

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 19/08/2024



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Mariana Dâmaris de Oliveira

**Avaliação e aplicação de bagaço de malte e bagaço de
mandioca modificados no processo de clarificação de
cerveja artesanal**

São José do Rio Preto
2022

Mariana Dâmaris de Oliveira

Avaliação e aplicação de bagaço de malte e bagaço de mandioca modificados no processo de clarificação de cerveja artesanal

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo

São José do Rio Preto
2022

O48a

Oliveira, Mariana Dâmaris

Avaliação e aplicação de bagaço de malte e bagaço de mandioca modificados no processo de clarificação de cerveja artesanal / Mariana Dâmaris Oliveira. -- São José do Rio Preto, 2022
180 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Vanildo Luiz Del Bianchi

Coorientador: Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo

1. Tecnologia de alimentos. 2. Administração de resíduos. 3. Cerveja. I.
Título.

Mariana Dâmaris de Oliveira

Avaliação e aplicação de bagaço de malte e bagaço de mandioca modificados no processo de clarificação de cerveja artesanal

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão examinadora

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi - Orientador

UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Maurício Bonatto Machado de Castilhos

UEMG – Campus Frutal

Prof. Dr. Tiago Carregari Polachini

UNESP – Campus de São José do Rio Preto

Prof^a. Dra. Márcia Luzia Rizzato

IFSP - Campus Matão

Prof. Dr. Antonio Roberto Giriboni Monteiro

UEM – Universidade Estadual de Maringá

São José do Rio Preto

19 de agosto de 2022

“Minhas raízes estão no ar, minha casa é qualquer lugar
Se depender de mim, eu vou até o fim!
Voando sem instrumentos, ao sabor do vento
Se depender de mim, eu vou até o fim...
Eu não vim até aqui pra desistir agora...”
(Engenheiros do Hawaii)

AGRADECIMENTOS

À minha família, que sempre acreditou em mim, apoiou meus sonhos e está presente, compartilhando os momentos bons e ruins da vida. À minha mãe Marilza e meu pai Paulo, pelo amor incondicional, pela união, pelos princípios e valores ensinados, por não medirem esforços para me fazer feliz a cada dia e, principalmente, por serem exemplos de bom caráter, determinação e dignidade.

Ao meu irmão Lucas, que me deu de presente as sobrinhas Maria Rita e Lívia, minha fonte de abastecimento de força, amor e resiliência. Sempre que tudo pareceu dar errado, a pureza e alegria delas contagiam minha vida e me impulsionam a continuar os desafios.

À Mariana (eu mesma), pela persistência diante de tantos desafios, por ter saído da zona de conforto e viver essa aventura e experiência tão fantástica, por aceitar a oportunidade de amadurecer e expandir os horizontes. Por se permitir errar tantas vezes, mas também acertar e desenvolver este trabalho. Olhando pra todas estas páginas eu sinto muito orgulho de você garota!

Agradeço ao meu orientador, Professor Vanildo, que não mediu esforços para contribuir com a pesquisa, e que além dos ensinamentos voltados ao trabalho, transformou esses anos do doutorado em uma experiência de vida, de amizade, de amadurecimento. Pelos conselhos, parceria, por acreditar em mim quando nem eu acreditei. Você é um profissional fantástico e um ser humano excepcional!

Ao meu coorientador, Professor Manuel, por acreditar e acompanhar o meu trabalho desde a graduação, sempre contribuindo com a pesquisa e transmitindo conhecimento. Pelos conselhos e confiança. Por despertar em mim o interesse tecnológico e científico pela cerveja, descobrindo pequenos detalhes que tornaram este mundo cervejeiro ainda mais interessante e encantador.

À minha grande amiga Larissa, obrigada por estar comigo nos momentos bons, mas, muito, muito obrigada por estar ao meu lado nos momentos ruins, por sempre me ouvir e apoiar, pela parceria e por proporcionar uma convivência sempre leve e prazerosa.

Aos colegas de laboratório Mariana, Arturo, Rafael, Igor, Jorge, João Vitor, Carolina K, Carolina. Em especial ao Guilherme pela generosidade e disponibilidade de sempre em contribuir com seus conhecimentos e dividir a estrutura para a produção das cervejas e experimentos.

Aos demais amigos que fiz no programa no decorrer desses quatro anos de doutorado, em especial a Jéssica, Maria Paula, Elisa, Thiago, Wellington, Marcelo, Julio, Maurício e Suzane.

Agradeço a contribuição de algumas pessoas e laboratórios que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. A Flávia e ao laboratório de Cereais que permitiram a utilização do moinho de bolas, DSC, RVA e Raio-X. Ao Laboratório de secagem e a Laís e Ana Paula pela utilização do colorímetro. Ao departamento de química e a Cibeles pela utilização do TG.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas contribuições e correções feitas neste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pelos ensinamentos passados e pelo convívio. Aos técnicos, Luiz, Tânia e Alana, por serem sempre prestativos e eficientes na assistência, pela disponibilidade e amizade que fizemos no decorrer do processo.

Às amigas que fiz na fase final do doutorado, Maísa, Sara e Geice, obrigada por ouvir as minhas lamentações e me apoiar nos momentos de desespero. Finalmente a tese está finalizada!

À Unesp e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, pela oportunidade de realizar este curso e estrutura fornecida.

À CAPES pelo suporte financeiro. "O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho e por fazer essa jornada parecer mais leve.

Muito obrigada!

RESUMO

Durante a fabricação de cervejas, alguns compostos podem causar características indesejáveis ao produto final, como, por exemplo, a turbidez causada pelo excesso de proteínas. Este trabalho teve como objetivo utilizar agentes clarificadores provenientes de resíduos agroindustriais da indústria cervejeira (bagaço de malte) e de fecularia (bagaço de mandioca). Para tanto, foi feito um tratamento alcalino no bagaço de malte e um tratamento ácido no bagaço de mandioca, de modo a adequá-los para as etapas posteriores. Foi efetuada a caracterização de cada um deles (umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, fibras brutas, carboidratos), e realizadas as modificações químicas de oxidação e fosfatação. A eficiência dos tratamentos e das modificações foi avaliada (determinação do teor de grupos carboxilas, determinação do teor de grupos carbonilas, teor de grupos fosfatos, moagem e granulometria, cor, poder de inchamento e solubilidade, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e raio X) e os produtos obtidos foram aplicados no processo de fabricação de cerveja artesanal, visando à obtenção de uma bebida límpida, com teor de proteínas reduzido, sem alterar suas características sensoriais. Os tratamentos foram eficientes na modificação de componentes dos bagaços (diminuição da quantidade de proteínas e de amido e exposição de celulose). As modificações químicas incluíram cargas negativas em proporções diferentes ao incrementar reagentes modificadores. O processo de moagem foi eficiente em reduzir o tamanho das partículas das amostras tratadas e modificadas, sendo que apenas o bagaço de mandioca oxidado obteve um rendimento menor de partículas finas em moinho de facas, em comparação com as outras amostras. As cervejas avaliadas obtiveram clarificação efetiva para ambas as fontes botânicas de bagaços testados, sendo que algumas modificações alcançaram resultados mais satisfatórios que a goma carragena, durante as etapas de processo e armazenamento. Em um aspecto global, sugere-se que os bagaços têm potencial para clarificação de cerveja artesanal e aumento da estabilidade coloidal durante o envelhecimento. A aplicação desses bagaços modificados pode ser um atrativo para as microcervejarias, pelo fácil acesso e baixo custo, além de ser uma alternativa ambientalmente viável.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial. Estabilidade coloidal. “Trub”. Celulose. Modificação química.

ABSTRACT

During the manufacture of beer, some compounds can cause undesirable characteristics to the final product, such as, for example, turbidity caused by excess proteins. This work aimed to use clarifying agents from agro-industrial residues from the brewing industry (malt bagasse) and starch (cassava bagasse). Therefore, an alkaline treatment was carried out on the malt bagasse and an acid treatment on the cassava bagasse, in order to adapt them for the later stages. The characterization of each one of them (moisture, ashes, proteins, lipids, crude fibers, carbohydrates) was carried out, and the chemical modifications of oxidation and phosphate were carried out. The efficiency of treatments and modifications was evaluated (determination of the content of carboxyl groups, determination of the content of carbonyl groups, content of phosphate groups, grinding and granulometry, color, swelling power and solubility, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and X-ray) and the products obtained were applied in the craft beer manufacturing process, aiming to obtain a clear drink, with reduced protein content, without altering its sensory characteristics. It was concluded that the treatments were efficient in modifying bagasse components (reduction in the amount of proteins and starch and exposure of cellulose). Chemical modifications included negative charges in different proportions by increasing modifying reagents. The milling process was efficient in reducing the particle size of the treated and modified samples, and only the oxidized cassava bagasse had a lower yield of fine particles in a knife mill, compared to the other samples. The evaluated beers obtained effective clarification for both botanical sources of tested pomace, and some modifications reached more satisfactory results than the carrageenan gum, during the process and storage stages. In a global aspect, it is suggested that bagasse has the potential to clarify craft beer and increase colloidal stability during aging. The application of these modified bagasse can be an attraction for microbreweries, due to its easy access and low cost, in addition to being an environmentally viable alternative.

Keywords: Agroindustrial residue. Colloidal stability. Trub. Cellulose. Chemical modification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Vista superior: (A) Cevada de duas fileiras, (B) Cevada de seis fileiras...	19
Figura 2. Estrutura do grão de cevada.	21
Figura 3. Estrutura da flor feminina de lúpulo.	24
Figura 4. Fluxograma do processamento de cerveja.....	28
Figura 5. Reação de hidrólise das amilases.	30
Figura 6. Processo de hidrólise do amido durante a mosturação e teste de iodo. ...	31
Figura 7. Processo de filtração do mosto e lavagem do bagaço de malte.	32
Figura 8. Interações entre proteína e polifenol.	42
Figura 9. Desenvolvimento da turbidez permanente.	44
Figura 10. Número de cervejarias registradas no Brasil.....	48
Figura 11. Evolução da produção de raiz de mandioca no Brasil.....	51
Figura 12. Estrutura lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina).	53
Figura 13. Reação do pré-tratamento em material lignocelulósico.....	55
Figura 14. Oxidação da celulose e a formação de grupos carbonilas e carboxilas. .	63
Figura 15. Reação de fosfatação da celulose com tripolifosfato de sódio.	64
Figura 16. (A) Bagaço de malte coletado da indústria e seco, (B) Bagaço de malte moído, (C) Bagaço de mandioca coletado da indústria, (D) Bagaço de mandioca moído.	76
Figura 17. Bagaço em reação (A), Bagaço lavado e filtrado (B) e bagaço seco (C).	77
Figura 18. Bagaço antes da hidrólise (A) e Bagaço hidrolisado (B).	78
Figura 19. Comportamento do poder de inchamento (A) e solubilidade (B) dos bagaços nativos e tratados.....	86
Figura 20. Avaliação de TG (A e C) e DTG (B e D) dos bagaços de malte e mandioca nativos e tratados.....	88
Figura 21. Espectros de raio X dos bagaços MN, MT, CN e CT.	91
Figura 22. Bagaços de malte e de mandioca oxidados: (A) MO1, (B) MO2, (C) MO5, (D) CO1, (E) CO2, (F) CO5.	101
Figura 23. Bagaços de malte e de mandioca fosfatados: (A) MF3, (B) MF9, (C) MF15, (D) CF3, (E) CF9, (F) CF15.....	102
Figura 24. Moagem grossa e moagem fina: (A) Bagaços de malte oxidados (1, 2 e 5%), (B) Bagaços de mandioca oxidados (1, 2, 5%), (C) Bagaços de malte fosfatados (3, 9 e 15%), (D) Bagaços de mandioca fosfatados (3, 9 e 15%)	105
Figura 25. Poder de inchamento (A) e solubilidade (B) dos bagaços de malte modificados por oxidação e fosfatação.	115
Figura 26. Poder de inchamento (A) e solubilidade (B) dos bagaços de mandioca modificados por oxidação e fosfatação.	116
Figura 27. Picos TG e DTG dos bagaços de malte modificados por oxidação e fosfatação.....	118
Figura 28. Picos TG e DTG dos bagaços de mandioca modificados por oxidação e fosfatação.....	120
Figura 29. Difractogramas dos bagaços de malte modificados por oxidação e fosfatação.....	123
Figura 30. Difractogramas dos bagaços de mandioca modificados por oxidação e fosfatação.....	124

Figura 31. (A) Processo de fervura do mosto, (B) Processo de decantação do “trub” em proveta de 1000 mL e 100 mL (“Hot Break”).	138
Figura 32. Teste rápido para verificar o comportamento de decantação.	140
Figura 33. Demonstração das frações avaliadas por sólidos suspensos e massa seca.	142
Figura 34. Comparação do “trub” obtido de uma amostra contendo bagaço modificado (1) e goma carragena (2).	147
Figura 35. Avaliação da redução de compostos fenólicos utilizando bagaço de malte oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (a) e shelf life (b).	149
Figura 36. Avaliação da redução de compostos fenólicos utilizando bagaço de mandioca oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (c) e shelf life (d).	150
Figura 37. Avaliação da redução de proteínas utilizando bagaço de malte oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (a) e shelf life (b).	152
Figura 38. Avaliação da redução de proteínas utilizando bagaço de mandioca oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (c) e shelf life (d).	154
Figura 39. Avaliação da redução de turbidez utilizando bagaço de malte oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (a) e shelf life (b).	156
Figura 40. Avaliação da redução de turbidez utilizando bagaço de mandioca oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (c) e shelf life (d).	158
Figura 41. Avaliação da redução da absorbância utilizando bagaço de malte oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (a) e shelf life (b).	160
Figura 42. Avaliação da redução da absorbância utilizando bagaço de mandioca oxidado e fosfatado como floculante durante as etapas do processo produtivo de cerveja (c) e shelf life (d).	161
Figura 43. Avaliação de sólidos suspensos totais (a) e massa seca (b) utilizando bagaço de malte oxidado e fosfatado como floculante durante o shelf life.	163
Figura 44. Avaliação de sólidos suspensos totais (a) e massa seca (b) utilizando bagaço de mandioca oxidado e fosfatado como floculante durante o shelf life.	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de malte, classificação e utilização.	23
Tabela 2. Evolução das cervejarias por estado nos anos entre 2017 e 2020.	49
Tabela 3. Comparação de diferentes métodos de pré-tratamento.	57
Tabela 4. Composição centesimal dos bagaços de malte e mandioca nativos e tratados.	82
Tabela 5. Avaliação da eficiência da moagem em moinho de facas e moinho de bolas das amostras de bagaço de malte e mandioca nativos e tratados.	84
Tabela 6. Avaliação colorimétrica dos bagaços de malte e de mandioca nativos e tratados.	85
Tabela 7. Avaliação de TG e DTG dos bagaços nativos e tratados.	87
Tabela 8. Picos endotérmicos e exotérmicos de MN, MT, CN e CT.	89
Tabela 9. Apresentação das amostras, codificações e modificações realizadas.	100
Tabela 10. Avaliação da eficiência da modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e fosfatação com tripolifosfato de sódio em bagaço de malte.	108
Tabela 11. Avaliação da eficiência da modificação por oxidação com hipoclorito de sódio e fosfatação com tripolifosfato de sódio em bagaço de mandioca.	110
Tabela 12. Avaliação da eficiência da moagem do moinho de facas e moinho de bolas em amostras de bagaço de malte modificados.	112
Tabela 13. Avaliação da eficiência da moagem do moinho de facas e moinho de bolas em amostras de bagaço de mandioca modificados.	113
Tabela 14. Avaliação colorimétrica das amostras de bagaço de malte oxidados e fosfatados.	114
Tabela 15. Avaliação colorimétrica das amostras de bagaço de mandioca oxidados e fosfatados.	114
Tabela 16. Picos termogravimétricos dos bagaços de malte modificados por oxidação e fosfatação.	117
Tabela 17. Picos termogravimétricos dos bagaços de mandioca modificados por oxidação e fosfatação.	119
Tabela 18. Curvas de DSC dos bagaços de malte modificados por oxidação e fosfatação.	121
Tabela 19. Curvas de DSC dos bagaços de mandioca modificados por oxidação e fosfatação.	122
Tabela 20. Apresentação das amostras, codificações e modificações realizadas.	136
Tabela 21. Pontos de amostragem avaliados na clarificação da cerveja.	139
Tabela 22. Avaliação da sedimentação pelo teste rápido no mosto quente e mosto frio.	146
Tabela 23. Avaliação das características físico-químicas da cerveja avaliada após o envase.	166

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Principais insumos utilizados na produção de cerveja	16
3.1.1	Água	17
3.1.2	Cevada	19
3.1.2.1	Maltagem	21
3.1.3	Lúpulo	23
3.1.4	Levedura	25
3.1.4.1	Ale	26
3.1.4.2	Lager	27
3.2	Processo de farinação de cerveja	28
3.2.1	Moagem	28
3.2.2	Mosturação	29
3.2.3	Filtração	31
3.2.4	Fervura	32
3.2.5	Separação de partículas sólidas	35
3.2.6	Resfriamento e Fermentação	36
3.2.7	Maturação e acabamento	38
3.3	Clarificação da cerveja e formação de turbidez	40
3.3.1	Uso de clarificantes	44
3.3.2	Goma carragena	45
3.4	Produção industrial de alimentos e bebidas e a geração de resíduos ..	47
3.4.1	Indústria cervejeira e a produção de bagaço de malte	47
3.4.2	Indústria farinheira e fecularia e a produção de bagaço de mandioca ..	50
3.5	Características e pré-tratamentos do resíduo lignocelulósico	52
3.5.1	Celulose	53
3.5.2	Hemicelulose	54
3.5.3	Lignina	54
3.6	Tipos de pré-tratamentos do resíduo lignocelulósico	55
3.6.1	Pré-tratamento mecânico	58
3.6.2	Pré-tratamento físico	58
3.6.3	Pré-tratamento químico	59
3.6.3.1	Hidrólise ácida	59
3.6.3.2	Hidrólise alcalina	60
3.6.4	Pré-tratamentos combinados	61
3.7	Modificações químicas	61
3.7.1	Oxidação	62
3.7.2	Fosfatação	63
3.8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
4	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO FIBROSA DO BAGAÇO DE MALTE SUBMETIDO A TRATAMENTO ALCALINO E DO BAGAÇO DE MANDIOCA SUBMETIDO A TRATAMENTO ÁCIDO	72
4.1	Resumo	72
4.2	Abstract	72
4.3	Introdução	73

4.4	Material e métodos.....	75
4.4.1	<i>Material.....</i>	75
4.4.1.1	Obtenção e preparação dos bagaços de malte e de mandioca	75
4.4.2	<i>Preparo das amostras</i>	76
4.4.2.1	Tratamento alcalino no bagaço de malte	76
4.4.2.2	Tratamento ácido no bagaço de mandioca	77
4.4.3	<i>Caracterização dos bagaços nativos e tratados</i>	78
4.4.3.1	Composição centesimal	78
4.4.3.2	Moagem e Granulometria.....	79
4.4.3.3	Análise de Cor.....	79
4.4.3.4	Poder de inchamento e Solubilidade.....	79
4.4.3.5	Termogravimetria (TG).....	80
4.4.3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	80
4.4.3.7	Difração de Raios X	81
4.4.4	<i>Análises estatísticas</i>	81
4.5	Resultados e discussões	81
4.5.1.1	Composição centesimal	81
4.5.1.2	Moagem e Granulometria.....	84
4.5.1.3	Análise de Cor.....	85
4.5.1.4	Poder de inchamento e Solubilidade.....	85
4.5.1.5	Termogravimetria (TG).....	87
4.5.1.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	89
4.5.1.7	Difração de Raios X	90
4.6	Conclusões.....	91
	Referências	92
	Anexos I.....	94
5	AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BAGAÇO DE MALTE E BAGAÇO DE MANDIOCA SUBMETIDOS A MODIFICAÇÕES QUÍMICAS (OXIDAÇÃO E FOSFATAÇÃO) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	97
5.1	Resumo	97
5.2	Abstract.....	98
5.3	Introdução.....	98
5.4	Material e métodos.....	100
5.4.1	<i>Material.....</i>	100
5.4.2	<i>Amostragem e codificação</i>	100
5.4.3	<i>Obtenção dos bagaços modificados.....</i>	101
5.4.3.1	Oxidação	101
5.4.3.2	Fosfatação	101
5.4.4	<i>Caracterização aniônica e estrutural dos bagaços modificados</i>	102
5.4.4.1	Determinação do teor de grupos carboxilas.....	102
5.4.4.2	Determinação do teor de grupos carbonilas.....	103
5.4.4.3	Teor de fósforo e grupos fosfatos	104
5.4.4.4	Moagem e granulometria	104
5.4.4.5	Análise de Cor.....	105
5.4.4.6	Solubilidade e poder de inchamento	106
5.4.4.7	Termogravimetria (TG).....	106
5.4.4.8	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	106
5.4.4.9	Difração de Raios X	107
5.5	Análises estatísticas	107
5.6	Resultados e Discussões	107

5.6.1	<i>Determinação do teor de grupos carboxilas, carbonilas e fosfatos.....</i>	107
5.6.2	<i>Influência da modificação dos bagaços por moagem e granulometria</i>	111
5.6.3	<i>Análise de Cor</i>	114
5.6.4	<i>Solubilidade e poder de inchamento.....</i>	115
5.6.5	<i>Termogravimetria (TG)</i>	116
5.6.6	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	120
5.6.7	<i>Raio X.....</i>	122
5.7	Conclusões.....	124
	Referências.....	125
	Anexos II	128
6	AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE BAGAÇO DE MALTE E BAGAÇO DE MANDIOCA MODIFICADOS (OXIDAÇÃO E FOSFATAÇÃO) NA ATUAÇÃO COMO FLOCULANTE NATURAL PARA A CLARIFICAÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL	132
6.1	Resumo.....	132
6.2	Abstract.....	133
6.3	Introdução.....	133
6.4	Material e métodos.....	135
6.4.1	<i>Material.....</i>	135
6.4.2	<i>Fabricação das cervejas - Padronização da metodologia</i>	136
6.4.2.1	<i>Produção das cervejas.....</i>	137
6.4.3	<i>Estratégia</i>	138
6.4.4	<i>Avaliação do potencial clarificante de cerveja</i>	139
6.4.4.1	<i>Teste Rápido.....</i>	139
6.4.4.2	<i>Determinação de compostos fenólicos totais</i>	140
6.4.4.3	<i>Doseamento de proteínas pelo método de Bradford.....</i>	141
6.4.4.4	<i>Turbidez</i>	141
6.4.4.5	<i>Absorbância a 600 nm</i>	141
6.4.4.6	<i>Sólidos suspensos totais e massa seca do “trub” decantado</i>	141
6.4.5	<i>Caracterização físico-química da cerveja</i>	142
6.4.5.1	<i>Análise de pH.....</i>	143
6.4.5.2	<i>Teor alcoólico.....</i>	143
6.4.5.3	<i>Acidez total.....</i>	143
6.4.5.4	<i>Amargor</i>	143
6.4.5.5	<i>Cor</i>	144
6.4.5.6	<i>Extrato original ou primitivo</i>	144
6.4.5.7	<i>Extrato real.....</i>	144
6.4.5.8	<i>Grau real de fermentação</i>	145
6.4.6	<i>Análises estatísticas</i>	145
6.5	Resultados e discussões	145
6.5.1	<i>Teste Rápido</i>	145
6.5.2	<i>Determinação de compostos fenólicos totais</i>	148
6.5.3	<i>Teor de proteínas totais.....</i>	151
6.5.4	<i>Turbidez.....</i>	155
6.5.5	<i>Absorbância a 600 nm.....</i>	159
6.5.6	<i>Sólidos suspensos e massa seca do “trub” decantado.....</i>	162
6.5.7	<i>Caracterização físico-química da cerveja</i>	166
6.6	Conclusões.....	168
	Referências	169
	Anexos III.....	172

1 INTRODUÇÃO

A cerveja é a bebida alcoólica mais antiga e a mais consumida no mundo (KAWA-RYGIELSKA et al., 2019). É definida pela legislação brasileira como bebida produzida por fermentação alcoólica por ação de leveduras que transformam os açúcares contidos no mosto de malte principalmente em álcool etílico e dióxido de carbono, com adição de lúpulo (BRASIL, 2009, 2019a).

A elaboração de uma cerveja deve ser realizada de forma criteriosa em todas as etapas do processo, pois pequenos detalhes podem influenciar negativamente na aceitação do produto final. Com exceção de alguns estilos, é desejável que a cerveja, especialmente a estilo American Lager, apresente um aspecto limpo, visto que a turbidez é julgada pelos consumidores como defeito ou baixa qualidade (GASSARA et al., 2015; REINOSO-CARVALHO et al., 2019). Com o propósito de evitar esse tipo de inconveniente, a clarificação da cerveja pode ser realizada com o auxílio de um agente clarificante, que vai impedir que as partículas que causam turbidez permaneçam suspensas na bebida finalizada (GASSARA et al., 2015; ZHAO; SUN-WATERHOUSE, 2018).

Na etapa de fervura do mosto, as proteínas provenientes do malte são desnaturadas pelo efeito da temperatura e tendem a ligar-se com os compostos fenólicos presentes no lúpulo, formando um complexo capaz de precipitar, podendo ser parcialmente eliminadas (formação do “trub”) (SALURI; ROBAL; TUVIKENE, 2019; WARD, 1995). Para potencializar essa reação, pode-se adicionar um composto clarificante, sendo que entre os mais utilizados, principalmente na produção artesanal, está a goma carragena do tipo kappa. Esta apresenta-se como um polissacarídeo negativamente carregado ($-\text{OSO}^3-$), que forma interação eletrostática com macromoléculas como a proteína (cargas positivas), e em altas temperaturas e pH favorável podem formar um complexo proteína-carragena e causar a precipitação a quente (“hot break”) (HATANAKA; GIGANTE, 2009; DEMIATE, 2008; SALURI; ROBAL; TUVIKENE, 2019).

Apesar da goma carragena ser expressivamente utilizada no processo de clarificação de cerveja artesanal, esse é um campo a ser explorado. Em 2015, Gassara et al. realizaram um estudo sobre o mecanismo de ação da quitosana e quitina em contato com as proteínas do mosto e obtiveram resultados satisfatórios. Saluri, Robal e Tuvikene (2019) avaliaram a utilização de carragenas híbridas no

processo de clarificação, conseguindo resultados melhores em comparação a outros estudos.

O mercado de cervejas está em desenvolvimento acelerado e o segmento de micro-cervejarias artesanais tem crescido exponencialmente, em que a busca por diversidade de produtos é cada vez maior. Sendo assim, busca-se novas formas de melhorar o processo de produção e oferecer produtos de qualidade. Por outro lado, a produção de resíduos gerados também aumenta na mesma proporção. A indústria alimentícia de forma geral compartilha desse problema. Outro exemplo de geração de resíduos industriais são as fecularias de mandioca, que, ao obter o amido, produz uma grande quantidade de bagaço. Contudo, é de extrema importância um melhor aproveitamento tecnológico destes resíduos. Para tanto, podem ser aplicadas modificações físicas e/ou químicas para que este apresente propriedades e/ou características desejadas em aplicações específicas (KAUR et al., 2012). Algumas modificações podem resultar em um material negativamente carregado (LI et al., 2009) e essa carga negativa é capaz de reagir com proteínas através das ligações eletrostáticas (LI et al., 2012).

Diante disso, acredita-se que os grupos fosfatos e carboxilatos provenientes da modificação da celulose presente no bagaço de malte e de mandioca, carregados negativamente, possam agir como precipitadores de proteínas, apresentando ação clarificante no processo de fabricação de cerveja. É importante salientar que não há nenhum estudo na literatura relacionado a utilização de bagaço de malte ou de mandioca aplicados na clarificação de cerveja. Assim, este trabalho pode fornecer informações sobre uma nova opção de clarificante, apresentando-se como uma alternativa sustentável.

Referências

- ANDERSON, H. E. et al. A Review of the Analytical Methods used for Beer Ingredient and Finished Product Analysis and Quality Control. **Analytica Chimica Acta**, p. 1–20, 2019.
- BERNARDI, G. DOS S. et al. Microfiltration for Filtration and Pasteurization of Beers. In: BEVERAGES, T. S. OF (Ed.). . **Engineering Tools in the Beverage Industry**. 3. ed. Elsevier Inc., 2019. p. 405-434. 2019.
- BOGDAN, P.; KORDIALIK-BOGACKA, E. Alternatives to malt in brewing. **Trends in Food Science and Technology**, v. 65, p. 1–9, 2017.
- BRADFORD, M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding. **Anal Biochem.**, v. 72, n. Mosmann, p. 2448–254, 1976.
- BRASIL. **Decreto n. 2.314, de 4 de setembro de 1997. Regulamenta a lei Nº 8.918 de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento. Decreto Nº 6871, de 04 de junho de 2009. Diário Oficial da União, Brasília 05/06/2009**MAPA, Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento, 2009.
- BRASIL. **INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 65, DE 10 DE DEZEMBRO DE 2019**. 2019.
- BRIGGS, D. E. et al. **Brewing: science and practice**. 1. ed. New York: CRC Press, 2004.
- BRUNELI, L. T.; MANSANO, A. R.; VENTURINI FILHO, W. G. Caracterização físico-química de cervejas elaboradas com mel. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 1, p. 19–27, 2014.
- CIMINI, A.; MORESI, M. Combined enzymatic and crossflow microfiltration process to assure the colloidal stability of beer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, n. December 2017, p. 132–137, 2018.
- DALE, C. J.; MORRIS, L. O.; LYDDIATT, A. STUDIES ON THE MOLECULAR BASIS OF WORT CLARIFICATION BY COPPER FINING AGENTS (KAPPA CARRAGEENAN). **-Journal of the Institute of Brewing**, v. 101, n. July-August, p. 285–288, 1995.
- EBC, E. B. C. **Analytica-EBC. 9 - Beer**. **Anais...Nürnberg: Fachverlag Hans Carl: 2010**.
- ENGLAND, K.; WINNIE, M.; WHEELER, T. **BEER JUDGE CERTIFICATION PROGRAM**. 2015.
- GASSARA, F. et al. Chitin and chitosan as natural flocculants for beer clarification. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 80–85, 2015.
- HRABIA, O. et al. Effect of dry hopping on the oxidative stability of beer. **Food Chemistry**, v. 394, n. May, p. 133480, 2022.

IAL, I. A. L. 1ª Edição Digital. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, v. 9, p. 453–460, 2008.

JAKUBOWSKI, M. et al. An assessment of the potential of shadow sizing analysis and Particle Image Velocimetry (PIV) to characterise hot “trub” morphology. **Journal of Food Engineering**, v. 173, p. 34–41, 2016.

KERR, R. W.; CLEVELANAND, F. C. J. **Process of adding starch phosphates to paper pulp containing titanium dioxide to improve retention thereof**New York, USA, 1964. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/c3/48/1b/c42898488bf5d6/US3132066.pdf>>

LEKJING, S.; VENKATACHALAM, K. Quality changes of HomChaiya rice beer during storage at two alternative temperatures. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 133, n. 4, p. 369–374, 2022.

MAPA. **Anuário da cerveja 2020 - Ministério da Agricul**, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf>>

NIU, C. et al. Malt derived proteins: Effect of protein Z on beer foam stability. **Food Bioscience**, v. 25, n. October 2017, p. 21–27, 2018.

OLIVEIRA, M. D. DE. **Aplicação de amido modificado no processo de clarificação de cerveja artesanal**. Dissertação de Mestrado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão - PR, 2015.

PARKER, D. K. Beer: Production, sensory characteristics and sensory analysis. **Alcoholic Beverages: Sensory Evaluation and Consumer Research**, p. 133–158, 2011.

POREDA, A. et al. Effects of wort clarifying by using carrageenan on diatomaceous earth dosage for beer filtration. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 33, n. 4, p. 392–397, 2015.

ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. A Química da Cerveja. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 98–105, 2015.

SALURI, M.; ROBAL, M.; TUVIKENE, R. Hybrid carrageenans as beer wort fining agents. **Food Hydrocolloids**, v. 86, p. 26–33, 2019.

SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICH, S.; SRIROTH, K. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. **Starch/Stärke**, v. 61, p. 92–100, 2009.

SCHUINA, G. L. **Utilização de plantas amargas em substituição ao lúpulo na produção de cerveja artesanal tipo american lager**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus Ibilce, 2018.

SILVA, M. H. L. **Desenvolvimento e Caracterização de um Isolado Proteico de Soja Modificado com Perfil de Solubilidade da Caseína do Leite Humano**. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

VAN DER SMAN, R. G. M. et al. Review of hypotheses for fouling during beer clarification using membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 22–31, 2012.

VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas alcoólicas**. 1. ed. São Paulo - SP. Blucher. 2010.

VILLACRECES, S.; BLANCO, C. A.; CABALLERO, I. Food Bioscience Developments and characteristics of craft beer production processes. **Food Bioscience**, v. 45, n. September 2021, p. 101495, 2022.

WARD, I. L. **Wort e beer clarification manual**. Disponível em: <https://bsgcraftbrewing.com/Resources%5CCraftBrewing%5CPDFs%5CBrewing_Processes_and_Techniques/WortandBeerFiningManual.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2019.

ZENATTI, D. C. et al. Quantificação de açúcares redutores em hidrolisado do bagaço da mandioca para uso na produção de metano. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 4, n. 2238–8753, p. 616–627, 2015.

ZHAO, H.; SUN-WATERHOUSE, D. **Interactions Between Proteins and Polyphenols in Beer**. Elsevier, v. 2. 2018.

ZUPPARDO, B. **Uso da goma Oenogum para a estabilização coloidal e de espuma em cerveja Piracicaba Piracicaba**. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba - SP, 2010.

CONCLUSÃO GERAL

Os bagaços apresentaram composição centesimal dentro de valores encontrados na literatura, sendo que o pré-tratamento foi eficiente nas duas fontes botânicas estudadas.

A granulometria foi eficiente em reduzir as partículas das amostras modificadas, onde o bagaço de mandioca oxidado obteve um rendimento menor, em comparação com as outras amostras. O moinho de bolas forneceu uma moagem mais fina.

As análises térmicas demonstraram que os tratamentos alcalino em bagaço de malte e ácido em bagaço de mandioca modificaram as características do material e causaram a exposição da celulose para as modificações.

As modificações químicas de oxidação e fosfatação nos bagaços de malte e mandioca foram eficientes em adicionar diferentes proporções de cargas negativas ao variar a concentração e o tipo de reagente.

Em um aspecto global, sugere-se que os bagaços podem ter potencial para clarificação de cerveja artesanal. A utilização de agentes clarificantes pode influenciar na floculação de proteínas e na obtenção de um produto mais limpo e com estabilidade coloidal.

As análises realizadas na cerveja demonstraram que os bagaços modificados atuaram como floculantes, e, em várias etapas, mais eficientes que a goma carragena, além de contribuir para manter o produto nas condições de envase durante um longo tempo de armazenamento.

De acordo com os dados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho, sugere-se que modificar bagaço de malte e de mandioca, carregando-os negativamente, e fazer aplicação em cervejas podem promover a atuação clarificante, provavelmente através da formação de complexos e interações com as proteínas do mosto. A aplicação desses bagaços modificados pode ser um atrativo para as microcervejarias, pelo fácil acesso e baixo custo, além de ser uma alternativa ambientalmente viável.