A Química da Cor da Cerveja

A primeira característica sensorial da cerveja, assim que a servimos no copo, é a sua coloração. Assim, como o tipo de cerveja conhecida como "pilsner" se caracteriza por sua cor amarelo palha a dourado, cada estilo de cerveja tem o seu espectro de cores determinado, que dependem principalmente do tipo de malte usado e o processo empregado na fabricação. A figura 1 ilustra alguns exemplos de coloração associadas ao estilo de cervejas.



Figura 1. Cervejas de diferentes cores e opacidades. Da esquerda para a direita, os estilos de cerveja são: Weiss, amarelo palha ao dourado escuro, apresentam-se geralmente turvas; Red Ales, âmbar a cobre avermelhado profundo; Pilsner, amarelo palha a dourado, extremamente límpidas; Stout, marrom escuro ao preto, com possíveis tons avermelhados.

Duas importantes reações químicas são responsáveis pela cor da cerveja, a primeira delas, a reação de Maillard, consiste em uma reação entre aminoácidos e açúcares; a outra leva os açúcares a se decomporem, gerando uma caramelização. Os produtos, de ambas as reações, além de conferir cor à cerveja, também adiciona sabores e aromas desejáveis e característicos aos estilos.

Reação de Maillard

A reação de Maillard, fez sua estreia na literatura cientifica à aproximadamente um século atrás, graças ao trabalho do médico e químico francês Louis Camille Maillard (1878-1936). E é caracterizada pela produção de um "escurecimento" nos alimentos; como quando se faz pão torrado ou carne grelhada sendo uma das mais importantes reações para se entender como uma cerveja adquire cor.

A sequência de reação Maillard é mostrada na Figura 2. O primeiro passo consiste em uma reação entre um aminoácido e uma molécula de açúcar redutor, obtendo-se como intermediário uma base de Schiff. A base de Schiff sofre um rearranjamento de Amadori, formando 1-amino, 1-deoxi, 2-cetose, N-substituída (cetoseamina), composto esse, fundamental para o escurecimento. Esta molécula pode reagir de diversas maneiras, algumas das quais levam a grandes moléculas, altamente coloridas chamadas melanoidinas, que são responsáveis pelo escurecimento característico desta reação.

CHO
H—OH
HO—H
HO—H
H—OH
H—OH
H—OH
CH₂OH

CH₂OH

Base de Schiff

$$H_2$$
C—NHR

H₂C—NHR
H—OH
H—OH
H—OH
H—OH
H—OH
CH₂OH
 H_2 C—NHR
HO—H
H—OH
CH₂OH
 H_2 C—NHR
H—OH
H—OH
H—OH
H—OH
CH₂OH
D-Glucose

Figura 2. Esquema da primeira etapa da reação de Maillard entre um açúcar redutor e uma amina resultando em uma cetoseamina.

A cetoseamina também pode reagir de maneira a formar moléculas menores e altamente aromáticas, como o furaneol (4-hidroxi-2,5-dimetil-3-furanona, também chamado DMHF) e maltol, mostrado na Figura 3. Furaneol e maltol conferem aromas de amêndoas, tostado ou maltado característico de cervejas escuras. As redutonas, que também são formados na reação, constituem o grupamento mais reativo que se forma na reação de Maillard, possuem aroma de caramelo e têm alto poder redutor, sendo fonte de escurecimento na forma de dehidrorredutona (é um escurecimento oxidativo).

Em condições experimentais, o hidroximetil furfural (HMF) reage com os compostos iniciais, polimeriza-se em outros chegando às melanoidinas, sendo este composto também precursor do escurecimento.

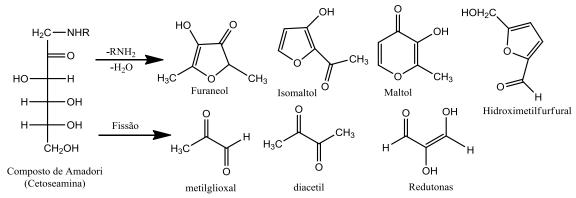


Figura 3. Os compostos resultantes formados por moléculas menores e extremamente aromáticos, tais como furanos e diacetil.

Caramelização

A caramelização é uma forma de pirólise: decomposição termoquímica sem a presença de oxigênio, onde se aquece o açúcar redutor até ele se fundir. Ao se fundir o açúcar, este perde agua, e se transforma nos seus respectivos anidridos (Figura 4). A reação é autocatalisada, pois a água formada acelera a reação. Durante todo o tempo da reação ocorrem desidratações e hidrólises, chegando ao final com predominância de ácidos como o acético e o fórmico, de aldeídos como o formaldeído e o hidroximetilfurfural (HMF), diacetil, carbonilas e grupos enólicos (Figura 5). Estes são compostos responsáveis pelo aroma, porque são voláteis e pela cor, porque são ativos e recombinam-se formando o polímero melanoidina.

Figura 4. Etapas da decomposição termoquímica da glicose.

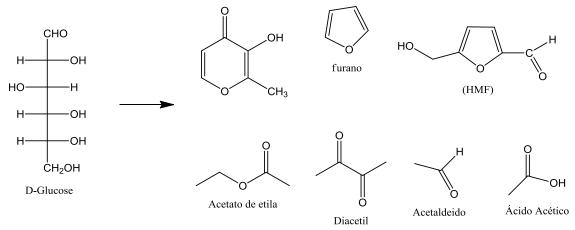


Figura 5. A molécula de glucose de seis carbonos desproporciona para criar uma grande variedade de compostos aromáticos. Pode-se notar a semelhança de alguns dos produtos de caramelização com a reação de Maillard.

Os açúcares redutores são: glicose, frutose, galactose, maltose e lactose. A sacarose precisa ser hidrolisada (se o meio for ácido e aquecido, será possível obter o açúcar invertido).

Ao se fundir a sacarose, por exemplo, esta perde água e se transforma nos anidridos de glicose e anidridos de frutose ou glicosanos e levulosanos. Os anidridos formados se combinam com a água e produzem ácidos derivados que hidrolisam a sacarose remanescente, produzindo glicose e frutose. Com aquecimento a 200°C a degradação da sacarose se faz por desintegração, com formação de espuma e pigmento, em 3 estágios de formação da cor. Ao final, os produtos de degradação se recombinam e formam o caramelo. Pode se dizer que essa é a reação clássica de caramelização. Se o aquecimento continuar, haverá a carbonização ou queima. A figura 6 mostra as diferentes tonalidades do caramelo, que é dependente da temperatura em que a sacarose é submetida.



Figura 6. Diferentes tonalidades do caramelo em função da temperatura. O processo de caramelização inicia-se se entre 120-130 °C quando há a formação da cor amarela. O açúcar passa de tons bem claros de amarelo, transformando-se para um durado característico até chegar a uma cor negra intensa, quando a temperatura atingir cerca de 210 °C. Ao continuar aquecendo o processo de formação de carbono puro segue até aproximadamente 600 °C.

A Cor da Cerveja Deriva do Malte, Entenda como são Produzidos os Diferentes tipos de Malte.

Primeiramente, os grãos de cevada passam por um processo de malteação; nesta etapa, os grãos de cevada são deixados germinar parcialmente. Durante este processo, algumas enzimas presentes nos grãos, quebram os amidos presentes no endosperma do grão em açúcares livres, como frutose e glicose. Durante a germinação normal da planta, esses açúcares seriam utilizados para fomentar o crescimento inicial da planta até que ele inicie o processo de fotossíntese. No processo de malteação, esse processo de germinação é interrompido por aquecimento, ou secagem dos grãos, dependendo de qual tipo de malte se pretende obter no final, os grãos podem ser colocados no forno ainda úmidos (i) ou pode se secar os grãos antes de coloca-los no forno (ii).

- (i) Quando os grãos ainda úmidos são diretamente adicionados no forno, o calor ativa as enzimas presentes nos grãos da cevada, sendo que grande parte do amido é convertido em açúcar liquido. Em seguida, a temperatura do forno é aumentada entre 120 e 160 graus Celsius, que é onde a maior parte da caramelização acontece. O açúcar liquido, começa então, a se decompor termicamente, criando compostos aromáticos como notas amanteigadas, de uvas passas e toffee e a coloração característica. Quanto e em que proporção esses compostos são criados irá depender da duração e temperatura em que permanecerem no forno. Exemplos destes maltes são os chamados maltes caramelo como: Malte Crystal, CaraMunich, CaraVienna, Special B, entre outros.
- (ii) grãos secos, por outro lado, não sofrem tanto processo de caramelização durante a secagem, em vez disso, as reações de Maillard predominam, resultando em aromas tostados como: pão assado, nozes e frutas. Maltes torrados incluem, por exemplo, malte âmbar, mates chocolate e malte preto.

Além dos compostos característicos de cada reação, como os de aromas formados pelas reações de Maillard (Figura 3) e da Caramelização (Figura 5), podemos notar a presença de alguns compostos presentes em ambos como, por exemplo, o diacetil. O diacetil (2,3-butanodiona), que adiciona a cerveja um aroma amanteigado e é o off-flavor mais comum presente nas cervejas, aparecendo devido a temperaturas de fermentações mais elevadas entre outras falhas de fabricação da cerveja. O diacetil é aceitável na cerveja em quantidades inferiores a 0.5 ppm (0.5 mg/l), quantidades muito superiores a esse valor pode deixar a cerveja intragável.

E Afinal, de onde Surge a Cor?

A cor da cerveja, basicamente vem da seleção dos maltes com que ela é fabricada. Historicamente, os maltes são classificados pela cor que ele transmite para mosto, indicada em graus Lovibond (°L). Se o malte é rotulado com 12 °L, isso significa que mosto preparado em laboratório através de um método padronizado com malte finamente moído, terá uma cor de 12 °L. Um mosto padrão é preparado com 50 gramas de malte em 400 gramas de água.

Atualmente há duas escalas de cor de uso comum: SRM nos EUA e EBC na Europa, e para fins práticos, as escalas podem ser convertidas entre si, sendo que o uso de Lovibond ainda pode ser encontrado quando é usado para descrever o malte, enquanto a SRM e EBC são usados para descrever a cor da cerveja.

Para alcançar a coloração desejada, misturam-se diferentes tipos de maltes, tomando o cuidado de que, os sabores gerados pela reação de Maillard e pela caramelização não dominem o sabor da cerveja e que estas possam se enquadrar dentro do estilo desejado. Por esse motivo, sugere-se que para o total de grãos utilizados, a quantidade de malte escuro não ultrapasse uma determinada quantidade. Por exemplo, a quantidade de malte Crystal com 60 °L (150 EBC) não pode ser superior a 20% do total dos grãos utilizados na receita, malte CaraMunich, 9,8 °L (25 EBC), em até 60%, malte CaraVienna, 2,8 °L (4 a 7 EBC) em até 100% da cerveja, malte Special B, 113,1°L (300 EBC) até 10%, malte Âmbar, 17,4°L (45 EBC) até 20% da mistura, Malte Black, 1300 EBC (563,1°L) até 6%, Malte chocolate, 900 EBC (388,1°L) até 7% da mistura. Ainda deve-se considerar que, devido à diferença de processo que os maltes sofreram (Caramelização ou Maillard), um malte caramelizado que tem 20 EBC irá conferir uma personalidade de aromas a cerveja, muito diferente de um malte com os mesmo 20 EBC, mas que sofreu um processo de torra.

Para se determinar a cor da cerveja, o mais difundido é a escala em SRM (Standard Reference Measurement), que é a quantidade de luz, de comprimento de onda selecionado em 430 nm, que pode passar por uma amostra de 1,0 cm de amostra de cerveja (livre de turbidez), e é medido num espectrofotômetro, obtendo-se dessa forma a absorvância.

A absorvância é o logaritmo da razão entre a intensidade do feixe de luz incidente pela intensidade do feixe da saída. Esta diferença é então multiplicada por 12.7 no sistema SRM, de acordo com a fórmula abaixo:

 $SRM = 12.7 \times D \times A_{430}$

Onde D é o fator de diluição (D = 1 para amostras não diluídas; D = 2 para diluição 1:1, etc) e A_{430} a absorbância à 430 nm em 1cm. A Figura 7 mostra os valores da absorvância obtidos em diferentes amostras de cerveja.

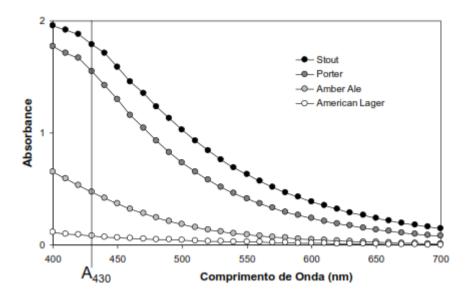


Figura 7. Gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda (nm) de amostras de diferentes amostras de cervejas. A faixa de comprimento de onda em 430 nm encontra-se em destaque no gráfico.

Obviamente, é difícil de usar uma escala de cor em SRM na tela do computador, mas a Figura 8 mostra aproximadamente com que cores se parece uma escala SRM:

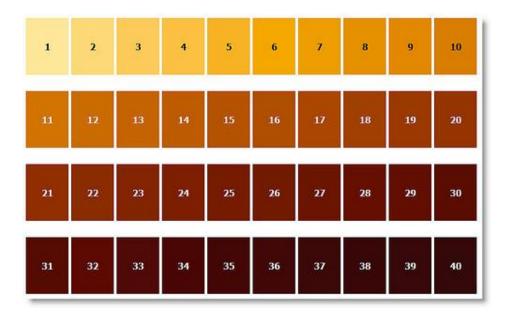


Figura 8. Escala de classificação de cor da cerveja em Standard Reference Measurement (SRM).

Para se ter uma ideia do quanto uma pequena quantidade de grãos escuros pode contribuir com cor, para obtermos uma cerveja com cerca de 12

na escala SRM de uma **American IPA**; em uma receita de 20 litros de cerveja, é necessário cerca de 5,2 Kg de malte claro e apenas 650 g de Malte Crystal com 60 °L. Se a intenção for obter uma cerveja mais escura (digamos, 35 SRM) sem alterar o sabor significativamente, adiciona-se 40 g de Malte Black, 563,1°L.

Quer saber mais sobre a química da cerveja acesse este link.

Referências Bibliográficas

BARTH, Roger. **The chemistry of beer: the science in the suds.** United States Of America: Wiley, 2013.

Beer Judge Certification Program. **BJCP Style Guidelines.** Disponível em: http://www.bjcp.org/>. Acesso em: 21 out. 2016.

HARBISON, Martha. **BEERSCI: HOW BEER GETS ITS COLOR:** MEET THE TWO CHEMICAL REACTIONS THAT MOST INFLUENCE THE MALT CHARACTER AND COLOR OF YOUR BREW.. 2012. Disponível em: http://www.popsci.com/science/article/2012-12/beersci-how-beer-gets-its-color>. Acesso em: 21 out. 2016.

OETTERER, Marília. **Escurecimento não enzimático.** Disponível em: http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Quimica de Alimentos - Escurecimento nao enzimatico.pdf>. Acesso em: 21 out. 2016.