

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA DE SOUZA HORACIO

APLICAÇÃO DE SIMULAÇÃO NA DESTILAÇÃO SOB VÁCUO DE CERVEJA SEM
ÁLCOOL COM RETENÇÃO DE AROMAS



CURITIBA

2018

PRISCILA DE SOUZA HORACIO

APLICAÇÃO DE SIMULAÇÃO NA DESTILAÇÃO SOB VÁCUO DE CERVEJA SEM
ÁLCOOL COM RETENÇÃO DE AROMAS

Dissertação apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA
2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

H811a

Horacio, Priscila de Souza

Aplicação de simulação na destilação sob vácuo de cerveja sem álcool com retenção de aromas / Priscila de Souza Horacio. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Orientador: Agnes de Paula Scheer .

1. Cerveja – Sabor e aroma. 2. Destilação. 3. Diacetyl. 4. Compostos orgânicos voláteis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Scheer, Agnes de Paula. III. Título.

CDD: 663.42

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **PRISCILA DE SOUZA HORACIO** intitulada: **Aplicação de simulação na destilação sob vácuo de cerveja sem álcool com retenção de aromas**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 27 de Agosto de 2018.


AGNES DE PAULA SCHEER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ROSEMARY HOFFMANN RIBANI

Avaliador Interno (UFPR)


LUANA CAROLINA BOSMULER ZUGE

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabalho a Deus, por tornar esse dia possível. Aos meus pais (João e Nair), meu esposo e filhos (Alexandre, Júlia e Mateus) que me apoiaram, incentivaram e são o motivo de eu querer buscar sempre melhorar.

Agradecimentos

A Deus por me guiar e dar forças nessa jornada.

Aos meus pais, João e Nair, pelo amor, educação e incentivo. Cada conquista minha é fruto do esforço de vocês.

Ao meu esposo Alexandre, pelo apoio, pela ajuda com as crianças nos momentos de estudos e por sempre acreditar que eu conseguiria.

Aos meus filhos que são a força para eu continuar buscando ser uma pessoa melhor.

A minha orientadora, professora Dr^a Agnes de Paula Scheer pelos ensinamentos, por confiar na minha capacidade e pela paciência.

As minhas amigas Ariádine e Rafaella, pela ajuda com estudos, pelo companheirismo e pelas risadas.

Aos membros da Banca de defesa pela correção e contribuição ao meu trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, pelo suporte oferecido para a realização deste trabalho.

A persistência é o menor caminho do êxito.
(Charles Chaplin)

RESUMO

Vários métodos, para produzir cerveja sem álcool, estão sendo desenvolvidos na tentativa de respeitar os limites estabelecidos pela legislação e mantendo as características sensoriais desejadas do produto. Neste sentido, uma das alternativas mais populares é a destilação. Neste estudo, com base nos dados da literatura e utilizando o simulador Aspen Plus 8.4, foi avaliado e comparado o perfil dos aromas de cervejas não alcoólicas obtidas por meio da destilação, sob vácuo, em distintas condições de processo. A ferramenta de simulação possibilita a determinação de condições ótimas de processo e o estudo de processos alternativos sem grandes custos de uma planta produtiva. No perfil da cerveja utilizada como alimentação, foi também considerado o composto diacetil, principal *off flavor* das cervejas atuais. Foram simulados três processos, cada um deles nas pressões de 60, 102 e 200 mbar. O primeiro processo foi a destilação contínua padrão onde o produto de fundo é a cerveja sem álcool. No segundo processo, o produto de fundo recebe a adição de uma cerveja padrão, fresh, não destilada. Já no terceiro processo, uma fração da vazão de topo é adicionada ao produto de fundo. De todas as condições simuladas, o segundo e o terceiro processos à 200 mbar foram os que permitiram a obtenção de uma cerveja com maior concentração de ésteres e baixo teor de diacetil, o que proporciona um aroma mais rico.

Palavras-chave: Cerveja não alcoólica. Destilação contínua sob vácuo. Diacetil. compostos voláteis

ABSTRACT

Several methods to produce non-alcoholic beer are being developed in an attempt to comply with the limits established by legislation and maintaining the desired sensory characteristics of the product. In this sense, one of the most popular alternatives is distillation. In this study, based on the literature data and using the Aspen Plus 8.4 simulator, the profile of non - alcoholic beers obtained by distillation under vacuum and different process conditions were evaluated and compared. The simulation tool allows the determination of optimal process conditions and the study of alternative processes without high costs of a productive plant. The beer profile used to feed the distillation, it was also considered the diacetyl compound, the main off flavor of the current beers. Three processes were simulated, each at 60, 102 and 200 mbar pressures. The first process was standard continuous distillation and the bottom product was non-alcoholic beer. In the second process, the bottom product receives the addition of a standard, fresh, non-distilled beer. In the third process, a fraction of the top flow rate was added to the bottom product. Of all simulated conditions, the second and third processes at 200 mbar were the ones that allowed to obtain a beer with higher esters concentration and low content of diacetyl, which provides a richer aroma.

Keywords: Non-alcoholic beer. Continuous vacuum distillation. Diacetyl. Volatile compounds

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Fluxograma da fabricação de cerveja	25
Figura 2 Estrutura da amilose e amilopectina	27
Figura 3 Hidrólise da amilose pelas enzimas	28
Figura 4 Curva de mostura com repouso enzimáticos	29
Figura 5 Metabolismo da levedura	31
Figura 6 Fluxograma processo 1 da destilação contínua a vácuo.....	56
Figura 7 Fluxograma do processo 2 da destilação a vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada	57
Figura 8 Fluxograma do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critérios de um bom malte	22
Tabela 2 Temperatura ótima de ativação enzimática	28
Tabela 3: Concentrações e threshold dos álcoois superiores em cerveja	34
Tabela 4: Ésteres: suas concentrações em cerveja e Threshold	35
Tabela 5 Resumo do perfil de aroma cerveja	36
Tabela 6 Processos de separação por membrana	41
Tabela 7 Informações químicas de compostos da cerveja	53
Tabela 8: Perfil de aroma da cerveja analisada	54
Tabela 9 Interação binária entre os compostos da composição da cerveja	59
Tabela 10 Azeótropos formados à pressão de 60mbar	61
Tabela 11 Azeótropos formados à pressão de 102mbar	62
Tabela 12 Azeótropos formados à pressão de 200mbar	63
Tabela 13 Corrente do produto de processo 1 da destilação a vácuo	65
Tabela 14 Corrente do produto de processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo	66
Tabela 15 Corrente de produto do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada	66
Tabela 16 Composição das correntes pelo processo 1 da destilação a vácuo, quanto a alimentação, topo e fundo para pressão de 200 mbar	67
Tabela 17 Composição das correntes pelo processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada para pressão de 200 mbar	68
Tabela 18 composição do Produto do Processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada processo para pressão de 200 mbar	69
Tabela 19 Correntes processo 3 da destilação a vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo. pressão de 200 mbar.	70
Tabela 20 Corrente do produto do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo para pressão de 200 mbar	70
Tabela 21 Composição da corrente de alimentação e dos produtos dos Processo 1 - destilação contínua a vácuo, Processo 2 - destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 - destilação sob	

vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo.	72
Tabela 22 Comparação entre destilação sob vácuo em batelada e Processo 2 destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 destilação contínua sob vácuo usando fração do destilado	73
Tabela 23 Comparação entre as concentrações dos aromas nos produtos dos três processos e seu Threshold - Processo 1 – destilação contínua a vácuo; Processo 2- destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 - destilação contínua sob vácuo usando fração do destilado	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% ABV - teor alcoólico em volume

CervBrasil - Associação Brasileira da Indústria da Cerveja

cP - centipoise

DC - Diacetil

DMS – Dimetilsulfureto

EBC – European Brewery Convention

EOS - Equações de Estado

Equação MESH - equações de balanço de Massa, relações de Equilíbrio, Somatórios de frações molares e balanços entálpicos de energia

FAN - Free α -amino nitrogen

NRTL - Non-random two-liquid model

Off-flavor – Odor não desejável

PN - 2,3-pentanodiona

SCC - Spinning cone column de destilação

Threshold – limiar de percepção

UNIFAC – UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients

UNIQUAC - Universal quasichemical

VDK - Dicetonas vicinais

Worty - Aroma de mosto caracterizado pela presença de compostos heterocíclicos Oxigênio e Nitrogênio.

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{Mij} - Eficiência de Murphree

x - fração molar do líquido

y - fração molar do vapor

i - índice representa um determinado elemento da mistura

j - índice representa o estágio analisado

Σ – somatório

K – constante de equilíbrio

f_i - vazão molar do componente i na corrente de alimentação

d_i - vazão molar do componente i no destilado

b_i - vazão molar do componente i no produto de fundo

l_i - vazão molar do componente i na corrente de retirada lateral

v_{ij-1} - vazão molar do componente i no vapor do estágio $j-1$

l_{ij+1} - vazão molar do componente i no líquido do estágio $j+1$

v_{ij} - vazão molar do componente i no vapor do estágio j

l_{ij} - vazão molar do componente i no líquido do estágio j

l_{iF} - vazão molar do componente i na corrente de alimentação da coluna

V_{j+1} - vazão de vapor do estágio $j+1$

L_{j-1} - vazão de líquido do estágio $j-1$

V_j - vazão de vapor do estágio j

L_j - vazão de líquido do estágio j

W_j - vazão da retirada lateral no estágio j

F - vazão de alimentação

H_F - entalpia da corrente de alimentação

D – destilado

H_D - entalpia do destilado

B - vazão do produto de fundo

H_B - entalpia do produto de fundo

W - vazão das retiradas laterais

H_W - entalpia da retirada lateral,

Q_R - calor fornecido pelo refeedor

Q_C - calor retirado no condensador

P_i^{vp} - pressão de vapor do líquido

α_{jk} - volatilidade relativa do componente j em relação ao componente k

γ - coeficiente de atividade do composto na mistura

P^{vp} - pressão de vapor

ϕ - coeficiente de fugacidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1	HISTÓRIA DA CERVEJA	19
3.2	FABRICAÇÃO DA CERVEJA.....	19
3.2.1	Matérias-primas.....	20
3.2.1.1	Água cervejeira.....	20
3.2.1.2	Malte	21
3.2.1.3	Lúpulo (<i>Humulus Lupulus L.</i>).....	22
3.2.1.4	Levedura.....	23
3.2.2	Processo Produtivo.....	24
3.2.2.1	Brassagem	26
3.2.2.2	Fermentação.....	30
3.2.2.3	Maturação.....	32
3.2.3	Aromas	32
3.3	CERVEJA SEM ÁLCOOL.....	37
3.3.1	Processo de restrição da formação de álcool.....	38
3.3.2	Processo de remoção de etanol	38
3.3.2.1	Processos de extração	39
3.3.2.2	Processo de separação por adsorção	39
3.3.2.3	Processos de separação por membrana	40
3.3.2.4	Tratamento térmico.....	44
3.4	USO DE SIMULADORES NA DESTILAÇÃO	46
3.4.1	BALANÇO DE MASSA E ENERGIA.....	46
3.4.2	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV).....	49
3.4.2.1	Fase Líquida.....	50
3.4.2.2	Fase Vapor	51
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	AZEÓTROPOS.....	54
4.2	DESTILAÇÃO CONTINUA	55

4.2.1	DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO	55
4.2.2	DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO CERVEJA NÃO DESTILADA	56
4.2.3	DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO UMA FRAÇÃO DO PRODUTO DE TOPO ...	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	INTERAÇÃO BINÁRIA	58
5.2	ESTUDO DE AZEÓTROPIS.....	59
5.3	CORRENTE DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS 1, 2 E 3.....	65
5.4	PROCESSO 1 – DESTILAÇÃO CONTÍNUA A VÁCUO	67
5.5	PROCESSO 2 – DESTILAÇÃO CONTÍNUA A VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO COM CERVEJA NÃO DESTILADA	67
5.6	PROCESSO 3 - DESTILAÇÃO A VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO UMA FRAÇÃO DO PRODUTO DE TOPO ...	69
5.7	COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS 1,2 E 3.....	71
5.8	COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSO 2, PROCESSO 3 E DESTILAÇÃO SOB VÁCUO POR BATELADA CONSIDERANDO A MESMA PRESSÃO NO DESTILADOR	72
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida muito popular sendo consumida em todo o mundo. As concentrações alcoólicas volumétricas da cerveja variam de 2,5 a 14 %, tendo como valores usuais teores de 4 a 6 %. A sigla em inglês ABV é utilizada para classificar o teor alcóolico em volume (MONTANARI et al., 2011; STRONG et al., 2015). Nos últimos anos a demanda por cervejas com baixa concentração de álcool (ABV < 1,2%) e cerveja sem álcool (ABV < 0,5 %) tem aumentado. No entanto, esse segmento ainda é pouco explorado na indústria cervejeira.

Geralmente, a cerveja sem álcool é conhecida por ter um sabor pobre quando comparado à cerveja original. Neste sentido, torna-se importante ajustar o sabor das cervejas não-alcoólicas com a regular. Para isto, é necessário compreender e verificar como o processo de dealcoolização o modifica, sendo este ainda um problema com escassa informação científica (ANDRÉS-IGLESIAS et al., 2015a).

O perfil de aroma e sabor da cerveja é formado por compostos orgânicos voláteis de diferentes grupos químicos, tais como, álcoois, ésteres, aldeídos, lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis. Este conjunto de compostos conferem o sabor característico, tão apreciado pelos consumidores (CATARINO, et al, 2006).

Conforme anuário de 2015 da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), o segmento das cervejas sem álcool está em crescimento no mercado brasileiro. Embora em expansão, o consumo nacional da bebida ainda é pequeno, aproximadamente 1 %, quando comparado com países como Espanha e Estados Unidos, em que o segmento já é reconhecido e consolidado, representando até 18 % do mercado total de cerveja (PETRONE, 2015).

O consumo de cerveja sem álcool apresentou um aumento devido a múltiplos fatores, destacam-se as regulamentações de trânsito, cuidados com a saúde e até mesmo restrições por crenças e religiões. Em alguns países, esse consumo apesar de estar em crescimento, ainda é baixo porque os consumidores buscam cervejas sem álcool onde o aroma e sabor sejam mantidos quando comparadas sensorialmente as cervejas originais (MONTANARI et al., 2011).

As características da cerveja sem álcool são provenientes das suas matérias-primas e do processo de fabricação. Portanto, ambos são mantidos na fabricação da cerveja sem álcool, quando o processo de produção utilizado for de remoção do etanol após a fabricação da cerveja. No entanto, quando a cerveja sem álcool é produzida

por restrição da fermentação, a baixa concentração de aromas está relacionada a interrupção do processo de fabricação. Os processos de redução do teor alcóolico, pós fabricação, envolvem a utilização da extração, adsorção, uso de membranas ou ainda processos térmicos, como, por exemplo, a destilação, que foi o processo estudado nesse trabalho.

Com o aumento da demanda de cerveja sem álcool, torna-se necessário que sua qualidade seja acompanhada e uma melhoria de processo buscada visando menor perda de aromas, garantindo a qualidade sensorial do produto com um custo acessível ao consumidor.

No presente trabalho o simulador Aspen Plus 8.4 da Aspen Technology foi utilizado para estudo da destilação sob vácuo de cerveja, visando a redução do álcool sem prejuízo do perfil de aroma e sabor esperado pelos consumidores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o perfil de aromas da cerveja sem álcool, produzida a partir de uma destilação sob vácuo contínua usando simulador Aspen Plus 8.4 da Aspen Technology.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Identificar composição básica da cerveja quanto aos seus aromas.
- ✓ Identificar a influência da variação de parâmetros na coluna de destilação, como vácuo, temperatura e razão de refluxo identificando quais desses parâmetros serão potencialmente determinantes nas características sensoriais da cerveja sem álcool.
- ✓ Verificar concentração dos aromas responsáveis pelo sabor característico da cerveja, após a simulação de destilação sob vácuo, visando manter os compostos responsáveis pelos aromas esperados e a diminuição dos compostos não agradáveis.
- ✓ Avaliar alternativas no processo pós destilação para melhoria no perfil de aroma da cerveja que passa por tratamento térmico para dealcolização.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 HISTÓRIA DA CERVEJA

O ofício da fabricação de cerveja, um dos primeiros esforços da humanidade para aproveitar a ciência da bioquímica, pode ser rastreado até os tempos antigos. Embora uma data exata para a descoberta da primeira bebida não seja conhecida, talvez tenha ocorrido há 10.000 anos ou mais, quando um recipiente contendo pão fresco ficou saturado com água e começou a fermentar. Apesar da primeira cerveja produzida poder ter sido bebida apenas uma vez, documentos dos sumérios e hieróglifos egípcios, datados de mais de 5000 anos mencionam a sua produção. Inicialmente, a fabricação de cerveja foi, em sua maior parte, um projeto domiciliar realizado por mulheres (KIEFER, 2001).

Até o século 19, a fabricação de cerveja era mais uma arte do que uma ciência. Cervejeiros tinham pouco conhecimento ou controle sobre o processo, assim a qualidade variava muito de lote para lote. A introdução de instrumentos simples, como termômetros e sacarômetros levaram a um controle de qualidade mais correto, bem como, o desenvolvimento de equipamentos de refrigeração que permitiram melhor controle das temperaturas. O trabalho de microbiologia do francês Louis Pasteur, durante a década de 1860, e do botânico dinamarquês, Emil Hansen, ajudaram a estabelecer práticas de controle e desenvolvimento de métodos para o crescimento de culturas de levedura que estivessem livres de outras leveduras ou bactérias contaminantes. Em 1883, Hansen forneceu a primeira cultura de levedura unicelular a cervejaria Carlsberg em Copenhague (KIEFER, 2001).

Desde então permite-se ter um maior controle de qualidade, com os compostos voláteis definidos e um padrão característico de cada cerveja.

3.2 FABRICAÇÃO DA CERVEJA

Na indústria cervejeira são utilizadas diferentes composições de matérias primas e distintos processos. Além disso, a cerveja pode ser diferenciada pelas quantidades adicionadas, duração das etapas de fabricação e pelas tecnologias aplicadas (CEREDA, 1983).

No Brasil, de acordo com a legislação nacional, pelo Decreto nº 6.871 de 4 de Junho de 2009. Art. 36 que regulamenta a lei nº 8918 de 14 de Julho de 1994, "*Cerveja*

é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo.” (BRASIL, 2009)

3.2.1 Matérias-primas

3.2.1.1 Água cervejeira

A disponibilidade de água está, diretamente, ligada à viabilidade de um local permitir a instalação de uma cervejaria, tendo em vista que é a matéria-prima de maior volume, além de ser utilizada para limpeza, rinsagem e outras necessidades. O consumo de água para 1 litro de cerveja produzido pode chegar a 8 litros (KUNZE, 2004).

A maioria das cervejas compreendem de 90 a 95 % de água e assim sua composição é fundamental e determinante para a qualidade da cerveja (BAMFORTH, 2004).

A água, além de ser potável, também deve ter determinadas quantidades de íons, garantir o pH do mosto para a ativação enzimática, a extração dos compostos fenólicos do lúpulo e a formação do “trub” que são os compostos desnaturados durante a fervura do mosto (BAMFORTH, 2004; BRODERICK *et al*, 1993).

A quantidade e composição de sais dissolvidos na água determinam a dureza e alcalinidade, que são extremamente importantes para a cervejaria porque influenciam na eficiência do processo cervejeiro e a extração de compostos desejáveis ou indesejáveis das matérias-primas. Água dura contém íons de cálcio e magnésio, ao nível de centenas de miligramas por litro e água mole contém pouco ou nenhum desses íons. Água dura atrapalha na formação de espuma da cerveja e a água mole espuma facilmente o que também é prejudicial devido à perda de aromas. A alcalinidade é representada pelos íons de carbonato e hidroxila e podem ser responsáveis por afetar o pH no processo cervejeiro, extraindo adstringência, amargor e substâncias coloridas das matérias-primas. A água dura em contraste, abaixa o pH, extraindo menos compostos adstringentes do malte e menos compostos de amargor do lúpulo (LEWIS; YOUNG, 2001).

De acordo com a publicação da revista *Filtration & Separation*, água de alta qualidade faz com que a cerveja tenha uma qualidade melhor. Uma vez que, 95% da água usada na planta de operações podem ser reutilizadas, é vital que tanto a água

de alimentação como os vapores reciclados sejam efetivamente tratados. Eles sugeriram que a instalação deve utilizar um processo de purificação de quatro etapas de desinfecção por cloro livre, filtração por membranas, osmose inversa e oxidação avançada (FILTRATION & SEPARATION, 2015).

A revista Membrane Technology publicou em Maio de 2017 um artigo sobre crescimento de cervejarias artesanais devido ao uso de osmose inversa no tratamento da água. A unidade de osmose inversa, produz água de alta pureza, removendo até 97% de inorgânicos dissolvidos e mais de 99% de material orgânico dissolvido, colóides e partículas - fornecendo qualidade de água consistente. Com isso é possível aumentar a produtividade sem ter perda de qualidade (MEMBRANE TECHNOLOGY, 2017).

3.2.1.2 Malte

O termo malte é usado quando o cereal é a cevada, para outros cereais faz-se necessário o uso do seu nome após a palavra malte. Portanto, malte é a matéria-prima resultante da germinação de qualquer cereal, cevada, milho, trigo, sorgo, entre outros, sob condições controladas, onde enzimas são formadas e seu conteúdo é modificado para ser futuramente hidrolisado na mostura. (ALMEIDA E SILVA, 2005).

A cevada após a colheita, limpeza e seleção passa por três processos para sua conversão. Primeiramente enviada para maceração, onde seu conteúdo de água é aumentado, quando atinge 40-45 % de umidade, é enviada para germinação, onde as enzimas são produzidas e, a seguir para etapa de secagem, onde sua umidade e cor são definidas (BRODERICK *et al*, 1993).

Um bom malte atende as especificações descritas na Tabela 1. Ele será responsável por parte da característica aromática da cerveja. A variação da torrefação, secagem, espécie, conteúdo proteico resulta em um perfil aromático vasto.

Tabela 1: Critérios de um bom malte

CRITÉRIO	TEOR
Proteína	< 10,8%
Extrato	>82%
Viscosidade	< 1,55 cP
Cor	2,5-3,5 EBC malte pilsen
Cor	15-25 EBC malte escuro
Cor	40-60 EBC malte caramelo
Nitrogênio solúvel	>0,65g/100 g
DMS	< 6 ppm
Umidade	<5%

Nota: EBC: European Brewery Convention utilizado para definir cor de malte
DMS: dimetilsulfureto

Fonte: Adaptado pelo autor de Kunze, 1999

3.2.1.3 Lúpulo (*Humulus Lupulus L.*)

O lúpulo é uma trepadeira perene originária de climas temperados. O seu valor comercial está relacionado ao seu grande conteúdo de resinas e óleos essenciais, os quais fornecem o amargor e contribuem para o sabor e aroma. A importância do uso das resinas na cervejaria inclui α -ácidos e β -ácidos, também chamados de humulones e lupulones. Ambos contribuem para amargor da cerveja, mas é o α -ácido o mais intenso (SMALL, CATLING, 2007).

Dependendo da variedade, o lúpulo contém cerca de 0,4 a 2,5 mL / 100 g de óleos essenciais voláteis. Como regra geral, lúpulo de amargor contém mais óleos com base na massa seca do que os lúpulos de aroma, mas isso não é mais do que um reflexo da maior quantidade de lupulina presente. Análise cromatográfica a gás de óleos hidrodestilados a partir de lúpulo recém-colhido e seco revelam vasto número de compostos. Os principais componentes são os hidrocarbonetos terpênicos, dos quais os mais abundantes são o monoterpene mirceno, e os sesquiterpenos α -humuleno e β -cariofileno. Juntos, esses três componentes por si só podem representar cerca de 80% do óleo (ROBERTS, WILSON, 1994).

O Decreto nº 6871 de 2009 que regulamenta a Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994 da casa civil, sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas, classifica que lúpulo são os cones

da inflorescência do *Humulus lupulus*, em sua forma natural ou industrializada, aptos para o consumo humano. O extrato de lúpulo é o resultante da extração, por solvente adequado, dos princípios aromáticos ou de amargor do lúpulo, isomerizados ou não, reduzidos ou não, devendo o produto estar isento de solvente.(BRASIL, 2009)

O seu uso na indústria está disponível em várias formas como cones, peletes, extrato e seu formato natural de flor, podendo ser adicionados em diferentes fases do processo de fabricação.

3.2.1.4 Levedura

A levedura é o mais importante microorganismo na produção de bebidas fermentadas. O crescimento e multiplicação desse organismo vivo é inseparável do processo metabólico que produz etanol, dióxido de carbono e todo o range de produtos metabólicos que contribuem para o aroma do produto acabado. A levedura cervejeira é unicelular anaeróbia facultativa que pertence a classe dos fungos e é responsável pela fermentação alcoólica. Toda cepa de levedura cervejeira é classificada no gene *Saccharomyces* e espécie *cerevisiae* (LEWIS; YOUNG, 2001).

Saccharomyces spp pertence à família *Saccharomycetaceae* e se distingue por suas características morfológicas e fisiológicas. (MUNROE, 1994)

A indústria cervejeira, classifica suas leveduras em dois tipos:

Saccharomyces uvarum (*S. carlsbergensis*) são leveduras de baixa fermentação, que produzem cerveja do tipo lager. A fermentação baixa, ou profunda, é assim chamada por formar um depósito das leveduras no fundo do tanque após a fermentação, terem sua maior capacidade fermentativa a baixas temperaturas e metabolismo diferenciado. Essas leveduras são consideradas como de alta atividade fermentativa e de menor capacidade respiratória (REINOLD, 1997).

Saccharomyces cerevisiae (*S. cerevisiae*) é considerada levedura de alta fermentação, por emergir a superfície depois da fermentação. Algumas cepas utilizadas passam por melhoramento genético e assim sedimentam, apesar de serem de alta fermentação, facilitando sua remoção. Essas leveduras produzem cervejas do tipo Ale (REINOLD, 1997).

A distinção entre elas está principalmente na diferença entre a capacidade de fermentação, onde a *Saccharomyces uvarum* pode fermentar a melibiose e rafinose enquanto a *Saccharomyces cerevisiae* não. Isso é possível devido a primeira ter

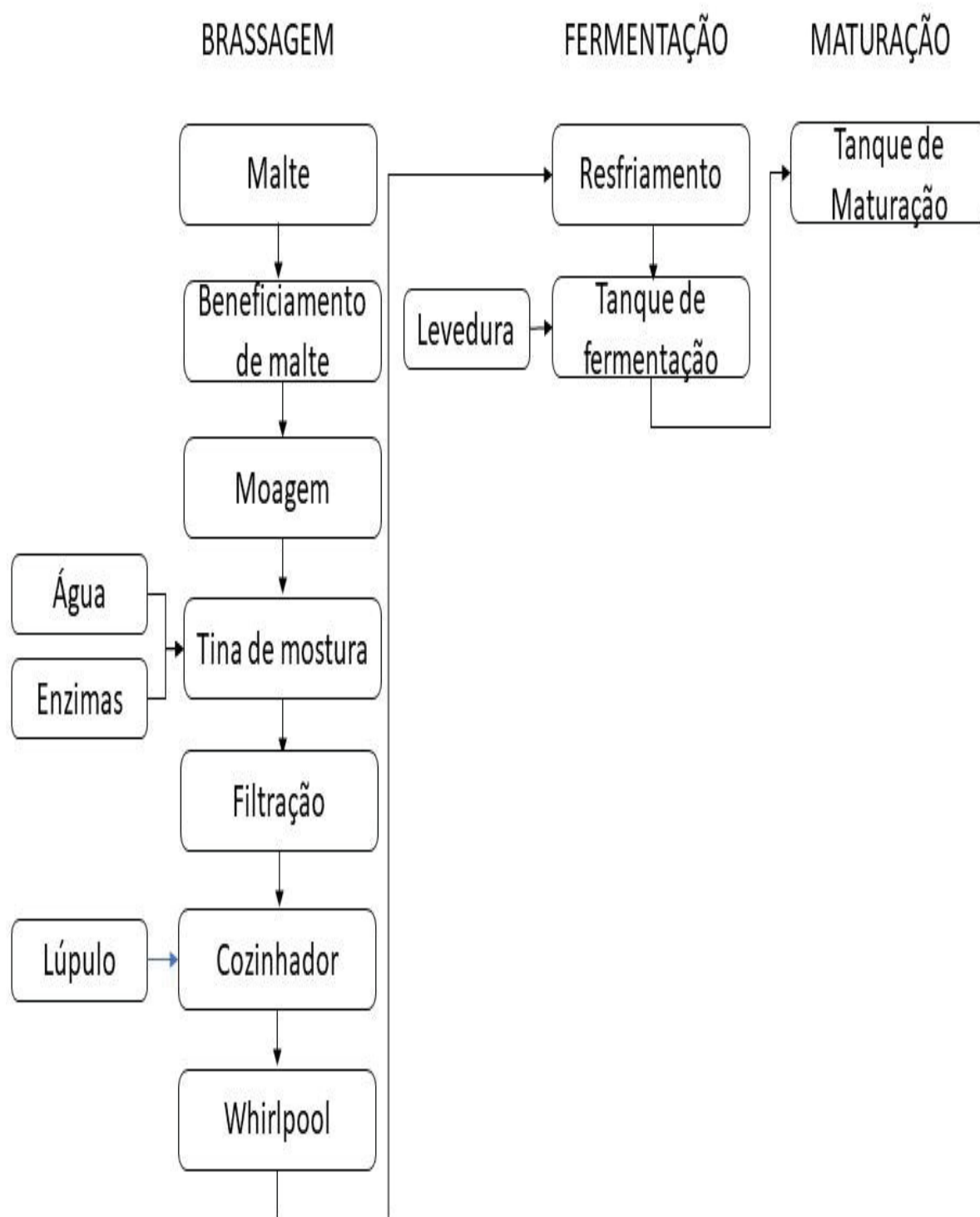
melibiase (α -galactosidase) e invertase que hidrolisa a melibiose e rafinose, respectivamente, enquanto a *Sacchomyces cerevisiae* não as possui (KUNZE, 2004).

3.2.2 Processo Produtivo

O processo de fabricação de cerveja pode ser dividido em 3 etapas: brassagem, fermentação e maturação conforme ilustrado na Figura 1.

De acordo com decreto nº 6871 de 4 de Junho de 2009 art. 36 que regulamenta a lei nº 8918 de 14 de Julho de 1994: “*O mosto cervejeiro é uma solução, em água potável, de carboidratos, proteínas, glicídios e sais minerais, resultantes da degradação enzimática dos componentes da matéria-prima que compõem o mosto*”. (BRASIL, 2009)

Figura 1 Fluxograma da fabricação de cerveja



FONTE: O autor (2018)

3.2.2.1 Brassagem

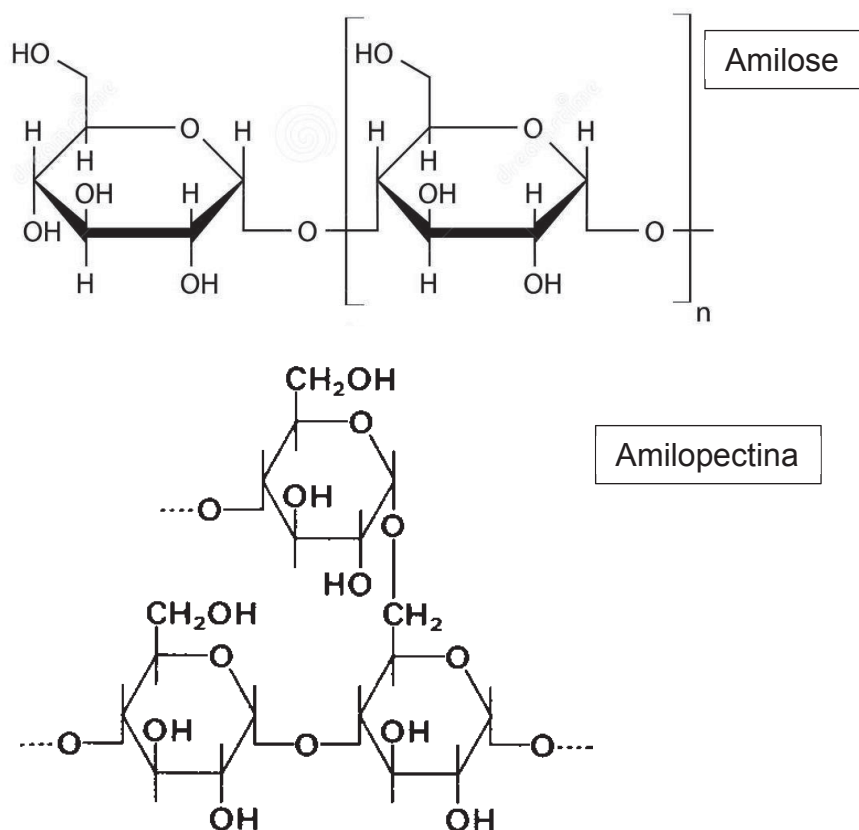
Consiste na mistura do malte moído com água, liquefação e hidrólise do amido através da ação enzimática, com controle de pH e temperatura. Esse processo é responsável por transformar os compostos insolúveis do malte em um produto solúvel, contendo açúcares fermentescíveis. A formação e dissolução desses compostos é o propósito da produção do mosto. Isso posteriormente, permitirá o início da fermentação, que é o processo mais importante na produção de cerveja alcoólica (MUNROE, 1994)

A preparação do malte conta com passagem por despedradeira e peneira, para remoção de sujidades provenientes de seu transporte e estocagem. O malte é então, pesado e moído em moinhos de rolo ou martelo. Quando outros adjuntos malteados são adicionados, na fabricação do mosto, eles podem também, passar por essas etapas. Quando um adjunto não malteado é adicionado, ele poderá passar por um processo adjacente de cozimento antes de ser adicionado à mosturação.

Após a moagem, que é responsável por expor o endosperma, permitindo acesso as enzimas, o malte é adicionado à tina de mostura, juntamente com água. A mosturação, visa dissolver os ingredientes solúveis e os insolúveis no estado nativo através de ação enzimática. A alteração da estrutura química, através da ação enzimática simultânea de algumas das substâncias constituintes deve ser de forma planejada e previsível. A mosturação é a etapa mais importante na produção do mosto, onde ocorrerá a liquefação e posterior hidrólise dos amidos a açúcares fermentescíveis e não fermentescíveis através da ação enzimática (BRODERICK *et al*, 1993).

O amido é composto pelos polímeros amilose e amilopectina, Figura 2. Amilose é composto por unidades de D-glicose, unidas entre si por ligações α 1,4 em cadeias longas e essencialmente não-ramificadas. A amilopectina, possui sucessivos resíduos de glicose ligadas por α 1,4 entretando possui pontos de ramificações cujas ligações são do tipo α 1,6 (BELITZ *et al.*, 2009).

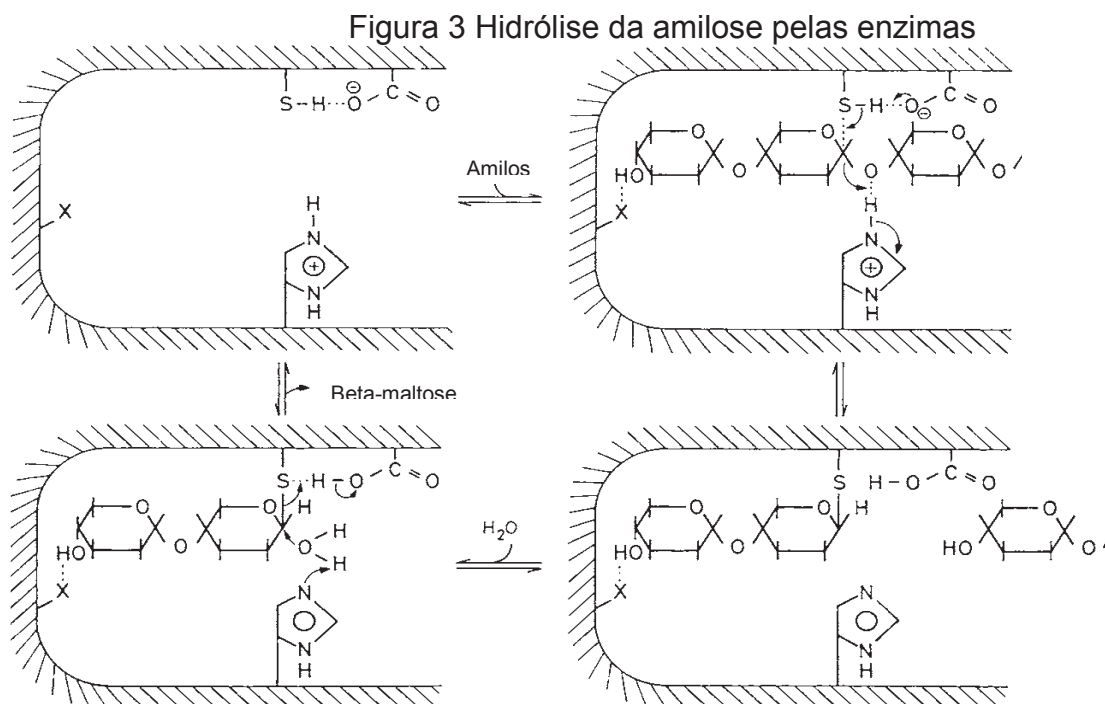
Figura 2 Estrutura da amilose e amilopectina



FONTE: Adaptado de (BELITZ et al., 2009)

As enzimas que participam do processo de hidrólise do amido são também conhecidas por diástases, ou enzimas amilolíticas, dentre essas, as α e β -amilases são as mais importantes.

A α -amilase pode atacar a cadeia do amido aleatoriamente e a β -amilase é uma exoenzima e hidrolisa as ligações α 1,4 a partir da extremidade não redutora, conforme demonstrado na Figura 3 (KUNZE, 2004).



FONTE: Adaptado de (BELITZ et al., 2009)

Uma curva de mosturação é seguida, respeitando as temperaturas e tempo de ativação e ação das enzimas. Em algumas cervejarias são realizados repousos para alfa-amilase e beta-amilase, em outras o repouso proteolítico também é realizado. Conforme mostrado na Tabela 2 as enzimas possuem temperatura ótima de ativação. Após todos os repousos de ativação e ação enzimáticos realizados, a temperatura é então elevada a 75-78°C visando a inativação enzimática e final da mostura (KUNZE, 2004).

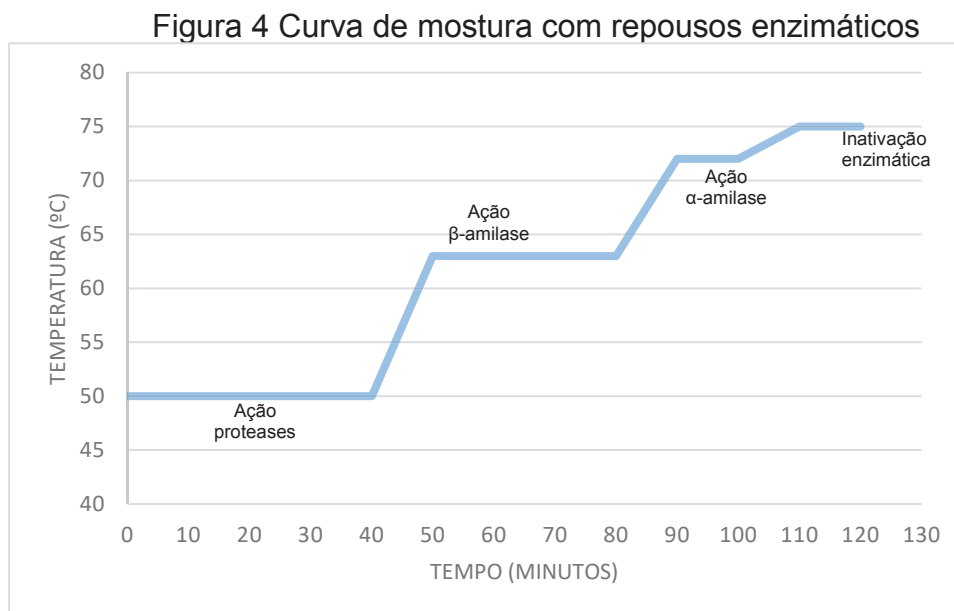
Tabela 2 Temperatura ótima de ativação enzimática

Enzima	Temperatura ótima de ativação	Função
Proteases	45-55°C	Hidrolisam as proteínas responsáveis pela turbidez da cerveja
beta-amilase	62-65°C	Hidrolisa amilose em maltose
alfa-amilase	70-75°C	Hidrolisa amilopectina em açúcares fermentescíveis e não fermentescíveis

Fonte: o autor adaptado de (KUNZE, 2004)

A Figura 4 demonstra tempo de repouso e temperaturas utilizadas na maioria das cervejarias. O repouso proteolítico visa permitir que as enzimas ativadas a essa temperatura, quebrem as proteínas, liberando aminoácidos ou *free α-amino nitrogen* (FAN), que são importantes compostos nutritivos para a levedura que consomem de

10 a 14 mg de FAN por 100 mL de mosto. O repouso para beta-amilases permite que sua ação sobre o amido, libere as cadeias de maltose, além de glicose e maltotriose. As α -amilases por outro lado, agem quebrando toda a cadeia de amido, liberando além de maltose, dextrinas.



Fonte: o autor (2018)

Após a mosturação, é então realizada a clarificação, com a retirada do bagaço, resultando uma massa de casca e resíduos do processo. Essa etapa pode ser realizada através de uma tina de filtração onde a casca do malte e demais compostos insolúveis, como aleurona, β glucanos, dentre outros, são depositados no fundo da tina sendo utilizados como meio filtrante. Outra opção, é a utilização de filtro prensa, onde o meio filtrante de casca juntamente com tela de nylon, são responsáveis por fazer essa primeira etapa de filtragem. Uma vez drenado, a camada de cascas é retirada com água a 75°C, com intuito de retirar o máximo de extrato, esgotando a 1% de sólidos solúveis do bagaço (REINOLD, 1997).

A fervura, realizada por 60 a 90 minutos, com adição de lúpulo realiza a estabilização da composição, inativando as enzimas e precipitando as proteínas em flocos denominados *trubs*. A concentração, esterilização, caramelização e aromatização são os outros efeitos da fervura do mosto. Além da precipitação do tanino do lúpulo devido a ligação com as proteínas, o mosto passa pelo processo de decantação, realizado em um tanque circular onde entra tangencialmente em alta velocidade, separando as proteínas e outras partículas por efeito centrífugo. O resíduo

sólido retirado nesta etapa do processo é denominado *trub* grosso que é removido juntamente com o bagaço e resíduos do lúpulo (REINOLD, 1997).

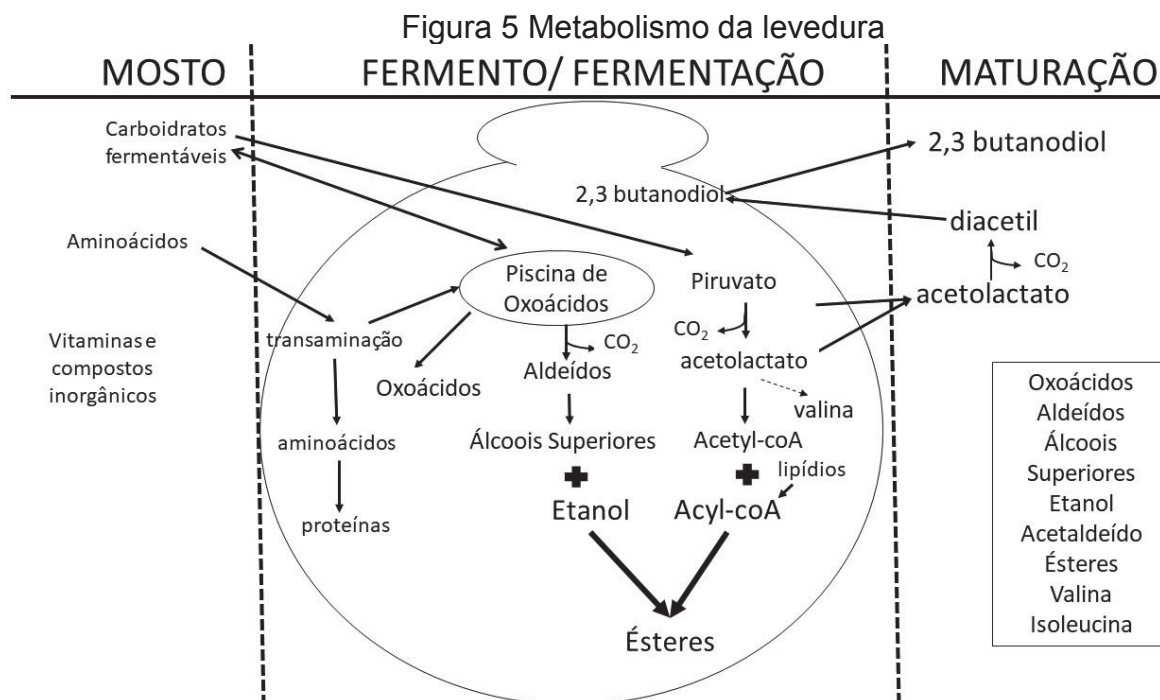
Para finalizar essa etapa, o mosto é resfriado, oxigenado e inoculado a temperatura que iniciará a fermentação.

3.2.2.2 Fermentação

O processo de conversão de açúcares fermentescíveis do mosto em álcool, gás carbônico e calor é possível devido a uma seqüência de reações químicas ocorridas dentro das células das leveduras. Essa conversão é demonstrada pela reação exotérmica geral de Gay-Lussac representada na reação 1 que mostra os compostos iniciais e finais da fermentação alcólica (LEWIS; YOUNG, 2001).



Durante a fermentação principal, primária, há a conversão dos açúcares fermentescíveis do mosto em etanol e dióxido de carbono, porém outros diversos passos ocorrem que resultam em compostos secundários (KUNZE, 2004). A Figura 5 mostra um esquema resumido dos principais produtos da fermentação.



Fonte: o autor adaptado de (LEWIS; YOUNG, 2001).

Os aminoácidos presentes no mosto são transaminados a outros aminoácidos e proteínas, assim como a oxoácidos. Os carboidratos fermentescíveis são convertidos a oxoácidos, que sofrem descarboxilação a aldeídos e então, reduzidos a álcool. Ambos são parcialmente excretados da célula de levedura constituindo o aroma da cerveja. A via glicolítica converte açúcares presentes no mosto a piruvato que é descarboxilado e reduzidos a acetyl-coA. A reação entre álcool e acyl-coA leva a formação dos ésteres. Acetolactato é excretado da célula de levedura e descarboxilado a diacetil, que reabsorvido pela levedura é então convertido a 2,3 butanodiol.

Os açúcares fermentescíveis do mosto, maltose, maltotriose e sacarose, são hidrolisados a glicose. Através da via glicolítica, a glicose é convertida em piruvato. No passo seguinte, piruvato sofre descarboxilação, liberando em dióxido de carbono, responsável pela carbonatação da cerveja e acetaldeído. Depois disso, o acetaldeído é reduzido a etanol (LEWIS; YOUNG, 2001).

Etanol e dióxido de carbono são os principais produtos da fermentação. No entanto, durante o metabolismo da levedura na fermentação da cerveja são formados subprodutos, que estão presentes na cerveja final em baixas concentrações, ao nível de ppm, e têm uma grande contribuição no perfil de aroma e sabor da cerveja. As influências diretas do etanol são uma sensação de aquecimento e a sua interação com os outros compostos do aroma, influenciando o sabor da cerveja. O dióxido de carbono também desempenha um papel importante na qualidade da cerveja, contribuindo para a formação de espuma, para o corpo de cerveja e para a percepção de outros compostos de aroma (BAMFORTH, 2005).

Os ésteres, aldeídos, álcoois e cetonas, são excretados da célula de levedura ou formados por reações que ocorrem durante o metabolismo de fermentação. Os subprodutos da fermentação podem ser divididos em duas categorias: os compostos de cerveja imatura ou verde, provenientes da fermentação e compostos maduros da cerveja, provenientes da etapa de maturação conforme ilustrado na Figura 5.

3.2.2.3 Maturação

A fermentação primária é seguida de uma fermentação secundária também chamada de maturação, à temperatura mais baixa e na presença de menor quantidade de levedura, devido a sedimentação ou flotação. Nesse processo, há, portanto, a remoção de alguns compostos indesejáveis da cerveja e melhora no perfil de aroma. A maturação da cerveja é seguida por estabilização, onde ocorre a precipitação de proteínas, polifenóis e do trub frio, contribuindo para a espuma da cerveja (KUNZE, 2004).

3.2.3 Aromas

O perfil aromático da cerveja é composto por compostos orgânicos voláteis em baixas concentrações, ppm. Eles podem ser classificados em cinco grupos principais: a partir dos compostos de sabor derivados de: ingredientes como cevada e lúpulo, do malte e fermento; como subprodutos do metabolismo da levedura; de microrganismos contaminantes e dos efeitos do oxigênio e da luz solar durante o armazenamento do produto. Os trabalhos de cerveja sem álcool têm concentrados os estudos nos álcoois superiores, ésteres, aldeídos, lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis (CATARINO et al., 2006; KOBAYASHI; SHIMIZU; SHIOYA, 2008).

Compostos de sabor da cerveja imatura ou verde incluem compostos aromáticos a partir de grupos químicos de dicetonas vicinais, aldeídos e compostos de enxofre. Estes compostos são responsáveis por um sabor verde da cerveja e, em concentrações elevadas podem danificar o aroma e sabor da cerveja. A concentração desses compostos será reduzida na etapa de maturação (BAMFORTH, 2005; LEWIS; YOUNG, 2001).

Os compostos de sabor da cerveja madura são característicos de cerveja finalizada e incluem álcoois e ésteres superiores, os quais dentro de um determinado

intervalo de valores, são essenciais para uma qualidade de cerveja superior (KUNZE, 2004).

As dicetonas vicinais (VDK), são cetonas críticas para odor em bebidas fermentadas, que são produzidas pela levedura durante a fermentação alcoólica (SHIBAMOTO, 2014). Diacetil (2,3-butanodiona) e 2,3-pentanodiona (PN) são duas dicetonas vicinais responsáveis pela perda de aroma da cerveja e são formadas pela reação de descarboxilação oxidativa de α -acetolactato e um acetohidroxibutirato, respectivamente. Nas células de levedura, estas VDKs resultam das vias de biossíntese de valina e isoleucina e são então excretadas para o meio extracelular, Figura 5.

. Ao final da fase de fermentação e maturação, diacetil (DC) e 2,3-pentanodiona são re-assimilados pela levedura e reduzidos a acetoina e depois a 2,3-butanodiol. Os últimos compostos têm limiares de odor mais elevados quando comparados com a DC e, portanto, não são tão facilmente detectados pelo consumidor. A remoção de dicetonas vicinais ocorre durante a maturação da cerveja e a sua quantidade é utilizada como um critério para avaliar o nível de maturação da cerveja (BAMFORTH, 2005; KUNZE, 2004; LEWIS; YOUNG, 2001).

As reações de remoção das VDKs são realizadas através de vários sistemas enzimáticos na levedura (BRÁNYIK et al., 2008; INOUE, 2008). Os aromas de DC e PN na cerveja são os responsáveis pelos principais *off-flavors*, ou seja odores não desejáveis, e seus teores são normalmente utilizados para controlar a qualidade da cerveja (SHIBAMOTO, 2014). O DC tem característica mais "amanteigada" e ativo quando comparado com PN, e, em cervejas tipo lager o DC tem um odor limiar em torno de 50 e 200 $\mu\text{g/L}$, enquanto PN é de cerca de 900 e 1000 $\mu\text{g/L}$ (KROGERUS; GIBSON, 2013).

Compostos carbonílicos do mosto são também responsáveis pelo *off-flavor* da cerveja devido ao seu baixo limiar de percepção. Os aldeídos são essencialmente formados durante a produção de mosto, e durante a fermentação devido a descarboxilação dos oxoácidos. Oxoácidos são resultantes do metabolismo dos aminoácidos por via catabólica, e metabolismo de açúcares via anabólica conforme Figura 5 (BRÁNYIK et al., 2011). O acetaldeído é o aldeído de maior concentração na cerveja, sendo formado como um intermediário de etanol durante a fermentação. O acetaldeído é expelido pela célula de levedura durante a fermentação primária; ele está relacionado com o sabor da cerveja verde, que dá um toque de maçã verde ao

sabor da cerveja. A concentração de acetaldeído decresce devido à sua conversão em etanol (KUNZE, 2004).

O acetaldeído no mosto, em quantidade superior a um determinado nível pode provocar alteração do sabor. A utilização de cepas mutadas de *S. cerevisiae* resulta na produção de quantidades relativamente elevadas de acetaldeído no mosto e, portanto, no sabor "worty" da cerveja, que está relacionado a aroma de mosto. A acumulação de acetaldeído no mosto também perturba o metabolismo das células de levedura, e, portanto, é necessário que seja eliminado do mosto durante ou após a fermentação (GORINSTEIN et al., 1999).

Uma vez que o etanol tem um efeito de mascaramento na percepção do sabor do "worty", este é percebido, em cervejas não alcoólicas, em concentrações consideravelmente inferiores. (MUNROE, 1994).

Vários álcoois superiores são formados na cerveja durante a fermentação. Eles são os compostos aromáticos em concentração mais elevada na cerveja e contribuem significativamente para o aroma alcoólico ou semelhante a solvente (BRÁNYIK et al., 2008). Estes compostos são, por vezes, referidos como álcoois fuseis que têm massa molecular e temperatura de ebulição mais elevadas do que o etanol. Existem muitos álcoois superiores na cerveja, das quais os mais importantes para o seu aroma são: propanol, isobutanol, 2-metilbutanol (álcool amílico) e 3-metilbutanol (álcool isoamílico). O álcool isoamílico contribui para um sabor alcóolico e de banana (BRÁNYIK et al., 2011; RENGER; HATEREN; LUYBEN, 1992).

Tabela 3: Concentrações e threshold dos álcoois superiores em cerveja

	Concentração em cerveja	Threshold (percepção)
Propanol	7 a 14 mg/L	600 mg/L
Isobutanol	8 a 57 mg/L	100 mg/L
2-metilbutanol	27-122 mg/L	50 mg/L
3-metilbutanol	27-122 mg/L	50 mg/L

Fonte: o autor adaptado de Engan, (1972)

Apesar do limiar de percepção de sabor mais elevado de álcoois superiores, conforme ilustrado na Tabela 3 seu efeito sobre os resultados de cerveja está relacionado com a interação com outros compostos de aroma, o assim chamado efeito de matriz. (RENGER; HATEREN; LUYBEN, 1992).

Álcoois superiores resultam da assimilação de aminoácidos no percurso catabólico, e a partir do metabolismo dos açúcares na rota anaeróbica, Figura 5.

. Em ambas as vias, os álcoois superiores são precursores de oxoácidos. Durante a rota catabólica, os aminoácidos consumidos pelas leveduras a partir do mosto em fermentação são transaminados para oxoácidos, os quais sofrem descarboxilação resultando em acetaldeídos que são reduzidos para os álcoois homólogos. (BAMFORTH, 2005; LEWIS; YOUNG, 2001; RENGER; HATEREN; LUYBEN, 1992).

Álcoois superiores são produtos secundários da síntese de aminoácidos (leucina, isoleucina e valina) a partir do piruvato pela rota anaeróbica. A penúltima reação de síntese dos aminoácidos é a formação de um oxo-ácido, que sofre transaminação para formar o respectivo aminoácido. Em tais condições, esses oxoácidos são descarboxilados e, em seguida, reduzidos para produzir o homólogo de álcoois superiores. A diferença entre as vias anaeróbicas e catabólicas é a fonte dos oxoácidos. No primeiro caso, eles resultam dos aminoácidos do mosto assimilados pela levedura, e no segundo caso, são sintetizados a partir de piruvato. (BAMFORTH, 2005). Além disso, os álcoois superiores podem resultar da redução de alguns aldeídos presentes no mosto.

Álcoois superiores são também compostos de aroma importantes, porque eles são precursores de um outro grupo de compostos aromatizantes, os ésteres.

Ésteres são o grupo mais importante de compostos aromáticos. Os limiares de percepção de sabor são muito baixos, resultando em uma alta contribuição para o aroma da cerveja e sabor, Tabela 3 (KUNZE, 2004). São responsáveis pelo aroma doce e frutado da cerveja. O grupo principal destes compostos aromáticos são os ésteres de acetato, tais como acetato de etila e acetato de isoamila. (BAMFORTH, 2005).

Tabela 4: Ésteres: suas concentrações em cerveja e Threshold

	Concentração em cerveja	Threshold (percepção)
Acetato de etila	8 a 48 mg/L	25 mg/L
Acetato de isoamila	0,8 a 6,6 mg/L	1,5 mg/L
Hexanoato de etila	0,1-1,5 mg/L	0,23 mg/L

FONTE: o autor adaptado de (Engan, 1972)

Como ésteres estão presentes na cerveja em concentrações em torno de seus valores de percepção, isso significa que a sua presença é pronunciada e pequenas alterações na sua concentração pode resultar em alterações dramáticas sobre o perfil de sabor da cerveja. (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009).

Os ésteres são formados durante a fermentação por meio da reação entre álcoois superiores ou etanol e Acetil-CoA (o que resulta em ésteres acetato) ou acil-CoA, ambos resultantes do piruvato. Acetato de etila é o éster mais comum na cerveja porque resulta a partir de etanol. (BAMFORTH, 2005; RENGER; HATEREN; LUYBEN, 1992).

Um perfil de cerveja considerado pela literatura para cerveja tipo Lager está resumido na Tabela 5.

Tabela 5 Resumo do perfil de aroma cerveja

Composto	Inglês	Threshold (mg/L)	Concentração cerveja (mg/L)	Aroma típico
Etanol	Ethanol	14000	-	Alcóolico
Propanol	Propanol	600	7,5-13,8	Alcoolico
Isobutanol	Isobutanol	100	8,6-56,6	Alcoólico
2-metilbutanol	2-methylbutanol	50	27-122	Alcoólico/ Banana
3-Metilbutanol	3-methylbutanol	50	27-122	Alcoólico/ Banana
Acetato de etila	Ethyl acetate	25	8,2-47,6	Frutado/ Frutado
2,3 butanodiona	2,3 butenodione	0,005-0,02	0,1-600	Amanteigado
Acetato de isopentila	Isopentyl acetate	1,5	0,8-6,6	Frutado

FONTE: o autor (2016) adaptado de CATARINO & MENDES, 2011

A Tabela 5 apresenta os compostos considerados como os principais álcoois e ésteres na cerveja, sendo mais abundantes o acetato de etila, os álcoois amílicos (2-metilbutanol e 3-metilbutanol) e o isobutanol. Além disso, são compostos de sabor

relevantes na cerveja e escolhidos como compostos de referência por pesquisas que estudam a produção industrial para fabricação de cervejas sem álcool. (CATARINO & MENDES, 2011; MOTA et al., 2011).

3.3 CERVEJA SEM ÁLCOOL

O limite máximo de álcool tolerado, para cerveja rotulada como sem álcool é definido por legislações locais (LIGUORI et al., 2015).

No Brasil, de acordo com a legislação nacional, pelo Decreto nº 6.871 de 4 de Junho de 2009. Art. 38 que regulamenta a lei nº 8918 de 14 de Julho de 1994 classifica as cervejas quanto ao teor alcoólico, em: “*cerveja sem álcool, quando seu conteúdo em álcool for menor ou igual a meio por cento em volume, não sendo obrigatória a declaração no rótulo do conteúdo alcoólico*” (BRASIL, 2009). O mesmo teor é válido para a legislação dos Estados Unidos da América (DEL OLMO et al., 2012). No Reino Unido, existem três classificações: cerveja sem álcool com ABV entre 0,05 e 0,5 vol%, cerveja com baixo teor alcoólico com ABV entre 0,5 e 1,2 % e cerveja de teor alcoólico reduzido com ABV entre 1,2 e 3,0 vol% (LEWIS; YOUNG, 2001).

Há uma tendência de aumento no consumo de bebidas não alcoólicas, devido a diversas razões. As pessoas estão se tornando mais conscientes dos problemas que o álcool pode trazer para a sociedade, e optando por ter um estilo de vida mais saudável, diminuindo o consumo de álcool. Por outro lado, as regras de beber e dirigir cada vez mais restritivas levam os consumidores a serem mais conscientes. Finalmente, há outras razões, como a religião, a abstinência, gravidez, tratamento de saúde que impedem o consumo de álcool, que explicam essa tendência. Além de cumprir com os benefícios da bebida para a saúde, é menos calórica e pode ser aliada da atividade física. Elaborada com os mesmos ingredientes naturais da versão tradicional – água, malte, lúpulo e levedura, a cerveja sem álcool é rica em antioxidantes, vitaminas, ácido fólico e sais minerais.

Como resultado, as cervejarias buscam aumentar a sua oferta em bebidas não alcoólicas ou de baixo teor alcoólico, resultando em uma demanda de soluções tecnológicas melhoradas para a produção dessas bebidas, como menor custo, tempo, menos perda de compostos aromáticos desejáveis. (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009).

Os processos para a produção de cerveja não alcoólica são divididos, geralmente, em duas categorias principais: na restrição da formação de etanol e na remoção de etanol.

3.3.1 Processo de restrição da formação de álcool

A fabricação de cervejas sem álcool ou cerveja com baixo teor alcoólico, restringindo a formação do etanol pode ser realizada através da interrupção da fermentação de cerveja e usando leveduras especiais ou imobilizadas para garantir que o teor de alcóolico seja baixo (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009). Esse processo é normalmente realizado em equipamentos de cervejaria tradicional e, portanto, não exigem investimentos adicionais, mas seus produtos são muitas vezes caracterizados por aroma e sabor de mosto (worty) (BRÁNYIK ET AL., 2011).

Fermentação interrompida é realizada a uma temperatura mais baixa do que uma fermentação lager, até se chegar a um teor de etanol inferior a 0,5 %vol. A fermentação é então paralisada através da remoção da levedura (por centrifugação ou filtração) ou por pasteurização flash. A cerveja é então maturada a temperatura muito baixa (0-1 °C). Este processo tem a desvantagem de limitar a formação de compostos aromáticos. Como resultado, o sabor da cerveja não muda para o perfil típico alcoólico, mantendo o aroma e sabor de mosto presentes na cerveja sem álcool (KUNZE, 2004).

Em processos de contato frio com a levedura, ela é adicionada ao mosto em baixa temperatura, evitando a produção de etanol. Nessas condições, a levedura é capaz de produzir compostos aromáticos de cerveja e reduzir os compostos de carbonilas (aldeídos) do mosto (KUNZE, 2004). Além de ser capaz de reduzir aldeídos a partir de mosto a baixas temperaturas, ela também pode produzir aldeídos a partir de aminoácidos do mosto durante a fermentação de contato frio. (PERPÈTE; COLLIN, 2000).

3.3.2 Processo de remoção de etanol

A fim de obter uma cerveja não-alcoólica ou de baixo teor alcoólico, o etanol pode ser removido a partir de uma cerveja fermentada, buscando manter o perfil original e esperado de aroma. Os processos podem ser por extração, adsorção, uso de membranas ou térmico (BRÁNYIK et al., 2011).

3.3.2.1 Processos de extração

O processo de extração para remover o etanol da cerveja, pode ocorrer de diversas formas conforme descrito, a seguir.

Na extração por solvente, a alimentação da cerveja é colocada em contato com uma fase imiscível, o solvente, por exemplo, pentano ou hexano, que apresenta uma boa solubilidade em etanol. O etanol é, então, removido da cerveja pelo solvente. Esta tecnologia tem uma séria desvantagem, uma vez que, o produto contém vestígios de solvente. Além disso, compostos de aroma que são solúveis no solvente também são removidos juntos com o etanol (PICKERING, 2000).

A extração com dióxido de carbono baseia-se no mesmo princípio da extração com solventes. No presente caso, o solvente é compatível com alimentos e consiste em dióxido de carbono supercrítico. Em algumas condições de temperatura e pressão, o dióxido de carbono tem propriedades semelhantes aos solventes orgânicos. Este processo produz uma bebida de qualidade, principalmente porque a água, sais e outras moléculas maiores (proteínas e hidratos de carbono) não são extraídos e o processo pode ser realizado à temperatura ambiente, minimizando a degradação térmica dos compostos de cerveja. Por outro lado, o dióxido de carbono também retira alguns compostos de aroma importantes. Neste caso, num primeiro estágio de extração, o dióxido de carbono é utilizado para a extração de compostos de aroma que são adicionadas à bebida desalcoholizada no segundo estágio. Condições de funcionamento diferentes das duas fases influenciam a extração seletiva de compostos de aroma e etanol. Os custos de operação do presente processo são geralmente elevados (DIBAN et al., 2008).

3.3.2.2 Processo de separação por adsorção

A adsorção também pode ser utilizada para essa remoção. A separação baseia-se na adsorção e filtração de etanol em adsorventes tais como as zeólitas. A cerveja original é então, separada em uma corrente aquosa (cerveja sem álcool) e uma fase adsorvida alcoólica. Após a remoção do etanol, uma corrente gasosa, tal como dióxido de carbono, termicamente regenera o adsorvente. Adsorventes também extraem outros compostos aromáticos de cerveja, assim, é necessário uma coluna de destilação adicional para dealcolizar a fase dessorvida, o que resulta em um destilado

alcoólico e um vapor de aroma concentrado. O último é adicionado à cerveja sem álcool para equilibrar o perfil de aroma (SAMPRANPIBOON et al., 2000). Esta abordagem é, no entanto, um processo de alto valor de implantação e de produção.

3.3.2.3 Processos de separação por membrana

Membrana é uma barreira física semi-permeável, colocado entre duas fases, o que permite o transporte de uma ou mais espécies entre essas fases (MULDER, 2000). Esse transporte é controlado, entre outros fatores, pela natureza da membrana. Em processos de separação por membrana, o produto a ser tratado (a corrente de alimentação) flui tangencialmente à superfície da membrana e é separada em duas frações, o permeado que atravessa a membrana e o retido que permanece no lado de alimentação. Este tipo de separação é conhecido como filtração de fluxo cruzado e podem ser aplicados para a dealcoolização da cerveja (MULDER, 2000).

A principal vantagem dessa tecnologia é a baixa temperatura e pressão de operação, limitando os danos térmicos aos componentes, como as perdas de aroma e sabor (DIBAN *et al.*, 2008).

Abaixo definido, na Tabela 6, uma revisão dos principais processos de desalcolização por membrana, com as características de processos e comparação entre eles.

Tabela 6 Processos de separação por membrana

Processos com Membrana	Características de processo	Comparação de processos
Nanofiltração e Osmose Inversa	<p>A cerveja flui através da membrana, a água e o álcool permeiam a membrana contra a pressão osmótica natural e são recuperados na corrente de permeado. Por outro lado, moléculas maiores, tais como compostos de sabor permanecem retidos na cerveja. O processo pode ser realizado por recirculação do retido de volta para o tanque de alimentação ou usando o processo de módulo de múltiplo estágios. Nos dois casos, uma vez que a água permeia a membrana, água desaerada e deionizada deve ser adicionada continuamente ao retido para equilibrar a água removida. Esse processo leva à redução do teor de etanol no retido continuamente (LOPEZ et al., 2002).</p>	<p>Osmose inversa requer mais pressão do que a nanofiltração, que pode ser prejudicial para cerveja, devido a perda de compostos aromáticos, além de consumir mais energia. (KUNZE, 2004).</p> <p>A osmose inversa provou ser economicamente inviável para a remoção de etanol de cerveja abaixo de 0.45 % v/v (PILIPOVIK; RIVEROL, 2005)</p>
Diálise	<p>Baseada no uso de contadores de onde a cerveja flui contra-corrente para o dialisado. Os solutos de baixa massa molecular, como o etanol, atravessam a membrana, como resultado do gradiente de concentração entre as duas soluções. O etanol permeia da cerveja para o dialisado até que o equilíbrio entre as concentrações em ambos os lados da membrana seja atingido. O resultante alcoólico pode ser enviado para uma unidade de</p>	<p>A diálise tem um impacto mínimo na degradação da cerveja, uma vez que o processo de separação é realizado à pressão atmosférica e baixa temperatura (abaixo da temperatura ambiente). Por outro lado, este processo é mais caro do que os</p>

destilação para remoção de etanol e a corrente aquosa reutilizada na unidade de diálise para minimizar a permeação de compostos não voláteis

processos de membrana típicos (NF e OI) devido à pequena força motriz para a remoção de etanol. Além disso, a diálise também perde uma grande quantidade de compostos de aroma de cerveja para o dialisado (KUNZE, 2004).

Pervaporação

Uma alimentação líquida entra em contato com uma membrana polimérica densa e os compostos voláteis permeiam a membrana e sofrem evaporação no outro lado da membrana, muito caro e não se encontrou que é mantida sob alto vácuo (MULDER, 2000).

As membranas hidrofílicas são normalmente utilizadas para a dealcoolização da cerveja. Estas membranas são altamente permeáveis à água, permeáveis a compostos hidrofóbicos, tais como etanol, e de baixa permeabilidade a espécies hidrofóbicas, tais como compostos aromatizantes. Nesse caso, a água é mais permeável que o etanol. A força motriz da água é reduzida e apenas etanol e poucos compostos de aroma permeiam a membrana (KARLSSON; TRAGARDH, 1996).

Apesar da boa qualidade da cerveja livre de álcool obtida, este processo é muito caro e não se encontrou nenhuma aplicação industrial. O custo é devido, principalmente, aos baixos fluxos de membranas de pervaporação, resultando em altas áreas de membrana (TAKÁCS; VATAI; KORÁNY, 2007).

Destilação

Utiliza membrana porosa hidrofóbica para proporcionar a A destilação osmótica tem também a transferência de etanol da bebida alcoólica para a solução que desvantagem de que uma fração flui contra-corrente no outro lado do módulo (normalmente significativa de compostos água). O transporte de massa é impulsionado pela diferença da aromatizantes de cerveja são perdidos pressão de vapor de etanol entre a cerveja e essa solução. para o lado do permeado (DIBAN et al., Tendo em vista que a pressão de vapor da água é praticamente 2008)

a mesma em ambos os lados da membrana, quase nenhuma água permeia essa solução (DIBAN et al., 2008)

3.3.2.4 Tratamento térmico

A remoção do álcool pode ser realizada com utilização de processos térmicos. Considerando que à pressão atmosférica, a temperatura de ebulição do etanol é 78°C e da água 100 °C, a utilização de temperatura nessa faixa permite a evaporação do álcool. No entanto, a alta temperatura não é benéfica para aquecer compostos sensíveis, os quais podem sofrer modificações químicas ou físicas (KARLSSON; TRÄGÅRDH, 1997). Estas alterações levam a uma diminuição da qualidade da cerveja durante o processo de dealcoolização. De modo a superar esta desvantagem, pode ser aplicada baixa pressão ou vácuo e, por conseguinte, a separação do etanol pode ser conseguida a temperaturas moderadas, inferiores a 78 °C. Alguns processos de separação são baseados nesse princípio (JIANG et al, 2017).

Os processos térmicos realizados em temperaturas entre 30 e 60 °C e a pressões de 40 a 200 mbar, para produzir cervejas sem álcool, evaporação sob vácuo, para a dealcoolização em grande escala, é o processo mais econômico (ZURCHER; JAKOB; BACK, 2005). A destilação é uma operação de separação baseada em diferenças de volatilidade. Se uma mistura contendo substâncias for levada à ebulição e diferir em sua volatilidade, a composição dos vapores liberados será diferente da do líquido em ebulição. Após condensação, os vapores constituem o “destilado” e o restante líquido é chamado “resíduo” (KISTER, 1992). Para possibilitar a redução da temperatura de evaporação é viável a aplicação do vácuo para o processo de destilação e conseqüentemente a diminuição do estresse térmico para a cerveja. Se a pressão for reduzida, o álcool pode ser retirado a uma temperatura muito mais baixa (BRÁNYIK et al., 2011; ZURCHER; JAKOB; BACK, 2005)

Na evaporação sob vácuo a cerveja é aquecida com vapor, sob vácuo, em evaporadores de placas. A cerveja evaporada flui para um separador onde a cerveja dealcoolizada é recolhida a partir do fundo e o vapor rico em etanol é conduzido para um condensador. A fim de reduzir ainda mais o teor de etanol, para cerveja sem álcool pode ser realizado uma recirculação através do evaporador de placas; ou ainda, evaporação múltiplos estágios pode ser utilizada. Cerveja sem álcool obtida por evaporação sob vácuo pode atingir teores de etanol inferiores a 0,05% v/v (LEWIS; YOUNG, 2001).

O processo de destilação pode ser realizado de diferentes formas, apresentando vantagens e desvantagens. A destilação, um dos processos de separação mais antigo utilizado para misturas líquidas é usada em separações de pequenas quantidades de produtos com alto valor agregado, como ésteres (LUZ JUNIOR, 1993).

A destilação clássica de cerveja produz resíduo de destilação que não é utilizado para consumo, devido a grande perda de compostos termo-sensíveis, sendo conveniente que o processo seja menos destrutivo ao produto. O processo foi adaptado e melhorado, utilizando pressão reduzida, de forma a ser usado na remoção de etanol de bebidas fermentadas (LEA PIGGOTT, 2003).

Assim, os danos causados por temperaturas elevadas, como perda de compostos aromáticos, aceleração da oxidação que degrada a qualidade sensorial da cerveja, diminuem, preservando, em certa medida os compostos termo-sensíveis desejados. Este processo diminui a geração de aromas a queimado no produto. No entanto, existe o problema adicional da remoção de muitos ésteres e outros compostos voláteis juntamente com o etanol, uma vez que os pontos de ebulição são todos semelhantes. (LEA PIGGOTT, 2003).

A deterioração da qualidade da cerveja por dealcoolização térmica depende principalmente da temperatura de operação e do período de exposição (BRÁNYIK et al., 2012).

A destilação centrífuga é uma variação de destilação a vácuo, que usa uma coluna com um projeto especial - a coluna de cone rotativo. "Spinning cone column" de destilação (SCC) é um método popular em todo o mundo para dealcoolização de bebidas. Esta tecnologia foi inventada por Flavour tech Pty. Ltd. (Austrália) e consiste em uma coluna que opera com gás-líquido em contra-corrente, sendo o responsável por extrair o etanol da bebida (PICKERING, 2000). A coluna de cone rotativo funciona como uma coluna de particionamento puro porque a cerveja é alimentada no topo da coluna e não há qualquer enriquecimento como na destilação típica. Para encurtar a remoção de etanol, os fluxos regulares de cerveja através destes dispositivos de vácuo formam como uma película fina em uma grande área superficial em um tempo de residência extremamente curto, o que resulta em aumento na qualidade do produto (BRÁNYIK, 2011).

Martinez, utilizou SCC para fazer a dealcolização de vinhos, com reincorporação de aromas. Vinho tinto e vinho branco foram dealcolizados até

atingirem 1% teor alcóolico às temperaturas de destilação de 50, 60 e 70°C durante 70 e 90 minutos. Com intuito de reincorporar o aroma ao vinho desalcolizado, vinho não tratado foi misturado as amostras após SCC buscando teor alcóolico final de 2%. Concluiu-se que os vinhos parcialmente desalcolizados apresentaram características organolépticas corretas, porém deficiências de aroma e / ou sabor devido ao tratamento térmico, que foram reincorporados devido a mescla com o vinho intacto. (MARTINEZ, 2014)

O trabalho de Andrés-Iglesias et al., 2015 comparou dados experimentais, obtidos através de destilação em batelada sob vácuo e simulações. Nesse trabalho foram comparados os processos de retirada de álcool de duas cervejas do tipo lager. Os experimentos foram conduzidos em duas faixas de temperatura e pressão. O perfil aromático foi representado pela concentração de sete compostos, sendo eles: 1-propanol, acetato de etila, isobutanol, 2-metilbutanol, 3-metilbutanol, acetato de ispentila e 2-feniletanol. As concentrações foram obtidas por métodos cromatográficos (ANDRÉS-IGLESIAS et al., 2015a).

3.4 USO DE SIMULADORES NA DESTILAÇÃO

A simulação de processos de destilação alcoólica parte de uma resolução de sistema de equações de balanços de massa, energia e relações de equilíbrio de fases. Uma síntese desse conjunto de equações pode ser discutida nos itens a seguir:

3.4.1 Balanço de Massa e Energia

Um modelo capaz de representar, na íntegra, os balanços globais e por estágio, de energia e massa do sistema de destilação baseia-se nas equações MESH, que é um método rigoroso capaz de descrever a coluna como um conjunto de equações matemáticas. (KISTER, 1992). A solução dessas equações possibilita determinar as condições de operação de uma coluna.

As equações definem completamente a coluna através de um balanço global de energia e de massa, além das equações de somatória que definem a composição das correntes de saída da coluna. Internamente à coluna, estas definem condições de equilíbrio de fase, composição estágio a estágio, balanço material e de energia em cada estágio. Sendo assim, as equações MESH convertem a coluna num conjunto de equações que devem ser satisfeitas para a resolução da mesma.

As variáveis independentes dessas equações MESH são frequentemente referenciadas como:

- Temperatura do estágio;
- Vazão interna de líquido e vapor;
- Composição do estágio ou vazão por componentes de líquido e vapor;

A seguir serão apresentadas as equações MESH que regem uma coluna de destilação, admitindo a idealidade dos estágios.

a) Equação da somatória

A equação da somatória é definida como a soma das frações molares de cada componente em cada estágio da coluna. Assim, ela nos diz que a soma das frações molares de líquido e vapor em cada estágio deve ser igual à unidade.

Então temos:

- Para o líquido:

$$\sum_{i=1}^C x_{ij} - 1 = 0 \quad (1)$$

- Para o vapor:

$$\sum_{i=1}^C y_{ij} - 1 = 0 \quad (2)$$

O índice i representa um determinado elemento da mistura, o índice j representa o estágio analisado, x a fração molar do líquido, y a fração molar do vapor.

Para todas as equações a seguir, os índices e as variáveis serão as mesmas aqui representadas. Caso haja uma nova variável, essa será identificada.

b) Equação de Equilíbrio

A equação de equilíbrio líquido-vapor é dada por:

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij} \quad (3)$$

As equações de equilíbrio sofrem as correções da não idealidade dos pratos da coluna, pela incorporação da eficiência. Neste caso, por exemplo, usando-se a eficiência de Murphree, essas equações podem ser remodeladas e serem escritas da seguinte forma (KISTER, 1992):

$$y_{ij} = E_{Mij} K_{ij} x_{ij} + (1 - E_{Mij}) y_{ij+1} \quad (4)$$

c) Balanço de componentes

O objetivo dos métodos rigorosos está estabelecido para resolver o balanço de componentes em uma coluna. Com isso, o uso adequado das equações e a escolha do método numérico de resolução correta são de suma importância.

Para uma coluna genérica, com apenas uma corrente de alimentação, cujo o balanço global para o componente i , contando-se o número dos estágios do topo da coluna para sua base, é:

$$f_i - d_i - b_i - l_i \quad (5)$$

Onde f_i é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação, d_i a vazão molar do componente i no destilado, b_i a vazão molar do componente i no produto de fundo e l_i é a vazão molar do componente i na corrente de retirada lateral. Vale ressaltar que pode haver mais de uma retirada lateral ou mais de uma corrente de alimentação. Da mesma forma, pode-se equacionar o balanço de massa para um determinado estágio j da coluna. Assim temos:

$$v_{ij-1} + l_{ij+1} - v_{ij} - l_{ij} = 0 \quad (6)$$

Onde v_{ij-1} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio $j-1$, l_{ij+1} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio $j+1$, v_{ij} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio j e l_{ij} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio j .

Se o estágio em que se processa o balanço de massa for o estágio de alimentação, então teremos a adição da vazão molar do componente i da corrente alimentação. Assim tem-se:

$$v_{if-1} + l_{if+1} - l_{iF} - v_{if} - l_{if} = 0 \quad (7)$$

Onde l_{iF} é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação da coluna. Se existir retirada lateral no estágio em questão, a vazão do componente deve ser subtraída do balanço acima, seja na fase vapor ou na fase líquida.

d) Balanço Material total de um estágio

O balanço material total de um estágio é feito da mesma forma que foi realizado para o balanço por componente. Assim tem-se:

$$V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j - W_j = 0 \quad (8)$$

Onde V_{j+1} é a vazão de vapor do estágio $j+1$, L_{j-1} é a vazão de líquido do estágio $j-1$, V_j é a vazão de vapor do estágio j , L_j a vazão de líquido do estágio j e W_j a vazão da retirada lateral no estágio j , normalmente expressas como vazões molares.

e) Equação do balanço de energia

As equações de balanço de energia são requeridas em qualquer método rigoroso existente. Assim, tem-se que o balanço de energia global da coluna é:

$$FH_F - DH_D - Bh_B - \sum WH_w + Q_R - Q_C = 0 \quad (9)$$

Onde F é a vazão de alimentação, H_F a entalpia da corrente de alimentação, D o destilado, H_D a entalpia do destilado, B a vazão do produto de fundo, H_B a entalpia do produto de fundo, W a vazão das retiradas laterais, H_w a entalpia da retirada lateral, Q_R o calor fornecido pelo refeedor, Q_C o calor retirado no condensador.

Da mesma forma, pode-se escrever o balanço de energia para um determinado estágio sem alimentação e retiradas laterais. Assim tem-se:

$$V_{j-1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1} - V_jH_j - L_jh_j = 0 \quad (10)$$

O balanço de energia não é necessariamente resolvido da mesma maneira como o balanço material por componente ou total. Com alguns métodos de solução, eles são simultaneamente resolvidos com outras equações MESH para obter as variáveis independentes da coluna. Já em outros métodos, eles são usados posteriormente para obter um novo conjunto de vazões.

3.4.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV)

A Equação que rege todo o cálculo do equilíbrio líquido vapor em um sistema de destilação, a baixas pressões, pode ser resumida a:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vp} \quad (11)$$

Onde P_i^{vp} é a pressão de vapor do líquido.

A Equação 11 é a equação de maior interesse para os processos de destilação aplicados a indústria de alimentos, como por exemplo, a produção de cerveja sem álcool.

Para a produção de cerveja sem álcool, a matéria-prima é a cerveja. Sendo assim, um ótimo caminho para o entendimento da Equação 11 é tomar como base uma composição típica da cerveja, apresentado na Tabela 5.

A cerveja é composta por dois componentes majoritários, água e etanol, contendo uma série de outros componentes minoritários em baixas concentrações. O valor do teor dos mesmos no produto final é de extrema importância para a determinação da qualidade do produto.

O sucesso da separação por destilação depende da volatilidade relativa dos componentes. Essa grandeza é definida como a relação entre a volatilidade de um componente em relação a outro (BUCKLEY *et al.*, 1985), considerando o coeficiente de fugacidade igual a um e simplificando as pressões totais, resulta em:

$$\alpha_{jk} = \frac{y_j/x_j}{y_k/x_k} = \frac{\gamma_j P_j^{vp}}{\gamma_k P_k^{vp}} \quad (12)$$

Onde α_{jk} é a volatilidade relativa do componente j em relação ao componente k, y é a fração molar da fase vapor do elemento correspondente, x é a fração molar do líquido do componente correspondente, γ é o coeficiente de atividade do composto na mistura e P^{vp} é a pressão de vapor do mesmo.

Volatilidades relativas muito maiores ou menores do que 1 indicam que o componente pode ser separado facilmente por destilação. Quando a volatilidade se aproxima de 1, a separação é dificultada, sendo necessários um maior número de estágios para a realização do processo, ou um aumento substancial na razão de refluxo, levando a um alto consumo energético.

3.4.2.1 Fase Líquida

Existe uma grande variedade de metodologias para a predição e cálculo do coeficiente de atividade, baseados tanto em modelos moleculares, diretamente ajustados a dados experimentais (NRTL, UNIQUAC), como em métodos de contribuições de grupos (PCES e UNIFAC). Esses métodos baseiam-se na idéia de que os coeficientes de atividade nas misturas estão relacionados com as interações entre os grupos estruturais, tratando as moléculas envolvidas como uma soma de grupos químicos.

3.4.2.2 Fase Vapor

Para entendimento do equilíbrio de fase para a fase vapor deve-se levar em consideração as interações que podem ocorrer nessa fase, buscando com que a mesma se distancie de um gás ideal. Assim, para sistemas onde a fase vapor pode ser considerada ideal, ou seja, a pressões moderadas, baixas temperaturas e sem a presença de compostos capazes de formarem dímeros (baixa interação), o coeficiente de fugacidade pode ser negligenciado no cálculo do equilíbrio de fases, uma vez que o mesmo é muito próximo da unidade, como adotado na Equação 12.

Assim, este estudo, dentro do panorama apresentado, terá como principal contribuição uma discussão sobre as possibilidades simuladas de processo para enriquecer o aroma da cerveja após o tratamento de destilação a vácuo. Também será apresentada a configuração da coluna de destilação que permitiu atingir uma concentração alcoólica de acordo com a legislação para a cerveja ser denominada não - alcoólica, mantendo um perfil aromático próximo da cerveja regular com álcool.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para simular o sistema de destilação em batelada de cerveja será utilizado o software de simulação Aspen Plus V8.4.

A simulação do processo requer a resolução do sistema de equações considerando os balanços de energia e massa, e a relação do equilíbrio das fases. Segundo um guia apresentado por Carlson, (1996) com base em que o sistema de destilação opera sob vácuo e a fase líquida é ligeiramente não ideal devido às interações entre os componentes da cerveja, os modelos termodinâmicos que poderiam representar corretamente o sistema são Wilson, NRTL, UNIQUAC e Equações de Estado (EOS). O modelo termodinâmico adequado selecionado foi Wilson, pois permite uma abordagem termodinâmica consistente na previsão do comportamento multicomponente baseado em parâmetros de equilíbrio binário (ANDRÉS-IGLESIAS et al., 2015b; AZEVEDO et al., 2016; CARLSON, 1996).

Nesse trabalho, será utilizado o modelo Wilson devido a sua boa capacidade de reproduzir os dados experimentais, trazendo uma maior confiança no cálculo do comportamento da fase líquida. Porém, como esse trabalho envolve uma mistura multicomponente complexa, é grande a possibilidade de que não haja dados

experimentais de equilíbrio para todos os binários que compõem a cerveja a ser destilada. Sendo assim, nos casos de ausência de dados experimentais será empregado o modelo de contribuição de grupo UNIFAC, para a geração de dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor, para então ajustar o modelo Wilson a estes dados. Tal procedimento só será empregado no caso dos binários para os quais não se disponha de dados experimentais

Para este estudo, serão considerados os compostos descritos na Tabela 7.

. A maioria dos compostos são álcoois que têm uma temperatura de ebulição maior que a do etanol, mas quase muito próxima a ele. Alguns componentes não-alcoólicos, como o acetato de etila, também fazem parte dessa mistura e têm uma temperatura de ebulição mais baixa. Vários álcoois superiores, além do etanol, são formados na cerveja durante a fermentação. São os compostos com maior concentração em cerveja e contribuem mais significativamente para a cerveja pelo aroma alcoólico (BRÁNYIK et al., 2011). Existem muitos álcoois superiores na cerveja, dos quais os mais importantes para o seu aroma são: propanol, isobutanol, 2-metilbutanol (álcool amílico) e 3-metilbutanol (álcool isoamílico) (BRÁNYIK *et al.*, 2011; LUYBEN, 2015; RENGER; HATEREN; LUYBEN, 1992).

Tabela 7 Informações químicas de compostos da cerveja

<i>Fórmulas</i>	<i>Composto</i>	<i>massa molecular (g/mol)</i>	<i>Temperatura de ebulição (C)</i>	<i>Pressão de vapor</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>	<i>Densidade relativa (g/cm³)</i>	
<i>C₂H₆O</i>	<i>Etanol</i>	<i>46,07</i>	<i>78,3</i>	<i>60 mmHg a 26°C</i>	<i>-112</i>	<i>0,79 a 20°C</i>	
<i>C₄H₈O₂</i>	<i>Acetato de etila</i>	<i>88,11</i>	<i>77</i>	<i>100 mmHg a 27°C</i>	<i>-82,4</i>	<i>0,902 a 20°C</i>	<i>a</i>
<i>C₅H₁₂O</i>	<i>2-metil-butanol</i>	<i>88,15</i>	<i>127,5</i>	<i>3 mmHg</i>	<i>-117,2</i>	<i>0,8152</i>	
<i>C₅H₁₂O</i>	<i>3-metil-butanol</i>	<i>88,15</i>	<i>132</i>	<i>5 mmHg a 30,9°C</i>	<i>-117,2</i>	<i>0,981 a 20°C</i>	<i>a</i>
<i>C₃H₈O</i>	<i>1-propanol</i>	<i>60,1</i>	<i>97,2</i>	<i>20,8 mmHg a 25°C</i>	<i>-127</i>	<i>0,803 a 25°C</i>	<i>a</i>
<i>C₄H₁₀O</i>	<i>1-isobutanol</i>	<i>74,12</i>	<i>107,9</i>	<i>10 mmHg a 21,7°C</i>	<i>-108</i>	<i>0,802 a 20°C</i>	<i>a</i>
<i>C₄H₆O₂</i>	<i>Diacetil</i>	<i>86,08</i>	<i>88</i>	<i>48,75 mmHg a 20°C</i>	<i>-2,4</i>	<i>0,99 a 20°C</i>	
<i>C₇H₁₄O₂</i>	<i>Acetato de isopentila</i>	<i>130,19</i>	<i>142</i>	<i>3,8 mmHg a 20°C</i>		<i>0,873</i>	

Fonte Ficha de informação de cada produto químico

A Tabela 8 mostra a composição da cerveja utilizada na simulação. A composição utilizada na cerveja comum, para as simulações, foi baseada no trabalho de Andrés-Iglesias, (2015) com alterações. O composto 2-feniletanol não foi considerado, uma vez que não é visto com frequência na cerveja e o diacetil foi adicionado para tentar avaliar se o processo de destilação pode eliminar este sabor de cerveja. Cerveja lager da Espanha com ABV 5.5 vol%.

É possível também verificar o perfil de aroma, com a concentração considerada de cada composto, assim como seu threshold e o aroma típico.

Tabela 8: Perfil de aroma da cerveja analisada

Composto	Inglês	Threshold (ppm)	Concentração (ppm)	Aroma típico
Água	Water	-	956515,86	-
Etanol	Ethanol	17000 ppm ^c	43395 ^d	Alcólico
Acetato de etila	Ethyl acetate	25 ppm ^a	17,82 ^d	Frutado
2-metil-butanol	2-methyl-butanol	50 ppm ^a	13,33 ^d	Alcólico e banana
3-metil-butanol	3-methyl-butanol	50 ppm ^a	40,99 ^d	Alcólico e banana
1-propanol	1-propanol	600 ppm ^a	5,56 ^d	Alcólico
1-isobutanol	1-isobutanol	100 ppm ^a	9,41 ^d	Alcólico
Diacetil	Diacetyl	50 ppb ^b	0,11 ^b	Amantegado
Acetato de isopentila	Isopentyl acetate	1,5 ppm ^a	1,92 ^d	Frutado

Nota: ^a(ENGAN, 1972); ^b(SHIBAMOTO, 2014); ^c(MEILGAARD, 1993); ^d(ANDRÉS-IGLESIAS, et al., 2015a)

4.1 AZEÓTROPOS

Os processos baseados na destilação exploram as diferenças na volatilidade dos componentes de uma mistura e podem resultar na separação completa ou parcial, dependendo da volatilidade relativa da mistura. A dificuldade destes processos de separação aumenta à medida que a volatilidade relativa da mistura se aproxima da unidade e tais misturas são chamadas azeotrópicas. Azeótropos, que são frequentemente chamados de “misturas de ebulição constante”, têm a mesma composição na fase vapor e na fase líquida na temperatura azeotrópica e, portanto, a separação por destilação convencional não é possível (PLA-FRANCO et al., 2013).

Um estudo de previsão de azeótropos foi realizado para as pressões de 60, 102 e 200mbar de todos os possíveis pares de compostos estudados

4.2 DESTILAÇÃO CONTINUA

A coluna estudada teve configuração que buscou simular equipamentos normalmente encontrados na indústria. Portanto, após dezenas de simulações a coluna resultou em oito estágios teóricos totalizando nove com o refeedor parcial, razão de refluxo de 1,8, temperatura de topo de 50 °C, diâmetro interno de 0,89 metros, vazão de alimentação realizada no estágio dois com vazão de 100 kmol/h de cerveja. Todas as simulações utilizaram essa mesma coluna com variações da razão de refluxo e vazão de retirada de destilado. Foi utilizado um condensador total, refeedor parcial e convergência azeotrópica.

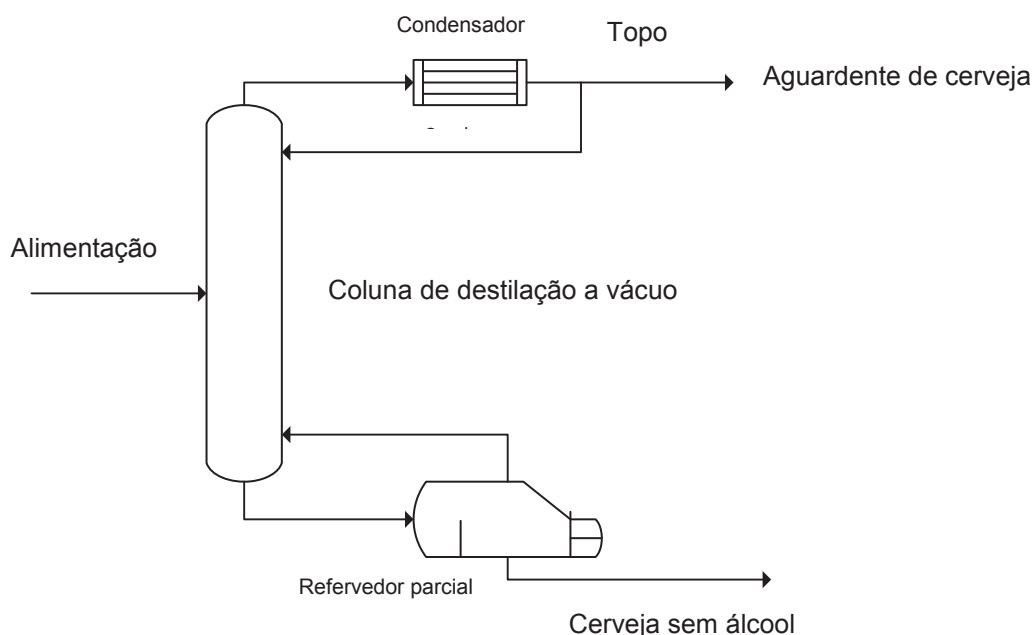
O projeto de uma coluna de destilação envolve muitos parâmetros: composições do produto, vazões do produto, pressão de operação, número total de estágios, localização da alimentação, razão de refluxo, fornecimento de calor no refeedor, remoção de calor do condensador, diâmetro e altura da coluna. Considerando as especificações anteriores, três processos foram estudados por simulação.

Inicialmente, fez-se uma simulação pelo método aproximado para arbitrar um valor inicial do método rigoroso.

4.2.1 DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO

No primeiro processo, como mostrado na Figura 6, foi considerada uma coluna de destilação em que a razão destilado/alimentação foi variada para atingir 0,5 % ABV. A alimentação ocorreu em uma coluna de destilação mantida a vácuo, onde a corrente de topo da coluna foi nomeada de aguardente de cerveja e o resíduo, corrente de fundo, a cerveja sem álcool.

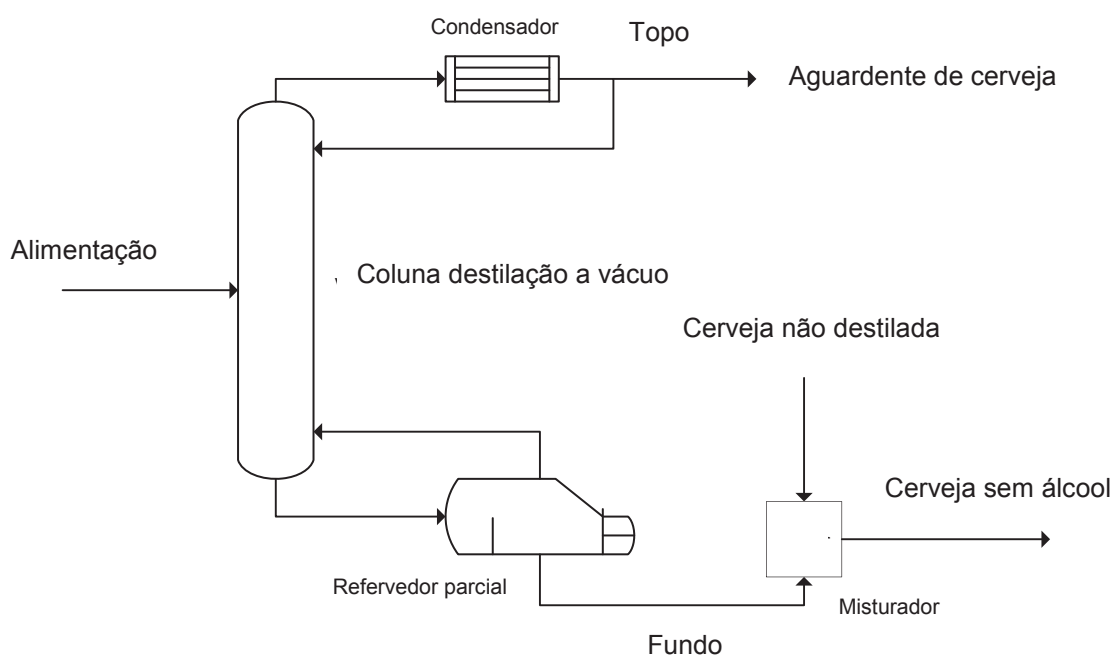
Figura 6 Fluxograma processo 1 da destilação contínua a vácuo



4.2.2 DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO CERVEJA NÃO DESTILADA

O processo 2 utiliza a mesma coluna destiladora do processo 1, porém o produto de fundo recebe um blend de cerveja comum (não destilada). A razão destilado/alimentação da coluna foi configurada a fim de buscar uma corrente de saída de topo com limite máximo de 99,995% em massa de etanol. Assim, no misturador, a mesma cerveja usada na alimentação do destilador foi utilizada para reconstituir a corrente de saída de fundo visando recuperar parte da sua composição aromática e de sabor respeitando o limite de concentração alcoólica, como mostrado na Figura 7, a seguir.

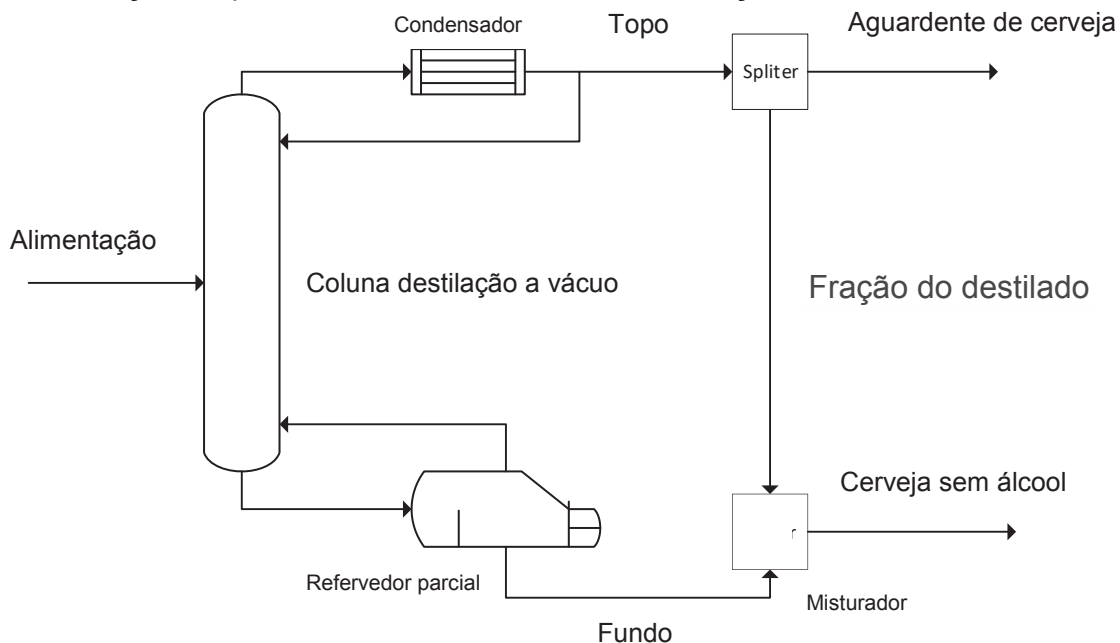
Figura 7 Fluxograma do processo 2 da destilação a vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada



4.2.3 DESTILAÇÃO CONTÍNUA SOB VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO UMA FRAÇÃO DO PRODUTO DE TOPO

No processo 3 a mesma coluna trabalha em condições operacionais análogas ao processo 2, onde a razão destilado/alimentação da coluna foi configurada a fim de buscar uma corrente de saída de topo com limite máximo de 99,995% em massa de etanol, porém a reconstituição do produto de fundo é feita por “blend” com o produto de topo (aguardente de cevada) como mostrado na Figura 8. O produto do topo é resultante da separação realizada no *splitter* que permite que parte do produto do condensador seja recuperado e reincorporado à cerveja restaurando parcialmente seu aroma perdido na destilação. A quantidade de aguardente de cerveja adicionado está configurada para respeitar o limite de concentração alcoólica na corrente de saída do misturador.

Figura 8 Fluxograma do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo



Considerando cada processo, 3 pressões foram testadas na coluna de destilação 60 mbar, 102 mbar e 200 mbar e o perfil de aroma verificado

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INTERAÇÃO BINÁRIA

A fonte da interação binária classificada VLE-IG foi desenvolvida pela AspenTech usando dados binários de equilíbrio de líquido vapor do banco de dados de Dortmund. Na medida do possível, apenas dados termodinamicamente consistentes são usados. Além dos valores dos parâmetros, os bancos de dados contêm os limites de temperatura, pressão e composição dos dados e a qualidade dos ajustes, como desvios médio e máximo. A interação binária classificada como R-PCES são dados estimados pelo Aspen quando os dados não estão disponíveis.

Tabela 9 Interação binária entre os compostos da composição da cerveja

Componente i	AGUA	AGUA	AGUA	AGUA	ETANOL	ETANOL
Componente j	ETANOL	3METILBU	PROPANOL	ISOBUTAN	ACETETIL	3METILBU
Fonte	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG
Componente i	ETANOL	ETANOL	ACETETIL	3METILBU	3METILBU	PROPANOL
Componente j	PROPANOL	ISOBUTAN	PROPANOL	PROPANOL	ISOBUTAN	ISOBUTAN
Fonte	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG	VLE-IG
Componente i	AGUA	AGUA	AGUA	AGUA	ETANOL	ETANOL
Componente j	ACETETIL	2METILBU	DIACETIL	ACETISOP	2METILBU	DIACETIL
Fonte	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES
Componente i	ETANOL	ACETETIL	ACETETIL	ACETETIL	ACETETIL	ACETETIL
Componente j	ACETISOP	2METILBU	3METILBU	ISOBUTAN	DIACETIL	ACETISOP
Fonte	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES
Componente i	2METILBU	2METILBU	2METILBU	2METILBU	2METILBU	3METILBU
Componente j	3METILBU	PROPANOL	ISOBUTAN	DIACETIL	ACETISOP	DIACETIL
Fonte	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES
Componente i	3METILBU	PROPANOL	PROPANOL	ISOBUTAN	ISOBUTAN	DIACETIL
Componente j	ACETISOP	DIACETIL	ACETISOP	DIACETIL	ACETISOP	ACETISOP
Fonte	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES	R-PCES

R-PCES Propriedade Constante de Sistema de Estimativa

VLE-IG – Equilíbrio Líquido Vapor – Fase vapor gás ideal

A composição da cerveja analisada gerou 36 interações binárias, conforme mostra a tabela 9, sendo que 12 foram utilizados os dados de bancos de dados, classificada pelo ASPEN de VLE-IG e 24 foram calculadas por R-PCES, onde dados estimados foram utilizados.

5.2 ESTUDO DE AZEÓTROPAS

O estudo de azeótropos foi realizado para verificar se seria possível realizar a destilação, visando a separação do etanol e dos aromas que caracterizam o perfil aromático da cerveja.

Através do simulador foi possível verificar os azeótropos formados em cada uma das pressões estudadas.

A pressão de 60 mbar apresentou 33 azeótropos. Na pressão de 102 mbar foram encontrados 34 azeótropos e à pressão de 200, 31 azeótropos. As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam os azeótropos encontrados.

O etanol apresentou 4 azeotropias, identificados nas Tabelas 10, 11 e 12 de azul. Os azeótropos etanol-água, água-etanol- diacetil, etanol-acetato de etila e etanol-diacetil, o que demonstra que nas pressões e temperaturas correspondentes o

etanol ao ser volatizado irá carrear seu azeótropo impossibilitando a dealcoolização sem perdas dos voláteis.

Para o diacetil foram apresentados 18 azeótropos a pressão de 60mbar, 19 azeótropos a pressão de 102mbar e 16 azeótropos a pressão de 200mbar. Os azeótropos formados com diacetil estão identificados nas Tabelas 10, 11 e 12 na cor verde. Conforme já mencionado, anteriormente, ao ser volatizado as temperaturas da formação dos azeótropos, impossibilita a separação de um dos compostos, sem prévio tratamento, o que nos informa a dificuldade de separação do composto diacetil, tido como “off-flavor” na cerveja.

A condição de processo selecionada como melhor, dentre essas 3 pressões foi a 200 mbar, pois apresentou menor quantidade de azeótropos de acordo com a composição de cerveja utilizada.

Tabela 10 Azeótropos formados à pressão de 60mbar

T (°C)	No. Comp.	AGUA	ETANOL	ACETETIL	2METILBU	3METILBU	PROPANOL	ISOBUTAN	DIACETIL	ISOPENTI
1	20,23	2	0,0602	0,9398	0	0	0	0	0	0
2	20,15	3	0,0353	0,9282	0	0	0	0	0,0365	0
3	9,88	2	0,1473	0	0,8527	0	0	0	0	0
4	34,66	2	0,9098	0	0	0,0902	0	0	0	0
5	34,07	3	0,7884	0	0,0728	0	0	0	0,1387	0
6	32,61	3	0,8196	0	0	0,0011	0	0	0	0,1793
7	34,07	2	0,89	0	0	0,11	0	0	0	0
8	33,67	3	0,79	0	0	0,0956	0	0	0,1144	0
9	32,45	4	0,7757	0	0	0,0271	0	0	0,0481	0,1491
10	32,52	3	0,8151	0	0	0,0317	0	0	0	0,1532
11	28,81	2	0,5954	0	0	0	0,4046	0	0	0
12	28,72	3	0,5609	0	0	0	0,3937	0	0,0454	0
13	28,66	4	0,5729	0	0	0	0,3629	0	0,0307	0,0335
14	28,7	3	0,597	0	0	0	0,3605	0	0	0,0425
15	31,33	2	0,7536	0	0	0	0	0,2464	0	0
16	31,17	3	0,6981	0	0	0	0	0,2361	0,0658	0
17	30,84	4	0,7116	0	0	0	0	0,1825	0,029	0,0769
18	30,87	3	0,7357	0	0	0	0	0,1813	0	0,083
19	34,69	2	0,7966	0	0	0	0	0	0,2034	0
20	32,51	3	0,7732	0	0	0	0	0	0,0565	0,1703
21	32,61	2	0,8197	0	0	0	0	0	0	0,1803
22	9,19	2	0	0,2601	0,7399	0	0	0	0	0
23	20,17	2	0	0,9588	0	0	0	0	0,0412	0
24	48,78	2	0	0	0,273	0	0	0	0,727	0
25	47,94	3	0	0	0,1555	0	0	0	0,6274	0,2171
26	58,68	2	0	0	0,4129	0	0	0	0	0,5871
27	49,41	2	0	0	0	0,2353	0	0	0,7647	0
28	48,27	3	0	0	0	0,1013	0	0	0,6437	0,255
29	59,55	2	0	0	0	0,3485	0	0	0	0,6515
30	35,03	2	0	0	0	0	0,7608	0	0,2392	0

31	41,73	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,577	0,423	0
32	46,96	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8647	0	0,1353
33	48,53	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6714	0,3286

Nota: Linhas verdes azeótropos formados com diacetil. Linhas azuis azeótropos formados com etanol.

Tabela 11 Azeótropos formados à pressão de 102mbar

T (°C)	No. Comp.	AGUA	ETANOL	ACETETIL	2METILBU	3METILBU	PROPANOL	ISOBUTAN	DIACETIL	ISOPENTI
1 29,88	2	0,0726	0,9274	0	0	0	0	0	0	0
2 29,84	3	0,0553	0,9201	0	0	0	0	0	0,0246	0
3 20,18	2	0,1697	0	0,8303	0	0	0	0	0	0
4 44,94	2	0,898	0	0	0,102	0	0	0	0	0
5 44,51	3	0,7976	0	0	0,088	0	0	0	0,1144	0
6 42,85	4	0,7902	0	0	0,0069	0	0	0	0,0313	0,1716
7 42,88	3	0,816	0	0	0,0097	0	0	0	0	0,1743
8 44,21	2	0,8757	0	0	0	0,1243	0	0	0	0
9 43,95	3	0,7986	0	0	0	0,1134	0	0	0,088	0
10 42,7	4	0,7921	0	0	0	0,0424	0	0	0,0208	0,1447
11 42,72	3	0,8094	0	0	0	0,0442	0	0	0	0,1464
12 38,62	2	0,5867	0	0	0	0	0,4133	0	0	0
13 38,59	3	0,5649	0	0	0	0	0,407	0	0,0281	0
14 38,53	4	0,5781	0	0	0	0	0,3751	0	0,0133	0,0334
15 38,53	3	0,5889	0	0	0	0	0,3735	0	0	0,0376
16 41,13	2	0,7346	0	0	0	0	0	0,2654	0	0
17 41,05	3	0,6972	0	0	0	0	0	0,2588	0,0441	0
18 40,74	4	0,7139	0	0	0	0	0	0,2037	0,0088	0,0735
19 40,74	3	0,7213	0	0	0	0	0	0,2032	0	0,0755
20 45,43	2	0,8112	0	0	0	0	0	0	0,1888	0
21 42,86	3	0,7899	0	0	0	0	0	0	0,0328	0,1772
22 42,89	2	0,8173	0	0	0	0	0	0	0	0,1827
23 19,46	2	0	0,2869	0,7131	0	0	0	0	0	0
24 29,88	2	0	0,9677	0	0	0	0	0	0,0323	0

18	55,79	3	0,8114	0	0	0	0	0	0	0	0,0051	0,1836
19	55,79	2	0,8157	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1843
20	32,41	2	0	0,3221	0,6779	0	0	0	0	0	0	0
21	42,03	2	0	0,9778	0	0	0	0	0	0	0,0222	0
22	74,3	2	0	0	0	0,3647	0	0	0	0	0,6353	0
23	73,85	3	0	0	0	0,2753	0	0	0	0	0,5734	0,1513
24	84,39	2	0	0	0	0,5431	0	0	0	0	0	0,4569
25	75,1	2	0	0	0	0	0,3329	0	0	0	0,6671	0
26	74,44	3	0	0	0	0	0,226	0	0	0	0,5891	0,1849
27	85,48	2	0	0	0	0	0,4911	0	0	0	0	0,5089
28	57,86	2	0	0	0	0	0	0,8058	0	0	0,1942	0
29	64,99	2	0	0	0	0	0	0	0,6545	0	0,3455	0
30	69,53	2	0	0	0	0	0	0	0,9501	0	0	0,0499
31	75,74	2	0	0	0	0	0	0	0	0,6523	0,3477	

Nota: Linhas verdes azeótropos formados com diacetil. Linhas azuis azeótropos formados com etanol.

5.3 CORRENTE DOS PRODUTOS DOS PROCESSOS 1, 2 E 3.

Considerando as três diferentes pressões avaliadas para os processos 1, 2 e 3, não houve diferença aparente entre o perfil de aroma da cerveja para as pressões e temperaturas simuladas em cada processo.

Na Tabela 13, são mostradas as concentrações em ppm do perfil de cerveja após o tratamento realizado no processo 1. Na Tabela 14 os resultados para o processo 2 e na Tabela 15 os resultados para o processo 3.

Tabela 13 Corrente do produto de processo 1 da destilação a vácuo

Composto	Produto 60 mbar (ppm)	Produto 102 mbar (ppm)	Produto 200 mbar(ppm)
Etanol	3900	3900	3900
Acetato de etila	2,35E-10	1,43E-09	1,71E-08
2-metil-butanol	1,72	1,58	1,70
3-metil-butanol	1,27 E-04	1,74 E-04	3,57 E-04
1-propanol	0,12	0,06	0,03
1-isobutanol	3,40 E-04	1,79 E-04	1,20 E-04
Diacetil	0,10	0,11	0,11
Acetato de Isopentila	1,06E-08	2,60E-08	1,11E-07

Tabela 14 Corrente do produto de processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo

Composto	Produto 60	Produto 102	Produto 200
	mbar (ppm)	mbar (ppm)	mbar(ppm)
Etanol	3828,7	3827,09	3824,99
Acetato de etila	1,57	1,57	1,57
2-metil-butanol	1,17	1,17	1,17
3-metil-butanol	3,61	3,61	3,61
1-propanol	0,49	0,49	0,49
1-isobutanol	0,83	0,83	0,83
Diacetil	0,08	0,08	0,09
Acetato de Isopentila	0.17	0.17	0.17

Tabela 15 Corrente de produto do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada

Composto	Produto 60	Produto 102	Produto 200
	mbar (ppm)	mbar (ppm)	mbar(ppm)
Etanol	3923,79	3899,39	3867,58
Acetato de etila	1,61	1,60	1,59
2-metil-butanol	1,20	1,20	1,19
3-metil-butanol	3,70	3,68	3,65
1-propanol	0,50	0,50	0,49
1-isobutanol	0,85	0,84	0,84
Diacetil	0,085	0,09	0,09
Acetato de Isopentila	0,17	0,17	0,17

Depois de avaliar os 3 processos, escolheu-se a pressão de 200 mbar como indicada para ser usada, pois os resultados não eram diferentes, apresentou menor número de azeótropos, além de ser mais fácil de controlar e reduz o custo de energia em relação às outras duas pressões simuladas.

5.4 PROCESSO 1 – DESTILAÇÃO CONTÍNUA A VÁCUO

No processo 1, a coluna opera com razão de refluxo de 1,8 e razão destilado por alimentação de 0,0538. Esses valores foram arbitrados com a finalidade de obter um produto de fundo (cerveja sem álcool) com uma concentração de 0,4999 vol%. A destilação foi conduzida de forma usual onde o produto de fundo é a cerveja dealcolizada e o topo um aguardente de cerveja (aguardente). Ambos os produtos podem ser explorados comercialmente, Tabela 16.

Tabela 16 Composição das correntes pelo processo 1 da destilação a vácuo, quanto a alimentação, topo e fundo para pressão de 200 mbar

Composto	Corrente de alimentação (ppm)	Corrente topo (ppm)	Corrente de fundo (ppm)
Etanol	43395	518845,8	3900
Acetato de etila	17,82	232,59	1,71E-08
2-metil-butanol	13,33	153,25	1,70
3-metil-butanol	40,99	534,42	3,57 E-04
1-propanol	5,56	72,26	0,03
1-isobutanol	9,41	122,88	1,2 E-04
Diacetil	0,11	0,11	0,11
Acetato de Isopentila	1,92	25,05	1,11E-07

5.5 PROCESSO 2 – DESTILAÇÃO CONTÍNUA A VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO COM CERVEJA NÃO DESTILADA

No processo 2, a mesma coluna passou por ajustes na razão de refluxo e destilado por alimentação com valores de 1,8 e 0,1487 respectivamente, esses valores foram arbitrados com o objetivo de recuperar 99,995 % em base mássica do etanol no topo. O produto de topo foi o aguardente de cerveja e o produto de fundo é uma cerveja de baixíssima concentração de álcool. O fundo da coluna recebe um “blend” com cerveja padrão (não destilada), de composição igual à alimentação da coluna, até que se atinja o limite de 0,5vol%, visando reconstituir parte do perfil

aromático e de sabor. Essa cerveja antes do blend é o produto final do processo 2, Tabela 17.

Tabela 17 Composição das correntes pelo processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada para pressão de 200 mbar

Composto	Corrente de alimentação (ppm)	Corrente topo (ppm)	Corrente de fundo (ppm)
Etanol	43367,9	291513,9	2,55
Acetato de etila	17,82	119,84	2,78E-12
2-metil-butanol	13,33	89,54	2,61E-05
3-metil-butanol	40,99	275,35	2,21E-12
1-propanol	5,56	37,40	1,65E-06
1-isobutanol	9,41	63,31	1,86E-11
Diacetil	0,11	0,21	0,091
Acetato de Isopentila	1,92	12,90	1,68E-14

Considerando a mistura com cerveja fresca, o produto da destilação pode ter um perfil de aroma de cerveja com uma variedade de compostos. Neste caso, foi misturado a mesma cerveja usada para alimentar a destilação, mas qualquer cerveja pode ser usada e o aroma natural na cerveja não alcoólica obtido, respeitando o limite de conteúdo de álcool da legislação. Com base nisso, o produto desta destilação foi uma cerveja com o conteúdo mostrado na Tabela 18:

Tabela 18 composição do Produto do Processo 2 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada processo para pressão de 200 mbar

Compostos	Corrente Produto (ppm)
Etanol	3824,99
Acetato de etila	1,57
2-metil-butanol	1,17
3-metil-butanol	3,61
1-propanol	0,49
1-isobutanol	0,83
Diacetil	0,09
Acetato de Isopentila	0,17

5.6 PROCESSO 3 - DESTILAÇÃO A VÁCUO COM RECONSTITUIÇÃO DO PRODUTO DE FUNDO UTILIZANDO UMA FRAÇÃO DO PRODUTO DE TOPO

No processo 3 os valores de razão de refluxo e destilado por alimentação são iguais ao do processo 2. A diferença principal é o blend de parte do produto de topo ao produto de fundo, esta operação de mistura visa recuperar os voláteis retirados da cerveja na operação unitária de destilação sob vácuo. A corrente de fundo da coluna é considerada a cerveja dealcoolizada, Tabela 19.

Tabela 19 Correntes processo 3 da destilação a vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo. pressão de 200 mbar

Composto	Corrente de alimentação (ppm)	Corrente topo (ppm)	Corrente de fundo (ppm)
Etanol	43395	316528,3	5,02
Acetato de etila	17,82	130,13	5,75E-12
2-metil-butanol	13,33	97,23	5,76E-05
3-metil-butanol	40,99	298,99	6,51E-12
1-propanol	5,56	40,62	3,48E-06
1-isobutanol	9,41	68,74	4,82E-11
Diacetil	0,11	0,19	9,52 E-02
Acetato de Isopentila	1,92	14,01	4,35E-14

Considerando a fração do destilado, a corrente de fundo pode ser mais rica com compostos de aromas provenientes da corrente de topo, respeitando o teor alcoólico limite que é o permitido na cerveja não alcoólica. Com base nisso, o produto desta destilação foi uma cerveja com o conteúdo mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 Corrente do produto do processo 3 da destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo para pressão de 200 mbar

Composto	Corrente produto (ppm)
Etanol	3867,58
Acetato de etila	1,59
2-metil-butanol	1,19
3-metil-butanol	3,65
1-propanol	0,49
1-isobutanol	0,84
Diacetil	0,10
Acetato de Isopentila	0,17

5.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS 1,2 E 3

Considerando a corrente do produto, todos os 3 processos respeitaram o conteúdo do limite de álcool, pois era uma especificação de projeto para toda a destilação. O valor mais alto foi para o processo 1 de 3900 ppm, correspondendo a 0,494% vol álcool, o que atende a legislação.

Analisando o produto final obtido nos três processos simulados, Tabela 21, nota-se que a qualidade da cerveja produzida pelo processo 1 é inferior quando comparada aos demais processos. No produto final do processo 1, a concentração dos ésteres, os quais são responsáveis pelas características de sabor e aroma, é cerca de 10^7 vezes menor que o produto final dos processos 2 e 3. Além disso, outro fator que rebaixa a qualidade da cerveja 1 é a concentração do composto indesejável diacetil, o qual é ligeiramente superior aos das demais cervejas. No entanto, em todos os cenários a sua concentração não foi reduzida em relação a alimentação. A composição das cervejas dos processos 2 e 3 é bastante semelhante.

Para melhorar o aroma de cerveja não alcoólica no processo 2, um perfil de aroma de cerveja mais rico poderia ser adicionado no misturador.

O diacetil é um off-flavor da cerveja lager, então, considerou-se nessas simulações avaliar se é possível usar uma cerveja com este defeito para produzir uma cerveja não alcoólica, mas nos três processos a redução desse composto volátil não foi significativa.

A Tabela 21 mostra as correntes de produto de cada processo.

Tabela 21 Composição da corrente de alimentação e dos produtos dos Processo 1 - destilação contínua a vácuo, Processo 2 - destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 - destilação sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando uma fração do produto de topo.

Composto	Alimentação (mg/L)	Produto	Produto	Produto
		(mg/L) Processo 1	(mg/L) Processo 2	(mg/L) Processo 3
Etanol	43395	3900	3824,99	3867,58
Acetato de etila	17,82	1,71E-08	1,57	1,59
2-metilbutanol	13,33	1,70	1,17	1,19
3-metilbutanol	40,99	3,57 E-04	3,61	3,65
1-propanol	5,56	0,03	0,49	0,49
1-isobutanol	9,41	1,2 E-04	0,83	0,84
Diacetil	0,11	0,11	0,09	0,10
Acetato de isopentila	1,92	1,11E-07	0,17	0,17

5.8 COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSO 2, PROCESSO 3 E DESTILAÇÃO SOB VÁCUO POR BATELADA CONSIDERANDO A MESMA PRESSÃO NO DESTILADOR

A cerveja produzida por destilação em batelada sob vácuo por André-Iglesias foi comparada com o produto final dos processos simulados 2 e 3, sendo estes resultados mostrados na Tabela 22. No processo em batelada a concentração de etanol é aproximadamente o dobro da concentração alcançada pelo processo contínuo, porém a quantidade de ésteres do trabalho de André-Iglesias (2015) é significativamente menor. Estes fatores alteram significativamente o perfil e qualidade da cerveja, o que demonstra a eficácia da adição de uma cerveja não destilada ou de uma fração do produto de topo no produto de fundo.

O diacetil não foi avaliado por não ter feito parte do trabalho de André-Iglesias (2015).

Tabela 22 Comparação entre destilação sob vácuo em batelada e Processo 2 destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 destilação contínua sob vácuo usando fração do destilado

Compostos	Destilação à vácuo por batelada (ppm)	Produto (ppm) Processo 2	Produto (ppm) Processo 3
Etanol	7890	3824,99	3867,58
Acetato de etila	0,22	1,57	1,59
2-metil-butanol	2,17	1,17	1,19
3-metil-butanol	7,88	3,61	3,65
1-propanol	0,3	0,49	0,49
1-isobutanol	1,4	0,83	0,84
Diacetil	-	0,09	0,10
Acetato de isopentila	0,02	0,17	0,17

Na Tabela 23, é apresentada uma comparação entre os três processos e o limiar de sabor indicado na literatura por Engan, 1972; Shibamoto, 2014; Meilgaard, 1993. Mesmo que as concentrações dos compostos estejam abaixo de seus limiares, sua presença é importante para o perfil geral do sabor (ENGAN, 1972). Após o tratamento térmico, os compostos voláteis foram quase todos eliminados, razão pela qual outros processos foram traçados, 2 e 3, para reduzir a perda do aroma.

Tabela 23 Comparação entre as concentrações dos aromas nos produtos dos três processos e seu Threshold - Processo 1 – destilação contínua a vácuo; Processo 2- destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e Processo 3 - destilação contínua sob vácuo usando fração do destilado

Compostos	Threshold	Produto (ppm) Processo 1	Produto (ppm) Processo 2	Produto (ppm) Processo 3
Etanol	17000 ppm ^c	3900	3824,99	3867,58
Acetato de etila	25 ppm ^a	1,71E-08	1,57	1,59
2-metil-butanol	50 ppm ^a	1,70	1,17	1,19
3-metil-butanol	50 ppm ^a	3,57 E-04	3,61	3,65
1-propanol	600 ppm ^a	0,03	0,49	0,49
1-isobutanol	100 ppm ^a	1,2 E-04	0,83	0,84
Diacetil	50 ppb ^b	0,11	0,09	0,10
Acetato de ispentila	1,5 ppm ^a	1,11E-07	0,17	0,17

Nota: ^a(ENGAN, 1972); ^b(SHIBAMOTO, 2014); ^c(MEILGAARD, 1993)

6 CONCLUSÕES

A cerveja não alcoólica produzida por destilação, sob vácuo, pode ser adequada para a produção de um produto com sabor semelhante à alcoólica de consumo usual, quando são utilizadas alternativas de processo para reduzir a perda de aroma causada pelo tratamento térmico.

Pressões de 60, 102 e 200 mbar foram testadas e as concentrações dos compostos aromáticos foram muito similares em todas as condições, não mostrando influência da variação desse parâmetro nas características sensoriais da cerveja sem álcool, portanto foi mantido vácuo de 200 mbar, por ser mais fácil de controlar.

De acordo com os três cenários testados, embora o perfil de aroma de cerveja tenha apresentado mudanças significativas após a destilação contínua sob vácuo, a concentração dos ésteres acetato de etila e acetato de isopentila, dos álcoois propanol e isobutanol no processo 2 - destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada e no processo 3 - destilação contínua sob vácuo com recirculação de fração do destilado, resultaram em maiores concentrações de compostos aromáticos em comparação ao processo 1, destilação contínua sob vácuo. Os ésteres apresentaram concentração de 10^8 e 10^7 maiores e o álcoois 10 e 10^4 , respectivamente. O processo 1 demonstrou ser muito agressivo, pois a concentração dos compostos aromáticos na cerveja acabada foi reduzida a um nível abaixo do limiar de percepção sensorial.

Porém, não foi observado diminuição significativa no diacetil, composto não agradável ao flavor da cerveja.

Pela primeira vez, uma ferramenta de simulação foi testada para a dealcoolização da cerveja, e foram propostas soluções relativas ao tratamento térmico para reduzir a perda dos compostos aromáticos de cerveja não alcoólicos. Embora mais pesquisas sejam necessárias para melhorar o processo 2, que envolve a destilação contínua sob vácuo com reconstituição do produto de fundo utilizando cerveja não destilada que permite ainda o uso de diferentes tipos de cerveja, este estudo mostrou que a destilação sob vácuo pode atingir baixo teor de álcool. No entanto, procedimentos excessivamente agressivos devem ser evitados, pois eles podem eliminar completamente o teor de álcool, junto com os demais compostos de aroma, por isso a importância de considerar as alternativas de processo aqui estudadas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA E SILVA, J.B. Cerveja In: VENTURINI FILHO, W.G. (Coord.) **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. São Paulo: EdgardBlücher, p.347-382, 2005
- ANDRÉS-IGLESIAS, C. et al. New trends in beer flavour compound analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 8, p. 1571–1576, 2015b.
- ANDRÉS-IGLESIAS, C. et al. Simulation and flavor compound analysis of dealcoholized beer via one-step vacuum distillation. **Food Research International**, v. 76, p. 751–760, 2015a.
- AZEVEDO, A. Q. et al. **Minicurso Aspen**. Curitiba: PET, 2016.
- BAMFORTH, C. W. **Food , Fermentation and Microorganism**. Oxford: Blackwell Science, 2005.
- BAMFORTH, C. W. **Health and nutrition**. 1. ed. New Delhi: Blackwell Publishing, 2004. v. I
- BELITZ, H. D. et al. **Food Chemistry**. 4th. ed. Berlin: Springer, 2009. v. 114
- BRÁNYIK, T. et al. A Review of Flavour Formation in Continuous Beer Fermentations. **Journal Of The Institute Of Brewing**, v. 114, n. 1, p. 3–13, 2008.
- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, 108(4), 493–506. 2012
- BRÁNYIK, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2011.
- BRASIL. Decreto nº 6871 de 4 de Junho de 2009. p. 1–31, 2009.
- BRODERICK, H. M. et al., **The Practical Brewer - Master Brewers Association of the Americas**, Edwards Brothers, Inc Ann Arbor, Michigan, 1993.
- BUCKLEY, P S.; LUYBEN, W. L.; SHUNTA, J. P., **Design of Distillation Column Control Systems**. New York: Edward Arnold, 532 p, 1985.
- CARLSON, E. C. Don't gamble with physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, n. October, p. 35–46, 1996.
- CATARINO, M. et al. Beer dealcoholization by reverse osmosis. **Desalination**, v. 200, n. 1–3, p. 397–399, 2006.
- CATARINO, M., & MENDES, A.. Non-alcoholic beer—A new industrial process. **Separation and Purification Technology**, 342–351. 2011
- CATARINO, M.; FERREIRA, A.; MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1–2, p. 51–59, 2009.

CEREDA, M. P.. Cerveja. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação** volume 5. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1983. Página 44-45

DEL OLMO, A. et al. Setting up of a method of pervaporation for improving alcohol-free beer. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 1005–1006, 2012.

DIBAN, N. et al. Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1–2, p. 136–146, 2008.

ENGAN, S. Organoleptic Threshold values of some alcohols and Esters in beer. **Journal of The Institute os Brewing**, 1972.

FILTRATION & SEPARATION, High quality water leads to brewing a better beer, Elsevier, May-June 2017. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(15\)30135-X](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(15)30135-X)>. Acesso em 14 de Agosto de 2018

GORINSTEIN, S. et al. Proteins an amino acids in beer, their contents and relationships with other analytical data. **Food Chemistry**, v. 67, p. 71–78, 1999.

INOUE, T. **Diacetyl in Fermented Foods and Beverages**. v. 1, p. 139, 2008.

JIANG, Z., et al. A novel approach for the production of a of limited fermentation and vacuum distillation, **Institute of Brewing & Distilling** 533–536. 2017

KARLSSON, H. O. E.; TRAGARDH, G. Applications of pervaporation in food processing. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, n. 3, p. 78–83, 1996.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**, v. 34, n. 2, p. 159–178, 1997.

KIEFER, D. M. Brewing: A legacy of ancient times. **Today's Chemist At Work**, v. December 2, p. 41–42, 2001.

KISTER, H. Z. **Distillation design**. New York: R.R. Donnelley & Sons Company, 1992.

KOBAYASHI, M.; SHIMIZU, H.; SHIOYA, S. Beer volatile compounds and their application to low-malt beer fermentation. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 106, n. 4, p. 317–323, 2008.

KROGERUS, K.; GIBSON, B. R. 125th anniversary review: Diacetyl and its control during brewery fermentation. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 119, n. 3, p. 86–97, 2013.

KUNZE, W. **Technology brewing and malting**. Berlin: VLB Berlin, 2004.

LEA, A.G., PIGGOTT, J., Fermented Beverage Production 2nd Ed., Kluwer **Academic/Plenum Publishers**, New York, USA, pp.52, 2003

LEWIS, M. J.; YOUNG, T. W. **Brewing**. 2nd. ed. Davis: Springer Science & Business Media, 2001.

LIGUORI, L. et al. Production and characterization of alcohol-free beer by membrane

process. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 158–168, 2015.

LOPEZ, M. et al. Production of Low Alcohol Content Apple Cider by Reverse Osmosis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 25, p. 6600–6606, 2002.

LUYBEN, W. L. Aspen Dynamics simulation of a middle-vessel batch distillation process. **Journal of Process Control**, v. 33, p. 49–59, 2015.

LUZ JUNIOR, L. F. DE L. **Modelagem e Simulação de destilação multicomponente em batelada**. [s.l.] UNICAMP, 1993.

MARTINEZ, E.V., Diseño de una Instalación de desalcoholización mediante destilación a baja temperatura com reintroducción de aromas. **Universitat politecnica de valencia**, 2014

MEILGAARD, M. C. Individual Differences in Sensory Threshold for aroma chemicals added to beer **Food Quality and Preference**, v. 4, p. 153–167, 1993.

MEMBRANE TECHNOLOGY, RO helps craft brewer expand whilst controlling water quality, Elsevier, May 2017. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(17\)30095-2](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(17)30095-2)>. Acesso em 14 de Agosto de 2018

MOTA, A., NOVÁK, P., MACIEIRA, F., VICENTE, A.A., TEIXEIRA, J.A., ŠMOGROVIČOVÁ, D., ET AL.. Formation of flavor-active compounds during continuous alcohol-free beer production: The influence of yeast, strain, reactor configuration, and carrier type. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, 69, 1–7. 2011

MONTANARI, L. et al. Production of Alcohol-Free Beer, in **Beer in health and disease prevention**. pp 61-76, 2011

MULDER M., **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.

MUNROE, J. H. Aging and finishing. In **Handbook of Brewing**. v. 15, p. 728, 1994.

PERPÈTE, P.; COLLIN, S. Evidence of Strecker aldehyde excretion by yeast in cold contact fermentations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 6, p. 2384–2386, 2000.

PETRONE, P. T., Cerveja sem álcool. **Anuário de 2015 da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil)**, 2015.

PICKERING, G. J. Low- and Reduced-alcohol Wine: A Review. **Journal of Wine Research**, v. 11, n. 2, p. 129–144, 1 jul. 2000.

PILIPOVIK, M. V.; RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 4, p. 437–441, 2005.

PLA-FRANCO, J. et al. Evaluation of the 2 - Methoxyethanol as Entrainer in Ethanol – Water and 1 - Propanol – Water Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3504–3512, 2013.

REINOLD, RM, **Manual prático de cervejaria**, Ed 1, São Paulo, Aden, 1997

RENGER, B. R. S.; HATEREN, S. H. VAN; LUYBEN, K. C. A. M. The formation of esters and higher alcohol during brewery fermentation; the effect of carbon dioxide pressure. v. 98, p. 509–513, 1992.

ROBERTS, T. R., WILSON, R. J.H., Hops In **Handbook of Brewing**. v. 15, p. 177, 1994

SAMPRANPIBOON, P. et al. Pervaporation separation of ethyl butyrate and isopropanol with polyether block amide (PEBA) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 1, p. 53–59, 2000.

SHIBAMOTO, T. Diacetyl: Occurrence, analysis, and toxicity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 18, p. 4048–4053, 2014.

SMALL E., CATLING P. M., **Canadian Medicinal Crops**, 2 ed, Canadá, 2009

STRONG, G, et al. 2015 Beer Style Guidelines, in **Beer Judge Certification Program**. https://www.bjcp.org/docs/2015_Guidelines_Beer.pdf (last accessed July 2018), 2015

TAKÁCS, L.; VATAI, G.; KORÁNY, K. Production of alcohol free wine by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 118–125, 2007.

ZURCHER, A.; JAKOB, M.; BACK, W. Improvements in flavour and colloidal stability of alcohol free beers. **European brewing convention congress**, 2005.