.2.1 *Extração dos Grãos*

A análise seguiu a adaptação do Instituto Adolfo Lutz (2008) da metodologia EBC 4.5.1, onde a gravidade específica foi medida por refratômetro da marca *MyLabor* e a conversão para graus *platos* feita mediante metodologia 8.3 EBC.

Essa metodologia analisa o extrato do malte, e outros grãos, a partir do mosto congresso para calcular a concentração de materiais solúveis disponíveis ao mosto a partir da ação enzimática de proteases, α - e β -amilases, principalmente. Como trata-se de um estudo comparativo entre os grãos, os nomes e formas do trigo sarraceno foram ocultados e trocados por letras para facilitar a identificação e leitura durante o estudo, tendo adotados os seguintes:

- MCP = Malte de cevada tipo Pilsen
- MTS = Malte de Trigo Sarraceno Comercial
- TS = Trigo Sarraceno *in natura*

4.2.2.2 *Extração com Substituição de 45% (m/m) de Malte de Cevada por trigo sarraceno em duas formas*

Quanto a confecção dos mostos e cervejas, além dos materiais apresentados, houve a substituição de 45% (m/m) da matéria prima principal pelo grão em estudo que seguiu adaptação da metodologia de EBC 6.3, específica para uso de adjuntos, onde foram acrescentados os seguintes nomes:

- 45MTS = 55% (m/m) de malte de cevada tipo pilsen e 45% (m/m) de malte de Trigo Sarraceno comercial
- 45TS = 55% (m/m) de malte de cevada tipo pilsen e 45% (m/m) de Trigo Sarraceno *in natura*.

4.2.2.3 *Viscosidade*

A viscosidade foi aferida seguindo adaptação da metodologia EBC 9.13 para os mostos e cervejas, por meio do uso de viscosímetro capilar de vidro (viscosímetro de Oswald) nº 200, utilizando-se da densidade da água em 25 °C de 0,09970 g/mL, com resposta em mPas.s⁻¹.

4.2.2.4 *Análise de Proteínas Solúveis*

A quantificação de proteínas solúveis ocorreu por meio de metodologia Bradford. Em placas de ensaios de imunoabsorção enzimática (ELISA), onde foram adicionados 10 µL de cada amostra, diluída em 2 vezes. Posteriormente, foi adicionado 200 µL do reagente de Bradford da marca Sigma. Após 10 minutos, foi feita a leitura da absorbância da luz no comprimento de onda de 595 nm em espectrofotômetro de UV-Vis SpectraMax M2 da Molecular Devices.

A quantificação ocorreu por meio de linearização de curva analítica feita anteriormente ao procedimento de quantificação. O reagente utilizado como solução padrão foi a albumina com 5 pontos entre as concentrações de 0,0125 mg/mL a 1 mg/mL.

4.2.3 **Escalonamento de Produção**

A escolha pelo insumo utilizado nessa etapa foi feita mediante comparação os parâmetros físico-químicos dos mostos confeccionados pelo item 4.2.2. A partir desses dados duas produções de cerveja *lager* do tipo *Pilsen* foram escalonadas para o acompanhamento da fermentação e análise de degustação, além da análise de glúten e demais procedimentos dos parâmetros físico-químicos da cerveja. Foram realizadas na planta piloto da empresa Agrícola Sempre Viva, localizada no Núcleo Rural Rio Preto, Planaltina, Distrito Federal.

O padrão foi produzido utilizando 12,75 Kg de malte de cevada tipo Pilsen (Maltaria Agrária) e 7,25 Kg de malte de cevada do tipo *Vienna* (Maltaria Agrária). A curva de mosturação concentrou a atividade enzimática nas temperaturas de 48°C para as enzimas proteases durante 15 minutos, seguidos de mais 15 minutos a 62°C para a ação das enzimas β-amilases e repouso a temperatura de 71°C por também 15 minutos, seguido de aquecimento até 78°C para destinação a próxima etapa do processo, filtração.

A filtração ocorreu e bagaço ainda foi lavado com 40L de água a 78°C. Removeu-se o bagaço e o mosto foi para a etapa de fervura. Essa ocorreu por 1 hora com a adição de 50g de lúpulo Citra (HVG) e ao final da fervura foi adicionado mais 50g do mesmo lúpulo. Esse mosto foi intitulado MCP.

A cerveja com malte de trigo sarraceno foi confeccionada por meio do mesmo procedimento, porém empregando 7,25 Kg de malte de trigo sarraceno comercial, com os mesmo tempos e temperaturas, sendo essa produção nomeada como 45MTS.

Ambos os mostos foram destinados a etapa de fermentação, onde 46 g do fermento S23 (*Saccharomyces pastorianus*) da Marca Fermentis foram adicionados. A fermentação ocorreu por 168 h a 10 °C e posterior maturação por 168 h a temperatura de 0 °C. O envase foi realizado pela adição de *priming* com 120 g/L de açúcar comercial.

4.2.3.1 *Análise de Fermentação*

4.2.3.1.1 *Aspectos Físico-Químicos*

Após a brasagem, o mosto foi recolhido e as análises que se sucedem tiveram como branco a resposta do mosto, sem adição de levedura (Tempo (h) = 0). Após a adição de leveduras 50 mL de mosto foram coletados diariamente por 120 h. Essas alíquotas foram analisadas por meio de pH (pHmetro da marca Quimis) e a gravidade específica foi aferida por refratômetro analógico da marca MyLabor. O restante do conteúdo foi centrifugado e o sobrenadante foi congelado para análises posteriores do conteúdo de fermentação.

4.2.3.1.2 *Análise de Conteúdo de Fermentação*

O conteúdo de açúcares e ácidos orgânicos foram quantificados nas amostras coletadas durante a fermentação por CLAE, em um sistema Shimadzu de caixas acopladas. Utilizou-se a coluna Shimadzu Shim-Pack SCR 101-H (300 x 7,9 mm), detector do modelo SPD-20^a, para análise dos ácidos orgânicos, e detector de índice de refração (RID) modelo RID-10A, para quantificação dos açúcares e alcoóis, como descrito pela Tabela 4. A fase móvel utilizada foi de H₂SO₄ (5mM) sob taxa de 0,6 mL/min por 26 min a 60 °C. Cada amostra teve um volume de injeção de 10 µL. (GUILHERME *et al.*, 2015; SHIMADZU CORPORATION, 2017).

A quantificação dos compostos foi feita mediante curva padrão que seguiu o intervalo de concentrações descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos tempos de retenção e detectores utilizados na análise dos produtos de fermentação.

Composto	Intervalo da Curva Padrão (mg/mL)	Tempo de retenção (RT)	Detector
Maltotriose	0,05 – 1	8,0	RID
Maltose	0,5 – 10	8,8	RID
Glicose	0,5 – 10	10,5	RID
Glicerol	0,05 – 1	15,1	RID
Etanol	0,5 – 10	24,4	RID
Ácido Cítrico	0,0125 - 0,25	9,1	Uv-vis
Ácido Succínico	0,125 – 2,5	13,1	Uv-vis
Ácido Láctico	0,125 – 2,5	14,2	Uv-vis
Ácido Acético	0,0625 – 1,25	16,7	Uv-vis

Fonte: Autorial Própria, 2019.

4.2.3.2 Produto Final

4.2.3.2.1 Características Físico-Químicas

Análise feita no laboratório de falsificação de bebidas da Polícia Civil do Distrito Federal (PC-DF). Para determinação das características físico-químicas das amostras produzidas utilizou-se o sistema de medição modular para análise de cerveja PBA-B Geração M-Alton Paar, acoplado ao Alcozyzer Plus Beer e ao medidor de densidade (DMA 5000 M).

4.2.3.2.2 Composição

4.2.3.2.2.1 Análise de Glúten

Essa análise foi feita por laboratório especializado da empresa Prozyn, utilizado o kit para análise de glúten da empresa RomerLabs, o qual inclui teste qualitativo de presença de glúten, por meio de dispositivos de fluxo lateral (LFDs) e ensaio quantitativo de imunoabsorção enzimática a partir do anticorpo G12. Para a quantificação a empresa RomerLabs fornece 5 padrões para construção da curva padrão.

4.2.3.2.2.2 Polifenóis Totais

A análise de polifenóis totais foi determinada por meio de absorbância no comprimento de 600 nm após reação entre as distintas formas de polifenóis e o íon Fe (III), conforme Método EBC 9.11. sendo feita em triplicata (n=3).

4.2.3.2.3 *Análise Sensorial*

4.2.3.2.3.1 **Painel Sensorial**

O painel sensorial foi formado mediante treinamento por pessoal habilitado com aulas teóricas e práticas, nas quais o kit de *off-flavours* da empresa FlavorActiv foi utilizado. Posterior ao treinamento, o painel sensorial foi formado por 7 pessoas que obtiveram nota maior ou igual a 8 em teste cego. Este grupo foi o responsável por avaliar as amostras apresentadas neste trabalho com auxílio da ficha discricional e avaliativa, conforme ANEXO B. Nessa ficha foram atribuídas notas de 0 a 5 para cada aroma, sabor e percepções físicas da cerveja, onde 0 indicava a ausência desse atributo e 5 implicava em forte detecção. Espaços em branco também foram disponibilizados para qualquer percepção fora das previamente selecionadas conforme ficha discricionária. A média dos resultados ($n = 7$) permitiu a construção de gráficos aranha/teia para a representação comparativa das cervejas MCP e 45MTS. Esse resultado também guiou a procura de aromas e sabores em teste de CLAE-EM do próximo item.

4.2.3.2.3.2 **Análise de Aromas e Sabores por CLAE-EM**

As amostras finais de escalonamento foram analisadas mediante o uso do equipamento CLAE da marca Shimadzu, modelo LC-10AD, equipado com detector de espectrometria de massas. Utilizando-se da passagem de fase móvel gradiente, em que inicia-se a análise com água-ácido acético (98:2, v/v), posteriormente é incluindo o metanol para proporção de 70:28:2, (v/v/v) de metanol-água-ácido acético. Em função da ausência de alguns padrões para quantificação, os picos foram identificados em banco de dados existente no próprio programa de computador do equipamento.

Para melhor entendimento, os compostos foram listados, seguindo padrão alfa numérico. Ao todo, 11 (onze) moléculas foram avaliadas e então divididas em 4 (quatro) quadros, nos quais 3 (três) delas fazem referência aos grupos funcionais (Quadros 4, 5 e 6) e a última, trata-se da apresentação das moléculas de aroma e/ou sabores condimentados (Quadro 7).

4.3 Tratamento Estatístico

A análises foram realizadas em triplicata ($n = 3$), salvo aquelas que apresentarem descrição diferente. Os resultados são apresentados pela média \pm desvio padrão. Para comparação entre os grupos, o teste *t-student* foi aplicado considerando significância de 5%, com 4 graus de liberdade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Prospecção Científica e Tecnológica

A Tabela 5 apresenta, respectivamente, um resumo geral dos resultados obtidos através dos bancos de patentes na plataforma de busca Orbit e *Web of Science*. Quando se busca nos bancos de dados a palavra “buckwheat*”, observa-se previamente que 80,5% das comunicações foram pedidos de patente, enquanto que 19,5% foram classificados como artigo. Portanto, o trigo sarraceno apresenta ampla aplicação industrial, o que justifica o número de patentes ser superior ao número de artigos. Logo, entende-se que por ser um pseudocereal cultivado em diversos países, sua aplicação industrial é mais rentável, não sendo objeto usual de pesquisas.

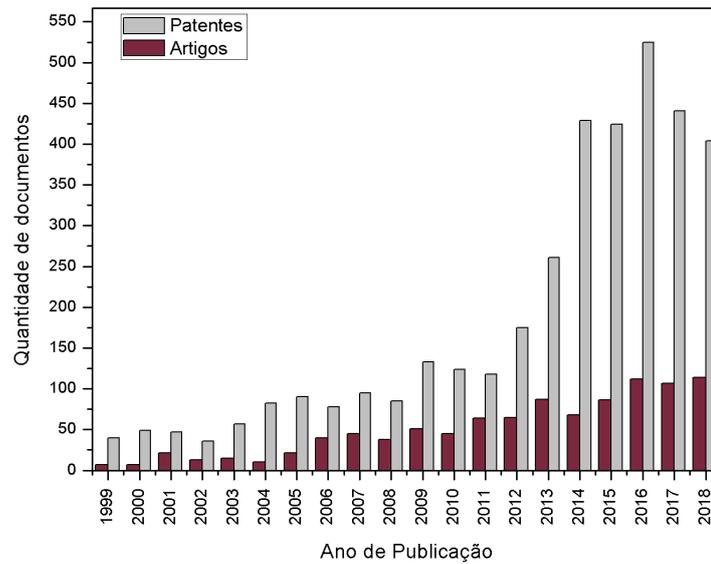
Tabela 5 - Pesquisa por combinações de palavras-chave na plataforma de busca online Orbit e Web of Science com os termos destacados no período de 2018-1999.

Nº da busca	Palavra	Operador	Palavra	Operador	Palavra	Patentes	Artigos
1	Buckwheat	-	-	-	-	12545	3330
2	Buckwheat	AND	Food	-	-	3070	810
3	Buckwheat	AND	Brew*	-	-	434	35
4	Buckwheat	AND	GlutenFree	-	-	41	252
5	Buckwheat	AND	Gluten	-	-	381	296
6	Beer	AND	GlutenFree	-	-	12	92
7	Beer	AND	Gluten	-	-	216	137
8	Buckwheat	AND	Beer	-	-	99	32
9	Buckwheat	AND	Beverge*	-	-	515	34
10	Buckwheat	AND	Beer	AND	GlutenFree	2	20
11	2 OR 3 OR 4 OR 6 OR 9					3817	1062

Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme Figura 13, além dos números da Tabela 5, vê-se que houve concentração da produção de documentos patentários do ano de 2014 a 2018, quando o número de documentos superou 10% das produções de todos os anos. Os últimos 4 anos concentraram 60,2% da documentação de patentes por todo o mundo, enquanto que o percentual para a produção científica foi de 45,9% para o mesmo período.

Figura 13 - Quantidade de depósito de patentes e artigos nos últimos 20 anos sobre trigo sarraceno, recuperados pela plataforma de busca por patentes Orbit e banco de dados Web of Science.

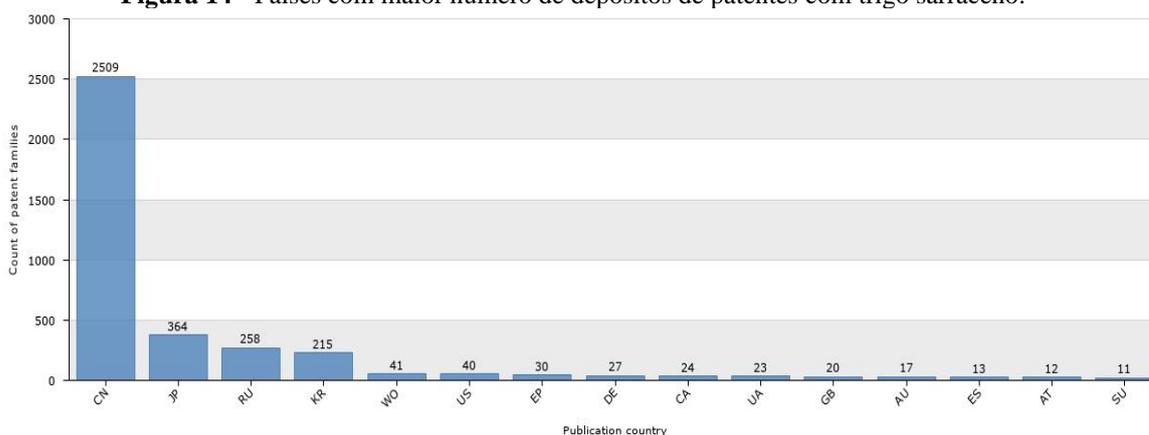


Fonte: Autoria própria (2019).

O número de patentes e artigos quando combinados os termos “buckwheat”, “beer” e “Gluten Free” diminui drasticamente (cerca de 1000 vezes). Esse operador de restrições avaliou diretamente o emprego do pseudocereal na produção de cerveja sem glúten. Como no Brasil e em diversos países não é possível proteger por meio de patentes receitas alimentícias, em função da presença de anterioridade e insuficiência descritiva, os números decaem consideravelmente como destacado.

A Figura 14 apresenta a distribuição dos países pela quantidade de patentes demonstrando assim de maneira assertiva que o desenvolvimento tecnológico para uso e beneficiamento do grão se concentra nos países onde há uma cultura de consumo do grão em suas receitas diárias, tais como: China (CN), Japão (JP), Rússia (RU) e República da Coreia (KR). Em destaque, encontra-se a China, fator associado às políticas de proteção de tecnologias por patentes, que é extensivamente difundida e bastante usada em função do forte ecossistema de inovação existente no país (OLIVEIRA, 2018).

Figura 14 - Países com maior número de depósitos de patentes com trigo sarraceno.

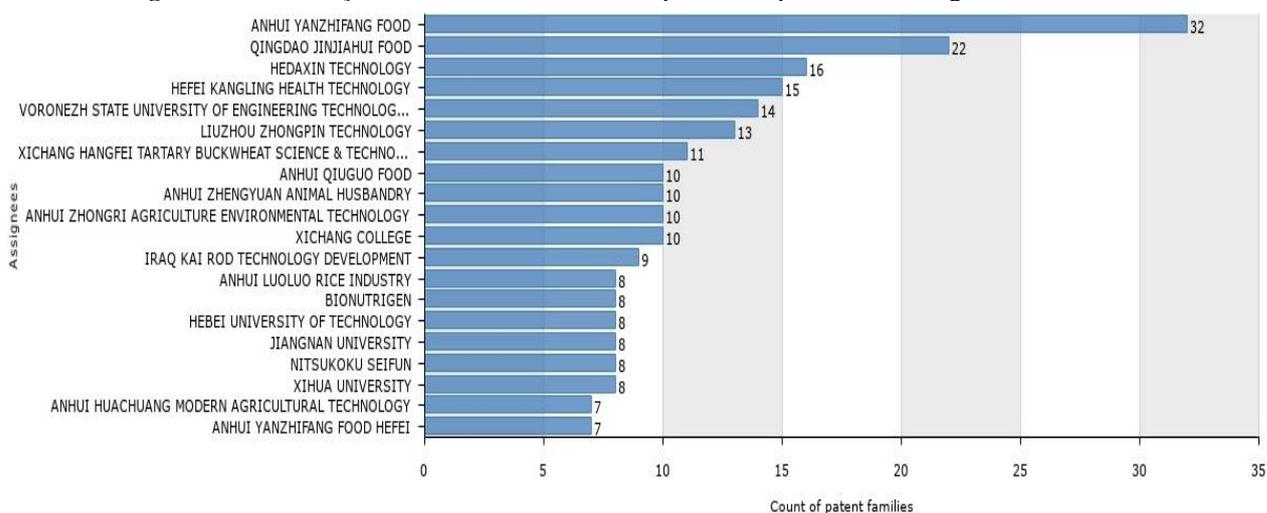


Fonte: ORBIT (2019).

A China com destaque no número de depósitos de patentes (2509) ultrapassa o segundo colocado em quantidade, Japão (364), em quase 7 vezes, fruto tanto da ascensão global do país como superpotência comercial como também de empresas específicas no ramo de alimentos. Nesse caso específico (dentro dos termos pesquisados) uma empresa se destaca no ramo cujo alcance foi expandido a partir de 2001 com seu estabelecimento em diversas cidades. A empresa privada nominada Anhui Yanzhifang Food Ltd. (como apontado na Figura 15 como destaque no número de depósitos de patentes) foi modernizada e expandida em 2009. Com equipe própria de PD&I tem apresentado um resultado expressivo no números de documentos patentários, sendo o trigo sarraceno uma de suas matérias primas mais utilizadas e empregadas nos processos produtivos de produtos sem glúten.

Tratando ainda das empresas e instituições, a Figura 15 mostra o *ranking* de instituições que protegeram patentes sobre o pseudocereal. Essa figura reforça a tendência de empresas chinesas na utilização desse material e em sua produção tecnológica.

Figura 15 - Instituições com maior número de depósitos de patentes com trigo sarraceno.



Fonte: ORBIT (2019).

No cenário mundial de proteções de patentes, o Brasil está em 16º lugar. Foram 9 patentes protegidas no país, discriminados na Tabela 6. Pode-se observar que somente uma foi desenvolvida e protegida no Brasil (BR102013003182). As demais foram produzidas em outros países e aqui também foram protegidas por meio de escritórios internacionais. O exemplo de empresa mais conhecida no setor é a Heineken que apresentou dois documentos patentários para a produção de cervejas sem glúten, sendo uma delas por meio do uso do trigo sarraceno e arroz.

Considerando que o mercado cervejeiro objetiva proporcionar maior variedade de receitas e tipos de cervejas, são utilizadas matrizes amiláceas não convencionais no processo de produção. É nessa perspectiva que o incremento do trigo sarraceno às cervejas se faz presente e vem sendo trabalhado por empresas e pesquisadores, além disso, abre novos caminhos para produtos comerciais sem glúten que possui um nicho crescente de consumidores.

Tabela 6 - Pedidos de proteção por meio de patentes no Brasil.

Nº de patente	Título	Instituição/Depositante
ZA9902543	Gluten-free beer	HEINEKEN ITÁLIA
CA2268506	Gluten-free beer containing rice malt and buckwheat	HEINEKEN ITÁLIA
BR 102013003182	Gluten-free beer production process	VITOR CARLOS VEIT*
NO20001614	Suffed food starch products and method for making the same	QUAKER, QUAKER OATS*
US20080138485	Snack chip containing buckwheat hulls	FRITO LAY*
GB9826976	Puffed cereal cakes	HIGH QUALITY FOOD S.A
KR20070091391	Fermented bubble drink with functionality	TAE GOOK KWON
CN102987383	Composition for balancing gut microbiota and preparation and the uses thereof	DAD JA SHANGHAI
CA2923633	Soft biscuit with slowly available glucose	GENERAL BISCUITS

Fonte: Autoria própria (2019).

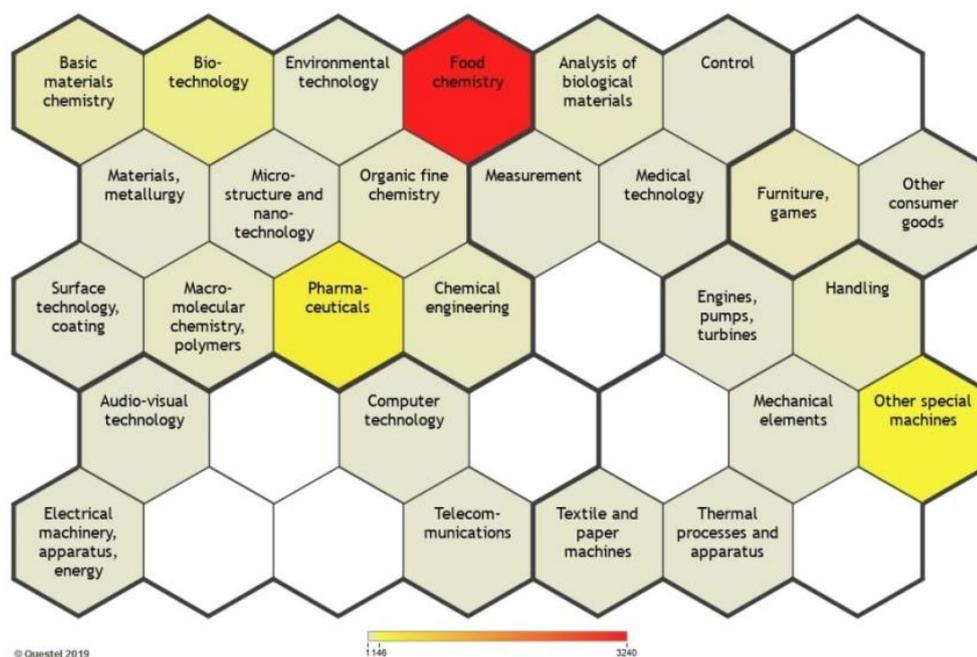
A patente brasileira citada não foi associada a qualquer instituição e trata-se de uma invenção que abrange o processo de fabricação de uma cerveja sem glúten, por meio da utilização de matérias primas com a proteína, mas que é degradada pela adição de proteases das classes e subclasses da pepsina, tripsina, quimotripsina, papaína, bromelina, quimosina, ficina e das enzimas das subclasses da mucopepsina, da carboxipeptidase A, da carboxipeptidase B ou a gly-xaacarboxipeptidase, conforme o tipo de grão e cervejas utilizadas (VEIT, 2014)

Existe uma diferença relevante na patente de Veit (2014). O autor indica que para evitar potencial contaminação cruzada, as *Saccharomyces* devem ser cultivadas em meios sem glúten, já que a adição da proteína após quebra proteica, ocorrida na parte quente da produção implicaria em contaminação cruzada. Por isso, Veit sugere a adição do coquetel enzimático também no meio de cultivo, para que a proteína esteja ausente em todas as etapas do processo (VEIT, 2014). Entretanto, a partir dos estudos desenvolvidos por esse trabalho, sugere-se que para o uso do estado da arte da patente brasileira de Veit, seja empregado um meio de crescimento feito a partir de trigo sarraceno, o qual tenha em sua composição amido e aminoácidos essenciais para a reprodução das leveduras.

A Tabela 6 também corrobora com as informações das Figuras 14 e 15, onde pode-se observar uma predominância de grandes empresas do setor alimentício protegendo tecnologias por meio de patentes relacionadas a química dos alimentos, mais especificamente a trigo sarraceno e cerveja.

A Figura 16 demonstra de maneira gráfica a predominância dos domínios tecnológicos utilizados para as patentes que envolvem o trigo sarraceno. Visto que a maioria delas está relacionadas com a química dos alimentos, fato esperado pela quantidade de nutrientes, proteínas e aminoácidos em sua composição propositalmente integrandos as receitas com a adição do trigo sarraceno. Além de seus benefícios na alimentação humana e na agricultura, outro fator de importância a ser considerado é a sua vasta utilização em culturas de grande população, como a asiática, fator que acresce em número as pesquisas e demais produções tecnológicas derivadas desse alimento.

Figura 16 - Relação de domínio tecnológico de depósito de patentes.



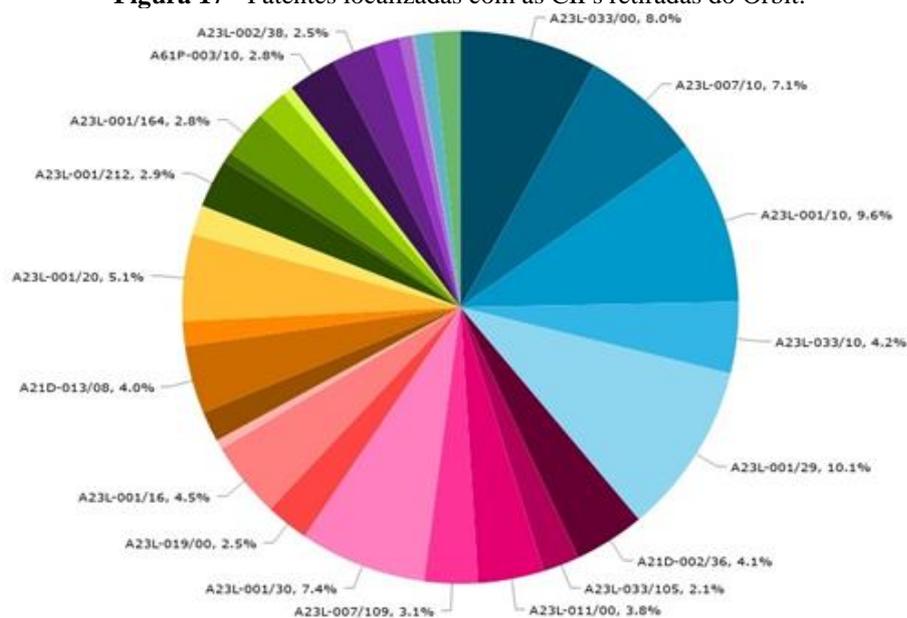
Fonte: ORBIT (2019).

Destoante do tema que engloba a maioria das patentes, mas não menos importante, em segundo lugar no que diz respeito ao domínio tecnológico das patentes, encontra-se o potencial farmacêutico do trigo sarraceno. Tal relevância desse domínio entre a área de proteção das patentes era esperado devido a diversos estudos de concentração de rutina encontrada na planta, principalmente na flor do trigo sarraceno, bem como os estudos da medicina tradicional chinesa, que consideram o trigo sarraceno como um medicamento. A concentração de rutina têm sido maior que a esperada em outras culturas (KREFT, 2006) e proporciona a vantagem de não gerar competição entre a produção alimentícia, pois trata-se da exploração de todo o material, que até então é utilizado em sua maioria como palhagem.

Outra área destacada na Figura 16, quase no mesmo patamar que a área farmacêutica, corresponde às máquinas especiais. As patentes nessa área referem-se ao tratamento do grão em sua manufatura relacionada a novos tipos de maquinário para moer, descascar e tratar o trigo sarraceno conservando sua composição primitiva.

Com a análise da Figura 16 também é possível ter um panorama geral de como as tecnologias relacionadas ao trigo sarraceno estão distribuídas. Esse panorama fica mais evidente quando se faz a análise das patentes e famílias de patentes através da Classificação Internacional de Patentes (CIP) como apresentado na Figura 17. Através da CIP é possível identificar a quais áreas e subáreas se dividem cada documento, entrando nos detalhes da tecnologia, podendo aprofundar o entendimento generalizado por domínios tecnológicos como apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Patentes localizadas com as CIPs retiradas do Orbit.



Fonte: ORBIT (2019).

Por meio da Figura 17 foi construída a Tabela 7 para melhor entendimento das classes e subclasses das patentes dispostas neste estudo. Dessa maneira é visto que as categoria A23L é a mais citada, equivalendo a 75,7% do total de patentes da Figura 17, as outras categorias foram de A21D com 8,1% e A61P com apenas 2,8%.

Tabela 7 - Definição das categorias e subcategorias das CIP de acordo com o INPI das subseções encontradas na Figura 17.

Classe	Descrição	Subclasse	Atribuição
A21	Cozedura ao forno; equipamento para preparo ou processamento de massas; massas para cozedura ao forno	D	Tratamento, p. ex. conservação, de farinhas ou massas, p. ex. pela adição de matérias; cozimento; produtos de panificação; conservação dos mesmos
A23	Alimentos ou produtos alimentícios; Seu beneficiamento, não abrangido por outras classes	L	Alimentos, produtos alimentícios ou bebidas não alcoólicas, não abrangidos pelas subclasses A21D ou A23B-A23J; Seu preparo ou tratamento, p. ex. cozimento, modificação das qualidades nutritivas, tratamento físico; Conservação de alimentos ou produtos alimentícios, em geral
A61	Ciência médica ou veterinária; Higiene	P	Atividade terapêutica específica de compostos químicos ou preparações medicinais

Fonte: Elaborado pelos autores a partir da tabela de classificação da WIPO.

Com o auxílio desses dados, pode-se mais uma vez ver que a utilização medicinal do trigo sarraceno é muitas vezes introduzida pelo seu consumo direto, número muito superior ao uso de apenas um dos seus compostos, já que como foi dito anteriormente apenas 2,8 % das

cevada por farinha de trigo sarraceno e aveia, na tentativa de diminuir ou eximir a concentração de glúten nos alimentos preparados. É nessa área também que podemos relacionar as patentes das categorias A21D e A23L, que tratam da conservação, preparo e beneficiamento de alimentos por meio da criação de novos maquinários ou processos de preparo.

Ainda na área relacionada a farinhas vê-se que os pontos são permeados a diversos outros temas relacionados a alimentação, a exemplo têm-se a área em preto que trata dos temas como preparo de macarrão e massas, assim como uma área em azul claro que trabalha o tema de preparo de chás e bebidas asiáticas. Finalmente, a área que vai de encontro a medicina chinesa, em vermelho no canto inferior central, também é permeada pelas patentes relacionadas a farinha. O interessante nessa análise é entender que existe um caminho científico favorável ao tratamento de insumo na medicina, além do apresentado pelo consumo do trigo sarraceno.

Analisando os pontos marginais do gráfico tem-se a área que aborda os temas probióticos, polissacarídeos e rutina (em rosa no canto superior esquerdo), uma pequena área no canto superior central que trata da utilização do material do grão como material funcional de precursor para fermentação com ácido láctico e o seu uso com adição de pó de turmalina com sentido terapêutico em travesseiros, por exemplo. Fazendo um paralelo com a classificação CIP estas patentes dizem respeito as categorias A23L e A61P.

Utilizando o direcionamento desse estudo, diversas áreas se relacionam a utilização do trigo sarraceno na cerveja e em outros meios de produção de bebidas, sendo elas a pesquisa que já avança nesse sentido. Pode ser verificado na área de produção de bebidas alcoólicas, como vinhos (em azul claro no canto superior direito), estando estreitamente relacionada com a área de processamento e pó instantâneo.

Tendo evidenciado a prospecção tecnológica do trigo sarraceno, fez-se a prospecção científica, onde a busca de artigos por meio do operador “OR” para as buscas 2, 3, 4, 6 e 9 apresentados na Tabela 5, correspondeu a 1.062 publicações, nas áreas de tecnologia e ciência dos alimentos, química aplicada e nutrição, como visto em Figura 18. A combinação dos termos escolhidos dessa maneira englobam toda a produção que associa o trigo sarraceno à alimentos, fabricação de bebidas fermentadas, produtos sem glúten e bebidas (*buckwheat + food; brew*; gluten free; beverages*), assim como, a pesquisa para cerveja sem glúten (*beer + gluten free*). Termos como “*brew**” e “*beverage*” foram utilizados no contexto de indicar que existem bebidas fermentadas ou não que podem utilizar o trigo sarraceno, mas não necessariamente para o produto cerveja. Da mesma forma que a combinação entre “*beer*” e “*gluten free*” pode englobar cervejas sem glúten que não necessariamente utilizem o trigo sarraceno para conferir essa propriedade.

Assim, vale pontuar na Tabela 5 algumas dessas condições. A busca de número 6 da combinação dos termos “*beer*” e “*gluten free*” resultaram em 92 artigos publicados no período analisado. Já para a busca de número 8 com os termos “*buckwheat*” e “*beer*” foram encontrados 32 artigos, adicionando o termo “*gluten free*” (busca número 10) essa quantidade ainda diminuiu mais, chegando a 20 artigos. Tal fato evidencia que nem todas as pesquisas relacionadas a cerveja sem glúten necessariamente se relacionam ao trigo sarraceno (apesar de que o mesmo tem uma participação importante nesse segmento) estando assim relacionados a cereais e pseudocereais como arroz, milho, milheto, sorgo e quinoa que também não apresentam glúten e podem ser integrados às cervejas desse tipo.

Pode-se observar que os setores da agricultura, biotecnologia e toxicologia são diversamente citados, o que foi atribuído a uma função recorrente da planta de trigo sarraceno quanto a fixação de fósforo no solo, aumento de nutrientes para as culturas posteriores e, finalmente, os benefícios do uso da planta como palhagem.

Figura 19 - Domínios relacionados a publicações referentes ao trigo sarraceno.



Fonte: Web of Science (2019).

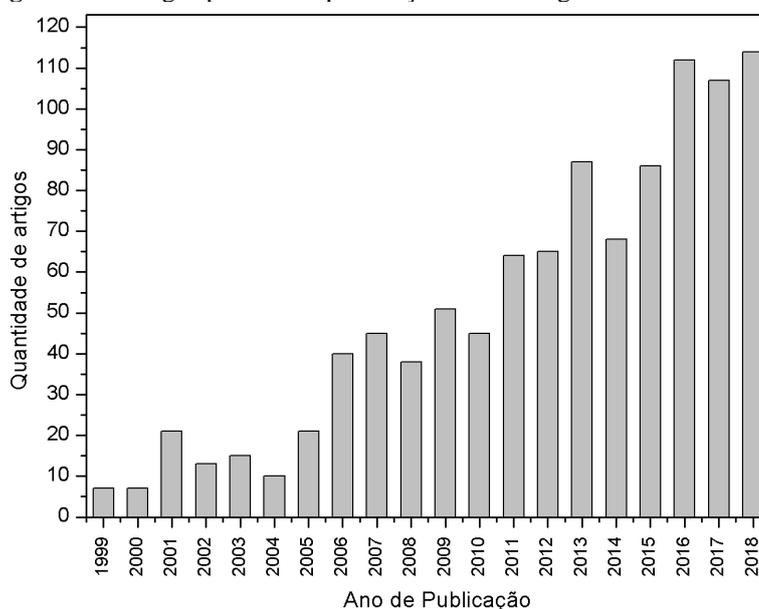
Ainda sobre a Figura 19 vê-se que os artigos seguem uma tendência pela pesquisa discricional do grão ao que se refere a sua composição e utilização em alimentos, seguindo o nicho de revistas na área de nutrição, medicina e de tecnologia de alimentos. Dentre os artigos, muito estudos têm objetivos comparativos, estudando as composições de cereais e pseudocereais por diversas metodologias, que acabam por exaltar as propriedades benéficas do grão, principalmente ao que se diz respeito a sua carga proteica. Entretanto é comum que qualquer alimento não apresente apenas benefícios, por isso artigos são produzidos no sentido de estudar e revisar moléculas fitoquímicas que apresentem adversidades ao consumo humano, tanto quanto benefícios. A exemplo têm-se o artigo de Mattila *et al.* (2018) que fez um estudo

comparativo entre as sementes de linhaça (*Linum usitatissimum*), quinoa (*Chenopodium quinoa*), fava (*Vicia faba*), trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*) e outros, analisando alguns compostos fitoquímicos que poderiam ser benéficos e aqueles chamados de “antinutricionais” ou não-nutritivos.

No estudo constatou-se que a farinha de trigo sarraceno tem alta carga fenólica compostos com propriedades capazes de reduzir riscos de doenças cardiovasculares, diabetes e osteoporose, entretanto os taninos condensados, também uma classe de polifenóis, é considerado um composto não-nutritivo, pela sua capacidade de ligação com algumas proteínas e amido, impedido o uso ou captação desses compostos pelo organismo humano e animal. Quando o estudo foi direcionada a esse tipo de polifenol, além da quantificação dos inibidores de proteases, o trigo sarraceno também apresentou altos níveis, na comparação com os demais matérias (199 ± 4 mg/100 g de material seco), tendo ficado em segunda posição na correlação entre as quantidades de taninos e em primeiro lugar quando o potencial do inibidor de tripsina, inibidor de proteases, foi comprovado (MATTILA, 2014).

Com esse dado, a Figura 20 demonstra a tendência de crescimento das pesquisas durante os anos, com uma série de variações em seus números no decorrer dos anos avaliados, mas de forma geral apresentando uma curva crescente ao longo dos anos.

Figura 20 - Artigos por ano de publicação sobre o trigo sarraceno.



Fonte: Autoria própria com dados do Web of Science (2019).

O crescimento no número de publicações, destacado na Figura 20, revelam não só um interesse na utilização do trigo sarraceno em diversos setores, mas também acompanha fenômenos globais inerentes as matrizes alimentícias tais como o crescimento populacional e consequentemente o crescimento no consumo de alimentos, a diversificação do mercado que

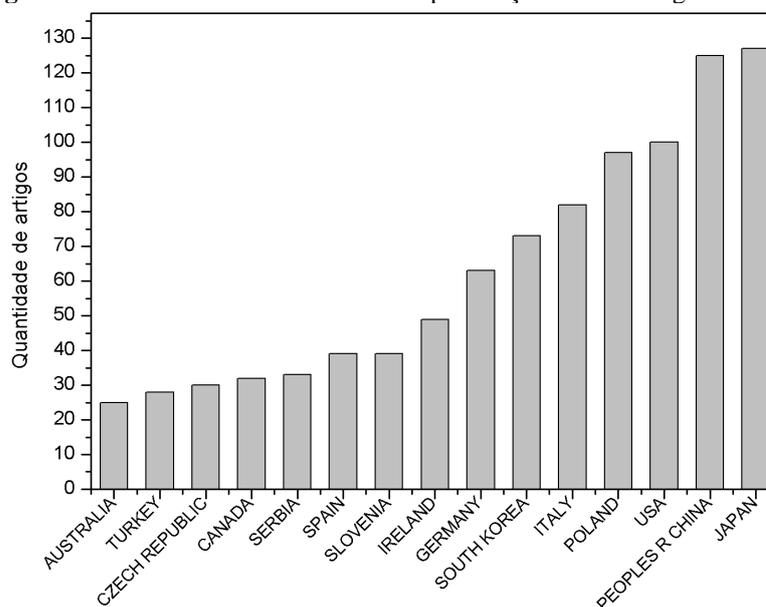
por sua vez abre portas para especificidades relacionadas a esses produtos como o segmento dos alimentos sem glúten e a possibilidade de incorporar novos elementos a dieta diária.

No caso do mercado cervejeiro esta crescente também é evidenciada não só no que diz respeito a artigos e patentes. O consumo e produção de cerveja no mundo aumentou de forma exponencial nos últimos anos, especialmente no Brasil posicionando-se como o terceiro maior produtor de cerveja no mundo (140 milhões de hectolitros), ficando atrás apenas da China e Estados Unidos (dados de 2016) (LIMA, 2017). Com o aumento da produção de cerveja aumenta-se a demanda por matérias-primas, nesse contexto surge a necessidade de diversificar os elementos adicionados a cerveja e outros cereais e matérias-primas passam a ser utilizados nas receitas.

Buiatti *et al.* (2018) avaliou o incremento de pseudocereais isentos de glúten (milheto, amaranto, trigo sarraceno e quinoa) como adjuntos em cervejas e concluiu que a presença destes na bebida confere não só a diminuição no teor de glúten, como também o aumento da estabilidade coloidal. Em destaque, os melhores resultados foram gerados a partir do trigo sarraceno que, após processo de malteação, obteve os melhores resultados de rendimento e relação otimizada quanto a carga proteica e fenólica, os quais são capazes de interferir diretamente na estabilidade coloidal.

Diferente do observado para patentes, o país que mais produz artigos é o Japão, como apresentado na Figura 21, seguido da China. Como os maiores depositantes de patentes são indústrias, o perfil de produção de artigos é diferente uma vez que a cultura de divulgação de resultados não tem fins comerciais.

Figura 21 - Países com maior número de publicações sobre o trigo sarraceno.



Fonte: Autoria própria com dados do Web of Science (2019).

Mediante os resultados de prospecção científica e tecnológica, além da demonstração de diversos trabalhos que estudaram o incremento do trigo sarraceno da cerveja os próximos tópicos relatam os dados de bancada para esse material em duas formas, a malteada e não malteada. Por isso dados primordiais a vitalidade dos grãos são avaliados, assim como o seu uso e compostos solúveis na produção da cerveja.

5.2 Análise de Umidade

A primeira análise que deve ser feita no grão é o percentual de umidade. Essa fornece dados para interpretação sobre a preservação de seu conteúdo, já que umidade e temperaturas altas (>13% e >25°C, respectivamente) favorecem o desenvolvimento de insetos e microorganismos, assim como aceleram o metabolismo da sementes (DE MIRANDA, 2006; RUPOLLO, 2003). A análise de umidade é também importante para a análise do conteúdo solúvel do grão nos próximos tópicos.

Os resultados da Tabela 8 demonstram que o trigo sarraceno não requer tratamento secagem para sua utilização e nem armazenamento, uma vez que apresenta $11,07 \pm 0,04\%$ de umidade, logo não necessita de secagem em função do teor de umidade ser inferior ao recomendado (ESSLINGER, 2015; MAZZA; OOMAH, 2003).

Tabela 8 - Índices de umidade do Malte de cevada tipo Pilsen (MCP), malte de trigo sarraceno comercial (MTS) e trigo sarraceno *in natura* (TS).

	MCP	MTS	TS
Umidade (%) (m/m)	4,68 ± 0,12	10,73 ± 0,20	11,07 ± 0,04

Fonte: Autoria Própria, 2019.

5.3 Avaliação de Característica do Grão e Malte

Diante das análises com o mosto congresso, os parâmetros físico-químicos foram estudado conforme Tabela 9. Inicialmente, a leitura média de pH dos mostos apresentaram valores em torno de 4,9 para as amostras MCP, MTS e TS. O tratamento estatístico mostra a semelhança entre os pHs dos mostos produzidos, o que indica que a inserção do trigo sarraceno não altera as condições de acidez do meio. É sabido que o pH e tamponamento do meio apresentam um papel muito importante na atividade enzimática e na coagulação de proteínas, sendo assim é importante destacar esse resultado.

Quanto a disponibilidade de substratos, a Tabela 9 também dispõem dos valores de densidade e seu consequentes valores em graus platos (°P). O último permite uma comparação

mais clara quanto a quantidade de açúcares no meio, já que trata-se de valores percentuais tabelados para o conteúdo majoritário de açúcares em 100 g do mosto (SMAR EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA, 2004; MORADO, 2009).

A amostra padrão (MCP) obteve resultados de extração superiores aos que utilizaram o trigo sarraceno em suas duas formas (MTS e TS), como já era esperado e relatado para uso de adjuntos. Conseqüentemente, o padrão também apresentou valores de rendimento maiores que os demais, sendo diferente aos mostos de trigo sarraceno perante o tratamento estatístico ($t_{0MCP-MTS} = 6,83$ e $t_{0MCP-TS} = 5,85$). Os valores médios de extrato em base seca foram de 96,09%, 82,66% e 76,85%, respectivamente, o que está diretamente relacionado a concentração enzimática de cada grão. Afinal, a concentração de enzimas α - e β -amilases, além de proteases são maiores de acordo com sentido da apresentação, ou seja, MCP tem a maior quantidade, enquanto o malte de trigo sarraceno provém baixo conteúdo e o TS não tem conteúdo considerável de enzimas. (WIJNGAARD *et al.*, 2005; PHIRARIS, 2005; WIJNGAARD; REZENTTI, 2007).

Tabela 9 - Dados físico-químicos dos mostos congresso feitos com 100% dos grãos de malte de cevada tipo Pilsen (MCP), 100% de malte de trigo sarraceno comercial (MTS) e 100% de trigo sarraceno in natura (TS).

	MCP	MTS	TS
pH	4,93 ± 0,03	4,90 ± 0,03	4,99 ± 0,06
Densidade (g/mL)	1,041 ± 0,001	1,035 ± 0,001	1,034 ± 0,02
Graus Platos (°P)	10,23 ± 0,28	8,78 ± 0,28	8,46 ± 0,37
Extrato (%)	91,59 ± 2,79	76,90 ± 2,70	70,73 ± 3,58
Base Seca (%)	96,09 ± 2,92	82,66 ± 2,98	76,85 ± 3,90
Proteínas (mg/L)	184 ± 3	359 ± 1	358 ± 4
Viscosidade (mPas.s⁻¹)	1,34 ± 0,01	1,92 ± 0,06	1,99 ± 0,00

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Ainda sobre o conteúdo dos mostos, pode-se verificar que a substituição do malte de cevada por trigo sarraceno, em sua duas formas (amostras MTS e TS), aumentaram em pelo menos 2 vezes a carga de nitrogênio solúvel frente a amostra padrão, MCP, vide Tabela 9. Esse fator era esperado, já que conforme citado anteriormente, o trigo sarraceno tem alta carga de material nitrogenado em sua composição. Entretanto, devido às hidrólises decorrentes do processo de malteação, também era esperado um aumento do material de nitrogênio solúvel na amostra MTS frente a amostra TS.

Diante a técnica analítica utilizada para a obtenção desse valor, têm-se duas hipóteses: o processo de malteação pode não alterar o conteúdo de cadeias que tenham o nitrogênio, devido ao seu alto teor de aminoácidos livres, ou que a solubilização de proteínas no mosto enfrentou sua saturação perante o valor declarado.

Conforme a literatura, o estudo de Gorinstein e colaboradores (1999) mostrou que a solubilidade do material nitrogenado no mosto apresenta valores superiores a 900 mg/L, logo a saturação não foi alcançada pelo uso do trigo sarraceno. Por isso, pode-se concluir que a malteação do trigo sarraceno não modifica de forma efetiva o conteúdo nitrogenado do grão. Ainda não relata a presença de enzimas proteases em maltes de trigo sarraceno e, como essas vêm apenas do malte de cevada, apresentam limitação de atuação pela quantidade existente. Logo, tanto o MTS como o TS apresentaram mesmo valor de proteínas.

Outro parâmetro estudado foi a viscosidade, a qual apresentou acréscimo de aproximadamente $0,60 \text{ mPas}\cdot\text{s}^{-1}$ quando o trigo sarraceno foi utilizado em suas duas formas. Frente aos estudos de materiais solúveis dos grãos, pode-se dizer que a viscosidade aumentou pelo alto conteúdo de nitrogênio, assim como seu percentual de amido resistente e suas outras formas de carboidratos solúveis (WIJNGAARD *et al*, 2005). Importante citar que a alta viscosidade do mosto indica que a utilização do trigo sarraceno tende a dificultar a filtrabilidade do processo (RIBEIRO, 2016; PIRES; BRÁNYIK, 2015).

Mediante estudo anterior desenvolvido no LaBCCerVa, foi visto que o melhor rendimento e extrato são encontrados com a mostura de proporção de 1:1 (m/m) de malte de cevada e trigo sarraceno (BRASIL, 2016). Diante do exposto e tomando como base as prerrogativas exigidas pela Lei Brasileira, os mostos seguintes foram confeccionados com a substituição de 45% (m/m) do malte de cevada pelo grão de estudo em suas duas formas (malteada e não malteada).

Os valores de extrato indicam ao cervejeiro uma boa perspectiva do que se pode ocorrer no processo de fabricação de cerveja (brassagem). A partir desse dado, tem-se por base quanto do material do grão será disponibilizado, mediante solubilização de suas matrizes por meio das ações enzimáticas. No caso de adjuntos, o recomendado é o uso de enzimas exógenas (capazes de promover as hidrólises necessárias), decocção e até mesmo promover o cozimento em panela independente, paralela ao processo, a fim de obter o melhor rendimento do processo e características desejadas ao produto final (KUNZE, 2004; PORTO, 2011; RIBEIRO, 2016).

Quanto a comparação das amostras 45MTS e 45TS, observa-se que o pH permanece semelhante entre as amostras. Esses valores, corroboram com os resultados reportados por Tomotake (2002), os quais mostram que o valor de pH não prejudica a precipitação das proteínas, pois se encontra na faixa esperada para mosto cervejeiro (atividade enzimática) e de formação de *trub* no processo de brassagem. Logo, o uso do trigo sarraceno não requer adição de ácidos e sais para a correção de pH a fim de ter impacto na estabilidade coloidal do produto final (TOMOTAKE, 2002; MATHIAS *et al.*, 2014).

Tabela 10 - Dados físico-químicos dos mostos congresso feitos com 100% dos grãos de malte de cevada tipo Pilsen (MCP), 45% de malte de trigo sarraceno comercial (45MTS) e 45% de trigo sarraceno *in natura* (45TS).

	MCP	45MTS	45TS
pH	4,93 ± 0,03	4,9 ± 0,03	5,06 ± 0,05
Densidade(g/mL)	1,041 ± 0,001	1,040 ± 0,001	1,033 ± 0,002
Graus Platos (°P)	10,23 ± 0,28	9,99 ± 0,00	8,21 ± 0,00
Extrato (%)	91,59 ± 2,79	89,56 ± 0,00	75,44 ± 0,00
Base Seca(%)	96,09 ± 2,92	96,27 ± 0,00	81,97 ± 0,00
Proteínas (mg/L)	184 ± 3	349 ± 2	350 ± 4
Viscosidade (mPas.s⁻¹)	1,34 ± 0,01	1,79 ± 0,00	1,72 ± 0,08

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Quanto a extração, observa-se que a amostra 45MTS é superior o que pode ser explicado pela presença de enzimas α - e β -amilases no grão na sua forma modificada (MTS), mesmo que apresentem quantidades mínimas frente ao malte de cevada. Dessa forma, esse conteúdo enzimático conseguiu alterar de maneira significativa a eficiente as hidrólises, como pode ser confirmado pelo valor de extrato de 96,27% em bases seca para 45MTS, enquanto 81,97% para a amostra TS (WIJNGAARD ; RENZETTI , 2007; WIJNGAARD *et al.*, 2005).

Quanto a análise de proteínas, vê-se que a utilização da cevada abrandando em, aproximadamente, 10 mg/L nos valores médios de cada mosto utilizado. A partir do tratamento estatístico, pode-se aferir que esses valores são diferentes aos obtidos com 100% dos grãos ($t_{0 \text{ MTS} - 45\text{MTS}} = 9$ e $t_{0 \text{ TS} - 45\text{TS}} = 3$). Entretanto, vê-se que a diferença entre a utilização de 45% do trigo sarraceno, em suas duas formas, é muito pequena no valor médio, o que demonstra mais uma vez a contribuição proteica do grão de trigo sarraceno para o produto final. Diversos estudos da literatura reportam que o emprego de adjuntos impactam negativamente nos conteúdos nitrogenados, principalmente em FAN e estabilidade de espuma porque seus cereais de origem não apresentam, ou apresentam baixo teor de proteínas (MACLEOD; EVANS, 2016; KROTTENTHALER *et al.*, 2009; MATHIAS *et al.*, 2014).

Na Tabela 10 também pode ser verificado que a viscosidade de ambas as amostras ainda é maior que a da amostra padrão, 1,34mPas.s⁻¹. Entretanto, a utilização de parte do malte de cevada no mosto abrandando a quantidade do material solúvel presente no meio, produzindo assim mostos com viscosidade de 1,79 e 1,72mPas.s⁻¹ comparado aos valores de 1,92 e 1,99 mPas.s⁻¹ do mosto com 100% da utilização dos grão malteado (MTS) e *in natura* (TS). Como dito anteriormente, já era esperado que a densidade, teor de extrato e viscosidade apresentassem esse comportamento, uma vez que estão diretamente relacionados a solubilização dos constituintes dos insumos cervejeiros (KUNZE, 2004; PORTO, 2011).

Desde que observado que as enzimas do malte de cevada podem ser utilizadas na quebra proteica e amilácea dos adjuntos, sem perdas na eficiência do processo, optou-se por

fazer o escalonamento com substituição de 45% (m/m) do malte de cevada por malte de trigo sarraceno. Devido aos dados e discussões exposta nesse tópico, o insumo escolhido para o escalonamento foi o malte de trigo sarraceno (amostra MTS), já que esse proporcionou um aumento do rendimento em comparação ao trigo sarraceno *in natura*. Esse aspecto leva a maior produtividade com características semelhantes ao trigo sarraceno *in natura* (amostra TS) quando são abordados o pH, carga proteica e viscosidade.

Sabe-se que a necessidade de malteação do trigo sarraceno exigirá plantas industriais e processo produtivo eficiente para produzir o trigo sarraceno. Isso agregará maior valor a matéria-prima, porém trará custo, o que deverá ser avaliado posteriormente. De toda forma, são perspectivas positivas para o desenvolvimento econômico da região Centro-oeste, principalmente Distrito Federal e região (maiores produtores).

5.4 Escalonamento

5.4.1 Análise Química do Mosto

Realizado o escalonamento, os dados encontrados na Tabela 11 apresentam as distinções entre os mostos MCP e 45MTS. A análise estatística demonstra que não há semelhança entre os valores de pH das amostras ($t_{0MCP-45MTS} = 7,76$). Fator que pode ser explicado pelo uso de malte de cevada especial tipo *Vienna*. A utilização de maltes especiais, principalmente os classificados como escuros, podem promover a queda no pH de mostura, devido à maior presença de produtos da reação de *Maillard* e menor carga enzimática (PIRES; BRÁNYIK, 2015). Os maltes escuros por serem mais expostos ao calor, sofrem maior degradação enzimática e, conseqüentemente, apresentam maior coloração.

Tabela 11 - Características dos mostos MCP e 45MTS.

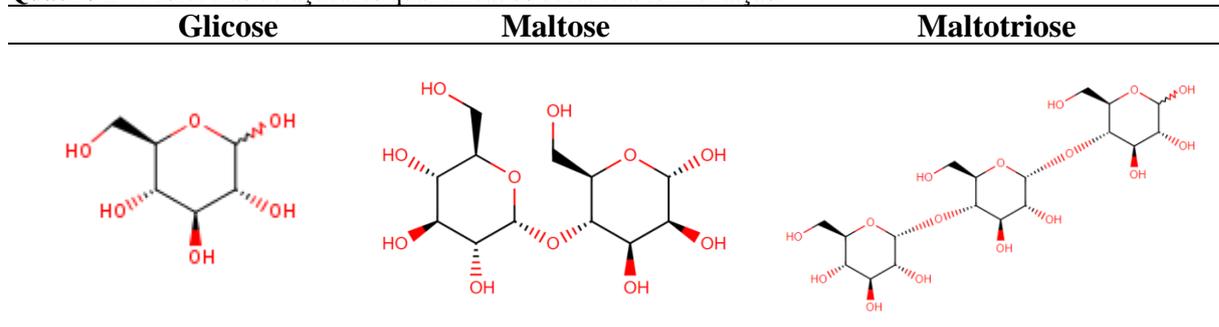
	MCP	45MTS
pH	5,61 ± 0,05	5,80 ± 0,14
Extrato Original (°P)	9,7 ± 0,31	10,65 ± 0,19
Proteínas (mg/L)	132 ± 5	306 ± 3
Viscosidade (mPas.s⁻¹)	1,53 ± 0,01	1,72 ± 0,02

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Quanto a densidade, vê-se que os mostos também não apresentaram semelhança ($t_{0MCP-45MTS} = 5,54$), o que ocasiona problemas para a comparação durante as análises, em decorrência da diferença de substratos cedidos à levedura pelo processo de brassagem. Entretanto, mais adiante nesse trabalho, obteve-se a concentração dos açúcares de maltotriose, maltose e glicose que auxiliaram na melhor interpretação dos resultados. As amostras MCP e 45MTS tiveram

respostas diferentes quanto a concentração dos açúcares mais complexos, onde a amostra 45MTS apresentou redução considerável na concentração de maltotriose e maltose, enquanto a glicose teve um incremento de 3 vezes a concentração do valor encontrado no mosto MCP. No Quadro 2 pode ser observado as estruturas químicas mencionadas anteriormente.

Quadro 2 - Moléculas de açúcares quantificados durante a fermentação.



Fonte: (WISHART D.S., FEUNANG Y.D., MARCU A, GUO AC, LIANG K, *et al.*, 2018).

A concentração de proteínas decaiu em aproximadamente 50 mg/L para cada produção (diferença realizada mediante relação com a escala laboratorial). Essa queda pode estar relacionada ao uso de resistências com maior interação com o líquido, o que proporciona maior homogeneidade da distribuição de calor no mosto, e conseqüentemente, auxilia a formação de *trub*, a qual foi mais acentuada na produção de 100L. Além disso, na planta piloto foi realizado o *whirlpool*, o qual por meio da ação centrípeta, proporciona maior separação das proteínas de grande peso molecular. Porém, o valor de proteínas ainda mostra-se superior, em duas vezes, quando o malte de trigo sarraceno é utilizado (45MTS) (PORTO, 2011).

A viscosidade foi similar a alcançada em escala laboratorial para o mosto de 45MTS, entretanto a amostra padrão teve acréscimo de cerca de 0,20 mPas.s⁻¹, nesse parâmetro. Fator associado ao incremento de malte especial com menor carga enzimática, o que dispõem de mais material insolúvel no mosto (KUNZE, 2004; RIBEIRO, 2016; PIRES; BRÁNYIK, 2015).

Como o mosto apresenta o papel de fornecer os substratos essenciais para o metabolismo da levedura, o acompanhamento da sua composição durante o processo de fermentação foi feito.

5.4.2 Acompanhamento da Fermentação

Com a remoção de alíquotas do mosto (h = 0) e alíquotas diárias na etapa de fermentação, o acompanhamento inicial foi feito com as medidas de pH (curva em cinza nas Figuras 22 e 23) e teor de extrato por meio de gravidade específica (curva em preto nas Figuras 22 e 23). Foi observado uma queda de pH atribuída a fase aeróbica da levedura, em que o CO₂

tem sua concentração elevada, juntamente com a produção de ácidos orgânicos oriundos do ciclo de Krebs (EBC, 2007).

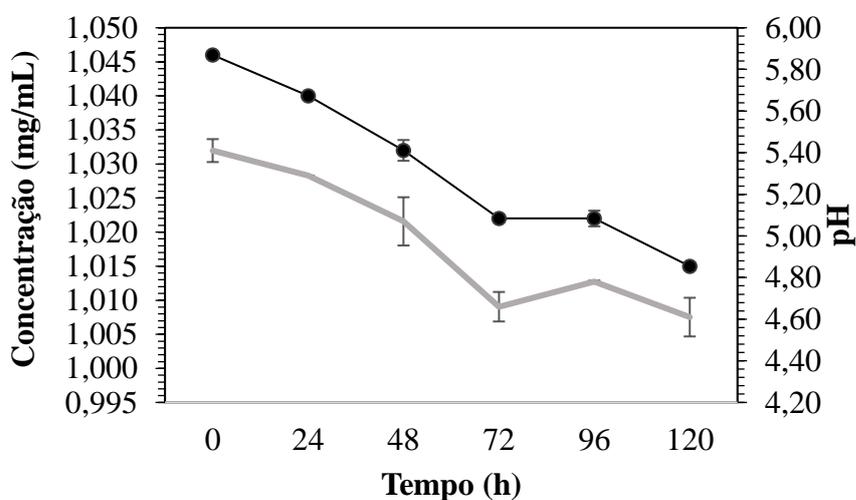
Para o pH final (120h) das amostras MCP e 45MTS foram verificados os valores de $4,61 \pm 0,09$ e $5,14 \pm 0,03$, respectivamente. Entretanto, salienta-se que a amostra 45MTS teve um aumento pronunciado após 96h de fermentação ($4,81 \pm 0,07$). Esse incremento pode ser atribuído a oxidação de aminoácidos, a Figura 29 traz a via de catabolismo dos aminoácidos que é detalhada mais a frente nesse trabalho. (EBC, 2007; PARACHIN; GHESTI, 2017).

Quanto aos valores de teor de extrato, ambas decrescem devido ao consumo dos açúcares pela levedura (açúcares fermentescíveis). Posterior a esse declínio, uma consequente estabilização do meio é um indicativo de final da fermentação. A amostra 45MTS apresentou seus valores estabilizados após 48h enquanto MCP alcançou a estabilização após 72h de fermentação. Ou seja, as amostras chegaram a sua distância ao grau final em tempos distintos.

Essa diferença pode ser explicada por conteúdo de açúcares disponíveis no mosto, sendo classificados como fermentescíveis ou não fermentescíveis, o que distingue os carboidratos pela absorção da levedura. Uma vez que o consumo de açúcares traz distinções ao conteúdo de material solúvel que permanece na cerveja (densidade da cerveja), assim como o grau de fermentação e consequente teor alcoólico. Dados abordados na secção posteriormente (WHITE, 2010; EBC, 2007).

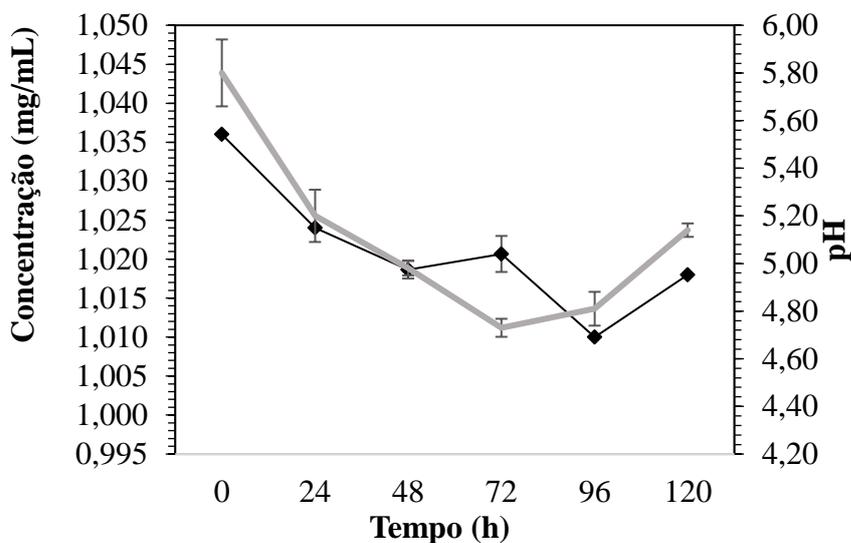
Como pode ser visto pela Figura 23, o teor de extrato da amostra 45MTS também aumentou após 96 h de fermentação, sendo esse dado coerente com o acréscimo do valor de pH da mesma amostra.

Figura 22 - Teor de extrato (preto) e pH (cinza) da cerveja MCP pelo tempo de fermentação.



Fonte: Autoria Própria, 2019.

Figura 23 - Teor de extrato (preto) e pH (cinza) da cerveja 45MTS pelo tempo de fermentação.



Fonte: Autoria Própria, 2019.

5.4.3 Consumo de Açúcares e Produção de Glicerol e Etanol

Ainda nos mostos das amostras, foi observado que a adição do malte de trigo sarraceno aumentou em cerca de 3 vezes a concentração de glicose quando comparado com a amostra MCP. Esse fato já foi relatado por Phiarais *et al.* (2010) e Wijngaard e Arendet (2007). Os autores produziram cervejas a partir de utilização de 100% malte de trigo sarraceno, sendo que a diferença entre eles é que empregaram enzimas exógenas para a sacarificação do conteúdo amiláceo.

Em seu estudo, Phiarais optou por utilizar enzimas exógenas para total sacarificação, alcançando concentração de 28,6 g/L de glicose no mosto final. Porém, esse resultado foi menor do que alcançado por Wijngaard e Arendet, os quais priorizaram e otimizaram a produção de malte de trigo sarraceno. O conteúdo de glicose foi de 54,53 g/L em mostura, ou seja, superior ao trabalho já citado, o que demonstra a diferença do conteúdo de amido entre culturas da mesma região, e ressalta que a carga de glicose no grão é sempre superior ao malte de cevada, independentemente da cultura (WIJNGAARD; ARENDT, 2007; PHIAIRIS *et al.*, 2010)

Logo, os dados apresentados nesse trabalho, mediante Tabela 12, corroboraram com os dados desses pesquisadores. A quantificação inicial do conteúdo de açúcares no mosto demonstra que os açúcares redutores de cadeia simples, glicose, representa 52,32 % do conteúdo de açúcares da mostura, enquanto os demais açúcares fermentescíveis apresentam concentrações de 33,73 % e 13,95%, para maltose e maltotriose, respectivamente (PHIAIRIS *et al.*, 2010).

No que se refere a quantidade dos demais açúcares no mosto, vê-se na Tabela 12 que o conteúdo de maltose e maltotriose foram diminuídos quando o malte de cevada é substituído, o que indica que seu conteúdo provém extensivamente do malte de cevada, assim como diversos autores já destacaram. Nesse sentido, observou-se que esses açúcares apresentaram uma redução similar a proporcionalidade da troca do insumo. O declínio do conteúdo de maltose foi de 52% frente ao valor reportado no padrão, enquanto a maltotriose diminuiu em 38,30%. Logo, esse fato explica o comportamento diferenciado da levedura em ambas as condições e, como impacto nas características do produto final, espera-se que a 45MTS seja menos alcoólica e apresente um menor grau de fermentação (dados discutidos posteriormente) (BRIGGS, 1998; MALLETT, 2014).

Tabela 12 - Dados de açúcares dos mostos das amostras MCP e 45MTS.

	Glicose (mg/mL)	Maltose (mg/mL)	Maltotriose (mg/mL)	Total (mg/mL)
MCP	8,83	32,11	10,26	51,20
45MTS	23,75	15,31	6,33	45,39

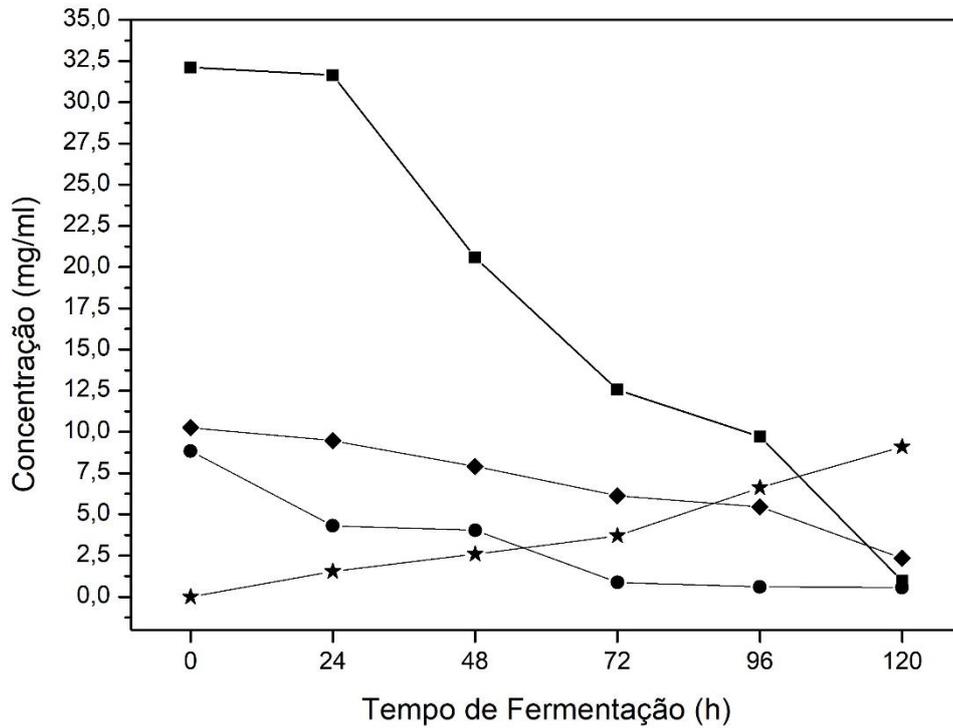
Fonte: Autoria Própria, 2019.

Devido ao metabolismo da levedura, a alta concentração de monossacarídeos no meio diminuiu o consumo de maltose e maltotriose pela levedura. Sendo que, essa alteração é usualmente observada nas leveduras do tipo *lager*, segundo o Manual de Boas Práticas de Fermentação e Maturação do EBC (2007). Nesse sentido, os dados dos gráficos das Figuras 24 e 25 demonstram que a fermentação não seguiu essa tendência, tendo iniciado o consumo de maltose e maltotriose já no primeiro dia de fermentação, apesar de seu alto conteúdo de monossacarídeos.

Foi verificado a diminuição percentual do consumo da maltose e maltotriose na cerveja 45MTS, que ao final das 120 h, teve sua concentração de maltose reduzida em 88,86 % frente a amostra MCP que declinou em 97,06%. Quanto a maltotriose, observou-se a mesma tendência. Seu consumo durante a fermentação foi de 55,19% na cerveja 45MTS, valor 28% menor que o consumo de maltotriose na amostra MCP (77,00%).

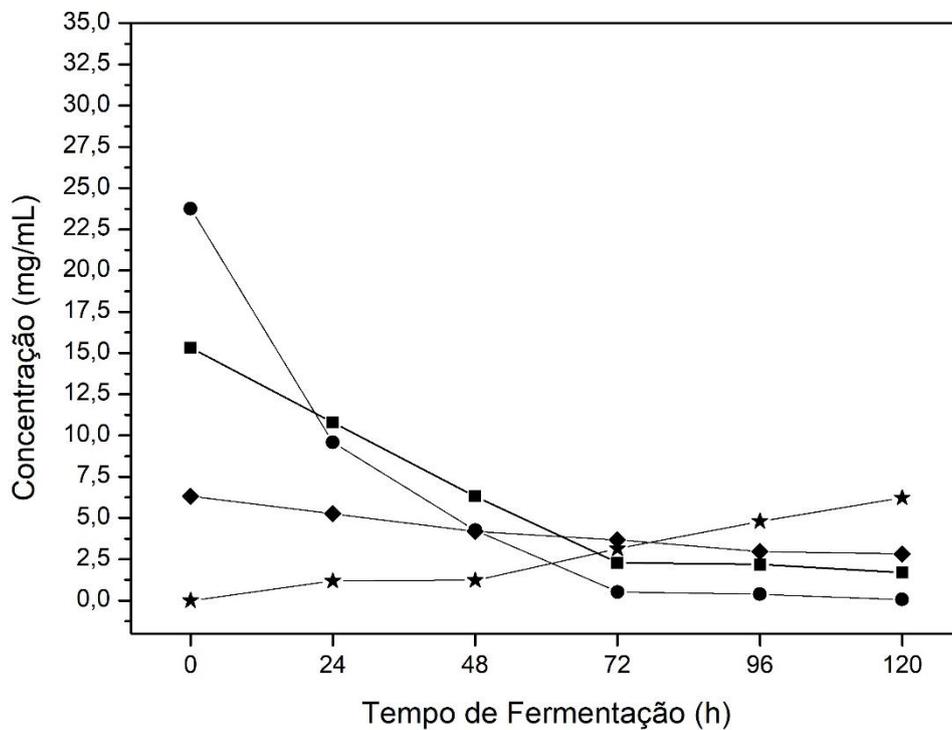
Devido a esse fator, os autores White (2010) e o Manual de Boas práticas de Fermentação de Maturação do EBC (2007) descreveram que a má adaptação à maltose pela levedura pode indicar fermentação incompleta, acompanhada por uma mortalidade superior, o que implicará em alta do valor de pH do meio, que torna o metabolismo da levedura inoperante e associa a sua morte antecipada (WHITE, 2010; EBC, 2007).

Figura 24 - Metabolismo dos açúcares na amostra MCP. Glicose (círculo), Maltose (quadrado), Maltotriose (losango), etanol (estrela).



Fonte: Autoria Própria 2019.

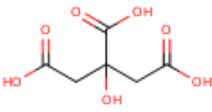
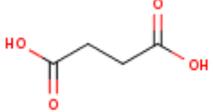
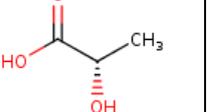
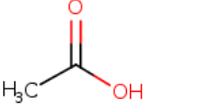
Figura 25 - Metabolismo dos açúcares na amostra 45MTS: Glicose (círculo), Maltose (quadrado), Maltotriose (losango), etanol (estrela).



Fonte: Aatoria Própria, 2019.

Em sequência, o conteúdo de ácidos orgânicos oriundos da fermentação são encontrados nas Figuras 27 e 28. Cada composto têm um sabor associado, sendo que a maioria dos ácidos compreendem sabor salgado e/ou amargo. Os ácidos aqui quantificados estão representados na Quadro 3 de acordo com o pKa correspondente. A alta concentração desses prejudica a análise sensorial e causa estresse por acidificação à levedura (LI; LIU, 2015; RAAB; SHANG *et al.*, 2016).

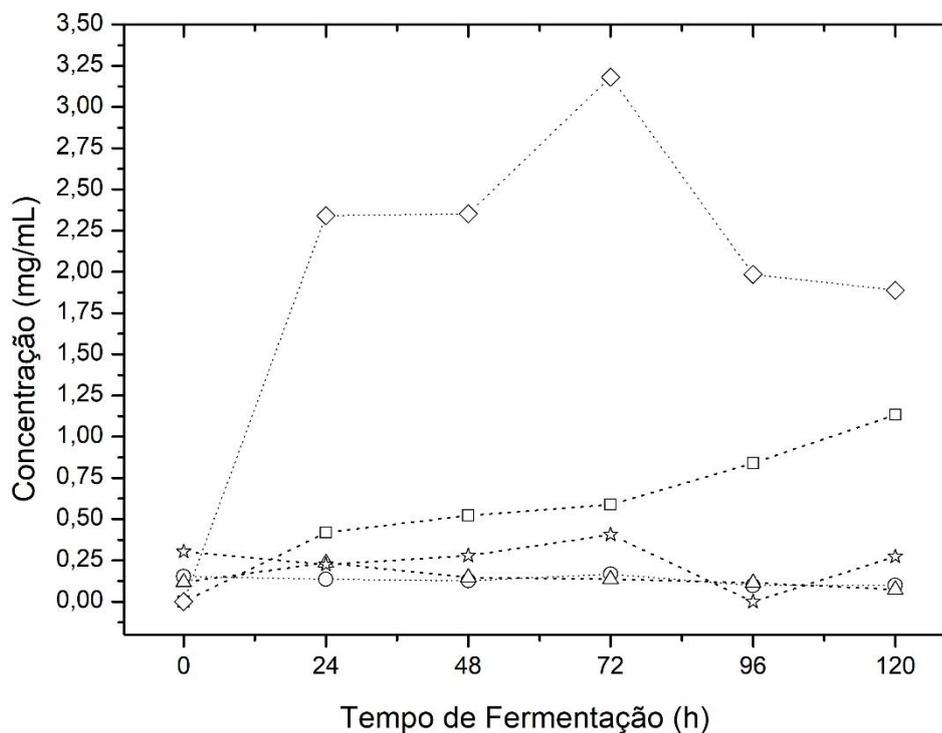
Quadro 3 - Ordem de influência dos ácidos orgânicos no pH.

Ácido	Cítrico	Succínico	Láctico	Acético
Molécula				
pKa	3,05	3,55	3,78	4,54

Fonte: (WISHART D.S., FEUNANG Y.D., MARCU A, GUO AC, LIANG K, *et al.*, 2018).

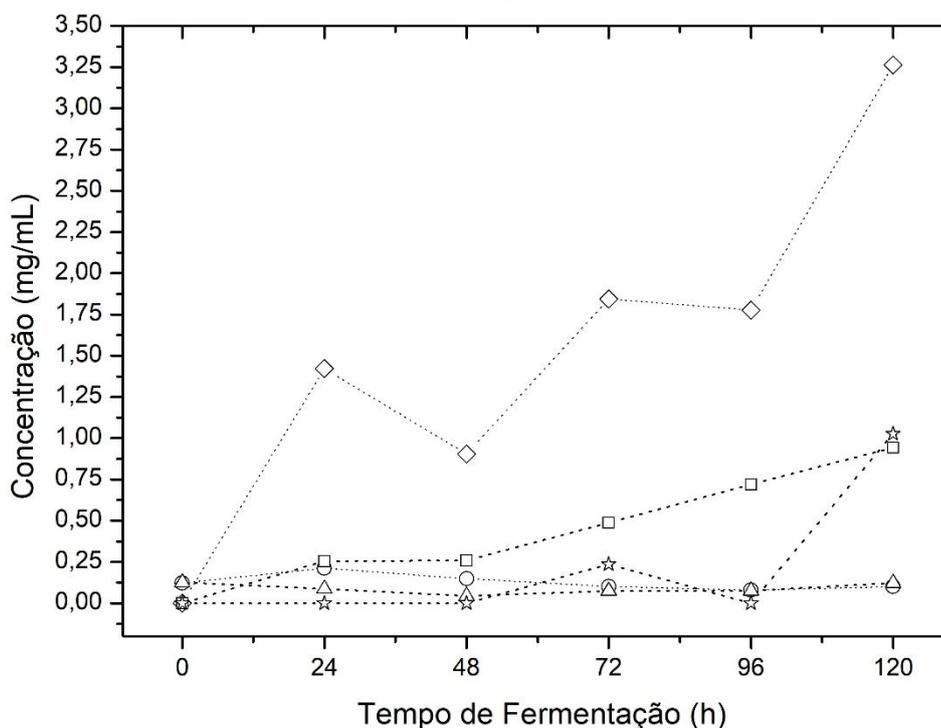
Dentre os ácidos aqui demonstrados, a resposta específica do ácido láctico só pode ser alterada por metabolismo bacteriano (PARACHIN; GHESTI, 2017). Os demais são intermediários do ciclo de Krebs, produzidos ao longo da fermentação ou pela oxidação dos aminoácidos e que são, muitas vezes, afetados pelo uso de adjuntos (LI; LIU, 2015). O conteúdo dos ácidos cítrico e acético demonstrou constância em ambas as amostras, sem pontos de diferenciação ou variabilidade, conforme as Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Metabolismo dos ácidos orgânicos na amostra MCP: Ácido Cítrico (triângulo), Ácido Acético (círculo), Ácido Lático (estrela), Ácido Succínico (losango).



Fonte: Autoria Própria, 2019.

Figura 27 - Metabolismo dos ácidos orgânicos na amostra 45MTS: Ácido Cítrico (triângulo), Ácido Acético (círculo), Ácido Lático (estrela), Ácido Succínico (losango).



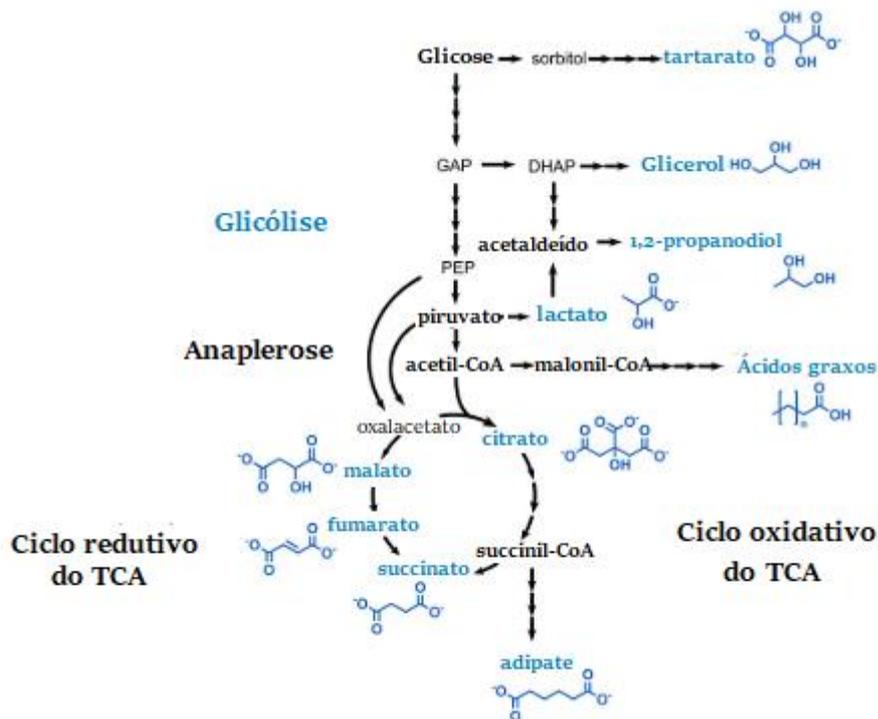
Fonte: Autoria Própria, 2019.

Já o conteúdo de succínico se sobrepõem aos demais durante toda a fermentação, de ambas as amostras. Esse ácido é um intermediário do ciclo de Krebs, também chamado de ciclo

dos ácidos tricarboxílicos (TCA), sendo que sua produção é possível por duas rotas: a oxidativa e redutiva. A primeira refere-se ao ciclo das primeiras horas de fermentação, onde ainda há a presença de O₂ molecular e, por isso, a via se expressa em uma rota oxidativa. Isso explica o aumento de sua concentração nas primeiras 24 h, para ambas as amostras. Em condições anaeróbicas, pode ocorrer a produção do succinato, por via redutiva por anaplerose, o que indica que a levedura necessitou desse metabolismo para recuperação de NADH, conforme Figura 29. (RAAB; LANG, 2011; KALLSCHEUER, 2018).

Nesse sentido, vê-se que alguns pontos das Figuras 26 e 27 se destacam na quantificação do ácido succínico (losango aberto em linha pontilhada). A Figura 26 apresentou um aumento pronunciado em 72h, entretanto os demais pontos dessa quantificação demonstram tendência de constância. Como esse ácido é produzido majoritariamente no primeiro momento de fermentação, a constância de sua concentração é explicada pela produção do ácido apenas pelo via oxidativa, caso não haja evidências de estresse oxidativo ou contaminação da amostra. (COOTE; KIRSOP, 1974; KALLSCHEUER, 2018).

Figura 28 - Vias oxidativas e redutivas da formação do succinato pela *Saccharomyces cerevisiae*.

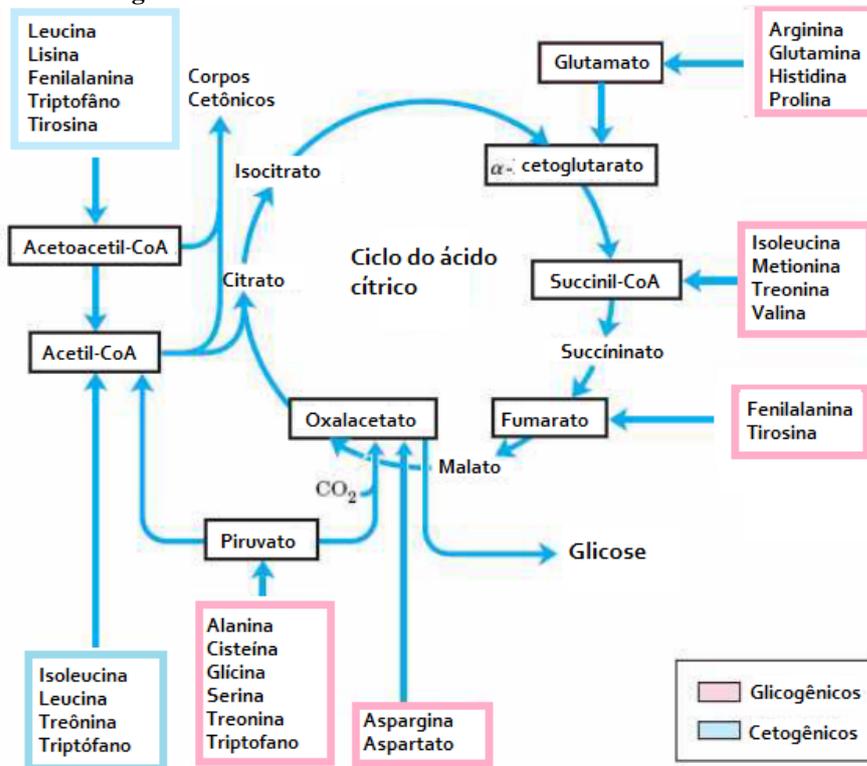


Fonte: (KALLSCHEUER, 2018).

Dentre as vias de produção dos ácidos, têm-se também a possibilidade de catabolismo dos aminoácidos do meio, conforme Figura 29, que indicam favorecimento de oxidação dos aminoácidos envolvidos no ciclo de Krebs e seus intermediários. Dentre eles, o ácido succínico

é favorecido pela presença de aminoácidos glicogênicos, que coincidem, em sua maioria, com o Grupo II de absorção pela levedura (**Quadro 1**).

Figura 29 – Sumário do Catabolismo dos aminoácidos.



Fonte: Adaptação de (NELSON; COX, 2009, p. 688).

Para as concentrações do ácido succínico na amostra 45MTS, há inferioridade do seu conteúdo frente a amostra padrão durante toda a fermentação. Entretanto, vê-se que alguns pontos da Figura 27 também tiveram destaque pela variabilidade. O primeiro ponto, refere-se a quantificação de 48h da amostra 45MTS, onde há uma queda pronunciada. Como para ambas as amostras os valores mostraram uma tendência constante.

5.4.4 Características Físico-Químicas do Produto Final

Foram realizadas a caracterização físico-química das amostras MCP e 45MTS, após processo produtivo, pelo equipamento Beer Analyzer. Foram analisados a densidade (g/mL), o teor alcoólico em m/m e v/v, grau de fermentação real, grau de fermentação aparente, extrato real, extrato aparente, calorías (kJ/100 mL) e concentração de açúcares final (g/L).

A densidade final das cervejas abordadas na Tabela 13, são um indicativo do percentual de açúcares finais na cerveja, já que é visível que a quantidade de materiais dispersos no mosto ainda é maior para a amostra 45MTS. Sendo assim, a amostra 45MTS apresentou um

menor grau de fermentação, tanto real quanto aparente, conseqüentemente, um menor teor alcoólico. Esses resultados corroboram com os, já relatados sobre consumo de açúcares durante a fermentação. Logo, maior foi a concentração de açúcares, o que impactou diretamente no conteúdo calórico, densidade, extrato aparente e extrato real.

Tabela 13 - Características das cervejas MCP e cerveja 45MTS.

	MCP	45MTS
Densidade (g/mL)	1,003 ± 0,001	1,012 ± 0,000
Grau de Fermentação real (%)	70,99 ± 1,24	54,84 ± 0,23
Grau de Fermentação aparente (% m/m)	86,60 ± 1,61	66,27 ± 0,26
Álcool (% v/v)	4,39 ± 0,07	3,74 ± 0,08
Álcool (% m/m)	3,45 ± 0,05	2,91 ± 0,06
Extrato real (% m/m)	2,91 ± 0,22	4,96 ± 0,07
Extrato aparente (% m/m)	1,30 ± 0,20	3,60 ± 0,04
Calorias (kJ/100ml)	144,38 ± 4,91	160,94 ± 3,03
Concentração de Açúcares (g/L)	1,30 ± 0,20	3,59 ± 0,035

Fonte: Autoria Própria, 2019

A maior quantidade de extrato, tanto real quanto aparente, é o fator determinante para o conteúdo de açúcares remanescentes ser maior e teor alcóolico menor na cerveja 45MTS. Com um menor grau de fermentação, menor foi a conversão de açúcares em etanol, ou seja, foi encontrado uma densidade final maior devido as cadeias mais complexas que não foram metabolizadas.

Outro fator determinante para um baixo grau de fermentação da cerveja 45MTS pode ser entendido pela rapidez de fermentação, já que, como visto anteriormente, a alta associação de glicose acaba por inibir o metabolismo da levedura. Sendo assim, a absorção dos demais açúcares é prejudicada, dando margem a quantificação dos açúcares remanescentes na cerveja. Isso está de acordo com estudos reportados na literatura, os quais apresentaram mesmo comportamento.

Devido a esses fatores, espera-se uma cerveja com características mais doces, aroma e sabor alcoólico menos aparentes e uma cerveja com mais “corpo”.

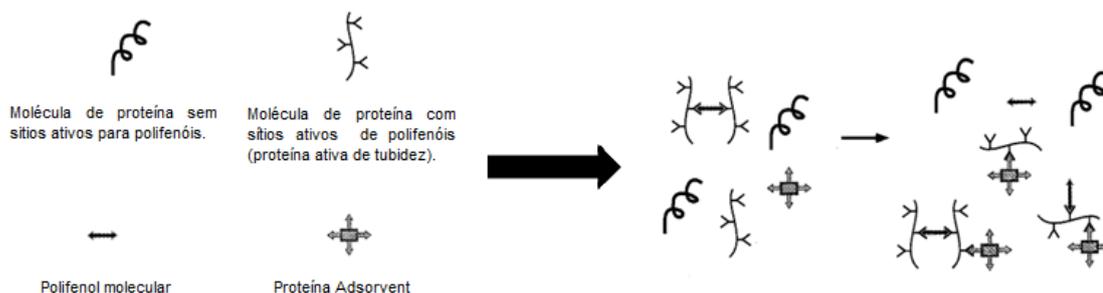
5.4.5 Glúten

Quanto a análise da quantidade de glúten feita na amostras MCP e 45MTS, obteve-se os resultados de 0,31 ppm e 0,07 ppm, respectivamente. Dessa forma, a comparação quantitativa permite concluir que a substituição do malte de cevada por 45% (m/m) de malte de trigo sarraceno, diminuiu em mais de 4 vezes o conteúdo de glúten da cerveja.

Sendo o grão de trigo sarraceno isento de glúten, sabe-se que o malte de cevada é a única fonte de glúten e era esperado que a diminuição de sua concentração fosse proporcional a substituição desse insumo, devido a “diluição” de seu conteúdo, assim como ocorreu com os conteúdos de maltose e maltotriose. Entretanto, foi verificado que o efeito da adição do trigo sarraceno foi superior a redução esperada, o que pode ser atribuído a alta carga de polifenóis que proporcionam um aumento da precipitação de proteínas na etapa de fervura, induzindo maior formação de *trub* (KUNZE, 2004; BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018; HAGER *et al.*, 2014, AHMED *et al.*, 2013).

Já é relatado na literatura a formação de *trub* por meio da precipitação de proteínas de alto peso molecular e polifenóis, conforme demonstrado na Figura 30. Sendo assim, como a carga de polifenóis na amostra 45MTS é maior que para a MCP, houve maior precipitação por ter um aumento de um dos reagentes da reação em questão.

Figura 30 - Mecanismo de interação entre polifenóis e proteínas sensíveis a formação coloidal.



Fonte: Adaptação de (SIEBERT, LYNN, 1997)

Ao que se diz respeito a regulamentação brasileira dos alimentos que contenham glúten, duas Leis dispõem das regras sobre a rotulagem dos produtos industriais. A Lei nº 8.543 de 23 de dezembro de 1992, a qual determina que os alimentos industriais devem indicar a composição do produto no que diz respeito aos componentes que podem causar alergias, com por exemplo: trigo, aveia, cevada, malte, centeio e outros (BRASIL.1992). E, em 2003, a Lei nº 10.674 sancionou aos fabricantes que as informações fossem mais nítidas quanto a presença ou não de glúten, aliando-se a Lei nº 8.543/92. Essa norma exige que a embalagem informe também a presença dessa proteína pela indicação dos termos “CONTÉM GLÚTEN” ou “NÃO CONTÉM GLÚTEN” (BRASIL. 2003).

Logo, mediante a lei brasileira e Resolução-RDC nº26 de 2015 da ANVISA, o produto desse estudo deve apresentar em seu rótulo o componente alergênico, constituinte de malte de cevada, além de alertar ao consumidores de maneira expressiva que contém traços de glúten. Ainda, sobre as sanções dessa resolução, as leis brasileiras adotam a regra da presença ou

ausência da proteína, não declarando obrigatório a comunicação do percentual do alérgeno, se houver (BRASIL. 2015).

Em paralelo a lei brasileira, em âmbito internacional, foi citado as predisposições adotadas pelo Conselho Alimentar CODEX que descreve os alimentos livres de glúten (*Gluten-Free*) àqueles que contêm teor menor que 20 ppm, sendo também adotada a classificação de “baixíssimo teor de glúten” os alimentos que contenham de 20 a 100 ppm da proteínas (VEIT, 2010). Sendo assim, em âmbito internacional, o produto do presente estudo pode ser considerado um alimento dito como *Gluten-Free*.

Outra resposta da substituição do malte de cevada por um pseudocereal sem glúten é que a partir da redução da fração proteica rica em prolinas, obtêm-se maior estabilidade coloidal. Os polipeptídeos com prolinas residuais são responsáveis pelas ligação hidrogênio e empilhamento com polifenóis oxidados ao longo do tempo, produzindo turbidez a frio resistente. Sendo comprovada a maior estabilidade em até 6 meses após o envase quando parte do insumo é substituído por material sem glúten. (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018). Arelado a esse fator têm-se a quantificação de polifenóis, que é descrita no próximo item.

5.4.6 Polifenóis Totais

Durante o desenvolvimento desse trabalho foi explicitado a carga fenólica do grão de trigo sarraceno estando presentes, em maioria, na casca do trigo sarraceno. Esses compostos são essenciais a produção de *trub* na etapa de fervura, auxiliam na produção de uma cerveja mais límpida, mas também, o excesso de alguns dos polifenóis dissolvidos no mosto podem causar a formação da chamada turbidez a frio, a partir de interações semelhantes a alcançadas na etapa de fervura como demonstrado na Figura 30 (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018).

Segundo a literatura, as cervejas classificadas como clara apresentam valores de concentração de polifenóis em torno de 100 a 300 mg/L (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018). Esses números, associados com as médias e desvios apresentado na Tabela 14, demonstram que a cerveja MCP está de acordo com o padrão produzido de cervejas, enquanto a amostra 45MTS pode ultrapassar de 8 a 50 mg/L do valor máximo da literatura (300 mg/L).

Ou seja, como já era esperado, a amostra 45MTS teve resposta maior e não semelhante ao padrão, destoando em 60,51% do valor médio de polifenóis totais de MCP. Como o emprego de insumos foi o mesmo para ambas as amostras, pode-se concluir que o acréscimo de

polifenóis na cerveja 45MTS ocorreu exclusivamente pela incorporação do malte de trigo sarraceno a cerveja.

Tabela 14 - Quantidade de polifenóis das cervejas MCP e 45MTS.

	MCP	45MTS
Polifenóis (mg/L)	130,06 ± 8,68	329,41 ± 21,33

Fonte: Autoria Própria, 2019.

Como exposto anteriormente, a estabilidade coloidal aumenta perante a utilização de insumos sem glúten, como é o caso do trigo sarraceno. Esse cenário é exposto pelo trabalho de Buiatti, Bertoli e Passaghe (2018) que demonstra 17 unidades de turbidez a frio, solúveis em álcool, podendo chegar a 2,3 unidades, quando um insumo sem glúten é utilizado. Tendo definido essa relação entre a presença de prolinas e a estabilidade coloidal da cerveja, cabe mencionar que a variação de unidades de turbidez a frio está relacionada também a quantidade de polifenóis.

Mediante os valores do trabalho citado, há um aumento de até o dobro de unidades de turbidez quando a carga fenólica é aumentada, a composição fenólica ainda sim é capaz de provocar variação da turbidez ao longo da estocagem. Os valores relacionados a turbidez a frio após um mês de estoque com o uso de trigo sarraceno foram de $6,1 \pm 0,3$ para o malte de trigo sarraceno com 2,62 mM de atividade anti-oxidante e $3,0 \pm 0,2$ unidades quando esse malte continha 1,31 mM. (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018).

Por meio de uma comparação do estudo feito por Buiatti, Bertoli e Passaghe (2018), pode-se dizer que, o aumento de 1,5 vezes da carga de polifenóis, quando o trigo sarraceno foi adicionado, possibilitou um aumento da estabilidade coloidal devido a ausência do glúten. Entretanto a Tabela 14 deixa claro que a estabilidade coloidal alcançada é menor do que era esperado, já que a presença de polifenóis têm interferência direta nesse fator.

A alta carga fenólica do grão pode, também, aumentar a percepções de aromas em uma cerveja fresca. Entretanto, com o passar do tempo de estocagem, a percepção sensorial pode ser prejudicada pela oxidação desses polifenóis (BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018). Por isso, a fim de remediar o acréscimo de polifenóis ao produto final, recomenda-se o emprego de coadjuvantes a produção como o Polivinilpolipirrolidona (PVPP) para estabilizar o aspecto visual e a composição sensorial da cerveja (MATHIAS *et al.*, 2014).

Dentre a constituição dos polifenóis do grão de trigo sarraceno, sabe-se que os taninos são maioria em sua composição. Esses compostos, principalmente o ácido tânico, geram instabilidade coloidal na cerveja, aumentando a turbidez. Os taninos têm também como característica promover um gosto específico, adstringente, podendo ser identificado com clareza na análise sensorial (tópico a ser descrito no item 5.4.7) (ROVALETTI *et al.*, 2014).

Antigamente, era adicionado tanino a cerveja para forçar a precipitação e melhorar a estabilidade sensorial. Ainda há cervejarias que estabilizam dessa forma a cerveja a fim de aumentar seu tempo de prateleira. Porém, essa prática está cada vez menos usual pelo impacto negativo que o tanino em excesso pode ocasionar em cervejas (características organolépticas), especialmente as classificadas como tipo clara.

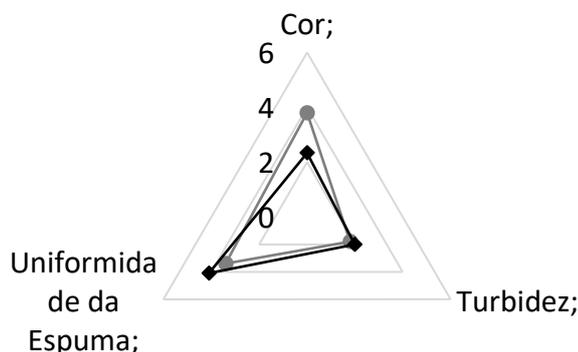
5.4.7 Análise Sensorial por Painel Sensorial

Por meio da comparação gráfica das Figuras 31, 32 e 33, resultantes do painel sensorial é possível identificar as semelhanças ou diferenças organolépticas dos produtos MCP e 45MTS. Nesse sentido a Figura 31 demonstra a avaliação média (n=7) dos atributos de cor, uniformidade de espuma e turbidez.

Conforme esperado, a substituição do malte de cevada pelo malte de trigo sarraceno agregou uniformidade a espuma na cerveja (aumento de 1 ponto), o que se deve pelo conteúdo proteico do pseudocereal, já que esse não inibem as proteínas Z (40kDa) e as LPTP1 (<10kDa), responsáveis pela formação da espuma. Essa observação é considerada positiva, já que os adjuntos comumente utilizados apresentam tendência contrária, menor conteúdo proteico e consequente instabilidade da espuma (LI, 2015; BUIATTI; BERTOLI; PASSAGHE, 2018; COLGRAVE *et al.*, 2012).

Por vezes, o aspecto de coloração está associado a turbidez, já que partículas dispersas no líquido conferem opacidade a cerveja. Entretanto, como é visto ainda na Figura 31, a turbidez da amostra 45MTS teve valor similar ao padrão. Por isso, considera-se que a coloração não foi afetada por esse aspecto, mas sim pela utilização do malte tipo *Vienna*, já que esse é submetido a maiores temperaturas de secagem, agregando cor ao malte e a cerveja. Nesse sentido também é importante ressaltar que mesmo com a característica farinhosa do grão de trigo sarraceno, foi possível conferir limpidez ao líquido, fator essencial para produção de uma *lager* no estilo *Pilsen*, que exige maior limpidez. Logo, o uso do malte de trigo sarraceno não interferiu nas características visuais da cerveja (NEWMAN; NEWNAM, 2008; MORADO, 2009) .

Figura 31 - Correlação entre os aspectos de aparência das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto) .



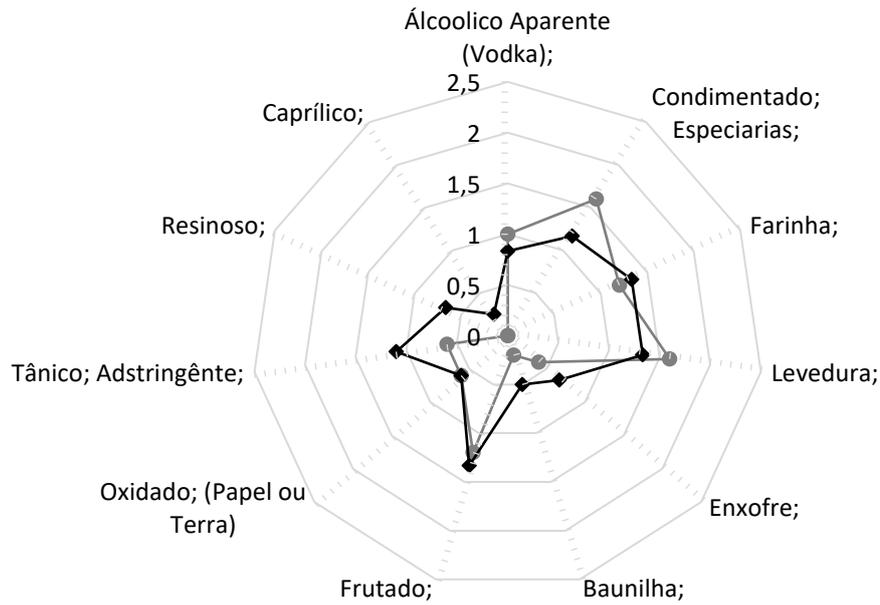
Fonte: Autoria Própria, 2019.

Após a avaliação dos aspectos visuais, os aromas são inicialmente considerados para avaliação de possíveis contaminações do processo, assim como determina se as características estão dentro do estilo proposto. Uma cerveja *lager* do tipo *Pilsen*, tem menor teor alcoólico, amargor (menos lúpulo) e aspecto frutado pouco aparente. São mais gasosas e maltadas, assim como mais refrescantes, tendo baixo *retrogosto* (MORADO, 2009).

A Figura 32 demonstra que nenhum dos aromas teve percepção acentuada, uma vez que a maior nota atribuída era de 5 pontos. Entre as sutis diferenças das amostras, observa-se que as maiores discrepâncias foram atribuídas a sensação tânica, condimentado e, especificamente, de baunilha. A cerveja 45MTS superou o padrão em 0,5 pontos no aspecto tânico (adstringente) e de baunilha, enquanto o padrão teve nota 0,4 pontos maior para o aroma condimentado (ROVALLETI *et al.*, 2014) .

A resposta da cerveja 45MTS, pode corroborar a maior presença de taninos, uma vez que a quantificação de polifenóis totais foi feita pelo item 5.4.6, mas esses não foram especificados. Como os taninos conferem adstringência a cerveja, pode-se afirmar que a resposta do painel sensorial é indicativo da presença dos polifenóis tânicos, a qual acentuou esse aspecto no aroma e paladar na cerveja 45MTS. Apesar do aroma condimentado ser mais acentuado na cerveja MCP, os pontos atribuídos a baunilha na cerveja 45MTS sugerem aroma e paladar mais adocicado a essa amostra (PARACHIN, GHESTI, 2017).

Figura 32 - Relação de notas aromática das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto) .

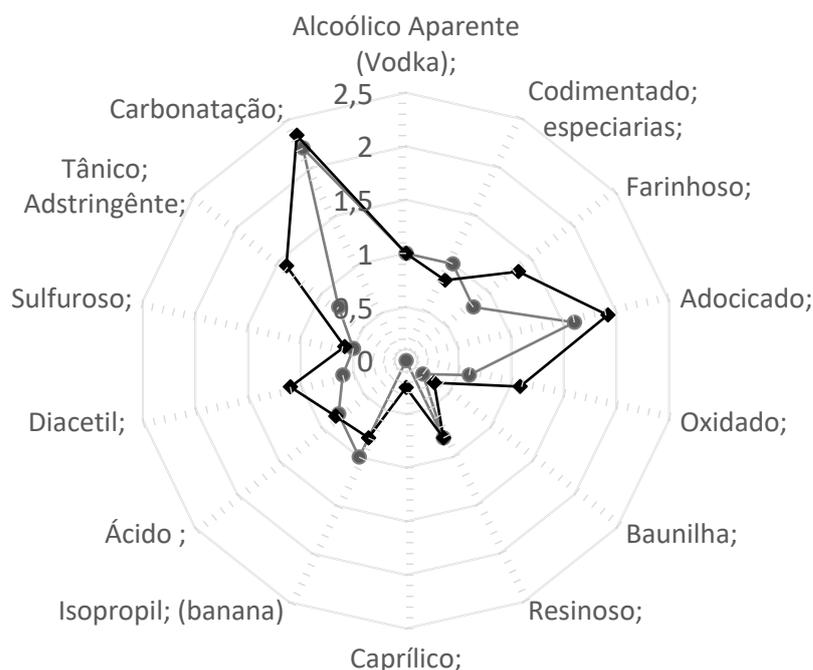


Fonte: Autoria Própria, 2019.

Outro aspecto avaliado foi o corpo da cerveja. Esse foi nomeado como encorpado na ficha descritiva, sendo atribuído 2,2 pontos para a cerveja MCP e 2,0 pontos para 45MTS. A sensação de preenchimento na boca (corpo da cerveja) está diretamente associada a viscosidade da cerveja. Por isso, era esperado que os açúcares residuais, extrato aparente, extrato real e densidade impactassem nesse quesito, porém a nota da cerveja 45MTS foi inferior para esse aspecto, o que pode ser atribuído a uma maior formação de *trub*, logo as proteínas que apresentam maior impacto na composição do corpo podem ter decaído em maior quantidade na etapa de fervura (MORADO, 2009; KUNZE, 2004; IIMURE; SATO, 2013).

Quanto aos sabores e aromas, duas pessoas do painel reportaram um gosto e aroma fenólico, sendo esse valor não considerado na média, por ser minoria do painel sensorial. Entretanto, a partir dos dados de polifenóis e os dados que serão abordados nos próximos tópicos, pode-se constatar a presença de outros compostos fenólicos não usualmente detectados sensorialmente. O gráfico da Figura 33, mostra que os maiores valores (mais perceptíveis ao paladar), foram o tânico (adstringente), diáctetil, caprílico, adocicado e farinhosos.

Figura 33 - Relação de notas de paladar das cervejas MCP (cinza) e 45MTS (preto) .



Fonte: Autoria Própria, 2019.

Para a análise de CLAE-EM, foram encontrados alcoóis superiores, aldeídos, acetatos e lactonas que diferenciam a composição da cerveja 45MTS da padrão. Sendo que a maioria dos precursores desses compostos são aminoácidos e ácidos graxos, por isso algumas vias são discutidas posteriormente. Ainda, esse estudo abordou características qualitativas, caracterizando-se pela presença ou não dos compostos relacionados ao aroma e sabor da cerveja.

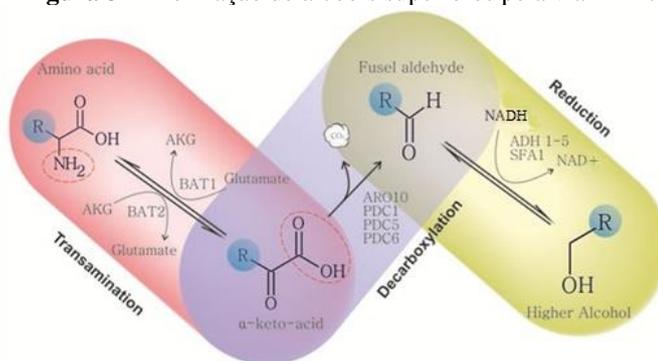
5.4.8 Análise Sensorial

Mediante a resposta da análise de cromatografia, a presença de moléculas características de aromas e sabores condimentados, descrevem a cerveja 45MTS como condimentada adocicada. Para os técnicos da área, a associação dos sabores farinhoso e condimentado são a resposta do paladar para a descrição de sabores mais complexos, sendo associados a presença de moléculas capazes de remeter aos sabores de anis, coco doce e de picância (GHESTI *et al.*, 2018). Sendo essa, uma resposta do metabolismo da levedura, correspondente a composição de aminoácidos livres, teor de ácidos graxos e a quantidade superior de compostos fenólicos provindos da casca (HOLT *et al.*, 2018; TOMOTAKE *et al.*, 2002).

Sabe-se que a produção dos alcoóis superiores é a mais abundante entre os subprodutos de fermentação, sendo reconhecida em diversas cervejas por aromas característicos de álcool, vinhos e adocicado, quando encontrados em concentração superior ao limiar de percepção. A produção desses compostos segue via Ehrlich, ocorre conforme Figura 34, que consiste em três passos (HOLT *et al.*, 2018; PIRES; BRÁNYIK, 2015).:

- (1) é realizada uma desaminação, também chamada de transaminação, que converte aminoácido até seu α -aceto-ácido;
- (2) é realizada uma descarboxilação para produção de um aldeído que é então;
- (3) reduzido à álcool.

Figura 34 - Formação de álcoois superiores pela via Ehrlich.



Fonte: Adaptação de (PIRES; BRÁNYIK, 2015).

Dentre os aminoácidos ainda disponibilizados no mosto, após o processo de brassagem, existem dois tipos: alifáticos e aromático. O formato da cadeia regula a entrada e as vias que os aminoácidos passam até que entrem na via Ehrlich. No caso dos aminoácidos aromáticos (fenilalanina e tirosina), existe dependência direta da glicólise e reações que ocorrem no citosol. Por outro lado, a formação dos alcoóis superiores de cadeia alifática, os precursores são disponibilizados por vias mitocondriais, como pode ser interpretado pela visualização da Figura 11.

Logo, a presença dos compostos 1, 2 e 3, da Quadro 4, permitem diversas conclusões a respeito dos substratos do mosto e, conseqüente, metabolismo da levedura. A primeira delas já foi explicitada por diversas vezes nesse trabalho: o excesso de glicose no primeiro momento da fermentação resultou em uma quantidade excedente de piruvato à levedura. Como esse composto pode ser absorvido pela mitocôndria ou permanecer no citosol, o seu excesso deslocou ambas as reações no sentido de produção de alcoóis superiores. Outro fator associado é a presença dos aminoácidos precursores, acréscimo esperado pela indicação da presença mediante Tabela 3 (EBC, 2007; HOLT *et al.*, 2018).

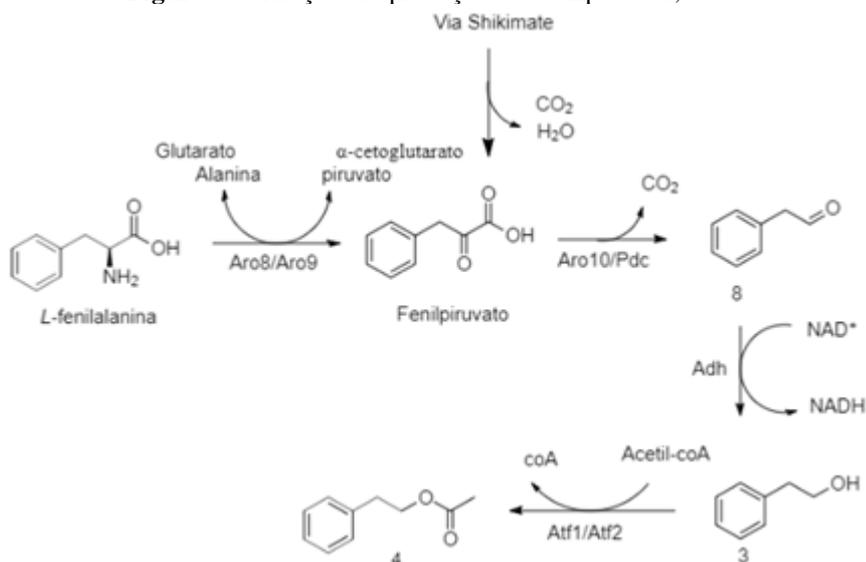
Quadro 4 - Álcoois superiores encontrados na cerveja produzida 45MTS.

	Composto Químico	Estrutura	Sabor/Aroma Associado	Precusores
1	2-metil-1-butanol		Solvente	 Isoleucina
2	3-metil-1-butanol (Álcool isoamil)		Solvente	 Leucina
3	2-fenil-1-etanol (Álcool Fenílico)		Floral (rosas) e Mel	 Fenilalanina

Fonte: Autoria Própria, 2019.

A via de Ehrlich permite a explicação da presença dos compostos, 8 e 3, necessariamente nesse ordem. O item 4 também pode ser entendido como intermediário dessa reação, a partir da esterificação do composto 3. Vide Figura 35, que adianta a produção dos composto apresentados na Quadro 5, mediante esterificação.

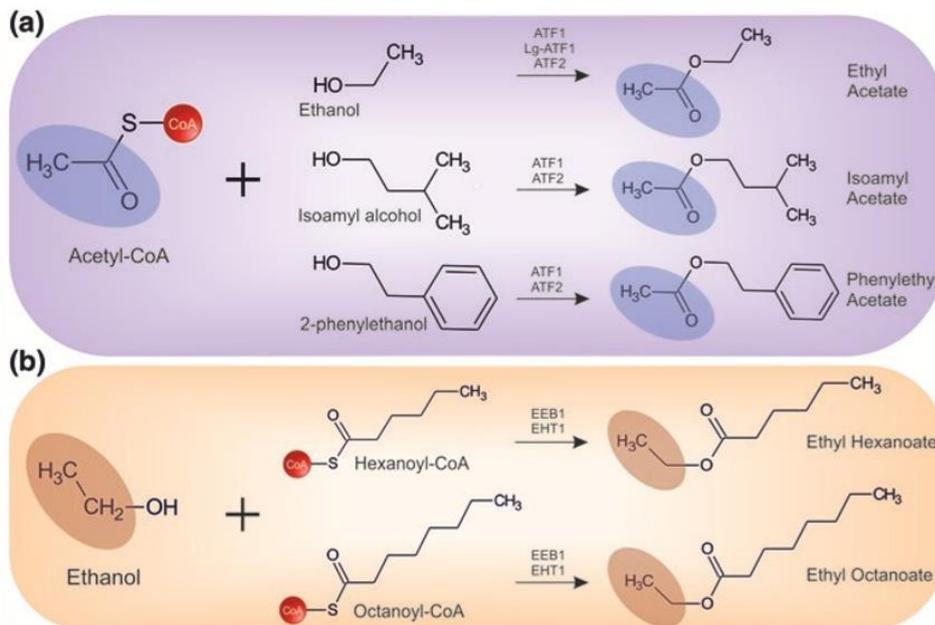
Figura 35 - Reações de produção dos compostos 8, 3 e 4.



Utilizando-se do tioéster, acetil-coA, a formação dos ésteres são representadas pela Figura 36 (a e b). A produção de éteres pela via representada por 'a' envolve as reações da produção de alcoóis superiores, associada a ação da enzima álcool acetil-coA transferase (AATase, enzima codificada pelo gene ATF1). Já as reações apresentadas em 36 'b', ocorrem pela condensação de alcoóis com cadeias de ácidos graxos que carregam a coenzima A (acil-

coA). Essa condensação ocorre pela ação das enzimas etanol-acil-coA transferase (Eth1 e Eeb1) (HOLT *et al.*, 2018; PIRES; BRÁNYIK, 2015).

Figura 36 - Representação de esterificação na *Saccharomyces cerevisiae*.

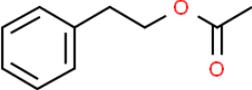
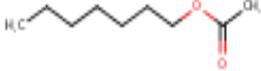
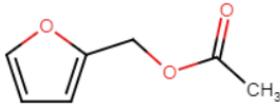
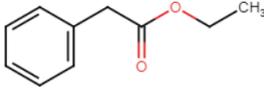


Fonte: Adaptação de (PIRES; BRÁNYIK, 2015)

Tendo explicado as reações por meio das representações da Figura 36, e a quantidade de éteres disposto na Quadro 5, pode-se afirmar que essas vias foram favorecidas na fermentação da cerveja 45MTS. Diante do exposto, verifica-se que as vias de produção foram mais uma vez favorecidas pela presença de aminoácidos. E, finalmente, pela presença de cadeias de ácidos graxos insaturadas. Como o conteúdo de lipídeos do trigo sarraceno é sumarizado pela presença de ácido linoléico, oleico e palmítico, pode-se associar a sua composição a produção das moléculas 4, 5, 6 e 7.

O acetato de furfural (6) e Fenil-ácido acético (7) foram encontrados nas amostras MCP e 45MTS, sendo que suas concentrações foram maiores em 1,3 vezes e 2 vezes na cerveja 45MTS, respectivamente.

Quadro 5 - Ésteres presentes majoritariamente na amostra 45MTS.

	Composto Químico	Estrutura	Sabor/Aroma Associado
4	2-fenil-etil acetato		Floral e Mel
5	Heptil acetato		Frutado
6	Furfural acetato		Frutado/Floral
7	Etilfenil acetato		Frutado

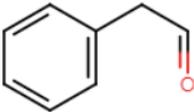
Fonte: Aatoria Própria, 2019.

Por meio da formação dos compostos acima, pode-se concluir que não houve estresse da levedura associado a sua nutrição, já que a formação desses compostos está estritamente relacionado a genes responsáveis pela transcrição que induzem a via catabólica de nitrogênio. Quando há estresse da levedura, as vias relacionadas a essa transcrição são reprimidas, fator que diminui a produção de alcoóis superiores e, conseqüentemente, de acetatos de ésteres (HOLT *et al.*, 2018). Por isso, pode-se mais uma vez afirmar que a utilização do trigo sarraceno na cerveja é viável como insumo para a fermentação, capaz de prover os nutrientes necessários ao metabolismo da levedura e, por tanto, ao processo de fermentação.

Outro informação que pode ser induzida mediante a produção desses ésteres está relacionada a sua quantidade. Essa moléculas têm características majoritariamente frutadas e florais, e mesmo que a formação dessas moléculas tenha sido perceptível a análise de CLAE-EM, a análise por painel sensorial demonstra que essa característica não foi identificada pelo olfato uma vez que a concentração provavelmente está abaixo do limiar de percepção humana (GHESTI *et al.*, 2018).

Outros compostos associados a aromas adocicados e frutados são os aldeídos, os quais apresentaram duas moléculas na cerveja 45MTS. A molécula 8 dessa lista (Quadro 6) é um intermediário da produção do álcool superior de 2-fenil-1-etanol que também é encontrado no trigo sarraceno (WISHART *et al.*, 2018), por isso foi evidenciado pela análise de CLAE-EM. Como os compostos não foram quantificados, ambas as vias de acréscimo podem ser aceitas, sendo que, se esse composto é oriundo do malte de trigo sarraceno, a sua presença favoreceu a produção do alcoóis superior (3) e acetato de éster (4).

Quadro 6 - Aldeídos presentes majoritariamente na amostra 45MTS.

	Composto Químico	Estrutura	Sabor/Aroma Associado	Encontrado
8	Benzeno acetaldeído (Fenil-acetaldeído)		Doce e Floral	Trigo Sarraceno

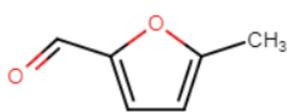
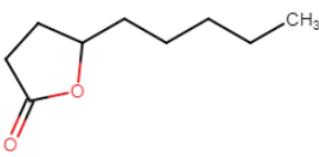
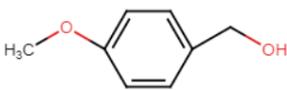
Fonte: Autoria Própria, 2019.

Verificou-se também a presença da molécula 5-metil-2-furanocarboxialdeído (9), a qual está reportada no Quadro 7, devido ao seu grupo funcional, as furanas, e sua característica organoléptica condimentada. Esse grupo funcional pode ser acrescentado a cerveja por duas fontes: a primeira delas é no próprio malte, sendo transformada durante o aquecimento do malte, pela reação de *Maillard*; Ou então, pode também ser formado durante a fermentação, sendo derivado em parte do catabolismo do α -ceto-glutarato e a presença de outros aminoácidos (HOLT *et al.*, 2018).

Quanto ao composto 10, reportado no Quadro 7, esse trata-se de uma γ -lactona, que depende particularmente do nível de ácidos graxos provindos dos insumos (malte, adjunto, lúpulo). O processo de lactonação dos ácidos graxos pode ocorrer desde a fabricação do malte, devido aos produtos das reações de *Maillard*, ou até mesmo por catálises enzimáticas durante a mostura, sendo que todo o processo é iniciado pela oxidação dos ácidos graxos. A presença de γ -nonalactona na cerveja 45MTS agrega um sabor de coco doce, o qual é mais comum ser observado em *Whiskys* (STAROWICZ; KOUTSIDIS; ZIELINSKI, 2018; HOLT *et al.*, 2018; AN; OH, 2013).

O composto 11, esse é explicado pelo ambiente redutor promovido pela alta taxa de glicólise associado a presença do 4-metoxibenzalaldeído (p-anisalaldeído), provindo do trigo sarraceno (STAROWICZ; KOUTSIDIS; ZIELINSKI, 2018). Assim como os demais alcoóis, a redução do aldeído foi então favorecida pela presença de NADH. Fator que pode ser verificado ao longo desse trabalho pela alta decorrência de álcoois superiores, provindos da redução dos aldeídos.

Quadro 7 - Compostos associados a aromas condimentados presentes na cerveja 45MTS

	Composto Químico	Estrutura	Sabor/Aroma Associado
9	5-metil-2-furancarboxilaldeído		Picante
10	γ -Nonanolactone		Coco doce
11	4-álcool-metilbenzil (Álcool metil benzeno)		Anis

Fonte: Aatoria Própria, 2019.

Tendo apresentado e comparado os resultados da produção da cerveja com o malte de trigo sarraceno é cabível ressaltar alguns dos aspectos marcantes do seu uso, na tentativa de colaborar com as próximas produções, o tópico que se segue traz os pontos fortes e fracos desse insumo.

5.4.9 Perspectivas de Uso

Tomando como base os dados de bancada, recomenda-se o emprego de malte de trigo sarraceno em função de questões tecnológicas e econômicas associadas (rendimento e produtividade). Recomenda-se ainda o emprego de enzimas exógenas, amilases, para a maior degradação de amidos e oligossacarídeos. Atualmente, já são comercializados e de fácil acesso.

A aplicação das enzimas, aumentará o grau de fermentação e teor alcoólico, fatores que tendem a reduzir o poder calorífico, devido à menor concentração de açúcares remanescentes ao final do processo de produção.

O seu uso pode ser recomendado para a fabricação de uma cerveja de maior estabilidade coloidal, já que dilui a quantidade de prolínas no meio, entretanto recomenda-se, o uso de PVPP para a remoção do excesso de polifenóis, que podem ser oxidados durante a estocagem causando problemas a estabilidade organoléptica/coloidal.

Além disso, no rótulo poderá constar redução do teor de glúten, conscientizando os consumidores que apresentam intolerância a proteína ao consumir o produto sem maiores problemas. A aplicação da rotulagem não implicaria em problemas a resposta do público, já

que apesar de teor diminuído de glúten, confere aspectos de qualidade a cerveja, tendo resposta sensorial similar a uma cerveja padrão, não prejudicando as características primordiais como corpo e espuma. Pode-se também optar pela fermentação do mosto com trigo sarraceno para otimizar a fabricação de bebidas destiladas como *Whiskys*, devido aos aromas expressados pelo processo de fermentação ou emprego em cervejas especiais que buscam essas características organolépticas. A via de lactonação seria facilitada pela sua composição de ácidos graxos, o que poderia tender a fabricação de *Whiskys* ainda mais aromático.

6 CONCLUSÕES

Com base na prospecção o trigo sarraceno tem um viés industrial para aplicação na indústria alimentícia. Na cerveja não é diferente. Então diante do crescimento do setor cervejeiro, carência de produção de malte nacional, disponibilidade de trigo sarraceno no Centro-Oeste brasileiro (logística) é possível e viável o uso de trigo sarraceno. ou seja, pode ser incorporado ao processo cervejeiro a fim de reduzir custos.

Quanto a composição e características da cerveja, o excesso de glicose disponibilizado ao mosto pelo malte de trigo sarraceno, foi fator determinante na produção de álcool e dos subprodutos de fermentação, o que afetou a produção de compostos de aroma e sabor de maneira positiva.

Entretanto a carga de polifenóis remanescentes superiores ao padrão podem ter causado propriedades sensoriais adstringentes pela composição de polifenóis conhecidas do trigo sarraceno. As condições de estocagem podem prejudicar o aroma e sabor da cerveja, se o excesso de polifenóis não for retirado, já que esse tem tendência a oxidação em pHs baixos e exposição de luminosidade.

Com base nos estudos referentes ao teor de glúten e polifenóis sabe-se que a inserção do trigo sarraceno na cerveja pode melhorar a estabilidade coloidal ao longo do tempo, e deixá-la mais límpida pela precipitação de maior carga proteica pela formação de *trub*, fator que pode ter prejudicado o corpo da cerveja na análise sensorial, entretanto não prejudicou a uniformidade da espuma.

Atribui-se também um aspecto adocicado e condimentado a cerveja quando o trigo sarraceno é utilizado, fator associado ao teor de aminoácidos e ácidos graxos, que de maneira eficiente foram performados pelo metabolismo da levedura e/ou enzimas de mostura. Logo, vê-se que os substratos que provêm do trigo sarraceno têm potencial de produção de aromas característicos, capazes de agregar valor e qualidade a cerveja produzida, se esses forem trabalhados de maneira mais extensiva.

Diante do exposto, o uso do trigo sarraceno como insumo cervejeiro é viável e pode agregar valor ao pseudocereal cultivado na região central do Brasil, uma vez que ele seja tratado mediante a malteação, o que pode incentivar seu consumo e comercialização.

7 REFERÊNCIAS

AN, J. OH, D. Increased production of γ - lactones from hydroxy fatty acids by whole *Waltomyces liporfer* cells induced with oleic acid. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 97, n. 18, p. 8265-8272, 2013.

ANNEMÜLLER, G. **The Yeast in the Brewery**. Berlim: VLB Berlin, 2011.

APK-INFORM INFORMATION AGENCY. **Ukraine: stocks of buckwheat totaled 36.4 thsd tonnes as of February 9**. 2011. Disponível em: <https://www.apk-inform.com/en/news/104744>. Acesso em: 16 jun. 2019.

BAIK, B.-K.; ULLRICH, S. E. Barley for food: Characteristics, improvement, and renewed interest. **Journal of Cereal Science**. v. 48, n. 2, p. 233-242, 2008.

BANDINELL, P. C. **Estudo de caso de melhoria no Processo de Mosturação de uma cervejaria no RS**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2015.

BATHGATE, G. N. A review of malting and malt processing for whisky distillation. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 122, n. 2, p. 197-211, 2016.

BEER ART. **O mapa atualizado da cerveja no Brasil — BeerArt - Portal da CERVEJA**. 2019. Disponível em: <https://revistabeerart.com/news/cevejarias-brasil>. Acesso em: 11 abr. 2019.

BOLAND, M. Buckwheat Profile | **Agricultural Marketing Resource Center**, Disponível em: <http://www.agmrc.org/commodities-products/specialty-crops/buckwheat-profile/>. Acesso em: 20 nov. 2016.

BRASIL. **Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009**. Regulamenta a Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm. Acesso em: 17 de jul. 2019.

BRASIL. **Decreto nº 9.902, de 08 de julho de 2019**. Altera o Anexo ao Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2019/decreto/D9902.htm. Acesso em: 17 de jul. 2019.

BRASIL. **Lei nº 10.674, de 16 de maio de 2003**. Obriga a que os produtos alimentícios comercializados informem sobre a presença de glúten, como medida preventiva e de controle da doença celíaca. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/110.674.htm. Acesso em: 17 de jul. 2019.

BRASIL. **Lei nº 8.543, de 23 de dezembro de 1992**. Determina a impressão de advertência em rótulos e embalagens de alimentos industrializados que contenham glúten, a fim de evitar a

doença celíaca ou síndrome celíaca. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1992/lei-8543-23-dezembro-1992-372664-publicacaooriginal-1-pl.html>. Acesso em: 17 de jul. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 54, de 5 de novembro de 2001**. Adotar o Regulamento Técnico MERCOSUL de Produtos de Cervejaria. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 05 de nov. 2001. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/in-no-54-de-5-de-novembro-de-2001.doc/view>. Acesso em 17 de jul. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução-RDC Nº 64, de 24 de novembro de 2011**. Dispõe sobre os requisitos para rotulagem obrigatória dos principais alimentos que causam alergias alimentares. Ministério da Saúde, 02 de jul. 2015. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0065_29_11_2011.pdf/f1c1e0bc-8fb1-48a5-b0c7-8644eb6ba4c2. Acesso em: 17 de jul. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução-RDC Nº26, de 02 de julho de 2015**. Dispõe sobre os requisitos para rotulagem obrigatória dos principais alimentos que causam alergias alimentares. Ministério da Saúde, 02 de jul. 2015. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2694583/RDC_26_2015_.pdf/b0a1e89b-e23d-452f-b029-a7bea26a698c. Acesso em 17 de jul. 2019.

BRASIL, V. C. B. **Estudo do Uso de Trigo Sarraceno Cultivado na Região Centro-Oeste para Produção de Cerveja Artesanal**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Tecnológica) – Universidade de Brasília, Brasília, 9 dez. 2016.

BASTOS, A. **Infraestrutura em transporte agrícola: como melhorar no Centro-oeste?**, 2018 Disponível em: <https://cargox.com.br/blog/infraestrutura-em-transporte-agricola-como-melhorar-no-centro-oeste>. Acesso em: 4 de jul. 2019.

BRIGGS, D. E. **Malts and Malting**. 1 ed. London: Black Academic & Professional 1998.

BUIATTI, S.; BERTOLI, S.; PASSAGHE, P. Influence of gluten-free adjuncts on beer colloidal stability. **European Food Research and Technology**, v. 244, n.5, p.903-912, 2018.

CHRISTA, K.; SORAL-ŠMIETANA, M. Buckwheat grains and buckwheat products - Nutritional and prophylactic value of their components - A review. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 26, n. 3, p. 153–162, 2008.

COLGRAVE, M. L.; GOSWAMI, H.; HOWITT, C.; TANNER, G. J. What is in a Beer? Proteomic Characterization and Relative Quantification of Hordein (Gluten) in Beer. **Journal of proteome research**, v.11, n.1, p.386-396, 2012.

COMEX STAT. [Base de dados do Ministério da Economia, Indústria, Comércio Exterior e Serviços – Internet]. ComexStat; 2019. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 14 abril 2019.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. *Monitoramento agrícola- Safra 2017*, v. 5, n. 7, p. 1–98, 2018. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>.

COOTE, N.; KIRSOP, B. H. The Content of Some Organic Acids in Beer and Other Fermented Media. **Journal of Institute of Brewing**, v. 80, n. 5, p. 474-483, 1974.

D'AVILA, R. F.; LUVIELMO, M. M.; MENDONÇA, C. R.; JANTZEN, M. M. Adjuntos utilizados para produção de cerveja: características e aplicações. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 8, n. 2, p. 60-68, 2012.

DE MIRANDA, M. Z. Trigo: germinação e posterior extrusão para obtenção de farinha integral extrusada de trigo germinado. *In: Passo Fundo: Embrapa Trigo*, 2006. p. 34.

EBC. **Fermentation & Maturation (Manual of Good Practice)**. v. 7.: Getränke-FachverlagHnas Carl, 2007.

ELSAYED, M. PENA, J.; VILLOT, A.; ANDRES, Y. Energy potential from buckwheat husks through a thermochemical and biochemical approaches. *In: EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE AND EXHIBITION PROCEEDINGS*, 25., 2017, Suécia, **Anais...** Suécia, p. 1403-1405, 2017.

ESSLINGER, H. M. **Handbook of Brewing**. 1 ° ed. Freiberg: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2015. v. 1.

FOX, G. Starch in Brewing Applications. *In: SJÖÖ, M.; NILSSON, L. (Eds). Starch in Food: Structure, Function and Applications*. 2 ed: Woodhead Publishing 2018. p. 633-659.

GATTO, M. **Produtividade do trigo na região Centro-Oeste é três vezes maior do que no resto do país - Canal Rural**. Disponível em: <https://canalrural.uol.com.br/noticias/produtividade-trigo-regiao-centro-oeste-tres-vezes-maior-que-resto-pais-11881/>. Acesso em: 12 nov. 2018.

GHESTI, G. F.; BARROS, C. R.; PARACHIN, N.; MÜLLER, C.; PINHEIRO, L. **Análise Sensorial para Cervejas**. Brasília, 2018. *E-book*. Disponível em: <https://www.amazon.com.br/Análise-Sensorial-para-Cervejas-Livro-ebook>. Acesso em: 20 set. 2019.

GIANNATTASIO, S *et al.* Molecular mechanisms of *Saccharomyces cerevisiae* stress adaptation and programmed cell death in response to acetic acid. **Frontiers in Microbiology**. Itália, v. 4, n. 33, p. 1-7, fer, 2013.

GOVERNO DO BRASIL. **Número de cervejarias brasileiras cresce 23 %**. 2019. Disponível em:<https://www.gov.br/pt-br/noticias/financas-impostos-e-gestao-publica/2019/01/numero-de-cervejarias-brasileiras-cresce-23>. Acesso em :01 ago. 2019.

GUILHERME, A. A. *et al.* Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23–33, 2015.

HAGER, Anna Sophie *et al.* Gluten free beer - A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 44–54, 2014.

HELFAND, S. M.; REZENDE, G. C. DE. **Mudanças na distribuição espacial da produção de grãos, aves e suínos no Brasil: o papel do Centro-Oeste**. Texto para Discussão N° 611. , 1998. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/ppp/index.php/PPP/article/view/93>.

HOLT, Sylvester *et al.* The molecular biology of fruity and floral aromas in beer and other alcoholic beverages. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 43, n. 3, p. 193-222., nov. 2018..

IIMURE, T.; SATO, K.. Beer proteomics analysis for beer quality control and malting barley breeding. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 1013 a 1020, 2013.

IZYDORCZYK, M. S.; EDNEY, M. J. MALT | Chemistry of Malting. *In*: CABALLERO, B. (Ed.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. Oxford: Academic Press : ed. 2, 2003. p. 3677-3685.

JAMAR, C.; JARDIN, P. D.; FAUCONNIER, M. L. Cell wall polysaccharides hydrolysis of malting barley (*Hordeum vulgare* L.): a review. **Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement**. v. 15, n. 2, p. 301-313, 2011.

KALLSCHEUER, N. Engineered Microorganisms for the Production of Food Additives Approved by the European Union: A Systematic Analysis. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, n. 1746, 2018.

KARABÍN, Marcel *et al.* **Enhancing the performance of brewing yeasts** **Biotechnology Advances**, 2018.

KNOX, O. G. G. *et al.* Improved screening of biochar compounds for potential toxic activity with microbial biosensors. **Environmental Technology and Innovation**. v. 9, p. 254–264, 2018.

KREFT, I.; FABJAN, N.; YASUMOTO, K. Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. **Food Chemistry**, v. 98, n. 3, p. 508–512, 2006.

KROTTENTHALER, M.; BACK, W.; ZARNKOW, M. Wort Production. *In*: EßLINGER, H. M. (Ed.). **Handbook of Brewing: Process, Technology, Markets**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. p. 165-206.

KUNZE, Wolfgang. **Technology Brewing and Malting**.3. ed. Berlim: VLB , 2004.

KUZMICHEV, V. Exportação de grãos é interrompida até 2011 – Rússia. **Beyond BR**. 2010. Disponível em: https://br.rbth.com/articles/2010/09/13/exportacao_de_graos_e_interrompida_ate_2011_12003. Acesso em: 14 jun. 2019.

LAZDOVICA, K. *et al.* Comparative study on thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 1–15, 2017.

LOTTERMANN, M. T. **Purificação e caracterização estrutural de uma α -amilase de *Crypto coccus flavours expressa em *Saccharomyces cerevisiae* “MFL”***. Dissertação (Mestre em Biologia Molecular) - Departamento de Biologia Celular, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

MACLEOD, L.; EVANS, E. **Malting**. Reference Module in Food Science: Elsevier. 2016.

MALLETT, J. **Malt: a practical guide from field to brewhouse**. 4 ed. Boulder, Colorado: Brewers Publications, 2014.

MARTINS, R. S. *et al.* Decisões estratégicas na logística do agronegócio: compensação de curtos transporte-armazenagem para a soja no estado do Paraná. **Revista de Administração Contemporânea**, v.9, p.53-78, 205.

MATTILA, P. H. *et al.* Contents of phytochemicals and antinutritional factors in commercial protein-rich plant products. **Food Quality and Safety**, v. 2, n. 4, p. 213–219, 2018.

MAZZA, G.; OOMAH, B. D. BUCKWHEAT. *In*: CABALLERO, B. (Ed.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. Oxford: Academic Press : ed. 2, 2003. p. 692-699.

MENAFN. **Global Buckwheat Market 2018-2025 - Research, Trends, Major Producers and Forecast | MENAFN.COM**. 2018. Disponível em: <https://menafn.com/1097547836/Global-Buckwheat-Market-20182025Research-Trends-Major-Producers-and-Forecast>. Acesso em: 27 jun. 2019.

MIRAGAYA, J. F. G. **O desempenho da economia na Região Centro-Oeste. Um olhar territorial para o desenvolvimento: Centro-Oeste**, p. 424–453, 2014. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1787>.

MORADO, R. **Larousse da cerveja**. 1ªed, São Paulo: Larousse do Brasil, 2009

MOURÃO, J. **Polissacáridos da parede celular dos cereais na alimentação o do *Gallusdomesticus***. Tese (Doutor em Ciência Animal) - Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2000.

MÜLLER, C. V. **O controle oficial de fraudes em cerveja no brasil: estudo de caso**. 2017. Dissertação (Mestre em Tecnologias Químicas e Biológicas) Universidade de Brasília - UnB, 2017.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry**. Ed.15. Nova York: W.H. Freeman and Company, 2008.

NEWMAN, R. K.; NEWMAN, C. W. **Barley for food and health: Science, technology, and products**. 1 ed. New Jersey John Wiley & Sons, 2008.

O'ROUKE, T. The function of enzymes in brewing. **BREWER INTERNATIONAL**. v. 2, p. 14-18, 2002.

OLIVEIRA *et al.* Prospecção Tecnológica da Utilização de Catalisadores Carbonáceos Ácidos na Produção de Biocombustíveis, **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v.11, n.4, p 1136-1149, dez. 2018.

ORBIT INTELLIGENCE. [plataforma de busca *online* – Internet]. Orbit Intelligence– Questel; 2019. Disponível em: <https://www.orbit.com>. Acesso em: 08 abr 2019.

PARACHIN, N. S.; GHESTI, G. F. Microbes in wine and beer industries. *In*: GUPTA, V. K.; ZEILINGER, S.; FILHO, E. X. F.; DURÁN-DOMINGUEZ-DE-BAZÚA, M. C.; PURCHASE, D.(Eds.). **Microbial Applications : Recent Advancements and Future Developments**. Berlin/Boston: De Gruyter, 2017. p. 177-196.

PHIARAIS, B.P.N., *et al.* Processing of Top Fermented Beer Brewed from 100% Malt with Sensory and Analytical Characterisation. **Journal of The Institute of Brewing**, Cork, v.116, n.3, p.265-274, set. 2010.

PICARIELLO, G. *et al.* Proteomic Analysis of Beer. *In*: **Proteomics in Food Science**,: Elsevier Inc., 2017. p. 383–403.

PIRES, E.; BRÁNYIK, T. **Biochemistry of Beer Fermentation**, Cham, Suíça: Springer International Publishing, 2015.

PORTAL BRASIL. **Centro-Oeste produz 42% de safra de grão e é o principal polo agrícola do País**. Economia e Emprego – Safra 2014/2015, 2015. Disponível em : <https://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/10/centro-oeste-produz-42-da-safra-de-graos-e-e-o-principal-polo-agricola-do-pais>. Acesso em: 29 dez. 2018.

PORTO, P. D. D. **TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE MALTE: UMA REVISÃO**. Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

RAAB, A. M.; LANG, C.. Oxidative versus reductive succinic acid production in the yeast *saccharomyces cerevisiae*. **Bioengineered Bug**, Alemanha: v. 2, n.2, p. 120-123, mar. 2011.

REVISTA DA CERVEJA. Brasil bate o número de mil cervejarias registradas. 2019. Disponível em: <https://revistadacerveja.com.br/brasil-bate-o-numero-de-mil-cervejarias-registradas>. Acesso em: 23 de julho de 2019.

RIBEIRO, N. J. **Desenvolvimento de Cerveja Funcional sem Glúten a partir de Mandioca e Trigo Sarraceno**. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2016.

ROVALETTI, M. M. L.; BENÍTEZ, E. I.; AMEZAGA, N. M. J. M. ; PERUCHENA, N. M. ; SOSA, G. L; LOZANO, J. E. Polysaccharides influence on the interaction between tannic acid and haze active proteins in beer. **Food Research International**. v. 62, p. 779-785, 2014.

RUPOLLO, Galileu. **Efeitos da Umidade e do Sistema de Armazenamento na Qualidade Industrial de Grãos de Aveia**. 2003. Universidade Federal de Pelotas, 2003.

SMAR EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA. **Medição de grau plato on line durante o processo de fermentação da cerveja usando o DT302 - Transmissor de Densidade Smar**. 2001. Disponível em: <www.smar.com/brasil2/faleconosco.asp>. Acesso em: 25 dez. 2018.

SATYANARAYANA, T.; NISHA, M. **Archaeal and bacterial thermostable amylopullulanases: characteristic features and biotechnological applications**. *Amylase*. v.44, n. 2, p. 2018.

SCANES, K. T.; HOHMANN, S.; PRIOR, B. A. Glycerol Production by the Yeast *Saccharomyces cerevisiae* and its Relevance to Wine: A Review. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v. 19, n. 1, p. 17–24, 1998.

SHANG, Yu-Hui; *et al.* Acetate metabolism of *Saccharomyces cerevisiae* at different temperatures during lychee wine fermentation. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 30, n. 3, p. 512-520, set. 2016.

SHIMADZU CORPORATION. Shim-pack HPLC Column Guidebook, 2017.

SIEBERT, K. J.; LYNN, P.Y. Mechanisms of Beer Colloidal Stabilization. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 55, n. 2, p. 73-78.

SIMOES, Alexander. **OEC - Buckwheat (HS92: 1008) Product Trade, Exporters and Importers**. Disponível em: <https://atlas.media.mit.edu/en/profile/hs92/1008/>. Acesso em: 27 jun. 2019.

SINDCERV. Número de cervejarias cresce 23% em 2018 . **SINDICERV**. Disponível em: <https://sindicerv.com.br/noticias/numero-de-cervejarias-cresce-23-em-2018/>. Acesso em: 22 jan. 2019.

SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. O trigo no sistema de produção no Cerrado - **Sociedade Nacional de Agricultura**. Disponível em: <https://www.sna.agr.br/o-trigo-no-sistema-de-producao-no-cerrado/>. Acesso em: 5 fev. 2019.

STAROWICZ, M. KOUSIDIS, G., ZIELINSKI, H. Sensory analysis and aroma compounds of buckwheat containing products: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 58, n. 11, p.1767-1779, 2018.

SULLIVAN, P.; ARENDT, E.; GALLAGHER, E. The increasing use of barley and barley by-products in the production of healthier baked goods. **Trends in Food Science & Technology**. v. 29, n. 2, p. 124-134, 2013.

SYNTAR, O. CHRENKOVÁ, M. FERENCOVÁ. J. POLACIKOVÁ. M. RAJSKÝ, M. BRESTIC. Nutrient capacity of amino acids from buckwheat seeds and sprouts. **Journal of Food and Nutrition Research**. v. 57, n. 1, p. 1-10. 2018.

TANIGUCHI, H.; HONNDA, Y. Amylases. *In*: SCHAECHTER, M. (Ed.). **Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)**. Oxford: Academic Press, 2009. p. 159-173.

TOMOTAKE, Hiroyuki *et al.* Physicochemical and functional properties of buckwheat protein product. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 2125–2129, 2002.

TRINDADE, V. M. R. **A bioquímica como ela é**. Rio Grande do Sul.2016. Disponível em: <https://abioquimicacomoele.com.br/6-numeros-anteriores/numero-2/4-espaco-dos-convidados/a-bioquimica-da-producao-de-erveja/>. Acesso em: 26 jun. 2019.

ULLAH, A. *et al.* Yeast adaptation to weak acids prevents futile energy expenditure. **Frontiers in Microbiology**, Alemanha: v.4, n. 142, p. 1-10, jun. 2013.

VEIT, Paulo. **Processo de Fabricação de Cerveja sem Glúten**. 2014.

WEB OF SCIENCE. [Base de dados – Internet]. Web of Science; 2018. Disponível em: <http://apps- webofknowledge.ez54.periodicos.capes.gov.br/> Acesso em: 17 abr. 2019.

WHITE, C. ; ZAINASHEFF, J.**Yeast: The Practical Guide to Beer Fermentation (Brewing Elements)** .Brewers Publications; 39654th edition, 2010.

WHITING. G.C. Organic Acid Metabololim of Yeast During Fermentation of Alcoholic Beverages: A Review. **Journal of The Institute of Brewing**. Bristol,v.82, n.1, p. 84-92, set. 1975.

WIJNGAARD, H.H ; ARENDT, E.K. Optimisation of Mashing Program for 100% Malted Buckwheat. **Journal of The Institute of Brewing**, Cork,v.112, n.1, p. 57-65, set. 2006.

WIJNGAARD, H.H *et al.* The Effect of Steeping Time on the Final Malt Quality of Buckwheat. **Journal of The Institute of Brewing**, Cork,v.111, n.3, p. 27-281, set. 2004.

WISHART D.S., FEUNANG Y.D., MARCU A, GUO AC, LIANG K, *et al.*, **HMDB 4.0 — The Human Metabolome Database for 2018**. Nucleic Acids Res. 2018. Jan.

ZHANG, G.; LI, C. **Genetics and improvement of barley malt quality**. 1 ed: University Press, Springer, 2009.

GLOSSÁRIO

Alcoóis Superiores: Alcoóis com mais átomos de carbono que o etanol, ou seja, com três ou mais átomos de carbono.

Atenuação: Decréscimo da gravidade específica do mosto durante a fermentação.

Bebabilidade: Tradução mais utilizada para o termo em inglês *drinkability*, utilizada para expressar que uma cerveja ou outra bebida pode ser consumida em demasia sem que o paladar se canse.

Densidade final: Grau de concentração de substâncias não-fermentescíveis remanescentes na cerveja.

Extrato Primitivo: É a quantidade de substâncias dissolvidas (extrato) do mosto, que deu origem à cerveja e se expressa em porcentagem (%) em peso (BRASIL. 2001)

Grau de atenuação: Grau do declínio da gravidade durante fermentação.

Gravidade específica: unidade de avaliação do teor de extrato

Gravidade original: unidade de avaliação do teor de extrato que mede o grau de concentração de substâncias fermentescíveis e não-fermentescíveis, dissolvidos no mosto. Gravidade do mosto antes da fermentação, medida a 20°C.

Gushing: Excesso de espuma ao abrir uma garrafa sem qualquer agitação.

Mosto: Extrato aquoso do material malteado, não malteado e outros recurso (“mosto doce”), fervido com o lúpulo para adição de amargor, os quais formam o material inicial para fermentação.

Off-flavours: Aromas desagradáveis presentes na cerveja, ou que não condizem com o estilo apresentado. Sendo produzidos mediante alteração de produção.

Organoléptica: Percepção do alimento através dos sentidos, olfato, paladar, tato e visão.

Priming: Açúcar adicionado a cerveja na segunda fermentação para formação de dióxido de carbono (CO₂).

Retrogosto: Sensação de permanência do gosto, após a degustação da cerveja.

Segunda Fermentação: Qualquer estágio após a fermentação que exige a atividade da levedura.

Temperatura de Gelatinização: Temperatura na qual os grânulos de amido absorvem a água, perdendo sua estrutura cristalina (MEBAK)

Trub: Precipitado de proteínas e polifenóis formado durante a fervura do mosto e posterior resfriamento.

Turbidez a frio: Formação de complexos entre polifenóis e proteínas a partir da temperatura de 0°C, podendo ser reversível ou não.

Turbidez a frio reversível: Turbidez proveniente de ligações hidrogênio entre proteínas e polifenóis em temperatura de aproximadamente 0°C, mas dissipada quando em aproximadamente 15°C.

Turbidez a frio irreversível: Turbidez causada por ligações covalentes entre a fração proteica de prolina de polipeptídeos e polifenóis específicos, independente da temperatura.

Whirpool: técnica de gerar redemoinho por meio de força centrípeta gerando deposição de materiais insolúveis.

ANEXO A

FICHA DE AVALIAÇÃO DE CERVEJA

Amostra:
Avaliador:

Aparência	Escala de intensidade					
		Fraco			Intenso	
Cor;	0	1	2	3	4	5
Turbidez;	0	1	2	3	4	5
Uniformidade da Espuma;	0	1	2	3	4	5

Aromas	Escala de intensidade					
		Fraco			Intenso	
Alcoólico Aparente (Vodka);	0	1	2	3	4	5
Condimentado; Especiarias;	0	1	2	3	4	5
Farinha;	0	1	2	3	4	5
Levedura;	0	1	2	3	4	5
Enxofre;	0	1	2	3	4	5
Baunilha;	0	1	2	3	4	5
Frutado;	0	1	2	3	4	5
Oxidado; (Papel ou Terra)	0	1	2	3	4	5
Tânico; Adstringente;	0	1	2	3	4	5
Resinoso;	0	1	2	3	4	5
Caprílico;	0	1	2	3	4	5
Outros (descreva)						
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5

Textura	Escala de intensidade					
		Fraco			Intenso	
Encorpado	0	1	2	3	4	5

Sabores	Escala de intensidade					
		Fraco			Intenso	
Alcoólico Aparente (Vodka);	0	1	2	3	4	5
Condimentado; especiarias;	0	1	2	3	4	5
Baunilha;	0	1	2	3	4	5
Adocicado;	0	1	2	3	4	5
Oxidado;	0	1	2	3	4	5
Farinhoso;	0	1	2	3	4	5
Resinoso;	0	1	2	3	4	5
Caprílico;	0	1	2	3	4	5
Isopropil; (banana)	0	1	2	3	4	5
Ácido ;	0	1	2	3	4	5
Diacetil;	0	1	2	3	4	5
Sulfuroso;	0	1	2	3	4	5
Tânico; Adstringente;	0	1	2	3	4	5
Carbonatação;	0	1	2	3	4	5
Outros (descreva)						
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5
	0	1	2	3	4	5

Copyright: Brasil, V.C.B. 2019 - elaborado a partir de Copyright: Müller, C.V. 2017 e Embuarama, C.V. 2019