

DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE MALTE E ADJUNTOS EM CERVEJAS COMÉRCIAIS BRASILEIRAS ATRAVÉS DE ANÁLISE ISOTÓPICA

Determination of malt and adjunct percentage in brazilian commercial beer through isotopic analysis

Muris Sleiman¹, Waldemar Gastoni Venturini Filho², Carlos Ducatti³, Toshio Nojimoto⁴

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a quantidade de malte e de adjunto presentes nas cervejas comerciais brasileiras do tipo Pilsen e detectar possível adulteração em sua composição, tomando por base a legislação brasileira. Para isso, foi utilizada a metodologia de análise isotópica utilizando os isótopos estáveis dos elementos carbono e nitrogênio. Foram analisadas 161 amostras de cervejas provenientes de dezessete estados do Brasil. Concluiu-se que 95,6 % utilizaram malte e adjunto cervejeiro (derivados de milho ou açúcar de cana: 91,3 % e derivados de arroz: 4,3 %) em sua formulação e outros 4,3 % eram cervejas “puro malte”. Das amostras analisadas, 3,7 % eram cervejas com menos de 50 % de malte em sua formulação (adulteradas), 28,6 % delas estavam na faixa de incerteza, para qualquer tipo de adjunto e 67,7 % apresentaram malte dentro do limite legal estabelecido.

Termos para indexação: Cerveja, pilsen, isótopos estáveis, IRMS, adulteração.

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the amount of malt and adjunct in Pilsen Brazilian commercial beer, and to detect likely adulteration in its composition, based on the Brazilian legislation. The methodology applied was the isotopic analysis which used carbon and nitrogen stable isotopes. One hundred sixty-one beer samples from seventeen Brazilian states were analyzed. It was concluded that 95.6% used malt and adjunct (corn or sugarcane derived: 91.3% and rice derived: 4.3%) in their formula and 4.3% were “pure malt” beer. Among the analyzed samples 3.7% were beers with less than 50% of malt in their formula (adulterated), 28.6% of them were in doubtful level for any adjunct and 67.7% contained malt in the legal established limit.

Index terms: Beer, pilsen, stable isotopes, IRMS, adulteration.

(Recebido em 19 de setembro de 2008 e aprovado em 9 de julho de 2009)

INTRODUÇÃO

Em vários países, a substituição parcial do malte por adjuntos na fabricação de cervejas é permitida por lei (Venturini Filho, 2000), sendo vários os tipos de matérias-primas autorizados (Englmann & Miedaner, 2005). Os adjuntos apresentam menores custos de produção em relação ao malte (Venturini Filho, 2000), e os adjuntos líquidos, entre os quais, o principal é o xarope de maltose de milho (HMCS), possuem preços competitivos (Corn Products Brasil, 2005).

Cada empresa define a proporção de malte e adjunto em seus produtos, conforme lhe convém, seguindo uma tendência mundial de aumento de adjuntos por parte das cervejarias. Entretanto, seu uso abusivo poderia resultar em cerveja pouco encorpada e com má qualidade de espuma (Venturini Filho, 2000).

No Brasil, o Decreto nº 2.314 define cerveja como a bebida obtida pela fermentação alcoólica de mosto cervejeiro oriundo de malte de cevada e água potável, por ação de

levedura, com adição de lúpulo. Parte do malte de cevada poderá ser substituída por adjuntos, isto é, cereais maltados ou não (cevada, arroz, trigo, centeio, milho, aveia e sorgo, integrais, em flocos ou a sua parte amilácea) e por carboidratos de origem vegetal transformados ou não. Na Tabela 1, mostra-se como são classificadas as cervejas em relação ao percentual de malte. A quantidade de carboidrato (açúcar) empregada na elaboração da bebida não pode ser superior a 15% na cerveja clara, 50% na cerveja escura e 10% na cerveja extra, em relação ao seu extrato primitivo, conforme Tabela 2 (Brasil, 1997).

Em 2001, foi publicada a Instrução Normativa nº 054 (IN-054) que estabelece padrões de identidade e qualidade dos produtos de cervejaria e aplica-se a comercialização entre os países que compõem o Mercosul, além de importações extraterritorial. A IN-054 define cerveja como a bebida resultante da fermentação do mosto de malte de cevada ou seu extrato, submetido previamente a um processo de cocção, adicionado de lúpulo. A fermentação

¹BevHall Tecnologia em Bebidas – Prospecta – Incubadora Tecnológica de Botucatu – Botucatu, SP

²Universidade Estadual Paulista/UNESP – Faculdade de Ciências Agrônomicas – Campus de Botucatu – Departamento de Gestão e Tecnologia Agroindustrial – 18610-307 – Botucatu, SP – venturini@fca.unesp.br

³Universidade Estadual Paulista/UNESP – Centro de Isótopos Estáveis – Botucatu, SP

⁴Universidade Estadual Paulista/UNESP – Departamento de Gestão e Tecnologia Agroindustrial – Botucatu, SP

deve ocorrer mediante a presença de levedura cervejeira e uma parte do malte ou do seu extrato poderá ser substituída por adjuntos cervejeiros (Brasil, 2001). Quando se tratarem de açúcares vegetais não provenientes de cereais, a quantidade empregada em relação ao extrato primitivo é limitada conforme o tipo de cerveja produzida (Tabela 1).

A IN-054 proíbe, entre outras práticas, a adição de qualquer tipo de álcool à cerveja, qualquer que seja sua procedência.

A análise isotópica é uma ferramenta importante na determinação de adulteração e controle de qualidade de alimentos e bebidas, o que permite verificar a autenticidade de sucos de frutas, vinhos, destilados e cervejas (Suhaj & Kovac, 1999). Valores isotópicos da matéria-prima são muito semelhantes aos respectivos valores do produto industrializado, o que permite detectar adulteração fraudulenta em méis, xaropes, vinagres, etanol, destilados, cervejas, conhaques, óleos, compostos aromáticos, aditivos, entre outros (Winkler & Schmidt, 1980).

Brooks et al. (2002), que analisaram matérias-primas e cervejas de diversos países, afirmaram que a análise do $\delta^{13}\text{C}$ permite uma detecção acurada de carbono de

plantas C_4 em cervejas, porém não podem detectar todos os adjuntos, como, por exemplo, o arroz (C_3). Rossete et al. (2002) determinaram a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ de 20 marcas comerciais de cervejas tipo Pilsen nacionais e concluíram que todas apresentavam cereais não maltados, originários de plantas de ciclo fotossintético C_4 . Os autores também afirmaram que analisando apenas o isótopo de carbono, não é possível detectar a presença de plantas de ciclo C_3 , como o arroz, usado como adjunto cervejeiro.

Entretanto, Sleiman et al. (2008) conseguiram diferenciar fontes de carbono de plantas C_3 (malte em relação ao arroz) ao utilizarem a análise isotópica dos elementos carbono e nitrogênio.

Neste trabalho, objetivou-se determinar a quantidade de malte e de adjunto presentes nas cervejas fabricadas no Brasil, e detectar a possível existência de adulteração nas cervejas comerciais brasileiras do tipo Pilsen.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas análises isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) em cervejas comerciais brasileiras do tipo Pilsen, conforme a metodologia descrita em Sleiman

Tabela 1 – Comparação da classificação da cerveja quanto à proporção de malte de cevada, segundo a legislação brasileira (Decreto nº 2.314) e a legislação do Mercosul (IN-nº054).

Decreto nº 2.314	<p>cerveja puro malte: 100% de malte de cevada, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares.</p> <p>cerveja: malte de cevada maior ou igual a 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares.</p> <p>cerveja com o nome do vegetal predominante: malte de cevada maior que 20% e menor que 50%, em peso, sobre o extrato primitivo, como fonte de açúcares.</p>
Instrução Normativa nº 054	<p><i>cerveja 100% malte ou de puro malte</i>: elaborada a partir de um mosto cujo extrato primitivo provém exclusivamente de cevada maltada.</p> <p>cerveja: elaborada a partir de um mosto cujo extrato primitivo contém um mínimo de 55% em peso malte de cevada.</p> <p>cerveja de ... (nome do cereal ou dos cereais majoritários): elaborada a partir de um mosto cujo extrato primitivo provém majoritariamente de adjuntos cervejeiros. Poderá ter um máximo de 80% em peso da totalidade dos adjuntos cervejeiros em relação ao seu extrato primitivo (com o mínimo de 20% em peso de malte). Quando dois ou mais cereais contribuírem com a mesma quantidade para o extrato primitivo, todos devem ser citados.</p>

Tabela 2 – Quantidade máxima de açúcares vegetais não provenientes de cereais, permitida em cervejas, segundo a legislação brasileira (Decreto nº 2.314) e a legislação do Mercosul (IN-054).

	Decreto nº 2.314	IN-054
Cervejas claras	15 % (10% para cervejas extras)	10 %
Cervejas escuras	50 %	25 % (50 % para cervejas tipo Malzbier)

et al. (2008). As análises foram feitas em duplicata e o valor médio foi usado para quantificar o percentual de malte utilizado na fabricação de cada amostra. O erro analítico do espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS) permitido para as análises de carbono é de 0,2‰ e para o nitrogênio é de 0,3 ‰ (Ducatti et al., 1979).

Para a realização das análises isotópicas das amostras de cerveja, procedeu-se da seguinte maneira:

- determinação dos valores $\delta^{13}\text{C}$ – descarbonatação da amostra, seguindo-se retirada de uma alíquota que foi transferida para cápsula de estanho contendo *chromosorb* e, posteriormente, introduzida em analisador elementar (EA 1108 – *CHN Fisons Elemental Analyzer*), onde sofreu combustão (1.020°C). O CO_2 resultante foi direcionado ao espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS - *Delta S Finnigan Mat*), para leitura de valor do $\delta^{13}\text{C}$, conforme Brasil (2000);

- determinação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ – desidratação da amostra e transferência de alíquota para cápsula de estanho que foi colocada no analisador elementar (EA 1108 – *CHN Fisons Elemental Analyzer*), para combustão (1.020°C). O N_2 e os óxidos de nitrogênio da amostra passam por uma coluna de Cu a 650°C, para a conversão completa em N_2 . Esse gás foi introduzido no espectrômetro de massa para leitura de valor do $\delta^{15}\text{N}$. O CO_2 gerado nesta etapa foi retido com *carbosorb* e a água retida com perclorato de magnésio.

Sleiman et al. (2008) desenvolveram equações de regressão que permitem estimar o percentual de malte usado na fabricação de cervejas, a partir do valor isotópico do carbono da amostra. As equações (1, 2 e 3) foram criadas mediante ensaios de mosturação em laboratório nos quais as cervejas foram produzidas com malte / grits (h_{grits}), malte / xarope de maltose de milho (h_{HMCS}) e malte / sacarose de cana ($h_{\text{açúcar}}$).

$$h_{\text{grits}} = -142,392 - 9,47784 * X; \quad (1)$$

$$h_{\text{HMCS}} = -181,037 - 11,5695 * X; \quad (2)$$

$$h_{\text{açúcar}} = -114,955 - 8,04819 * X \quad (3)$$

h_{grits} = porcentagem de malte na cerveja fabricada com malte e grits de milho;

h_{HMCS} = porcentagem de malte na cerveja fabricada com malte e xarope de maltose de milho;

$h_{\text{açúcar}}$ = porcentagem de malte na cerveja fabricada com malte e sacarose de cana

X = valor de $\delta^{13}\text{C}$ da amostra;

Quando a análise isotópica do carbono indicou percentual de malte de 100%, efetuou-se a análise de $\delta^{15}\text{N}$, aplicando a equação 4 (h_{arroz}), para a confirmação dessa premissa ou para indicar a presença do adjunto arroz.

$$h_{\text{arroz}} = 325,7113 - 57,8928 * Z \quad (4)$$

h_{arroz} = porcentagem de malte na cerveja fabricada com malte e arroz;

Z = valor de $\delta^{15}\text{N}$ da amostra.

Foram coletadas e analisadas 161 amostras de cervejas tipo Pilsen, de 60 diferentes marcas, procedentes de 63 fábricas, localizadas em 56 cidades do país, distribuídas pelas cinco regiões geográficas que compõem a Federação (Tabela 3).

As amostras coletadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) no final de 2004, foram encaminhadas para o Centro de Isótopos Estáveis Ambientais (CIE) do Instituto de Biociências de Botucatu/UNESP, onde foram realizadas as análises de composição isotópica das cervejas. O próprio MAPA aconselhou a não divulgação pública das marcas analisadas, portanto os autores reservaram-se ao direito de identificá-las, da seguinte forma: procedentes da região sul (S), da região sudeste (SE), das regiões norte e centro-oeste (NC) e da região nordeste (NE), além das cervejas extras (EX), quando este termo era declarado no rótulo dos produtos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4, mostram-se os resultados dos valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ das cervejas com seus respectivos desvios médios. Aplicando-se as equações 1, 2 e 3 foram calculados os percentuais de malte nas amostras.

Tabela 3 – Distribuição das cervejas analisadas por Região de coleta.

Região	Estados que fabricam cerveja no Brasil	Estados que enviaram amostras	Amostras de cerveja analisadas
Sul	3	3	40
Sudeste	3	3	72
Centro-Oeste / DF	3	3	17
Nordeste	8	7	30
Norte	2	1	02
Total	19	17	161

Tabela 4 – Valores de $\delta^{13}\text{C}$ com seu desvio médio para cervejas comerciais e percentual de malte calculado pelas equações h_{grits} , h_{HMCS} e $h_{\text{açúcar}}$, com intervalo de confiança de 90%.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$		h_{grits} (% de malte)	h_{HMCS} (% de malte)	$h_{\text{açúcar}}$ (% de malte)
S 01	-28,34	$\pm 0,08$	100,0	100,0	100,0
S 02	-28,39	$\pm 0,02$	100,0	100,0	100,0
S 03	-21,06	$\pm 0,05$	57,2 $\pm 3,0$	62,6 $\pm 2,5$	54,5 $\pm 3,1$
S 04	-20,61	$\pm 0,04$	52,9 $\pm 3,0$	57,4 $\pm 2,4$	50,9 $\pm 3,1$
S 05	-20,98	$\pm 0,01$	56,5 $\pm 3,0$	61,7 $\pm 2,5$	53,9 $\pm 3,1$
S 06	-21,31	$\pm 0,04$	59,6 $\pm 3,0$	65,5 $\pm 2,5$	56,6 $\pm 3,1$
S 07	-21,11	$\pm 0,01$	57,7 $\pm 3,0$	63,2 $\pm 2,5$	54,9 $\pm 3,1$
S 08	-27,70	$\pm 0,01$	100,0	100,0	100,0
S 09	-21,28	$\pm 0,03$	59,3 $\pm 3,0$	65,2 $\pm 2,5$	56,3 $\pm 3,1$
S 10	-20,92	$\pm 0,08$	55,9 $\pm 3,0$	61,0 $\pm 2,5$	53,4 $\pm 3,1$
S 11	-20,71	$\pm 0,01$	53,9 $\pm 3,0$	58,6 $\pm 2,4$	51,7 $\pm 3,1$
S 12	-21,02	$\pm 0,06$	56,8 $\pm 3,0$	62,2 $\pm 2,5$	54,2 $\pm 3,1$
S 13	-21,01	$\pm 0,02$	56,7 $\pm 3,0$	62,0 $\pm 2,5$	54,1 $\pm 3,1$
S 14	-22,76	$\pm 0,03$	73,3 $\pm 3,1$	82,3 $\pm 2,7$	68,2 $\pm 3,3$
S 15	-20,64	$\pm 0,17$	53,2 $\pm 3,0$	57,8 $\pm 2,4$	51,2 $\pm 3,1$
S 16	-21,10	$\pm 0,02$	57,6 $\pm 3,0$	63,1 $\pm 2,5$	54,9 $\pm 3,1$
S 17	-23,29	$\pm 0,07$	78,3 $\pm 3,2$	88,4 $\pm 2,8$	72,5 $\pm 3,4$
S 18	-21,02	$\pm 0,03$	56,8 $\pm 3,0$	62,2 $\pm 2,5$	54,2 $\pm 3,1$
S 19	-21,81	$\pm 0,01$	64,3 $\pm 3,0$	71,3 $\pm 2,5$	60,6 $\pm 3,2$
S 20	-27,18	$\pm 0,02$	100,0	100,0	103,8 $\pm 4,3$
S 21	-22,30	$\pm 0,01$	69,0 $\pm 3,1$	77,0 $\pm 2,6$	64,5 $\pm 3,2$
S 22	-22,76	$\pm 0,10$	73,3 $\pm 3,1$	82,3 $\pm 2,7$	68,2 $\pm 3,3$
S 23	-21,76	$\pm 0,04$	63,8 $\pm 3,0$	70,7 $\pm 2,5$	60,2 $\pm 3,2$
S 24	-22,15	$\pm 0,01$	67,5 $\pm 3,0$	75,2 $\pm 2,6$	63,3 $\pm 3,2$
S 25	-19,83	$\pm 0,11$	45,6 $\pm 3,0$	48,4 $\pm 2,4$	44,6 $\pm 3,1$
S 26	-21,47	$\pm 0,02$	61,1 $\pm 3,0$	67,4 $\pm 2,5$	57,8 $\pm 3,1$
S 27	-20,68	$\pm 0,02$	53,6 $\pm 3,0$	58,2 $\pm 2,4$	51,5 $\pm 3,1$
S 28	-21,40	$\pm 0,02$	60,4 $\pm 3,0$	66,6 $\pm 2,5$	57,3 $\pm 3,1$
S 29	-20,52	$\pm 0,05$	52,1 $\pm 3,0$	56,4 $\pm 2,4$	50,2 $\pm 3,1$
S 30	-20,67	$\pm 0,03$	53,5 $\pm 3,0$	58,1 $\pm 2,4$	51,4 $\pm 3,1$
S 31	-20,83	$\pm 0,06$	55,0 $\pm 3,0$	60,0 $\pm 2,4$	52,7 $\pm 3,1$
S 32	-20,95	$\pm 0,02$	56,2 $\pm 3,0$	61,3 $\pm 2,5$	53,7 $\pm 3,1$
S 33	-22,51	$\pm 0,05$	71,0 $\pm 3,1$	79,4 $\pm 2,6$	66,2 $\pm 3,2$
S 34	-22,55	$\pm 0,17$	71,3 $\pm 3,1$	79,9 $\pm 2,7$	66,5 $\pm 3,2$
SE 01	-20,97	$\pm 0,19$	56,4 $\pm 3,0$	61,6 $\pm 2,5$	53,8 $\pm 3,1$
SE 02	-21,07	$\pm 0,01$	57,3 $\pm 3,0$	62,7 $\pm 2,5$	54,6 $\pm 3,1$
SE 03	-20,78	$\pm 0,14$	54,6 $\pm 3,0$	59,4 $\pm 2,4$	52,3 $\pm 3,1$
SE 04	-21,39	$\pm 0,01$	60,3 $\pm 3,0$	66,4 $\pm 2,5$	57,2 $\pm 3,1$
SE 05	-21,44	$\pm 0,03$	60,8 $\pm 3,0$	67,0 $\pm 2,5$	57,6 $\pm 3,1$

Continua...

Tabela 4 – continuação...

SE 06	-21,55	±0,20	61,9 ±3,0	68,3 ±2,5	58,5 ±3,1
SE 07	-22,63	±0,09	72,1 ±3,1	80,8 ±2,7	67,2 ±3,3
SE 08	-22,57	±0,14	71,5 ±3,1	80,1 ±2,7	66,7 ±3,2
SE 09	-20,71	±0,06	53,9 ±3,0	58,6 ±2,4	51,7 ±3,1
SE 10	-22,03	±0,04	66,4 ±3,0	73,8 ±2,6	62,3 ±3,2
SE 11	-21,44	±0,02	60,8 ±3,0	67,0 ±2,5	57,6 ±3,1
SE 12	-20,47	±0,02	51,6 ±3,0	55,8 ±2,4	49,8 ±3,1
SE 13	-20,35	±0,06	50,5 ±3,0	54,4 ±2,4	48,8 ±3,1
SE 14	-20,23	±0,05	49,3 ±3,0	53,0 ±2,4	47,9 ±3,1
SE 15	-20,82	±0,01	54,9 ±3,0	59,8 ±2,4	52,6 ±3,1
SE 16	-22,88	±0,13	74,5 ±3,1	83,7 ±2,7	69,2 ±3,3
SE 17	-28,08	±0,02	100,0	100,0	100,0
SE 18	-22,56	±0,02	71,4 ±3,1	80,0 ±2,7	66,6 ±3,2
SE 19	-21,77	±0,01	63,9 ±3,0	70,8 ±2,5	60,3 ±3,2
SE 20	-21,81	±0,02	64,3 ±3,0	71,3 ±2,5	60,6 ±3,2
SE 21	-20,20	±0,02	49,1 ±3,0	52,7 ±2,4	47,6 ±3,1
SE 22	-21,70	±0,07	63,3 ±3,0	70,0 ±2,5	59,7 ±3,1
SE 23	-21,08	±0,03	57,4 ±3,0	62,8 ±2,5	54,7 ±3,1
SE 24	-21,50	±0,08	61,4 ±3,0	67,7 ±2,5	58,1 ±3,1
SE 25	-21,74	±0,10	63,7 ±3,0	70,5 ±2,5	60,0 ±3,2
SE 26	-21,38	±0,11	60,2 ±3,0	66,3 ±2,5	57,1 ±3,1
SE 27	-23,01	±0,03	75,7 ±3,1	85,2 ±2,7	70,2 ±3,3
SE 28	-22,78	±0,05	73,5 ±3,1	82,5 ±2,7	68,4 ±3,3
SE 29	-23,10	±0,01	76,5 ±3,1	86,2 ±2,8	71,0 ±3,3
SE 30	-21,25	±0,07	59,0 ±3,0	64,8 ±2,5	56,1 ±3,1
SE 31	-21,34	±0,20	59,9 ±3,0	65,9 ±2,5	56,8 ±3,1
SE 32	-21,20	±0,11	58,5 ±3,0	64,2 ±2,5	55,7 ±3,1
SE 33	-20,82	±0,08	54,9 ±3,0	59,8 ±2,4	52,6 ±3,1
SE 34	-21,26	±0,04	59,1 ±3,0	64,9 ±2,5	56,1 ±3,1
SE 35	-21,28	±0,04	59,3 ±3,0	65,2 ±2,5	56,3 ±3,1
SE 36	-21,61	±0,03	62,4 ±3,0	69,0 ±2,5	59,0 ±3,1
SE 37	-21,64	±0,08	62,7 ±3,0	69,3 ±2,5	59,2 ±3,1
SE 38	-21,50	±0,02	61,4 ±3,0	67,7 ±2,5	58,1 ±3,1
SE 39	-21,06	±0,07	57,2 ±3,0	62,6 ±2,5	54,5 ±3,1
SE 40	-21,44	±0,03	60,8 ±3,0	67,0 ±2,5	57,6 ±3,1
SE 41	-22,46	±0,03	70,5 ±3,1	78,8 ±2,6	65,8 ±3,2
SE 42	-19,63	±0,03	43,7 ±3,0	46,1 ±2,4	43,0 ±3,1
SE 43	-21,61	±0,04	62,4 ±3,0	69,0 ±2,5	59,0 ±3,1
SE 44	-21,51	±0,03	61,5 ±3,0	67,8 ±2,5	58,2 ±3,1
SE 45	-21,56	±0,01	62,0 ±3,0	68,4 ±2,5	58,6 ±3,1
SE 46	-21,91	±0,03	65,3 ±3,0	72,5 ±2,6	61,4 ±3,2
SE 47	-19,65	±0,02	43,8 ±3,0	46,3 ±2,4	43,2 ±3,1

Continua...

Tabela 4 – continuação...

SE 48	-22,11	±0,04	67,2 ±3,0	74,8 ±2,6	63,0 ±3,2
SE 49	-27,80	±0,06	100,0	100,0	100,0
SE 50	-21,98	±0,01	65,9 ±3,0	73,3 ±2,6	61,9 ±3,2
SE 51	-26,30	±0,04	100,0	100,0	96,7 ±4,0
SE 52	-22,36	±0,15	69,5 ±3,1	77,7 ±2,6	65,0 ±3,2
SE 53	-19,30	±0,03	40,5 ±3,0	42,3 ±2,4	40,4 ±3,1
SE 54	-19,63	±0,13	43,7 ±3,0	46,1 ±2,4	43,0 ±3,1
SE 55	-20,98	±0,01	56,5 ±3,0	61,7 ±2,5	53,9 ±3,1
SE 56	-20,43	±0,04	51,2 ±3,0	55,3 ±2,4	49,5 ±3,1
SE 57	-20,26	±0,02	49,6 ±3,0	53,4 ±2,4	48,1 ±3,1
SE 58	-22,35	±0,02	69,4 ±3,1	77,5 ±2,6	64,9 ±3,2
SE 59	-20,33	±0,01	50,3 ±3,0	54,2 ±2,4	48,7 ±3,1
SE 60	-22,24	±0,13	68,4 ±3,1	76,3 ±2,6	64,0 ±3,2
SE 61	-21,15	±0,13	58,1 ±3,0	63,7 ±2,5	55,3 ±3,1
SE 62	-20,93	±0,07	56,0 ±3,0	61,1 ±2,5	53,5 ±3,1
SE 63	-20,62	±0,12	53,0 ±3,0	57,5 ±2,4	51,0 ±3,1
SE 64	-21,39	±0,04	60,3 ±3,0	66,4 ±2,5	57,2 ±3,1
SE 65	-19,86	±0,01	45,8 ±3,0	48,7 ±2,4	44,9 ±3,1
SE 66	-21,25	±0,12	59,0 ±3,0	64,8 ±2,5	56,1 ±3,1
SE 67	-19,59	±0,11	43,3 ±3,0	45,6 ±2,4	42,7 ±3,1
SE 68	-21,80	±0,06	64,2 ±3,0	71,2 ±2,5	60,5 ±3,2
SE 69	-21,59	±0,02	62,2 ±3,0	68,7 ±2,5	58,8 ±3,1
SE 70	-27,01	±0,06	100,0	100,0	102,4 ±4,2
SE 71	-20,41	±0,05	51,1 ±3,0	55,1 ±2,4	49,3 ±3,1
NC 01	-27,12	±0,08	100,0	100,0	103,3 ±4,3
NC 02	-27,36	±0,07	100,0	100,0	100,0
NC 03	-26,89	±0,10	100,0	100,0	101,5 ±4,2
NC 04	-21,75	±0,01	63,8 ±3,0	70,6 ±2,5	60,1 ±3,2
NC 05	-21,79	±0,01	64,1 ±3,0	71,1 ±2,5	60,4 ±3,2
NC 06	-20,63	±0,02	53,1 ±3,0	57,6 ±2,4	51,1 ±3,1
NC 07	-20,54	±0,02	52,3 ±3,0	56,6 ±2,4	50,4 ±3,1
NC 08	-20,64	±0,04	53,2 ±3,0	57,8 ±2,4	51,2 ±3,1
NC 09	-20,66	±0,03	53,4 ±3,0	58,0 ±2,4	51,3 ±3,1
NC 10	-20,73	±0,03	54,1 ±3,0	58,8 ±2,4	51,9 ±3,1
NC 11	-20,56	±0,04	52,5 ±3,0	56,8 ±2,4	50,5 ±3,1
NC 12	-22,58	±0,07	71,6 ±3,1	80,2 ±2,7	66,8 ±3,3
NC 13	-22,55	±0,04	71,3 ±3,1	79,9 ±2,7	66,5 ±3,2
NC 14	-20,05	±0,05	47,6 ±3,0	50,9 ±2,4	46,4 ±3,1
NC 15	-20,62	±0,06	53,0 ±3,0	57,5 ±2,4	51,0 ±3,1
NC 16	-20,47	±0,04	51,6 ±3,0	55,8 ±2,4	49,8 ±3,1
NC 17	-20,53	±0,01	52,2 ±3,0	56,5 ±2,4	50,3 ±3,1
NC 18	-28,33	±0,05	100,0	100,0	100,0

Continua...

Tabela 4 – continuação...

NC 19	-28,60	±0,05	100,0	100,0	100,0
NE 01	-20,17	±0,12	48,8 ±3,0	52,3 ±2,4	47,4 ±3,1
NE 02	-21,04	±0,16	57,0 ±3,0	62,4 ±2,5	54,4 ±3,1
NE 03	-20,94	±0,11	56,1 ±3,0	61,2 ±2,5	53,6 ±3,1
NE 04	-20,84	±0,04	55,1 ±3,0	60,1 ±2,4	52,8 ±3,1
NE 05	-20,95	±0,04	56,2 ±3,0	61,3 ±2,5	53,7 ±3,1
NE 06	-20,75	±0,07	54,3 ±3,0	59,0 ±2,4	52,0 ±3,1
NE 07	-21,00	±0,13	56,6 ±3,0	61,9 ±2,5	54,1 ±3,1
NE 08	-20,77	±0,08	54,5 ±3,0	59,3 ±2,4	52,2 ±3,1
NE 09	-20,59	±0,08	52,8 ±3,0	57,2 ±2,4	50,8 ±3,1
NE 10	-20,84	±0,01	55,1 ±3,0	60,1 ±2,4	52,8 ±3,1
NE 11	-23,03	±0,03	75,9 ±3,1	85,4 ±2,7	70,4 ±3,3
NE 12	-22,52	±0,07	71,0 ±3,1	79,5 ±2,6	66,3 ±3,2
NE 13	-19,84	±0,02	45,6 ±3,0	48,5 ±2,4	44,7 ±3,1
NE 14	-21,10	±0,04	57,6 ±3,0	63,1 ±2,5	54,9 ±3,1
NE 15	-21,43	±0,13	60,7 ±3,0	66,9 ±2,5	57,5 ±3,1
NE 16	-20,86	±0,02	55,3 ±3,0	60,3 ±2,4	52,9 ±3,1
NE 17	-22,05	±0,07	66,6 ±3,0	74,1 ±2,6	62,5 ±3,2
NE 18	-27,36	±0,04	100,0	100,0	100,0
NE 19	-21,69	±0,01	63,2 ±3,0	69,9 ±2,5	59,6 ±3,1
NE 20	-20,82	±0,01	54,9 ±3,0	59,8 ±2,4	52,6 ±3,1
NE 21	-21,09	±0,04	57,5 ±3,0	63,0 ±2,5	54,8 ±3,1
NE 22	-20,82	±0,03	54,9 ±3,0	59,8 ±2,4	52,6 ±3,1
NE 23	-22,18	±0,02	67,8 ±3,0	75,6 ±2,6	63,6 ±3,2
NE 24	-20,22	±0,05	49,3 ±3,0	52,9 ±2,4	47,8 ±3,1
NE 25	-22,35	±0,01	69,4 ±3,1	77,5 ±2,6	64,9 ±3,2
NE 26	-21,80	±0,04	64,2 ±3,0	71,2 ±2,5	60,5 ±3,2
NE 27	-20,94	±0,05	56,1 ±3,0	61,2 ±2,5	53,6 ±3,1
NE 28	-20,61	±0,01	52,9 ±3,0	57,4 ±2,4	50,9 ±3,1
NE 29	-20,97	±0,01	56,4 ±3,0	61,6 ±2,5	53,8 ±3,1
EX 01	-19,92	±0,01	46,4 ±3,0	49,4 ±2,4	45,4 ±3,1
EX 02	-22,23	±0,02	68,3 ±3,1	76,2 ±2,6	64,0 ±3,2
EX 03	-21,00	±0,06	56,6 ±3,0	61,9 ±2,5	54,1 ±3,1
EX 04	-23,89	±0,01	84,0 ±3,3	95,4 ±2,9	77,3 ±3,5
EX 05	-20,59	±0,03	52,8 ±3,0	57,2 ±2,4	50,8 ±3,1
EX 06	-22,51	±0,03	71,0 ±3,1	79,4 ±2,6	66,2 ±3,2
EX 07	-21,19	±0,01	58,4 ±3,0	64,1 ±2,5	55,6 ±3,1
EX 08	-23,74	±0,02	82,6 ±3,2	93,6 ±2,9	76,1 ±3,4

De acordo com a Tabela 4, 91,3 % das cervejas nacionais usam adjunto cervejeiro proveniente de milho ou cana (planta de ciclo fotossintético C₄). Brooks et al. (2002) analisaram 31 cervejas brasileiras e encontraram

cervejas com adjunto proveniente de C₄ em 90 % delas, com valores médios de 48,7 ± 10,8 % de C₄.

As cervejas S 04, S 11, S 15, S 27, S 30, S 31, SE 03, SE 09, SE 15, SE 33, SE 63, NC 06, NC 08, NC 09, NC 10, NC 15,

NE 04, NE 06, NE 08, NE 10, NE 20, NE 22 e NE 28 apresentaram quantidade de malte dentro de uma faixa de incerteza (Sleiman et al., 2008) para a equação $h_{açúcar}$. Por exemplo: a cerveja S 04 apresentou valor de $50,9 \pm 3,1$ % de malte para a reta $h_{açúcar}$. Em outras palavras, essa cerveja apresenta malte entre 47,8 e 54,0 %, e segundo Brasil (1997) pode estar fraudada (menos de 50% de malte) ou não (50% de malte ou mais).

Entretanto, como na prática é muito difícil produzir cerveja de qualidade utilizando 50 % de malte e 50 % de açúcar como fonte de carboidratos, e as outras retas não as condenam, essas amostras deveriam ser consideradas legais perante a legislação.

Já a cerveja S 20 apresentou valor médio de $103,8 \pm 4,3$ % de malte. Isso indica que ela apresenta malte entre 99,5 e 100 %. Na prática, significa dizer que, caso tenha sido utilizado adjunto nesta cerveja, este (açúcar de cana) foi utilizado apenas para correção da concentração de açúcares no mosto em quantidade não superiores a 0,5 %, nesta cerveja.

As cervejas S 29, SE 12, SE 13, SE 14, SE 21, SE 56, SE 57, SE 59, SE 71, NC 07, NC 11, NC 16, NC 17, NE 09, NE 24 e EX 05 apresentaram quantidade de malte dentro de uma faixa de incerteza (Sleiman et al., 2008) para as equações h_{grits} e $h_{açúcar}$. Isso significa que se estas cervejas utilizaram malte e *grits* e/ou açúcar na formulação, elas poderiam estar adulteradas, porém se utilizaram malte e HMCS estão de acordo com a legislação. E a cerveja NE 01 apresentou quantidade de malte dentro de uma faixa de incerteza (Sleiman et al., 2008) para as três equações: h_{grits} , h_{HMCS} e $h_{açúcar}$.

A cerveja NC 14 apresentou quantidade de malte abaixo de 50% para a equação $h_{açúcar}$, o que a reprovava, classificando-a como adulterada perante a legislação. Entretanto, os cálculos efetuados pelas demais retas, deixaram-na na faixa de incerteza quanto ao percentual de malte apresentado. As amostras S 25, SE 65, NE 13 e EX 01 apresentaram quantidade de malte abaixo de 50% para duas equações ($h_{açúcar}$ e h_{grits}), e a terceira equação (h_{HMCS}) colocou-a na faixa de incerteza, ou seja; caso tenha sido fabricada com HMCS, ela pode não estar adulterada. Ou seja, a amostra SE 65 apresenta percentagem de malte entre 46,3 a 51,1%, caso tenha sido fabricada com malte e HMCS, e caso tenha sido fabricada com malte e *grits* de milho ou malte e açúcar estaria adulterada.

Do total das cervejas analisadas, 28,0 % apresentam valores de $\delta^{13}C$ dentro da faixa de incerteza para pelo menos uma das equações (1,2 ou 3). Dessa forma, estas amostras não podem ser chamadas de adulteradas, com relação ao percentual de malte apresentado. Estas amostras

permanecem dentro da conformidade, porém no limite da legalidade.

As cervejas SE 42, SE 47, SE 53, SE 54 e SE 67 apresentaram menos de 50 % de malte em sua composição, seja qual for a equação utilizada (1,2 ou 3). Isso significa dizer que 3,1 % das cervejas analisadas apresentaram mais de 50 % de adjunto proveniente de milho e/ou açúcar (planta de ciclo C_4) como fonte de carboidrato, estando adulteradas perante a legislação brasileira (Brasil, 1997).

Das cervejas analisadas, 8,7 % apresentaram valores de $\delta^{13}C$ típicos de plantas C_3 (malte e arroz); portanto, sem o uso de adjuntos provenientes de plantas C_4 (milho ou de cana-de-açúcar). São as amostras S 01, S 02, S 08, S 20, SE 17, SE 49, SE 51, SE 70, NC 01, NC 02, NC 03, NC 18, NC 19 e NE 18 (Tabela 5). Deste total, 2,5 % são da região sul, 2,5 % do sudeste, 3,1 % do norte/centro-oeste e 0,6 % do nordeste. Entretanto, só é possível afirmar se essas amostras são classificadas como “puro malte”, perante a legislação (Brasil, 1997), após a aplicação da equação 4 e a verificação dos valores encontrados para $\delta^{15}N$ (h_{arroz}).

Analisando-se os valores de $\delta^{15}N$ das cervejas (Tabela 5), verifica-se que as cervejas S 01, S 02, NC 01, NC 02, NC 18 e NC 19 apresentam arroz em sua formulação. Dessas cervejas, a S 01 apresentou menos de 50 % de malte em sua composição, portanto adulterada, levando-se em conta a legislação em vigor (Brasil, 1997); enquanto que a amostra NC 02 ficou na faixa de incerteza, e as

Tabela 5 – Valores de $\delta^{15}N$ com seu desvio médio para cervejas comerciais e percentual de malte calculado pela equação h_{arroz} , com intervalo de confiança de 90%.

Amostra	$\delta^{15}N$	h_{arroz} (% de malte)
S 01	4,99 $\pm 0,06$	36,8 $\pm 2,3$
S 02	4,55 $\pm 0,11$	62,3 $\pm 2,3$
S 08	2,88 $\pm 0,09$	100,0
S 20	3,58 $\pm 0,10$	100,0
SE 17	3,75 $\pm 0,07$	100,0
SE 49	3,25 $\pm 0,01$	100,0
SE 51	3,85 $\pm 0,08$	100,0
SE 70	2,98 $\pm 0,01$	100,0
NC 01	4,29 $\pm 0,20$	77,4 $\pm 2,4$
NC 02	4,73 $\pm 0,01$	51,9 $\pm 2,3$
NC 03	3,95 $\pm 0,01$	97,0 $\pm 2,6$
NC 18	4,33 $\pm 0,05$	75,0 $\pm 2,4$
NC 19	4,30 $\pm 0,01$	76,8 $\pm 2,4$
NE 18	3,52 $\pm 0,11$	100,0

demais amostras citadas estão dentro do limite legal permitido de 50 %.

A amostra NC 03 apresentou quantidade de malte entre 94,5 e 99,6%. Isso significa que utilizou pequena proporção de arroz em sua composição, fato confirmado pela descrição do seu rótulo, onde é mencionado que possui entre os ingredientes “cereais não malteados”, e este certamente é o arroz.

Das amostras analisadas, 4,3 % possuem arroz em sua composição, sendo que uma delas possui mais de 50 % deste cereal como adjunto cervejeiro e, portanto, está fraudada segundo a legislação (Brasil, 1997), haja vista possuir menos de 50 % de malte, como fonte de carboidratos.

As cervejas S 08, S 20, SE 17, SE 49, SE 51, SE 70 e NE 18 apresentaram em seus rótulos a inscrição “puro malte” ou “lei da pureza”, denotando que o produto é fabricado exclusivamente com malte como fonte de carboidratos. A análise de $\delta^{15}\text{N}$ possibilitou a comprovação das afirmações declaradas nos rótulos desses produtos. Entre as cervejas analisadas, 4,3 % são “puro malte”.

Além destas amostras, a SE 71, destinada à exportação, declara na língua inglesa, apenas a presença de água, malte e lúpulo. Por meio da análise de ^{13}C , verificou-se que esta afirmação não é verdadeira. δ

Finalizando, os resultados deste trabalho estão de acordo com aqueles publicados por Rossete et al. (2002) que encontraram misturas de carbono C_3 e C_4 em todas as cervejas brasileiras analisadas (20 amostras) e Brooks et al. (2002), que trabalhando com cervejas do continente europeu e americano, detectaram misturas C_3 e C_4 em 69% delas, sendo que para as brasileiras este valor foi de 90%. Mas, nenhum deles quantificou o percentual de carbono C_3 proveniente do arroz.

CONCLUSÕES

Das 161 amostras de cervejas avaliadas, 95,6 % utilizavam malte e adjunto cervejeiro. Do total analisado, 91,3 % foram produzidas com adjuntos derivados de milho ou açúcar de cana, 4,3 % apresentaram arroz e 4,3 % eram cervejas classificadas como “puro malte”. Uma amostra que se declarava “puro malte”, revelou-se adulterada.

Do total estudado, 3,7 % eram cervejas consideradas ilegais (adulteradas) perante a legislação brasileira, 28,6 % delas estavam na faixa de incerteza com relação ao percentual de malte, para quaisquer tipos de adjuntos e os outros 67,7 % apresentaram quantidades de malte dentro do limite legal determinado.

A fraude não é uma prática disseminada no mercado cervejeiro brasileiro que apresenta apenas problemas pontuais.

AGRADECIMENTOS

FAPESP – Processo 03/05467-2, pelo auxílio concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. **Decreto n. 2.314**, de 4 de setembro de 1997. Regulamenta a Lei n. 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. Brasília, 1997. Disponível em: <http://www.dfasp.gov.br/sipag_vegetal/legislacao/19970905DEC02314.doc>. Acesso em: 3 mar. 2008.
- BRASIL. Metodologia de análise da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em produtos e subprodutos das plantas do ciclo fotossintético C_3 e C_4 . Portaria nº 30. P. 18-19. Seção 1. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 set. 2000.
- BRASIL. **Instrução Normativa nº 054**, de 5 de novembro de 2001. Regulamento Técnico MERCOSUL de Produtos de Cervejaria. Disponível em: <<http://www.dfasp.gov.br/siv/legislacao/20011105IN054.doc>> Acesso em: 1 set. 2005.
- BROOKS, J.R. et al. Heavy and light beer: a carbon isotope approach to detect C_4 carbon in beer of different origins, styles and prices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.22, p.6413-6418, 2002.
- CORN PRODUCTS BRASIL. Espaço mestre cervejeiro. **Indústria de Bebidas**, São Paulo, n.19, p.20, 2005.
- DUCATTI, C.; SALATI, E.; MATSUI, E. Método de análise da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em matéria orgânica e das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ em carbonatos. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.51, n.2, p.275-286, 1979.
- ENGLMANN, J.; MIEDANER, H. Métodos de producción de cerveza: materias primas y aditivos de uso corriente. **Brewing and Beverage Industry Español**, Mindelheim, n.3, p.10-16, 2005.
- ROSSETE, A.L.R.M. et al. Determinação da razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de cervejas clara tipo Pilsen nacional. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v.4, n.3, p.621-624, 2002.

SLEIMAN, M. et al. Utilização de isótopos estáveis do carbono e do nitrogênio para determinar o percentual de malte em cervejas tipo Pilsen. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.11, n.2, p.95-102, 2008.

SUHAIJ, M.; KOVAC, M. Methods to detect food adulteration and authentication: 2., alcoholic beverages. **Bulletin of Food Research**, Bratislava, v.39, n.2, p.79-83, 1999.

VENTURINI FILHO, W.G. **Tecnologia de cerveja**. Jaboticabal: Funep, 2000. 83p.

WINKLER, F.J.; SCHMIDT, H.L. Einsatzmöglichkeiten der ¹³C-isotopen-massenspektrometrie in der lebensmitteluntersuchung. **Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung**, Berlin, v.171, n.2, p.85-94, 1980.