

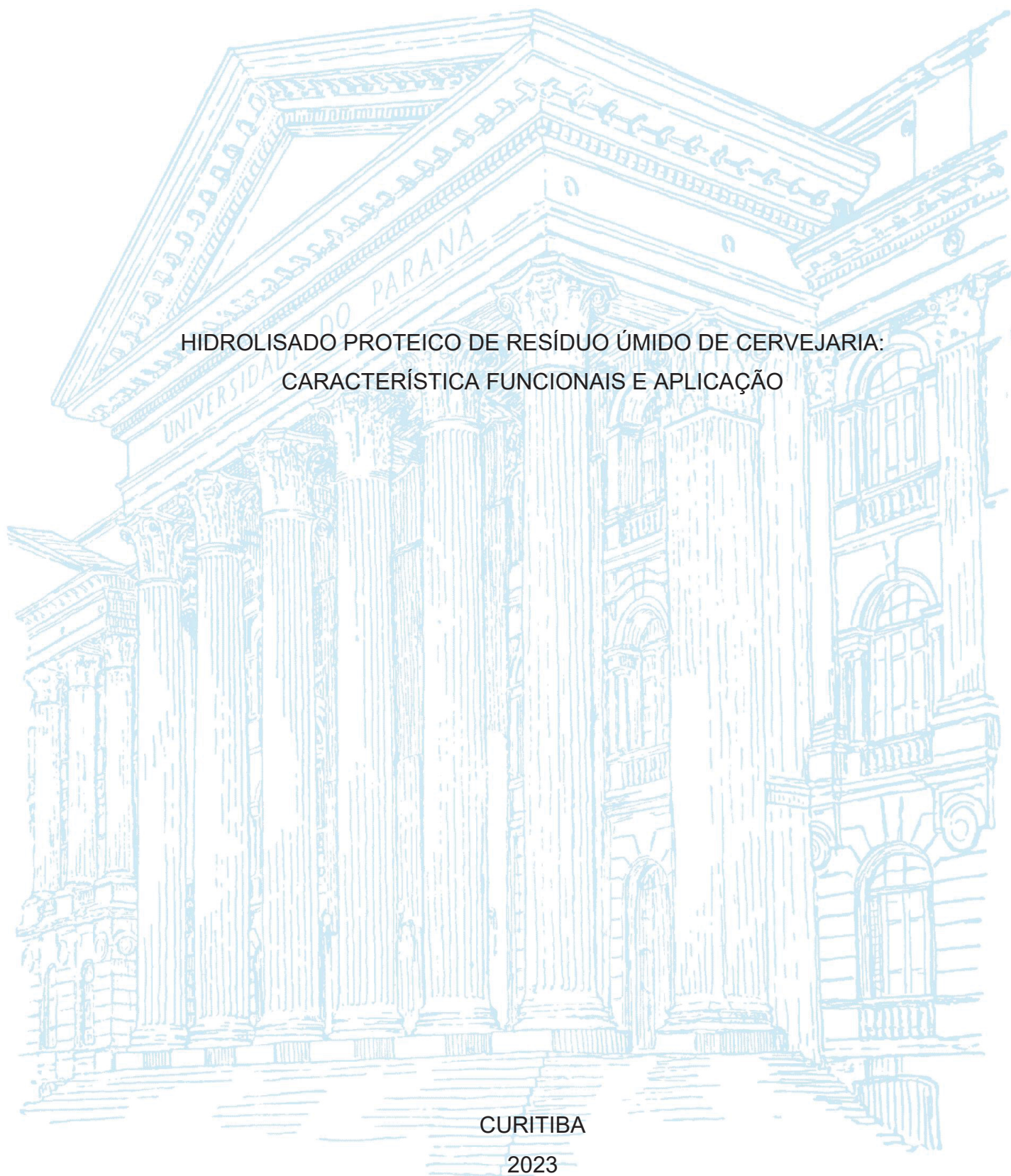
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO GEREMIAS

HIDROLISADO PROTEICO DE RESÍDUO ÚMIDO DE CERVEJARIA:
CARACTERÍSTICA FUNCIONAIS E APLICAÇÃO

CURITIBA

2023



RODRIGO GEREMIAS

HIDROLISADO PROTEICO DE RESÍDUO ÚMIDO DE CERVEJARIA:
CARACTERÍSTICA FUNCIONAIS E APLICAÇÃO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rógerio Mafra
Prof.a Dra. Rosemary Ribani (*in memoriam*)

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Geremias, Rodrigo

Hidrolisado proteico de resíduo úmido de cervejaria: característica
funcionais e aplicação / Rodrigo Geremias. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Marcos Rógerio Mafra

Coorientador: Rosemary Ribani

1. Resíduos. 2. Cerveja – Indústria. 3. Bagaço de malte. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos. III. Mafra, Marcos Rógerio. IV. Ribani, Rosemary. V. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RODRIGO GEREMIAS** intitulada: **HIDROLISADO PROTEICO DE RESÍDUO ÚMIDO DE CERVEJARIA: CARACTERÍSTICA FUNCIONAIS E APLICAÇÃO**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 05 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica
20/05/2023 16:04:51.0
MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
20/05/2023 17:38:09.0
AGNES DE PAULA SCHEER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
22/05/2023 17:56:49.0
FABIANE OLIVEIRA FARIAS
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
22/05/2023 13:51:56.0
DANIELLE CARPINE
Avaliador Externo (UNIAMÉRICA)

Assinatura Eletrônica
23/05/2023 15:18:04.0
CATIANE PELISSARI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO OESTE DE SANTA CATARINA)

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 285841

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 285841

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Luiz e Nelci, por todo amor, apoio e por nunca terem medido esforços para investir em minha educação.

À minha esposa, Kemylli Farinon por todo amor, compreensão, incentivo e ajuda.

À orientadora Prof.a Dra. Rosemary Ribani (*in memoriam*) por ter estado comigo durante 3 anos dessa jornada compartilhando conhecimento, orientação e incentivo no desenvolvimento de parte deste trabalho.

Ao orientador Prof. Dr. Marcos Mafra por ter-me aceito como orientado em situação tão difícil e ter dado toda assistência necessária; sempre prático e sábio na resolução dos problemas e dificuldades desta reta final da Tese.

À todos os membros da banca pela leitura e por contribuir para o aperfeiçoamento desse trabalho.

À prof Dra. Daniele Carpiné e à prof Dra. Catiane Pelissari por não terem medido esforços para me auxiliar em muitas análises e dúvidas e sendo parte das publicações obtidas.

Aos professores do PPGEAL-UFPR com quem tive aula e que foram importantes neste período de 5 anos de estudo.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), que mesmo com todas as limitações do período da pandemia, deu-me condições de finalizar essa tese.

A todos os amigos, professores e técnicos do PPGEAL.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pelos ensaios e ao Dr Bruno Veiga, ex-aluno deste programa, que me auxiliou na finalização deste projeto.

À UNOESC Videira, na Figura da Vice-reitora, Dra. Carla Cazella, pela liberação para viagens, por incentivar meu estudo e aprimoramento, por permitir que fizesse a maior parte dos meus ensaios e estudos em vossas instalações e laboratórios.

Às cervejarias da microrregião de videira, SARAU, DOSDIDO, BIERBAUM e BASEMENT que forneceram amostras, reagentes, ideias e apoio para a realização deste trabalho. Alguns projetos de ESG para reaproveitamento do BSG estão em estudo.

RESUMO

O bagaço de malte (BSG) é um resíduo oriundo do processo produtivo da cerveja, o qual é amplamente produzido. No entanto, apesar do BSG ser considerado um rejeito, esse material pode apresentar potencialidade de reutilização tornando-se um subproduto das indústrias cervejeiras, agregando valor e contribuindo com a sustentabilidade ambiental. Diante disso, essa pesquisa teve como objetivo apresentar potencialidades de reutilização do BSG apontando alternativas para seu aproveitamento como produto de valor. Para isso diferentes procedimentos experimentais foram conduzidos. Primeiramente, foi realizado a caracterização do BSG quanto aos aspectos físico-químicos e nutricionais. Posteriormente, avaliou-se diferentes reações hidrolíticas para a produção de fermentado alcoólico, e por fim, foi avaliado o potencial de adsorção de cromo em carvão ativado (CA) produzido a partir do BSG. Os resultados mostraram que o BSG possui características nutricionais similares a farinha de trigo (13,47% de fibras brutas, 5,96% de lipídios, 19,1% de proteínas e 37,9% de carboidratos). Em relação as reações hidrolíticas, identificou-se uma maior concentração de açúcar redutores à uma temperatura de 50°C, pH de em um período de 18 h. O fermentado acético produzido atendeu as especificações da legislação brasileira apresentando características similares aos vinagres comerciais. Considerando as condições de preparação otimizadas do CA (temperatura de pirólise de 700°C, tempo de pirólise de 30 min, porcentagem de agente ativador de 20% e tempo de contato de 12 h) resultou em uma capacidade de adsorção em equilíbrio de 78,13 mg g⁻¹ e um rendimento de 26,42% de CA. O BSG apresentou potencialidade de ser utilizado para segmentos alimentícios, bem como para ser empregado para manter a qualidade ambiental em diferentes ambientes.

Palavras-chave: Resíduos. Cervejarias. Reutilização. Propriedades funcionais.

ABSTRACT

Brewers' spent grain (BSG) is a residue from the beer production process, which is widely produced. However, although BSG is considered a waste, this material can potentially be reused, becoming a by-product of the brewing industries, adding value and contributing to environmental sustainability. In this way, this research aimed to present the potential for BSG reuse, pointing out alternatives for its use as a valuable product. For this different experimental procedure were conducted. First, the characterization of the BSG was carried out in terms of physical-chemical and nutritional aspects. Subsequently, different hydrolytic reactions for the production of fermented alcohol were evaluated, and finally, the potential for adsorption of chromium on activated carbon (AC) produced from BSG was evaluated. The results showed that BSG has nutritional characteristics similar to wheat flour (13.47% of crude fibers, 5.96% of lipids, 19.1% of proteins and 37.9% of carbohydrates). Regarding the hydrolytic reactions, a higher concentration of reducing sugars was identified at a temperature of 50°C, pH of in a period of 18 h. The acetic fermented produced met the specifications of the Brazilian legislation, presenting characteristics similar to commercial vinegars. Considering the optimized AC preparation conditions (pyrolysis temperature of 700°C, pyrolysis time of 30 min, percentage of activating agent of 20% and contact time of 12 h) resulted in an equilibrium adsorption capacity of 78.13 mg g⁻¹ and a yield of 26.42% AC. BSG showed the potential to be used for food segments, as well as to be used to maintain environmental quality in different environments.

Keywords: Waste. Breweries. Reuse. Added value.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA

FIGURA 1.1 - Estrutura da celulose.	27
FIGURA 1.2 - Estrutura geral para os ácidos hidroxicinâmicos e os grupos funcionais para o ácido ferúlico e p-cumárico.	38
FIGURA 3.1 - Teste da condição ideal para a atividade enzimática das enzimas Celulase Xilanase e Proteases. (A) Atividade enzimática para verificação da condição ideal para atividade de celulase e xilanase comercial; (B) Atividade enzimática para verificação da condição ideal para atividade de protease comercial.	77
FIGURA 3.2 - Evolução do percentual de acidez volátil em relação ao tempo de fermentação nos diferentes métodos utilizados para a produção do vinagre. A) Método Orleans; b) Método <i>Airlift</i>	81
FIGURE 4.1 - A) Pareto diagram for the factors affecting the adsorption capacity with statistically significance; B, C, D) Response surface graphs for the combined factors affecting the biochar surface area.	95
FIGURE 4.2 - SEM images at 450x (A) and 1.500x (B) of the biochar under the conditions defined as ideal for the adsorption process.	97
FIGURE 4.3 - Adsorption kinetic curves obtained from initial $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ concentrations of 30 mg.L^{-1} . A) 100 rpm, B) 150 rpm, C) 200 rpm, as well as the non-linear fits of PFO, PSO and Elovich models.	99
FIGURE 4.4 - Adsorption isotherms obtained at temperatures of 30°C (A), 40°C (B), and 550°C (C), as well as the nonlinear fits of Langmuir, Freundlich Redlich-Peterson and Temkin models.	100
FIGURE 4.5 - Van't Hoff plot of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption onto activated carbon.	103

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA

TABELA 1.1 - Comparação entre o resíduo BSG gerado em 2011 e as principais culturas agrícolas mundiais.....	24
TABELA 1.2 - Concentrações de aminoácidos do substrato.....	29
TABELA 1.3 - Concentração de minerais no BSG.	30
TABELA 1.4 - Comparação de dados entre Xiros e Chirtakopoulos (2012) e Mussatto (2014).....	31

CAPÍTULO II: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE MALTE

TABELA 2.1 - Composição centesimal da farinha bagaço de malte bruta (FB) em base seca.....	61
TABELA 2.2 - Composição centesimal da farinha de soja em base seca.....	62
TABELA 2.3 - Valores de pH e tempo de hidrólise alcalina.	63
TABELA 2.4 - Retenção de água da farinha hidrolisada em pH variados.	63
TABELA 2.5 - Retenção de água e óleo de farinha de BSG hidrolisada em autoclave e enzimática.....	64

CAPÍTULO III: REAPROVEITAMENTO DE HIDROLISADO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA PARA PRODUÇÃO DE FERMENTADO ACÉTICO DE CEVADA

TABELA 3.1 - Caracterização físico-química do BSG para utilização no processo de hidrólise enzimático.....	76
TABELA 3.2 - Porcentagem de açúcar redutor gerado com diferentes tratamentos de hidrólise química e enzimática.....	78

CAPÍTULO IV: ADSORÇÃO DE CROMO USANDO CARVÃO ATIVADO PROVIENTE DO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA E TERMODINAMICA

TABLE 4.1 - Kinetic and isothermal models and non-linear equations.....	91
TABLE 4.2 - Experimental design with real and coded levels and the experimental responses values.	95
TABLE 4.3 - Analysis of variance (ANOVA) of quadratic regression model for surface area as experimental response.....	96

TABLE 4.4 - Parameters calculated from the nonlinear fits of kinetic models to the experimental data.	98
TABLE 4.5 - Parameters calculated from the nonlinear fits of theoretical isotherm models to the experimental data of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption onto activated carbon.....	101
TABLE 4.6 - Langmuir's adsorption capacity (q_m) for chromium adsorption into varied biochar materials.....	101
TABLE 4.7 - Thermodynamic parameters of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption onto activated carbon.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AC	- Activated Carbon
AD	- Ácido Dinitrossalicílico
ASTM	- American Society for Tests and Materials
BSG	- Brewers' spent grain
CA	- Carvão ativado
CERVBRASIL	- Associação Brasileira da Indústria da Cerveja
DPPH	- 2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FB	- Farinha bruta
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento
PFO	- Pseudo-first Order
PSO	- Pseudo-second order
UI	- Unidade de Atividade Enzimática

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	15
JUSTIFICATIVA	16
OBJETIVOS	17
CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA.....	19
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 FABRICAÇÃO DE CERVEJA.....	21
1.2.1 Resíduo sólido oriundo da fabricação de cerveja	23
1.2.2 Composição química do bagaço de malte.....	25
1.3 APLICAÇÕES DO BAGAÇO DE MALTE	31
1.3.1 Uso do bagaço de malte na alimentação humana	36
1.4 PROCESSOS DE CONSERVAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE	39
1.4.1 Hidrólise ácida	41
1.4.2 Hidrólise enzimática	42
1.4.3 Hidrólise alcalina	43
1.5 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DE HIDROLISADOS PROTÉICOS	44
1.6 CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS.....	46
CAPÍTULO II: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE MALTE.....	55
2.1 INTRODUÇÃO	57
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
2.2.1 Análises físico-químicas e nutricionais das amostras de BSG	59
2.2.1.1 Capacidade de retenção de água.....	60
2.2.1.2 Capacidade de retenção de óleo	60
2.2.1.3 Capacidade de emulsificante.....	60
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
2.3.1 Caracterização físico-química da matéria-prima bruta	61
2.3.2 Hidrólise alcalina e enzimática	62
2.3.3 Propriedades emulsificantes	64
2.4 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS.....	66

CAPÍTULO III: REAPROVEITAMENTO DE HIDROLISADO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA PARA PRODUÇÃO DE FERMENTADO ACÉTICO DE CEVADA...68

3.1 INTRODUÇÃO	70
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	72
3.2.1 Caracterização do BSG.....	72
3.2.2 Determinação da atividade enzimática.....	73
3.2.3 Hidrólise Enzimática	73
3.2.4 Fermentação alcoólica e acética para a produção de fermentado acético.....	73
3.2.5 Rendimento e produtividade da fermentação alcoólica	74
3.2.6 Rendimento e produtividade da fermentação acética	75
3.2.7 Determinação de açúcares redutores	75
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
3.3.1 Caracterização do BSG.....	76
3.3.2 Definição das condições enzimáticas ótimas	77
3.3.3 Hidrólise enzimática	78
3.3.4 Fermentação alcoólica e acética	79
3.4 CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS	83

CAPÍTULO IV: ADSORÇÃO DE CROMO USANDO CARVÃO ATIVADO PROVIENTE DO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA E TERMODINAMICA.....86

4.1 INTRODUCTION	88
4.2 MATERIAL AND METHODS	90
4.2.1 BSG preparation.....	90
4.2.2 Biochar production optimization	90
4.2.3 Biochar characterization	91
4.2.4 Biosorption studies	92
4.2.4.1 Adsorption kinetics.....	92
4.2.4.2 Isotherm equilibrium and thermodynamics	93
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	94
4.3.1 Optimization of Biochar from BSG.....	94
4.3.2 Biochar characterization	97
4.3.3 Adsorption kinetics	97
4.3.4 Equilibrium isotherms and thermodynamics	99
4.4 CONCLUSION	103

REFERENCES.....	104
CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
ANEXO 1 – ARTIGO 1: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DAS CERVEJAS DO TIPO LAGER E PILSEN.....	111
ANEXO 2 – ARTIGO 2: CHROMIUM ADSORPTION STUDIES USING BREWER’S SPENT GRAIN BIOCHAR: KINETIES, ISOTHERM AND THERMODYNAMICS ..	112

INTRODUÇÃO GERAL

A produção de cerveja no Brasil teve um aumento significativo ao longo dos últimos anos, especialmente no período de 2012 a 2022. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL), a produção de cerveja no país cresceu cerca de 37% entre 2012 e 2021. Em números absolutos, a produção de cerveja no Brasil passou de 12,5 bilhões de litros em 2012 para 17,1 bilhões de litros em 2021 (CERVBRASIL, 2023). Diante desse cenário, buscando a sustentabilidade dessas empresas, existe a necessidade de caracterizar esses resíduos e reaproveitá-los como insumos para o desenvolvimento de produtos.

Apesar da importância da indústria cervejeira para a economia do Brasil, o processo de produção de cerveja gera grandes volumes de resíduos (CORDEIRO et al., 2012). Dentre eles destacam-se o bagaço de malte, conhecido na literatura internacional como *brewers' spent grain* (BSG), o *trub* e a levedura residual cervejeira. Esses resíduos são responsáveis pela perda de cerca de 20 de cada 100 L de água utilizada no processo. Esse comportamento está associado principalmente ao elevado teor de umidade presente em sua composição (entre 80% a 90%) promovendo arraste de mosto e perda de extrato ao longo do processo produtivo (PRIEST; STEWART, 2006).

Dentre os tipos de resíduos gerados pela produção de cerveja, o BSG representa 85% do total de resíduos produzidos pela indústria (MATHIAS et al., 2014). De forma geral, após o processo de fermentação da cerveja, aproximadamente 20 kg de BSG são obtidos para cada 100L de cerveja produzida, sendo o mesmo composto principalmente pela casca do grão de cevada, que apresenta celulose, polissacarídeos, lignina, alguns lipídios e componentes polifenólicos, além de proteínas, fibras, vitaminas, minerais e aminoácidos (IVANOVA et al., 2017; MUSSATO et al., 2006).

Com alto teor de umidade e com açúcares residuais, o BSG precisa ser preservado para não deteriorar rapidamente. Assim, processos de secagem são utilizados para aumentar o tempo de conservação deste produto, tornando-o economicamente viável (ALIYO; BALA, 2011). Por ser formado basicamente pelas cascas que cobriam a cevada original, o material tem composição heterogênea e com características físico-químicas variando conforme o processo produtivo e a

formulação da cerveja que pode ser derivada apenas de malte de cevada ou de uma mistura com adjuvantes (KTENIOUDAKI et al, 2012)

Devido a esse fator, diversos tipos de tratamentos são largamente utilizados para aumentar o uso, a valorização e a aplicabilidade do BSG no mercado. A hidrólise ácida, alcalina e enzimática são processos utilizados para aumentar a solubilidade proteica e transformar material lignocelulósico para vários fins, como fermentação do hidrolisado para produção de bioetanol, extração de polifenóis e outros compostos bioativos, produção de compostos como xilitol e carvão ativado (IVANOVA et al., 2017).

Na ausência do processo de hidrólise, o BSG pode ser utilizado na alimentação animal. No entanto, a partir da hidrólise o BSG pode ser incorporado para outras finalidades, como a alimentação humana, área ambiental, processos biotecnológicos, entre outros (SARAIVA et al., 2019).

Nesse sentido, devido à grande produção de BSG no mundo, as características físicas e químicas associadas aos baixos custos de produção desse resíduo, tornam o BSG um subproduto biotecnológico atrativo para ser utilizado para as mais variadas finalidades (SARAIVA et al., 2019). Atualmente no âmbito da pesquisa, muitas alternativas vêm sendo propostas para a utilização do BSG nos mais variados segmentos. A utilização para a alimentação de animais ruminantes, para a produção de biscoitos, pães e hamburguês, para a produção de espumas biodegradável são algumas possibilidades mostradas nos últimos anos (ALIYO; BALA, 2011; KTENIOUDAKI et al., 2012; SARAIVA et al., 2019; CORDEIRO et al., 2023).

Diante disso, o objetivo da presente pesquisa foi apontar diferentes potencialidades biotecnológica de reutilização do BSG apresentando alternativas para seu aproveitamento como produto de valor.

JUSTIFICATIVA

Apesar do BSG ser um subproduto da produção de cerveja, ele ainda é pouco explorado em termos de suas possibilidades de utilização em outros setores, como a indústria alimentícia, nutrição animal e produção de biocombustíveis. Além disso, a demanda por alternativas sustentáveis e econômicas tem aumentado em todo o mundo devido ao significativo crescimento das indústrias cervejeiras, e o

reaproveitamento do BSG pode ser uma resposta a essas necessidades. Portanto, há uma lacuna de conhecimento em relação ao potencial de utilização desse resíduo, o que torna o estudo deste subproduto importante para o avanço da indústria cervejeira e para o desenvolvimento sustentável, bem como a economia circular. Essa pesquisa de doutorado visa contribuir para o preenchimento dessa lacuna, investigando as possibilidades de utilização do BSG em diferentes setores e avaliando seus benefícios econômicos, ambientais e sociais.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Apresentar potencialidades de reutilização do bagaço de malte apontando alternativas para seu aproveitamento como produto de valor.

Objetivos específicos

Capítulo I: Revisão da literatura

- Contextualizar ampla produção de BSG pela indústria cervejeira;
- Revisar pesquisas que apontam a aplicabilidade da utilização de BSG;
- Levantar trabalhos desenvolvidos com a reutilização de BSG.

Capítulo II:

- Caracterizar o bagaço de malte quanto aos aspectos físico-químicos e nutricionais;

Capítulo III:

- Avaliar diferentes tipos de hidrólises para a geração de um fermentado alcóolico oriundo do bagaço de malte;

- Desenvolver um fermentado acético com fermentação aeróbica de um fermentado alcoólico.

Capítulo IV:

- Avaliar o potencial de adsorção de cromo em carvão ativado produzido apartir do bagaço de malte.

CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA

RESUMO

O BSG é um subproduto gerado no processo de fabricação de cerveja, que consiste nas cascas e fibras do malte utilizados na produção da bebida. Esses resíduos têm potencial para serem reutilizados em diversas aplicações. Uma das principais formas de reutilização é como ingrediente na fabricação de alimentos, como pães, bolos e biscoitos. Isso ocorre porque o bagaço contém fibras e nutrientes, que podem melhorar a qualidade nutricional desses produtos. Outra forma de reutilização do bagaço de malte é como adubo orgânico na agricultura. O bagaço pode ser utilizado como fonte de nutrientes para as plantas, melhorando a fertilidade do solo e contribuindo para um cultivo mais sustentável. Além disso, o bagaço de malte também pode ser utilizado como combustível na produção de energia renovável, como a biomassa.

Palavras-Chave: Produção de cerveja. Resíduos. Biomassa.

1.1 INTRODUÇÃO

O BSG é um subproduto da indústria cervejeira que pode ser utilizado como fonte de energia renovável e para a produção de alimentos para animais. Sua utilização tem sido objeto de pesquisa em várias áreas, incluindo engenharia de processos, energia renovável, nutrição animal e gestão de resíduos (MORADO, 2009). Esse subproduto é uma biomassa com alto teor de celulose e hemicelulose, que pode ser convertida em energia através de processos de combustão direta ou gaseificação. Além disso, é possível utilizá-la na produção de biocombustíveis como o etanol e o biogás, contribuindo para a redução da dependência de combustíveis fósseis (MATHIAS et al., 2017).

A gestão adequada do BSG é importante para a sustentabilidade da indústria cervejeira e para a redução dos impactos ambientais. A utilização dessa biomassa como fonte de energia e alimento animal pode gerar benefícios econômicos e ambientais, além de contribuir para a produção de alimentos sustentáveis e para a mitigação das mudanças climáticas. Além disso, a reutilização desse resíduo da indústria cervejeira pode agregar valor para o empresário em diferentes aspectos.

Além da utilização do BSG como uma fonte de alimento animal gerando uma nova fonte de receita para as cervejeiras, que podem comercializar esse subproduto para produtores rurais, a utilização do BSG como fonte de energia renovável pode reduzir os custos com energia elétrica e térmica, tornando a produção de cerveja mais sustentável e econômica. Esses fatores podem contribuir para a diversificação dos negócios da cervejaria e para a melhoria do desempenho financeiro (SILVA et al., 2023).

Nesse contexto, esse capítulo apresenta uma revisão crítica da produção de BSG pela indústria cervejeira, constituintes e potencialidade de reaproveitamento.

1.2 FABRICAÇÃO DE CERVEJA

A cerveja começou a ser produzida, artesanalmente, há cerca de seis mil anos. Com o passar dos anos, os avanços dos métodos de fabricação e adjuntos utilizados na produção cervejeira diminuíram custos, aumentou a eficiência, mas muitas vezes a qualidade do produto final ficou em segundo plano devido às grandes possibilidades de combinações de insumos. Por motivos diversos, houve

uma primeira regulamentação no ano de 1516, quando o Duque Guilherme IV da Bavieira decretou a Lei da Pureza Alemã REINHEITSGEBOT, que consistia na limitação do uso das matérias-primas: água, cevada e lúpulo da mais popular bebida alcoólica da época (MORADO, 2009).

Atualmente a lei da pureza alemã não é mais obrigatória e cada empresa define a proporção de malte e insumos (lúpulo e adjuntos) em suas receitas, conforme exigência do estilo a ser elaborado, de acordo com as tradicionais escolas cervejeiras Belga, Alemã e Inglesa. Entretanto, o uso abusivo de insumos (especiarias, frutas, mel, etc) pode resultar em uma cerveja pouco encorpada e com má qualidade de espuma (VENTURINI FILHO, 2000).

No Brasil, o Decreto nº 2.314 define cerveja como a bebida obtida pela fermentação alcoólica de mosto cervejeiro oriundo de malte de cevada e água potável, por ação de levedura, com adição de lúpulo. Parte do malte de cevada poderá ser substituída por adjuntos, isto é, cereais maltados ou não (cevada, arroz, trigo, centeio, milho, aveia e sorgo, integrais, em flocos ou a sua parte amilácea) e por carboidratos de origem vegetal transformados ou não (BRASIL, 1997).

Entre os produtores de cerveja no Brasil, atualmente existem dois conceitos: as Cervejarias Artesanais ou Craft's Beer e as Cervejarias em larga escala ou cervejarias comerciais. A diferença entre estas duas denominações está no modo de produção e matérias-primas utilizadas. As cervejarias comerciais usam produtos de menor valor agregado como base, como milho, arroz e aveia (BRASIL, 2001). A dosagem de lúpulos, os quais trazem aroma e complexidade de sabores, também é reduzida, pois esses insumos implicam grandes investimentos. As cervejarias de grande escala objetivam atingir o mercado nacional e maior número de consumidores. No Brasil, a Anvisa coordena, supervisiona e controla as atividades de registro, informações, inspeção, controle de riscos de cervejarias.

Por outro lado, as cervejarias artesanais são conhecidas por produzirem com insumos mais nobres, como maltes, lúpulos e leveduras. Têm como base a Lei da Pureza Alemã (REINOLD, 1997). As cervejarias artesanais procuram excelência e qualidade. Seu objetivo final é atingir a maior qualidade do produto para um mercado reduzido.

1.2.1 Resíduo sólido oriundo da fabricação de cerveja

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL), o Brasil tem cerca de 117 mil hectares plantados com cereais destinados à produção da bebida. Atualmente, estão registradas no Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA), 610 cervejarias, que fabricam 7.540 produtos, divididos entre cervejas e chopes (BRASIL, 2017).

No processo de produção de cerveja, quatro resíduos sólidos são gerados: o grão gasto da cevada (derivado do processamento de grãos), o resíduo secundário (coagulação proteica que ocorre durante a fervura do mosto), a levedura residual (responsável pela atividade fermentativa microbiana) e a terra de diatomáceas (resultado do processo de filtração e clarificação da cerveja) (MATHIAS et al., 2017).

Para Brochier (2007), os resíduos gerados nos processos agroindustriais representam perdas econômicas no processo produtivo e, se não receberem destinação adequada, podem proporcionar problemas ambientais, em razão da sua carga poluidora. Existe uma crescente pressão para a redução e aproveitamento dos subprodutos gerados no processo, de forma a reutilizar estes resíduos em outras atividades produtivas, a fim de agregar valor a estes subprodutos, gerar eficiência econômica e consequentemente melhorar a gestão ambiental da empresa (SANTOS, 2005).

O resíduo sólido originado durante o processo pode ser encontrado na forma de resíduo úmido, resíduo prensado, resíduo seco e levedura de cerveja. No Brasil, a predominância desse resíduo está na forma úmida (BROCHIER; CARVALHO, 2009).

Segundo Clark et al. (1987), para cada 100 kg de malte utilizado na fabricação de cerveja são gerados entre 118 e 130 kg de BSG com 79% de umidade. Este resíduo é constituído essencialmente pela casca do malte e apresenta, em média, em sua constituição, 30% de proteínas e 65% de fibras. É considerado um subproduto industrial com baixo valor agregado (REINOLD, 1997). Grande parte deste resíduo é usado para a produção de compostos destinados à alimentação animal ou adubação em campos e muitas cervejarias destinam ao aterro. Reinold, (1997), afirma que o BSG representa cerca de 85% do total de subprodutos gerados pelas cervejarias, sendo obtidos aproximadamente 20 kg úmidos para cada litro de cerveja produzida.

O alto teor de umidade presente no resíduo de cervejaria pode influenciar de maneira negativa seu armazenamento e transporte, bem como comprometer a qualidade de outras matérias-primas, fazendo com que haja a necessidade de sua secagem (KLAGENBOECH; THOMAZINI; SILVA., 2011).

O resíduo da cerveja apresenta elevados teores de fibras e proteínas em sua composição e sua capacidade tecnológica está ligada a estes seus principais componentes (MELLO et al., 2013). A composição do resíduo de cervejaria pode variar entre as indústrias em função de vários fatores, como a própria variedade da cevada, o tempo de colheita, os cereais utilizados na maltagem e o processo tecnológico empregado na cervejaria (BOZA.; FERRANDO, 1989).

Estimada em 38.600.000 toneladas ainda em 2006, a comparação da produção anual de BSG com resíduos de outras importantes culturas agrícolas são apresentadas na Tabela 1.1. Esse montante anual BSG permanece constante em 2022, sendo ressaltado ainda que a maioria desse volume acaba em aterros sanitários (Parchami et al.; 2022).

Tabela 1.1 - Comparação entre o resíduo BSG gerado em 2011 e as principais culturas agrícolas mundiais.

Item	Produção Anual (10 ⁶ t)	Resíduo (10 ⁶ t)
<i>Culturas Agrícolas</i>		
Trigo	694,02	763,42
Arroz	465,40	698,10
Milho	864,96	1729,92
Soja	245,07	416,62
Algodão	126,92	107,13
Cevada	124,07	144,88
<i>Resíduos agroindustrial</i>		
BSG		38,60

Fonte: Adaptado de Mussato, (2014).

Segundo Mussato (2014), qualquer dado sobre o resíduo da produção da cerveja leva em consideração apenas as cascas da cevada. Comparado com a quantidade total de subprodutos gerados pelas outras culturas agrícolas importantes, a quantidade de BSG produzida anualmente é muito menor. No entanto, os valores relatados para os outros subprodutos correspondem à soma de cascas, palhas, folhas e hastes derivadas dessas culturas, enquanto BSG é derivado apenas das cascas de cevada. Devido ao montante significativo em que é

produzido durante todo o ano, devem ser feitos esforços para valorizar este subproduto agroindustrial derivado de cervejarias.

1.2.2 Composição química do bagaço de malte

O BSG é composto principalmente por cascas, pericarpo e camada de aleurona que compõe o grão de cevada malteado (IKRAM et al., 2017). De acordo com McCarthy et al. (2013), outras duas frações importantes que compõem o BSG são a água, a qual é utilizada no processo de produção da cerveja, bem como as proteínas insolúveis que ficaram retidas durante a braçagem. Devido à sua composição rica em nutrientes, disponibilidade e baixo custo, o BSG tem se tornado um material atrativo economicamente e nutricionalmente (STEINER; PROCOPIO; BECKER, 2015).

Conforme Santos et al.(2003), a composição química exata do BSG é de difícil definição, principalmente por se tratar de uma matriz de origem agrícola cuja composição sofre influência da espécie do vegetal, tipo de solo, condições climáticas, entre outras variáveis presentes durante o cultivo (MUSSATTO, 2014). Outros fatores que influenciam na composição química do BSG, conforme o autor, são: a época de colheita, as condições de malteação e de maceração, além da presença de outros adjuntos da produção (lúpulo, água, entre outros).

De forma geral, o BSG é composto principalmente por hemiceluloses (presentes como arabinoxilanos), celulose, proteínas e lignina. Em menores quantidades, também contribuem para o peso da matéria seca, lipídeos e amido residual do endosperma do grão malteado. Também é reportada a presença de minerais, vitaminas e compostos fenólicos (MUSSATTO, 2006).

As frações de polissacarídeos presentes no BSG são bastante diversas, porém este substrato é composto em cerca de 20 a 40% por arabinoxilanos - AX (principais representantes da fração hemicelulósica), conforme comparação realizada por Xiros & Christakopoulos (2012). Os AX são formados por uma espinha dorsal de xilose unida por ligações β (1 – 4) apresentando, ao longo da cadeia, substituições da xilose por arabinose. Os resíduos de arabinose podem apresentar-se esterificados com ácido ferrúlico. É possível ainda encontrar outros grupos substituintes na molécula de AX, como ácido urônico, hexoses, metilados de ácido urônico e grupamentos acetil. As cadeias de AX podem formar ligações paralelas através de

pontes de ácido diferrúlico. Alguns autores propõem a interação dos AX com as fibras de celulose através de pontes de hidrogênio (IKRAM et al., 2017).

Os AX representam importante fonte de fibras dietéticas, solúveis ou insolúveis, dependendo do peso molecular e da estrutura geral da molécula, para a alimentação humana (IKRAM et al., 2017). Após tratamento químico e enzimático (embora o tratamento enzimático para hemiceluloses seja relativamente complexo), é possível obter quantidades significativas de xilose e arabinose (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). Estes açúcares podem, conforme pesquisas de vários autores, ser submetidos a processos fermentativos para a obtenção de outras substâncias, desde aditivos alimentares até polímeros. Reis et al. (2014) pesquisaram as propriedades prebióticas dos AX presentes no BSG. Chegaram à conclusão de que estes apresentam ótimo potencial para uso alternativo aos FOS (frutooligosacarídeos), uma vez que a presença de BSG favoreceu o desenvolvimento de bifidobactérias, além de se apresentar como um ótimo prebiótico focado na prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares e diabetes do tipo II.

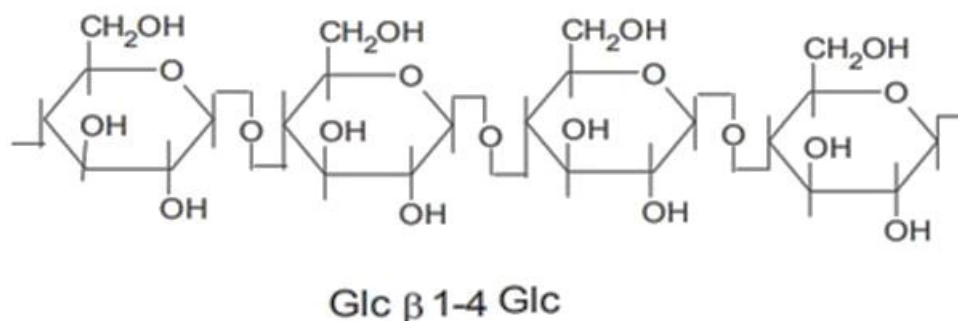
Outra fração importante dentre os polissacarídeos do BSG é a celulose. Xiros & Christakopoulos (2012), em seu estudo comparativo, relatam que a quantidade de celulose e glucanos presentes no BSG varia de 12 a 33% m/m em base seca, enquanto que Mathias et al. (2014) apontam que a quantidade de celulose no BSG pode variar de 15,5 a 25% m/m em base seca.

A celulose pode ser definida como um homopolímero de glicose unida por ligações glicosídicas β (1 – 4) com estrutura linear não ramificada, conforme Figura 1.1. Apresenta estrutura fibrosa, resistente e insolúvel em água, é encontrada na parede celular dos vegetais. Devido à configuração da ligação glicosídica, a celulose forma cadeias retas e longas com unidades piranosídicas intercaladas em 180°. Devido à presença de muitos grupos hidroxila nos anéis piranosídicos, formam-se pontes de hidrogênio inter e intracadeias. E é este tipo de conformação que garante a estrutura resistente à tensão, bem como justifica a pouca presença de água nesses materiais, uma vez que as pontes de hidrogênio estão saturadas com ligações inter e intracadeias (NELSON; COX, 2014).

Devido à sua estrutura composta basicamente por monômeros de glicose, a celulose pode ser utilizada como fonte de carbono para fermentações subsequentes. Porém para isso é necessário submetê-la a alguns tratamentos envolvendo

principalmente processos ácidos, digestão com micro-ondas, tratamento ultrassônico e clivagem enzimática (MUSSATTO, 2014).

FIGURA 1.1 - Estrutura da celulose.



Fonte: Magalhães (2004).

Outro grupo de polímeros de glicose que tem despertado a atenção de pesquisadores são os β -gucanos. Estes polissacarídeos nos cereais podem ser identificados como longas cadeias de resíduos β -d-glucopiranosídicos unidos por ligações glicosídicas β (1 – 3) e β (1 – 4). Essas substâncias estão presentes em cereais como aveia e cevada em proporções que variam de 3 a 20% m/m em base seca e apresentam funções medicinais importantes, dentre elas redução dos níveis de colesterol no sangue, bem como redução na velocidade de absorção de glicose após as refeições. Isso resulta em uma melhoria no processo de produção e secreção da insulina (STEINER; PROCÓPIO; BECKER, 2015).

Como comentado anteriormente, mesmo após o processo de fabricação de cerveja, ainda é possível encontrar resíduos de amido que não foram clivados pelas amilases do malte. Este, juntamente com alguns monossacarídeos como glicose, xilose e arabinose e traços de ramnose e galactose, completam o perfil de carboidratos do BSG (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012).

Na composição do BSG existe ainda uma outra fração importante composta por lignina. Esta substância representa de 10 a 28% m/m em base seca do material (IKRAM et al., 2017). Conforme Xiros & Christakopoulos (2012), esta quantidade pode variar de 15 a 25% m/m em base seca e tem como principal função a manutenção da estrutura rígida e íntegra das paredes celulares das plantas.

A lignina é uma macromolécula polimérica de polifenóis, e os seus monômeros os álcoois sinapílico, coniferílico e p-cumarílico são unidos por ligações de condensação, formando estruturas ramificadas (NIEMI et al., 2013). A fração de

lignina pode ainda conter considerável quantidade de outros polifenóis, como os ácidos ferrúlico, p-cumárico, vanílico, hidroxibenzóico e siríngico (BARTOLOMÉ; GOMEZ-CORDOVES, 1997; MUSSATTO; ROBERTO, 2006). Esses compostos são sintetizados a partir de precursores como a fenilalanina, a tirosina e a glicose. Apresentam estruturas complexas com ligações cruzadas com a celulose, fato que dificulta a ação de celulasas (NELSON; COX, 2014).

Conforme Mussatto & Dragone (2006) e Mussatto (2014), a lignina pode ser eficientemente removida do BSG por hidrólise com solução alcalina, que posteriormente pode ser recuperada pela neutralização do licor com ácido sulfúrico. O precipitado, então, pode ser utilizado em diferentes aplicações, desde a produção de carvão ativo, até a preparação de emulsificantes, dispersantes, entre outros. A presença de lignina no BSG apresenta desvantagens devido à sua influência direta na atividade de algumas enzimas (MUSSATTO, 2014).

Outro nutriente que compõe o BSG são as frações de proteínas que representam de 14,2 a 31% m/m em base seca (MUSSATTO, 2014; XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). As principais proteínas que constituem o BSG são as hordeínas, também conhecidas como prolaminas, representando de 35 a 55% do conteúdo proteico (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012). Estas podem ser divididas em B, C e D, dependendo do seu peso molecular. As hordeínas D são encontradas apenas nos grãos de cevada e não no BSG. As glutelinas também são encontradas em concentrações médias de 21,5% do conteúdo proteico. Além de hordeínas e glutelinas, também é possível encontrar globulinas e albuminas (IKRAM et al., 2017).

O BSG, conforme Waters et al. (2012), apresenta, do total de aminoácidos, em média 30% como essenciais e 70% como não essenciais. A Tabela 1.2 apresenta as concentrações dos aminoácidos que compõe este substrato.

Com relação à fração lipídica que compõe os grãos de cevada, a maior parte está presente como pequenas gotículas rodeando as células da camada de aleurona, a qual contém a maior parte da porção proteica do grão. No grão, a concentração de lipídeos varia de 3,12 a 3,56% (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012).

No BSG a porção lipídica apresenta-se em concentração mais elevada quando comparada ao grão de cevada, com concentrações que variam de 3 a 13% m/m em base seca. Dentre as substâncias que fazem parte do grupo dos lipídeos, pode-se

destacar a presença de triacilgliceróis, ácidos graxos livres, glicolipídeos e fosfolipídeos (IKRAM et al., 2017).

Tabela 1. 2 - Concentrações de aminoácidos do substrato.

Aminoácido	Quantidade em função do conteúdo total de proteína (%)
Histidina	26,27
Ácido glutâmico	16,59
Lisina	14,3
Leucina	6,12
Ácido aspártico	4,81
Fenilalanina	4,64
Valina	4,61
Arginina	4,51
Alanina	4,12
Serina	3,77
Isoleucina	3,31
Tirosina	2,57
Glicina	1,74
Asparagina	1,47
Treonina	0,71
Ácido γ -aminobutírico	0,26
Triptofano	0,14
Glutamina	0,07

Fonte: Adaptado de Waters et al. (2012)

Waters et al. (2012) reportam em seu estudo o perfil de ácidos graxos do BSG. Do total de gorduras do material, 36,02% correspondem às saturadas, 9,78 às monoinsaturadas e 52,8 às poli-insaturadas. Conforme Xiros & Christakopoulos (2012), o BSG desidratado é rico em tocotrienóis, tocoferóis e glicosilatos e ésteres de ácidos fenólicos que, além de apresentarem potencial antioxidante, podem atuar como auxiliares na redução dos níveis de colesterol ou mesmo como emulsificantes na indústria de alimentos e cosméticos.

Referente à composição mineral, o BSG apresenta como principais elementos o silício, fósforo e cálcio (MUSSATTO, 2014). McCarthy et al (2013) reportam ainda a presença de cobre, ferro, manganês, potássio e sódio. Ikram et al. (2017) apontam que aproximadamente 25% dos minerais presentes no BSG encontram-se sob a forma de silicatos. Na Tabela 1.3 apresenta-se as concentrações de diversos minerais presentes no BSG utilizando os dados organizados por Mussatto (2014).

Tabela 1.3 - Concentração de minerais no BSG.

Mineral	Concentração (mg kg⁻¹)
Silício	1400-10740
Fósforo	4600-6000
Cálcio	2200-3600
Magnésio	1900-2400
Enxofre	1980-2900
Potássio	258-700
Sódio	100-309
Ferro	100-193
Zinco	82-178
Alumínio	36-81
Manganês	40-51
Cobalto	17,8
Cobre	10-18
Estrôncio	10-13
Iodo	11
Bário	9-14
Cromo	5,9
Molibdênio	1,4
Boro	3,2

Fonte: Adaptado de Mussatto, (2014).

Nos últimos tempos, muitos estudos vêm relatando os diversos benefícios que os polifenóis podem trazer tanto para a saúde humana, como para a melhoria das tecnologias de conservação de alimentos (MOREIRA et al., 2013). De acordo com Mussatto et al. (2006), os polifenóis apresentam atividade anticarcinogênica, antimutagênica, anti-inflamatória e antioxidante. Conforme McCarthy et al. (2013), os polifenóis são os principais compostos antioxidantes ingeridos na dieta humana e estão associados diretamente à manutenção do sistema de proteção da oxidação das estruturas celulares do corpo humano. De acordo com Moreira et al. (2013), os fenóis predominantes no BSG são os ácidos hidroxicinâmicos, os quais têm demonstrado efeitos antioxidantes, em testes *in vitro*, semelhantes a substâncias antioxidantes já conhecidas como o α -tocoferol e o ácido ascórbico.

Conforme Moreira et al. (2013), a concentração de compostos fenólicos presentes no BSG pode variar em grande parte devido ao tipo de cevada e à técnica de malteação escolhida. Os autores determinaram as concentrações de compostos fenólicos totais em amostras de BSG e encontraram valores que variam entre 15 e 20 mgEAG/g em base seca. Xiros & Christakopoulos (2012), em seu estudo comparativo, evidenciaram que as concentrações de polifenóis no BSG variam de 0,7 a 2% m/m em base seca. De forma geral, o perfil de compostos fenólicos no BSG é representado pelas seguintes substâncias em ordem decrescente de

concentração: ácido ferrúlico, p-cumárico, sinápico, cafeico e siríngico (MCCARTHY et al., 2012).

Além dos grupos já citados, o BSG possui ainda vitaminas em quantidades consideráveis. As principais vitaminas são o ácido fólico, niacina, biotina, tiamina, colina, ácido pantotênico, riboflavina e piridoxina (representantes das vitaminas do complexo B). Ainda é relatada a presença de tocotrienóis e tocoferóis que formam o grupo denominado vitamina E (IKRAM et al., 2017).

Para fornecer um resumo da variabilidade de composição do BSG, é possível observar na Tabela 1.4 a compilação de dados obtida analisando os resultados reportados por Xiros e Christakopoulos (2012) e Mussatto (2014).

Tabela 1.4 - Comparação de dados entre Xiros e Chirtakopoulos (2012) e Mussatto (2014).

Fração	Quantidade (g/100g)
Proteínas	10-26,7
Lipídeos	3-10,6
Amido	1-13
Cinzas	1,1-4,6
Glucanos e celulose (estrutura diferente do amido)	12-33
Arabinoxilanos	19,2-41,9
Lignina	11,5-27,8
Compostos fenólicos	0,7-2

Nota: Os resultados expressos em g/100g em base seca.

Fonte: Adaptado de Xiros; Christakopoulos (2012) e Mussatto (2014).

1.3 APLICAÇÕES DO BAGAÇO DE MALTE

As utilizações para o BSG são muito amplas, principalmente devido a alguns fatores como a sua composição rica em nutrientes, disponibilidade e baixo custo de obtenção (STEINER; PROCOPIO; BECKER, 2015). Além destes fatores existe ainda uma pressão política e social crescente sobre as empresas para diminuição na geração de resíduos e/ou poluentes, levando cada vez mais ao pensamento de reuso e não de descarte (NIGAM, 2017).

Por mais que as pesquisas sobre a reutilização do BSG estejam apresentando bons resultados, atualmente o reuso mais comum para este tipo de material ainda é a alimentação animal. O BSG é uma excelente fonte de nutrientes para ruminantes, devido ao seu elevado teor de fibras. Porém muitos de seus constituintes poderiam servir como precursores na síntese de outros compostos, bem como ser utilizado para extração de compostos bioativos, agregando maior valor ao material. O uso de BSG não é interessante para alimentação de suínos e aves, pois apresenta

quantidade muito elevada de fibras e pouca quantidade de polissacarídeos digeríveis por estes animais. De forma geral, é empregado como ração para ruminantes o que leva à redução relevante no custo geral da ração (ALIYU; BALA, 2011).

Além da alimentação animal, o uso de BSG na alimentação humana vem sendo bastante estudado, principalmente devido a sua grande quantidade de fibras, as quais aceleram o trânsito intestinal, aumentam a massa do bolo fecal, além de aumentar a excreção de gordura nas fezes. Diversos estudos têm avaliado a aplicação de farinha de BSG em produtos de panificação, principalmente com o intuito de aumentar o conteúdo de fibras e proteínas (MUSSATTO, 2014).

Waters et al. (2012) avaliaram a adição de farinha de BSG na produção de pães, com o intuito de enriquecimento nos conteúdos de fibras, proteínas e minerais. Como conclusão, os autores puderam observar que a adição de porções de BSG melhorou as propriedades de manuseio das massas, com base em dados reológicos, além de melhorar a maciez e a conservação do pão em comparação com pão feito apenas com farinha integral. As quantidades de fibras, proteínas e minerais também foram melhoradas após a adição das porções de BSG.

Em um estudo semelhante, Ktenioudaki et al. (2015) avaliaram a influência da adição de BSG (como farinha pura ou pré-fermentada naturalmente, ambas com e sem fortificação por melhorador de massa e enzima endo-1,4-xilanase) na proporção de 15% na massa. Por fim concluíram que a pré-fermentação natural do BSG melhorou a qualidade sensorial dos pães, bem como diminuiu a concentração de ácido fítico presente no material, sem afetar a concentração de compostos fenólicos. Ainda foi possível observar que a adição de melhoradores de massa e xilanase resultou em melhoria geral das propriedades mecânicas da massa.

Guo et al. (2014), em seus estudos, testaram diferentes formulações de biscoitos doces enriquecidos com BSG, xarope de glicose, fermento e óleo. Os melhores resultados foram obtidos pela substituição de 10% da farinha de trigo por farinha de BSG (0,16mm de tamanho de partícula) e pela adição de 12% de óleo, 20 a 25% de xarope e 0,4% de fermento. O uso de BSG na fabricação do biscoito conferiu um aroma de trigo e uma aparência de biscoito de chocolate. Ainda foi possível observar o notável aumento no conteúdo de proteínas (de 11,45 para 14,33%).

Ktenioudaki et al. (2013) avaliaram em seu estudo a substituição de farinha de trigo por farinha de BSG na formulação de torradas. Ao avaliarem o produto final, concluíram que o aroma das torradas sofreu alteração conforme aumento na quantidade de farinha substituída por BSG. O produto contendo 10% de substituição apresentou melhor resultado de aceitabilidade quando analisado pelo painel sensorial. Quanto à composição nutricional, o conteúdo de fibras da torrada quase dobrou após a substituição de 10% da farinha de trigo por BSG.

Além do uso em panificação, o BSG pode ser utilizado como um substituto da gordura em embutidos cárneos, conforme estudo realizado por Özvural et al. (2009). Na pesquisa, foram utilizadas diversas formulações para a produção de salsichas Frankfurt, substituindo parcialmente a quantidade de gordura utilizada por BSG moído em diferentes tamanhos de partículas. Deste estudo foi possível concluir que houve um aumento no conteúdo de fibras no produto final e que a percepção sensorial variou em função da adição da farinha de BSG. Ocorreu a nota mais inferior para a farinha com maior granulometria e estes dados estão bastante ligados à percepção de textura do produto final.

McCarthy et al. (2013) avaliaram a adição de extratos fenólicos, obtidos por diversos tratamentos diferentes, como enriquecimento de compostos antioxidantes em sucos de frutas. Como conclusão, observou-se aumento significativo na atividade antioxidante dos sucos em questão. Veirificou-se então a possibilidade para aplicação do BSG não apenas em bebidas, mas também em alimentos de forma geral, pois apresentou vantagens no que se refere à conservação do produto, bem como melhoria na saúde dos consumidores.

Spinelli et al. (2016) avaliaram a composição química de extratos de BSG submetidos a diferentes condições de extração supercrítica com CO₂ e etanol. Observou-se que a melhor condição de extração foi a 40°C, com 40% de CO₂ e 60% de etanol a 35MPa. O extrato obtido possui 0,35mg de polifenóis totais representados em ácido gálico, 0,22mg de flavonóides totais representados em quercetina por g de extrato e atividade antioxidante de 2,09% de inibição do radical DPPH. O autor ainda aponta a possibilidade de realizar este processo em larga escala, com a finalidade de produzir extratos para aplicação na indústria alimentícia e farmacêutica em razão de suas propriedades tecnológicas e benéficas à saúde humana.

Além do uso alimentar, no campo biotecnológico, o BSG apresenta inúmeras vantagens como meio de produção de enzimas comerciais entre outros produtos oriundos de fermentação por microorganismos. Xiros & Christakopoulos (2012), em seu estudo, apontaram diversas referências que se dedicaram à avaliação da produção de amilases, celulasas, hemicelulasas (principalmente enzimas xilanolíticas) e proteases, aplicando em cada caso tipos específicos de técnicas fermentativas.

Xiros & Christakopoulos (2012) ainda apontam a possibilidade de utilização do BSG como meio para imobilização de microorganismos, uma vez que este material é insolúvel, estável, com alta capacidade de retenção de água e baixo ponto de umidade crítico. Isso facilita o desenvolvimento de microorganismos. Porém, para uso como meio de imobilização de microorganismos, é necessário que o material seja submetido a tratamento para remoção de amido residual, bem como de atenuação na quantidade de lignina presente em sua estrutura. A imobilização de microorganismos é uma técnica que vem apresentando maior eficiência em comparação aos sistemas de cultivo com células em suspensão, principalmente pela estabilidade do sistema.

O BSG, *in natura* ou após tratamento químico e enzimático, vem se apresentando também como um bom substrato para a produção de ácido láctico por meio de fermentação por *Lactobacillus delbruekii*. Esta substância apresenta uma série de utilidades em diversos setores industriais (têxtil, alimentício, farmacêutico e de polímeros). A sua produção em larga escala torna-se ainda mais interessante após o desenvolvimento do processo de produção de ácido poli-láctico, o qual é capaz de gerar um polímero biodegradável. Por isso é uma opção para reuso, não só de BSG, mas de diversos outros materiais lignocelulósicos e resulta na produção de polímeros que apresentam menor impacto no meio-ambiente.

Como matéria-prima para produção de aditivos alimentares, o BSG vem sendo estudado como substrato para a produção de xilitol e arabitol. O xilitol é utilizado na indústria de alimentos e bebidas como adoçante substituto da sacarose (NIGAM, 2017). Mussatto & Roberto (2002) apontam diversas vantagens do uso de xilitol na indústria alimentícia e farmacêutica. Dentre estas vantagens, pode-se citar a sua ação conservadora em alimentos e medicamentos, uma vez que possui atividade antimicrobiana. É bem tolerado por diabéticos, conferindo sabor doce aos alimentos e medicamentos sem oferecer riscos a esse grupo de consumidores; além do seu

efeito de anticariogênese, uma vez que não é fermentável por bactérias do gênero *Streptococcus*, causadoras de cáries. Conforme Carvalho et al. (2005), *Debaryomyces hansenii* é capaz de produzir xilitol e arbutol em substrato hidrolisado oriundo de BSG rico em pentoses (arabinose e xilose).

Por se tratar de um material rico em glicose (principalmente na forma de celulose) e outras pentoses importantes (principalmente na forma de arabinoxilanos), o BSG representa importante matriz para a produção de etanol de segunda geração. O processo de obtenção de etanol a partir de BSG envolve duas etapas. A primeira é denominada de sacarificação na qual se utilizam diversos processos de hidrólise química (alcalina e/ou ácida), ação física (microondas e/ou explosão de vapor), além de hidrólise enzimática (celulases e/ou hemicelulases), para obtenção de um caldo rico em açúcares fermentescíveis, o qual pode seguir para a segunda etapa: o processo fermentativo para produção de etanol. A junção de todas estas técnicas aumentam muito os custos de produção, inviabilizando a produção em larga escala. Alguns estudos, porém, vêm reportando bons resultados com a fermentação do BSG *in natura* (XIROS; CHRISTAKOPOULOS 2012; NIGAM, 2017; MUSSATTO, 2014).

Como matéria-prima para a geração de combustíveis, o BSG também vem sendo utilizado para a produção de biogás. É mais aplicável para cervejarias de grande porte, principalmente devido ao alto custo em manter uma unidade de fermentação de pequena escala (MUSSATTO, 2014). O processo de produção de biogás a partir de BSG ocorre por fermentação anaeróbica e envolve duas etapas. A primeira etapa promove a hidrólise do material, visando à sua completa degradação. A segunda etapa compreende inicialmente a fermentação por microorganismos acidogênicos que convertem as macromoléculas em ácidos graxos de cadeia curta. Em seguida os microorganismos metanogênicos consomem estes ácidos resultando na formação de metano (MUSSATTO, 2014). A produção de biogás a partir de BSG é, porém, inibida por produtos intermediários da biodegradação do material lignocelulósico, principalmente o *p*-cresol, mesmo submetendo o BSG a tratamentos mecânicos e químicos prévios. Portanto resta a aplicação de tratamento biológico específico como forma de neutralizar este problema (SEŽUN et al., 2011). Ezeonu e Okaka (1996) reportaram a produção de 3.476 cm³ de biogás a partir da fermentação anaeróbica de 100g de BSG.

Ainda, no campo da biotecnologia, Xiros & Christakopoulos (2012) relatam a possibilidade do uso de BSG como substrato para cultivo de cogumelos comestíveis. Os cogumelos comumente são cultivados em substratos lignocelulósicos, por isso cereais e seus produtos secundários são muitas vezes destinados para estes fins. Conforme Gregori et al. (2008), o BSG apresenta ótimas condições para a miceliação. O autor avaliou o cultivo de cogumelos da espécie *Pleurotus ostreatus* em substratos com adição de BSG e os resultados foram positivos.

1.3.1 Uso do bagaço de malte na alimentação humana

Por dois motivos fundamentais, o BSG oriundo da produção de cerveja, tratado aqui como BSG, é considerado um ingrediente ideal para a alimentação humana: i. estar prontamente disponível e em grande quantidade o ano inteiro; ii. ser de baixo custo e rico em nutrientes. Por isso, inúmeros trabalhos já testaram sua adição a alimentos como pães, biscoitos, *muffins* e lanches, que precisam melhorar seu conteúdo de fibras e proteínas e minimizar a quantidade de calorias disponível (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006).

Dragone (2007) e Mussatto et al. (2010) ressaltam que este resíduo sólido contém proteínas insolúveis em água na mesma proporção que no grão integro (analisado em base seca, o teor de proteína bruta varia entre 15 e 25%). Devido à sua composição rica em proteínas, BSG tem o potencial de ser utilizado de forma semelhante à proteína de soro de leite em alimentos e suplementos, além de proporcionar benefícios para a saúde dos consumidores.

Dadas as características do grão de cevada após o processamento, este é considerado muito grosseiro para aplicação direta, por isso é necessário ao menos alguns processos como secagem e moagem para incorporação em alimentos. Cor acastanhada, sabor residual amargo e textura também foram destacados como pontos negativos na adição em produtos de panificação. Ozturk et al. (2002), limitou a 25% a substituição da farinha de trigo pela farinha BSG em consequência destas propriedades. Stojceska & Ainsworth (2008) testaram uma série de enzimas em diferentes concentrações para melhorar a vida de prateleira, textura e o gosto de pães fabricados com BSG.

Adições em outras matrizes de alimentos também são observados esses aspectos, mas em menor escala, como mostra Ozvural et al. (2009). Quando

adicionado BSG *in natura* na produção de salsichas *Frankfurt* em diferentes teores e granulometrias, observou-se sempre aumento dos teores de fibra da salsicha, sem alterar o teor de proteína e as propriedades sensoriais averiguadas.

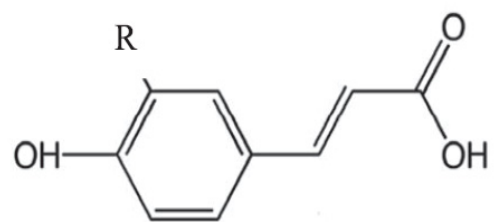
A fim de aumentar as aplicações potenciais das proteínas insolúveis do BSG, tratamentos químicos como a hidrólise (alcalina e enzimática) são comumente aplicados. O aspecto do BSG varia conforme a matéria-prima utilizada e o processo de produção de cerveja. Todavia, nesta estrutura extremamente heterogênea sempre estarão presentes a casca dos grãos e sementes, pericarpo e fragmentos de endosperma (STOJCESKA; AINSWORTH, 2008).

O trabalho anterior mostrou o efeito do BSG sobre o comportamento nutricional em propriedades dos produtos cozidos e sobre a qualidade dos produtos cozidos e extrudados. Os pontos que afetaram a qualidade foram pelo alto teor de fibras do BSG: diminuição do volume, aumento da dureza da migalha, perda de crocância, estrutura de grão de migalhas densa e expansão reduzida. Portanto, a principal questão associada à incorporação de BSG em produtos alimentares é o efeito sobre textura e sabor (STOJCESKA; AINSWORTH, 2008).

A estrutura do BSG, as condições da hidrólise e/ou as enzimas utilizadas determinarão a composição dos peptídeos produzidos e, portanto, funcionalidades biológicas e tecnológicas dos hidrolisados de proteínas (BARTOLOMÉ ; GÓMEZ-COROVÉS, 1997).

Além do teor de proteína e fibra no BSG, a presença de compostos bioativos neste resíduo chamou a atenção da comunidade científica nos últimos anos. Estudos realizados por Meneses et al. (2013), destacaram a presença dos compostos fenólicos neste resíduo agroindustrial. Particularmente importantes entre os compostos bioativos, os compostos fenólicos são de interesse considerável para cientistas, fabricantes e consumidores devido à capacidade anticancerígena, anti-inflamatória e antioxidantes. Os ácidos hidroxicinâmicos, cuja estrutura e radicais são apresentados na Figura 1.2, são os fenóis predominantes em BSG (BARTOLOMÉ et al., 2002; MUSSATTO et al., 2014).

FIGURA 1.2 - Estrutura geral para os ácidos hidroxicinâmicos e os grupos funcionais para o ácido ferúlico e *p*-cumárico.



ferulic acid ($C_{10}H_{10}O_4$)	$R = OCH_3$
<i>p</i> -coumaric acid ($C_9H_8O_3$)	$R = H$

Fonte: Bartolomé et al. (2002)

Um foco específico do uso do BSG torna-se então a extração de compostos fenólicos (particularmente ácido ferúlico e ácido *p*-coumarico) ou incorporação integral do BSG em gêneros alimentícios, tanto para consumo humano quanto animal, para que carregue consigo tais espécies químicas bioativas (MENESES et al., 2013)

Como mencionado anteriormente, a BSG consiste predominantemente do casca de sementes e grãos, sendo rico então de paredes celulares. Como a maioria dos compostos fenólicos dos grão de cevada está contida na casca e hidroxicinâmica, ácidos acumulados nas paredes celulares, o BSG é um fonte potencialmente valiosa de ácidos fenólicos (ROUTRAY; ORSAT, 2011).

A maioria dos fenólicos da cevada estão ligados covalentemente nessas camadas, que contribuem para o alto teor de ácido fenólico e atividade antioxidante dos grãos gastos. Por isso também extração alcalina costuma ser eficaz na quebra dessas ligações e posterior extração destes compostos de interesse do resíduo da fabricação da cerveja (LIYANA-PATHIRANA ; SHAHIDI, 2006).

O interesse do BSG como um subproduto rico em compostos fenólicos bioativos com atividade antioxidante é justificado por dois motivos: o teor relevante dos ácidos hidroxicinâmicos e a facilidade com que podem ser extraídos. McCarthy et al (2013) relatam que a recuperação de tais compostos é exequível por vários métodos de extração, incluindo extração sólido-líquido, extração assistida por microondas, reações enzimáticas e reações alcalinas. A presença de flavonóides também foi correlacionada com a capacidade antioxidante da BSG. E as extrações

citadas acima também podem ser testadas para este outro grupo de compostos bioativos.

1.4 PROCESSOS DE CONSERVAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

Em razão do crescimento das publicações acerca do uso e aplicações do BSG, tornaram-se necessárias técnicas de preservação e estocagem do bagaço gasto do malte. Considerado um material instável, deteriora-se rapidamente, principalmente pelo seu elevado teor de umidade e seu açúcar residual. Uma técnica muito comum de conservação, a secagem, promove a diminuição drástica da umidade garantindo prolongado armazenamento. O BSG seco torna-se um produto viável em grandes escalas e comercialmente atrativo uma vez que reduz seus custos de transporte e utilização. (SANTOS et al., 2003; MUSSATTO et al., 2006; TANG et al., 2009).

Atualmente, empresas cervejeiras que não destinam o BSG para alimentação animal optam por unidades industriais especiais para executar a secagem do resíduo. Um processo comum de secagem pode ocorrer em duas etapas: primeiramente se utiliza pressão para reduzir a umidade a 65-60%; já a segunda operação usa tratamento térmico de secagem para manter o teor de umidade em níveis abaixo de 10% (MUSSATTO et al., 2006; TANG et al., 2005). Esse método convencional realizado na segunda etapa usa tambores de secagem rotativos, técnica eficiente, porém intensiva em energia (TANG et al., 2005).

Fauldes et al. (2002) compararam 3 métodos para preservar o BSG: congelamento, liofilização e secagem em estufa. O estudo mostrou que a preservação por congelamento e secagem diminuíram o volume do produto sem alterar sua composição química.

O congelamento mostra-se, porém, um método pouco econômico e com grande espaço necessário para armazenamento. Destaca-se então a técnica de secagem em estufa, ainda que tivesse também algumas limitações, como a deterioração do sabor e mudanças na cor (principalmente se a temperatura de 60°C é ultrapassada) (MUSSATTO et al., 2006).

Uma vez que a técnica de preservação permita a estabilidade do BSG por um longo período, sem alterar sensivelmente a sua composição química, faz-se

necessária a escolha de um tratamento químico ou enzimático que aumente a aplicação potencial das proteínas insolúveis presentes. O uso do BSG *in natura* é muito limitado, e a valorização e a alta gama de utilizações efetivas deste resíduo dependem de técnicas que interrompam estruturas químicas naturalmente organizadas, além de remover a lignina presente na casca do grão. Os pré-tratamentos (químicos e/ou enzimáticos) são estratégias essenciais que podem alcançar esse objetivo e facilitar a exposição dos polissacarídeos para a utilização eficiente (RAVINDRAN; JAISWAL, 2016).

Tratamentos ácidos, alcalinos e, principalmente usando enzimas comerciais, como Alcalase, Flavourzyme, Pepsina, Corolase, Tripsina e Protamex conferem aos hidrolisados características que garantem papel potencial como alimento funcional (VIEIRA et al., 2017; STEINER, 2015).

Ravindran & Jaiswal (2016), em seu trabalho sobre os desafios e oportunidades das estratégias de pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos industriais, discorrem sobre a obrigatoriedade de utilização de tais técnicas para valorização deste tipo de material. Complementam que, seja físico, químico, biológico ou ainda uma combinação de duas ou mais destas técnicas, o pré-tratamento amplia a utilização destes materiais bem como a eficiência dos seus diversos usos. Conclui que um pré-tratamento eficaz essencialmente deve ser simples, rentável, desprovido de corrosão de materiais e não deve originar compostos indigestíveis ou inibitórios. Deve valorizar a fração de interesse (polissacarídeo ou lignina, por exemplo) e não gerar perdas consideráveis (RAVINDRAN; JAISWAL, 2016). Por fim, todo o processo deve ser economicamente viável.

O efeito comparativo de vários pré-tratamentos foi apresentado em diferentes estudos como parte da valorização dos grãos de cevada utilizados na fabricação da cerveja. Macheiner et al. (2003), por exemplo, usaram radiação de microondas como pré-tratamento do BSG, para aumentar a eficiência de enzimas durante a hidrólise. Wolters et al. (2016) usou uma hidrólise ácida com H_2SO_4 para produzir erinacine C, um metabolito secundário produzido por um fungo medicinal chamado *Hericium erinaceus*. Zhang & Zang (2016) inovaram com a utilização de lama vermelha calcinada para pré-tratar BSG para a produção subsequente de combustível. E, por fim, Liguori et al. (2015) utilizou BSG pré-tratado com etapas ácidas e alcalinas para aumentar o rendimento da produção de bioetanol até 55% de eficiência.

Descrevem-se abaixo os processos de hidrólise mais utilizados em estudos com BSG dando-se especial atenção à hidrólise enzimática. O uso de proteases específicas tem algumas vantagens em relação à hidrólise ácida ou alcalina, por sua baixa agressividade e manutenção da integridade dos aminoácidos (DESSLIE; CHERYEN, 1988).

A hidrólise de proteínas também foi aplicada para melhorar a funcionalidade, valor organoléptico e nutricional de gêneros alimentícios (NAVARRETE DEL TORO; GARCÍA-CARREÑO, 2002). Segundo o autor, os hidrolisados de proteínas funcionais podem também ser obtidos por hidrólise alcalina, motivo pelo qual este método também será estudado no presente trabalho.

1.4.1 Hidrólise ácida

A hidrólise ácida ocorre quando se usa um ácido mineral (ácido obtido a partir de substância mineral inorgânica) em solução aquosa, podendo ser diluída ou concentrada. Ela ocorre com os compostos orgânicos ésteres, amidas, açúcares, dentre outros. A hidrólise ácida pode ser utilizada como uma alternativa para o tratamento de resíduos sólidos (BULLA, 2005). Este método tem sido utilizado atualmente com maior frequência em resíduos de frutas e cereais com a finalidade de extração de proteínas, carboidratos, fibras e ácidos fenólicos. Principalmente os ácidos fenólicos extraídos desses resíduos vêm ganhando alto destaque ao longo dos anos, por suas propriedades antioxidantes, antitumorais e antimicrobianas (STALIKAS, 2007).

Os processos de hidrólise ácida podem ser classificados como concentrados (concentração do ácido maior que 5% m/v) e diluídos (concentração do ácido menor que 5% m/v). A maioria dos dados publicados são sobre pesquisas com ácido diluído, devido à pequena quantidade de ácido utilizada e menor corrosão de equipamento, sendo então economicamente favorável (SUN; CHENG 2002).

A hidrólise ácida é frequentemente utilizada para a quebra de moléculas de celulose e lignina no bagaço de malte, ela removeu 86,5% da hemicelulose e 14% da lignina (MUSSATTO et al., 2008). Observou-se que a remoção da hemicelulose durante o pré-tratamento favorece o ataque das enzimas celulolíticas futuramente e, conseqüentemente, a liberação dos monômeros de glicose.

Levando em consideração estes aspectos, a hidrólise ácida atua solubilizando moléculas de proteínas, carboidratos, fibras, celulose e etc. Essas moléculas não seriam extraídas facilmente somente com água e aquecimento. Após a solubilização, pode-se produzir, por exemplo, açúcares redutores, xylitol e lignina utilizados em produção de bioetanol, antioxidantes, concentrados e xaropes (BULLA, 2005).

1.4.2 Hidrólise enzimática

Embora a hidrólise ácida seja muito utilizada, vem perdendo espaço para a hidrólise enzimática, que apresenta muitas vantagens, entre as quais a especificidade das enzimas, que proporciona a obtenção de produtos com propriedades químicas e físicas mais bem definidas (SEVERO et al. 2010).

As principais características na utilização de enzimas para hidrólise dos materiais amiláceos, em comparação com a hidrólise química, são as reações enzimáticas realizadas em condições brandas de temperatura e pH. São altamente específicas, reduzem o número de reações colaterais e a geração de resíduos durante o processamento. As enzimas fazem parte de uma tecnologia limpa que visa substituir gradativamente muitas reações químicas utilizadas nos processos industriais atuais. Isso demonstra a capacidade de minimização de problemas ambientais oferecida pelas enzimas (NOVOZYMES, 2011).

As enzimas, como as amilases, têm tomado lugar de ácidos no processamento industrial de hidrólise de amidos e representam a maior parte do mercado de enzimas no mundo. As α -amilases são endoenzimas que catalisam as reações de hidrólise das ligações glicosídicas α -1,4 presentes na molécula de amido de forma desordenada, liberando produtos de médio peso molecular, como glicose, maltose, entre outros (PANDEY et al. 2005). Há também um tipo de enzimas conhecidas como protease ou proteolíticas. Essas enzimas catalisam a quebra das ligações peptídicas e aceleram a velocidade da reação, sem participar como reagente ou produto (RIBEIRO, 2004). Além disso a hidrólise enzimática é leve e não destrói os aminoácidos.

A utilização da hidrólise enzimática na reutilização de resíduos tem o objetivo de modificar e recuperar moléculas que não seriam aproveitadas, como celulose e proteínas insolúveis. Alguns estudos atuais se utilizam da enzima pepsina para realizar hidrólise enzimática de resíduos de couro, com o objetivo de criar

soluções alternativas para a destinação adequada desses resíduos sólidos ricos em cromo. Para esta reutilização, a aplicação de hidrólise enzimática é muito eficaz, pois, para a recuperação de um material específico, há uma enzima específica. Assim não existe geração nenhuma de outro resíduo a não ser o esperado. (NAVARRETE DEL TORO; GARCÍA-CARREÑO, 2002)

Quando o objetivo é aumentar as potenciais aplicações de proteínas insolúveis, a hidrólise química é preterida quando comparada à enzimática. Além de serem específicas em suas ações, possibilitando o processamento controlado, a baixa agressividade e a temperatura moderada protegem os aminoácidos. (DESSLIE; CHERYEN, 1988). A enzima utilizada determina quais os peptídeos serão produzidos. Os hidrolisados formados por enzimas diferentes possuem funcionalidades diferentes uma vez que o tratamento altera o perfil do peso molecular, a carga e exposição de grupos hidrofóbicos e cadeias laterais de aminoácidos reativos. Essas mudanças moleculares resultam em solubilidade, viscosidade, propriedades sensoriais e comportamento emulsionante e espumantes (CELUS, 2007).

Os componentes proteicos do BSG tem potencial para serem usados como fonte de proteína dietética humana e animal se for possível extraí-la sem muita deterioração na sua funcionalidade tecnológica. O tratamento enzimático direto de BSG com proteases bacterianas comerciais tem sido utilizado para extrair até 77% da proteína total (TREIMO et al., 2008).

1.4.3 Hidrólise alcalina

A hidrólise básica é utilizada na quebra de materiais lignocelulósicos. Produzem os xilo-oligossacarídeos, oligossacarídeos pouco comuns que apresentam atividade probiótica, e favorecem melhora nas funções intestinais, ação imunológica, antimicrobiana e outros benefícios à saúde humana segundo os trabalhos de Janker-Obermeier (2012).

A hidrólise alcalina pode ser classificada assim como a ácida, em concentrada e diluída, esta última é a alternativa mais utilizada pelos fatores de economia de produto, menor agressividade e para evitar incrustações na indústria.

A principal função da hidrólise por aumento de pH é a solubilização da biomassa do resíduo. O alto pH atua na liberação de proteínas, lipídios e também

lignina. A cevada, cujo teor de proteína varia de 15% até 25% em base seca, tem aumento das quantidades de aminoácidos livres à medida que as proteínas de endosperma são parcialmente degradadas pelo processo da fervura. Aproximadamente 22 a 26% das proteínas de malte são dissolvidas no mosto, enquanto que 90% das proteínas que permanecem no bagaço de malte são hordeínas e glutelinas insolúveis em água (CELUS et al., 2006).

As hordeínas são as principais proteínas de armazenamento na cevada e as glutelinas atuam como componentes estruturais das células (NIEMI et al., 2013). As glutelinas são solúveis em álcalis e são as proteínas do BSG mais susceptíveis de serem afetadas pelo pH elevado. A mistura de bagaço e água quente provoca a formação de ponte de dissulfureto em hordeínas e sua extração requer um agente redutor. Por conseguinte, parece improvável que as hordeínas sejam solubilizadas por condições alcalinas sem atividade de protease (NIEMI et al., 2013).

Além da hidrólise, um pré-tratamento alcalino é sabidamente eficaz na extração de compostos de interesse, como dos ácidos ferúlico e p-cumárico. A hidrólise alcalina tem seu espaço no tratamento do grão gasto de cerveja (BSG), associado ou não a tratamentos enzimáticos como descreveram Mussato, Dragone (2007). Eles propuseram um modelo fatorial completo com três repetições no ponto central para investigar os efeitos simultâneos das variáveis: concentração de NaOH, temperatura e tempo de reação e, para todos os efeitos, observou-se uma resposta na eficiência de extração e hidrólise do tratamento alcalino.

1.5 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DE HIDROLISADOS PROTÉICOS

Estudos recentes vêm demonstrando aumento significativo no interesse por hidrolisados proteicos, uma vez que, ao passar por estes processos químicos ou enzimáticos, costuma-se obter melhorias não somente nas propriedades funcionais, como também nas propriedades nutricionais e sensoriais destas substâncias (NAVARRETE DEL TORO; GARCÍA-CARREÑO, 2002; KOTLAR et al., 2013).

De forma geral o processo de hidrólise proteica resulta na diminuição do tamanho das macromoléculas, aumento na quantidade de grupos ionizáveis e na exposição de grupos hidrofóbicos que ficavam isolados nas partes internas das macromoléculas, garantindo a melhoria nas propriedades funcionais (ROMAN; SGARBIERI, 2005).

Os hidrolisados proteicos podem ser utilizados como aditivos alimentares, por melhorar a textura dos alimentos, ou mesmo como ingredientes na indústria farmacêutica, na forma de suplementos, cosméticos, produtos para cuidados pessoais, além de seu uso no setor de confecção. Em alimentos, costuma-se também adicionar estes hidrolisados como forma de aumentar a quantidade de aminoácidos de um determinado produto. Esta é uma alternativa extremamente importante, visto que existem populações que apresentam carências no aporte proteico na alimentação humana.

As propriedades funcionais mais requeridas dos hidrolisados proteicos são: a capacidade de retenção de água/óleo, emulsificação, formação de espuma, viscosidade e geleificação. Essas propriedades são influenciadas por características intrínsecas como a estrutura e o tamanho da molécula e por fatores externos (YU et al., 2007). Roman e Sgarbieri (2005) avaliaram as propriedades funcionais de hidrolisados proteicos de caseína bovina utilizando dois grupos de parâmetros. O primeiro grupo abrange as propriedades hidrofílicas: capacidade de absorção espontânea de água, capacidade de retenção de água e solubilidade. O segundo grupo engloba as propriedades de superfície: formação de espuma, estabilidade da espuma, capacidade emulsificante e estabilidade de emulsão.

Além das propriedades anteriormente citadas, Kotlar et al. (2013) relatam ainda a presença de atividade antibacteriana listando diversos autores que detectaram essa propriedade em hidrolisados proteicos de soja, soro de leite, carnes e em amendoins desengordurados. Vieira et al. (2017) testaram a atividade antioxidante de hidrolisados proteicos de BSG em células. Encontraram resultados significativamente elevados, concluindo que este material é um importante ingrediente para ser utilizado na indústria de alimentos.

1.6 CONCLUSÃO

Como explicitado nesta revisão, a reutilização BSG pode agregar valor para as cervejeiras como fonte de energia renovável e como ingrediente para a produção de alimentos para animais.

Como fonte de energia renovável, o BSG pode ser utilizado para a produção de eletricidade e calor por meio de processos de combustão direta ou gaseificação. Isso pode reduzir os custos com energia elétrica e térmica e, ao mesmo tempo,

contribuir para a redução da pegada de carbono da empresa, melhorando sua imagem frente aos consumidores e investidores.

Já como ingrediente para a produção de alimentos para animais, o BSG pode ser utilizado na alimentação de ruminantes, suínos e aves, fornecendo fibras e nutrientes que contribuem para o ganho de peso e a saúde dos animais. Essa utilização pode gerar uma nova fonte de receita para a cervejaria e contribuir para a redução do volume de resíduos gerados, melhorando a sustentabilidade do negócio.

REFERÊNCIAS

ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, vol.10, p. 324–331, 2011.
<http://doi.org/10.5897/AJBx10.006>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (CERVBRASIL). "Cerveja", 2023. Disponível em: <https://cervbrasil.org.br/cerveja/>. Acesso 21 fev. 2023.

BARTOLOMÉ, B.; FAULDS, C.B.; WILLIAMSON, G. Enzymic release of ferulic acid from barley spent grain. **Journal of Cereal Science**, v.25, p.285-288. 1997.

BARTOLOMÉ, B.; SANTOS, M.; JIMÉNEZ, J.J.; NOZAL, M.J. del; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. Pentoses and Hydroxycinnamic Acids in Brewer's Spent Grain. **Journal of Cereal Science**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 51-58, jul. 2002. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcrs.2002.0442>.

BOZA, J.; FERRANDO, G. Situación actual en el estudio y aprovechamiento de los subproductos en España. In: **Nuevas fuentes de alimentos para la producción animal**, 3. Suministros Gráficos, S.A, Sevilla, p. 9-70. 1989.

BRASIL. **Brasil é o terceiro no ranking mundial de produção de cerveja.** Disponível em: www.agricultura.gov.br/ Acesso em: 20/10/2017.

BRASIL. **Brasil é o terceiro no ranking mundial de produção de cerveja.** Disponível em: www.agricultura.gov.br/ Acesso em: 20/10/2018.

BRASIL. **Decreto n. 2.314, de 4 de setembro de 1997.** Regulamenta a Lei n. 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Brasília, 1997.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 054, de 5 de novembro de 2001.** Regulamento Técnico MERCOSUL de Produtos de Cervejaria. Disponível em: www.agricultura.gov.br/ Acesso em: 12/11/17.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Portaria nº 76 de 26 de novembro de 1986.** Dispõe sobre os métodos analíticos de bebidas e vinagre. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 28 nov. 1986. Seção 1, pt. 2.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Secretaria de Inspeção de Produto Vegetal. **Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Cerveja, Vinho, Vinho de Frutas, Fermentado de Cana, Saquê, Filtrado Doce, Hidromel, Jeropiga, Mistela, Sidra, Vinagre.** Brasília: Imprensa Nacional, 109 p., 1974.

BROCHIER, M.A. **Aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros confinados em fase de terminação.** 2007. 120f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2007

BROCHIER, M.A.; CARVALHO, S. Efeito de diferentes proporções de resíduo úmido de cervejaria sobre as características da carcaça de cordeiros terminados em confinamento. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v.61, n.1, p.190-195, 2009.

BULLA, R.; GIONZALES, G. S.; PELLEGRINI, F. I. **Acid hydrolysis process of cellulosic and lignocellulosic materials digestion vessel and hydrolysis reator.** PI0500534-5, 2005.

CARVALHO, G.; LEITE, A. C.; LEAL, R.; PEREIRA, R. The Role of Emergent Processing Technologies in Beer Production. **Beverages**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 7, 16 jan. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/beverages9010007>.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; LOPES, S.; PARAJO, J.C.; PEREIRA, H.; GÓRIO, F.M. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 40, n. 3-4, p. 1215-1223, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.015>.

CELUS, I.; BRIJS, K.; DELCOUR, J. A. Enzymatic Hydrolysis of Brewers' Spent Grain Proteins and Technofunctional Properties of the Resulting Hydrolysates. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 55, n. 21, p. 8703-8710, 27 set. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf071793c>.

CLARK, J.H.; MURPHY, M.R.; CROOKER, B.A. Supplying the Protein Needs of Dairy Cattle from By-Product Feeds. **Journal of Dairy Science**, [S.L.], v. 70, n. 5, p. 1092-1109, maio 1987. American Dairy Science Association. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(87\)80116-9](http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(87)80116-9).

CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; GUSMÃO, R. P. Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.7, n.3, p 20-22, 2012.

DEESLIE, W. David; CHERYAN, Munir. Functional properties of soy protein hydrolyzates from a continuous ultrafiltration reactor. **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 26-31, jan. 1988. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf00079a007>.

DRAGONE, S.I.M. **Aproveitamento Integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos**. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

EZEONU, F.C.; OKAKA, A.N.C. Process kinetics and digestion efficiency of anaerobic batch fermentation of brewer's spent grains (BSG). **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 31, n. 1, p. 7-12, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592\(94\)00064-6](http://dx.doi.org/10.1016/0032-9592(94)00064-6).

FAULDS; C.A.; SANCHO; B.; BARTOLOMÉ, B. Mono-and dimeric ferulic acid release from brewer's spent grain by fungal feruloyl esterases. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S.L.], vol. 60, n. 4, p. 489-494, 2002. Springer Science and Business Media llc. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-002-1140-3>.

GREGORI, A.; IVAGELJ, M.; PAHOR, B.; BEROVIČ, M.; POHLEVEN, F. The use of spent brewery grains for *Pleurotus ostreatus* cultivation and enzyme production. **New Biotechnology**, [S.L.], v. 25, n. 2-3, p. 157-161, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2008.08.003>.

GUO, M.; DU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, K.; JIN, Y. Optimization of Brewer's Spent Grain-Enriched Biscuits Processing Formula. **Journal of Food Process Engineering**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 122-130, 16 jan. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpe.12067>.

IVANOVA, K.; DENKOVA, R.; KOSTOV, G.; PETROVA, T.; BAKALOV, I.; RUSCOVA, M.; PENOV, N. Extrusion of brewers' spent grains and application in the production of functional food. Characteristics of spent grains and optimization of extrusion. **Journal Of The Institute Of Brewing**, [S.L.], v. 123, n. 4, p. 544-552, 15 ago. 2017. The Institute of Brewing & Distilling. <http://dx.doi.org/10.1002/jib.448>.

IKRAM, Sana; HUANG, Lianyan; ZHANG, Huijuan; WANG, Jing; YIN, Meng. Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain. **Journal of Food Science**, [S.L.], v. 82, n. 10, p. 2232-2242, 23 ago. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1750-3841.13794>.

JANKER-OBERMEIER, I.; SIEBER, V.; FAULSTICH, M.; SCHIEDER, D. Solubilization of hemicellulose and lignin from wheat straw through microwave-assisted alkali treatment. **Industrial Crops and Products**, [S.L.], v. 39, p. 198-203, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.022>.

KLAGENBOECH, R.; THOMAZINI, M. H.; SILVA, G. M. C. Resíduo úmido de cervejaria: uma alternativa na alimentação animal. In: **Encontro de divulgação científica e tecnológica**, 3., 2011, Toledo. Anais... Toledo: UTFPR, p. 1 - 26. 2011.

KOTLAR, C.E.; PONCE, A.G.; ROURA, S.I. Improvement of functional and antimicrobial properties of brewery byproduct hydrolysed enzymatically. **Lwt - Food Science and Technology**, [S.L.], v. 50, n. 2, p. 378-385, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.09.005>.

KTENIOUDAKI, A.; ALVAREZ-JUBETE, L.; SMYTH, T. J.; KILCAWLEY, K.; RAI, D. K.; GALLAGHER, E. Application of bioprocessing techniques (sourdough fermentation and technological aids) for brewer's spent grain breads. **Food Research International**, [S.L.], v. 73, p. 107-116, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2015.03.008>.

KTENIOUDAKI, A.; CROFTON, E.; SCANNELL, A. G.M.; HANNON, J.A.; KILCAWLEY, K. N.; GALLAGHER, E. Sensory properties and aromatic composition of baked snacks containing brewer's spent grain. **Journal of Cereal Science**, [S.L.], v. 57, n. 3, p. 384-390, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2013.01.009>.

LIGUORI, R.; SOCCOL, C.; VANDENBERGHE, L. P.S.; WOICIECHOWSKI, A.; FARACO, V. Second Generation Ethanol Production from Brewers' Spent Grain. **Energies**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 2575-2586, 31 mar. 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en8042575>.

LIYANA-PATHIRANA, Chandrika M.; SHAHIDI, Fereidoon. Importance of Insoluble-Bound Phenolics to Antioxidant Properties of Wheat. **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 4, p. 1256-1264, 20 jan. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf052556h>.

MACHEINER, D.; ADAMITSCH, B.F.; KARNER, F.; HAMPEL, W.A.. Pretreatment and Hydrolysis of Brewer's Spent Grains. **Engineering In Life Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 10, p. 401-405, 8 out. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/elsc.200301831>.

MAGALHÃES, N. S. S. **Química de carboidratos**. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas, Departamento de bioquímica. 2004. 125p.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M.; SERVULO, E. F. Caracterização de resíduos cervejeiros. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis: 2014.

MATHIAS, T.R.S.; AGUIAR, P.F.; SILVA, J.B.A.; MELLO, P.P.M.; SÉRVULO, E.F.C.. Brewery waste reuse for protease production by lactic acid fermentation. **Food Technology and Biotechnology**, v.55, p.218-224, 2017.

MCCARTHY, A. L.; O'CALLAGHAN, Y. C.; NEUGART, S.; PIGGOTT, C. O.; CONNOLLY, A.; JANSEN, M. A.K.; KRUMBEIN, A.; SCHREINER, M.; FITZGERALD, R. J.; O'BRIEN, N. M. The hydroxycinnamic acid content of barley and brewers' spent grain (BSG) and the potential to incorporate phenolic extracts of BSG as antioxidants into fruit beverages. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 141, n. 3, p. 2567-2574, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.048>.

MELLO, L. R. P. F.; VERGÍLIO, R. M.; MALI, S. Caracterização Química e Funcional do Resíduo Fibroso da Indústria Cervejeira. **Biochemistry And Biotechnology Reports**, [S.L.], v. 2, n. 3, p. 191, 5 ago. 2013. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/2316-5200.2013v2n3espp191>.

MELLO, L. R.P.F.; MALI, Suzana. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 55, p. 187-193, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>.

MENESES, N. G.T.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 108, p. 152-158, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.015>.

MORADO, R. **Larousse da Cerveja**. São Paulo: Larousse do Brasil, 358p. 2009.

MOREIRA, M. M.; MORAIS, S.; CARVALHO, D. O.; BARROS, A. A.; DELERUE-MATOS, C.; GUIDO, L. F. Brewer's spent grain from different types of malt: evaluation of the antioxidant activity and identification of the major phenolic compounds. **Food Research International**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 382-388, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.023>.

MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. **Journal of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 94, n. 7, p. 1264-1275, 24 jan. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6486>.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p1-14, 2006.

MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; MANCILHA, I. M.; ROBERTO, I. C. Effects of medium supplementation and pH control on lactic acid production from brewer's spent grain. **Biochemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 40, n. 3, p. 437-444, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.01.013>.

MUSSATTO, S. I.; FERNANDES, M.; ROCHA, G. J.M.; ÓRFÃO, J. J.M.; TEIXEIRA, J. A.; ROBERTO, I. C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 7, p. 2450-2457, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>.

NAVARRETE DEL TORO, M; GARCÍA-CARREÑO, F. Evaluation of the progress of protein hydrolysis. **Handbook of food analytical chemistry**. v1. P.141-155. 2002.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6 ed. Porto Alegre: Artmed. 2014.

NIEMI, P.; MARTINS, D.; BUCHERT, J.; FAULDS, C. B. Pre-hydrolysis with carbohydrases facilitates the release of protein from brewer's spent grain.

Bioresource Technology, [S.L.], v. 136, p. 529-534, maio 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.076>.

NIGAM, Poonam Singh. An overview: recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. **Waste Management**, [S.L.], v. 62, p. 255-261, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.018>.

NOVOZYMES. **Enzimas e o Meio Ambiente**. Disponível em
http://www_novozymes_com-images.htm> Acesso em: 20 out. 2017.

ÖZTÜRK, S.; ÖZBOY, Ö.; CAVIDOĞLU, İ; KÖKSEL, H. Effects of Brewer's Spent Grain on the Quality and Dietary Fibre Content of Cookies. **Journal of The Institute of Brewing**, [S.L.], v. 108, n. 1, p. 23-27, 2002. The Institute of Brewing & Distilling.
<http://dx.doi.org/10.1002/j.2050-0416.2002.tb00116.x>.

ÖZVURAL, Emin Burçin; VURAL, Halil; GÖKBULUT, İncilay; ÖZBOY-ÖZBAŞ, Özen. Utilization of brewer's spent grain in the production of Frankfurters. **International Journal Of Food Science & Technology**, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 1093-1099, jun. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.01921.x>.

PANDEY, A., WEB, C.; SOCCOL, C.R.; LARROCHE, C. **Enzyme Technology**. 1 ed. New Delhi: Asiatech Publishers, Inc, 20. 760 p. 2005.

PARCHAMI, M.; AGNIHOTRI, S.; TAHERZADEH, M.J. Aqueous ethanol organosolv process for the valorization of Brewer's spent grain (BSG). **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 362, p. 127764, out. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127764>.

PEDROSO, P. R. F. **Produção de vinagre de maçã em biorreator airlift**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PRIEST, F. G.; STEWART, G. G. **Handbook of Brewing**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2006.562p.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 199, p. 92-102, jan. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>.

REINOLD, M. R. **Manual prático de cervejaria**. 1.ed. São Paulo: Aden, 1997.

REIS, S. F.; GULLÓN, B.; GULLÓN, P.; FERREIRA, S.; MAIA, C. J.; ALONSO, J. L.; DOMINGUES, F. C.; ABU-GHANNAM, N. Evaluation of the prebiotic potential of arabinoxylans from brewer's spent grain. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 98, n. 22, p. 9365-9373, 14 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-014-6009-8>.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

ROMAN, J. A.; SGARBIERI, V. C. Efeito da hidrólise enzimática sobre propriedades funcionais de caseína bovina coagulada pela ação da quimosina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 3, p. 468-474, jul./set. 2005.

ROUTRAY, W.; ORSAT, V. Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: a review. **Food and Bioprocess Technology**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 409-424, 12 abr. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0573-z>.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005, 314p.

SANTOS, M.; JIMÉNEZ, J.J.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; NOZAL, M.J del. Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 80, n. 1, p. 17-21, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00229-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00229-7).

SARAIVA, B. R.; AGUSTINHO, B. C.; VITAL, A. C. P.; STAUB, L.; PINTRO, P. T. M. Effect of brewing waste (malt bagasse) addition on the physicochemical properties of hamburgers. **Journal of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 43, n. 10, p. 328-348, 31 jul. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.14135>.

SEVERO, M. G.; MORAES, K.; RUIZ, W. A. Modificação enzimática da farinha de arroz visando a produção de amido resistente. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n.2, p. 345- 350, 2010.

SEŽUN, M.; GRILC, V.; ZUPANČIČ, G.D.; MARINŠEK-LOGAR, R. Anaerobic digestion of brewery spent grain in a semi-continuous bioreactor: inhibition by phenolic degradation products. **Acta Chim Slov**.v. 58, n.1, p.158-66, 2011.

SILVA, A.; ALMEIDA, F. S.; SILVA, M. F. d; GOLDBECK, R.; SATO, A. C. K. How do pH and temperature influence extraction yield, physicochemical, functional, and rheological characteristics of brewer spent grain protein concentrates? **Food And Bioproducts Processing**, [S.L.], v. 139, p. 34-45, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2023.03.001>.

SPINELLI, S.; CONTE, A.; LECCE, L.; PADALINO, L.; NOBILE, M. A. Supercritical carbon dioxide extraction of brewer's spent grain. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.L.], v. 107, p. 69-74, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.017>.

STALIKAS, C.D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **Journal of Separation Science**, [S.L.], v. 30, n. 18, p. 3268-3295, dez. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.200700261>.

STEINER, J.; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **European Food Research and Technology**, [S.L.], v. 241, n. 3, p. 303-315, 4 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-015-2461-7>.

STOJCESKA, V.; AINSWORTH, P. The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 110, n. 4, p. 865-872, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.074>.

SUN, Ye; CHENG, Jiayang. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 83, n. 1, p. 1-11, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7).

TANG, D.; YIN, G.; HE, Y.; HU, S.; LI, B.; LI, Lin; L.; BORTHAKUR, H. Devajit. Recovery of protein from brewer's spent grain by ultrafiltration. **Biochemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 48, n. 1, p. 1-5, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.05.019>.

TANG, Z.; CENKOWSKI, S.; IZYDORCZYK, M. Thin-layer drying of spent grains in superheated steam. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 67, n. 4, p. 457-465, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.040>.

TREIMO, J.; ASPMO, S. I.; EIJSINK, V. G. H.; HORN, S. J. Enzymatic Solubilization of Proteins in Brewer's Spent Grain. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 13, p. 5359-5365, 14 jun. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf073317s>.

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

VIEIRA, E. F.; SILVA, D. D.; CARMO, H.; FERREIRA, I. M.P.L.V.O. Protective ability against oxidative stress of brewers' spent grain protein hydrolysates. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 228, p. 602-609, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.050>.

VIEIRA, M. A. **Caracterização de farinhas obtidas do resíduo da produção de palmito da palmeira real (Archontophoenix alexandrae) e desenvolvimento de biscoito fibroso**. Florianópolis: UFSC, 2006. 133p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

WATERS, Deborah M.; JACOB, Fritz; TITZE, Jean; ARENDT, Elke K.; ZANNINI, Emanuele. Fibre, protein and mineral fortification of wheat bread through milled and fermented brewer's spent grain enrichment. **European Food Research And Technology**, [S.L.], v. 235, n. 5, p. 767-778, 15 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-012-1805-9>.

WOLTERS, N.; SCHABRONATH, C.; SCHEMBECKER, G.; MERZ, J. Efficient conversion of pretreated brewer's spent grain and wheat bran by submerged cultivation of *Herichium erinaceus*. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 222, p. 123-129, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.121>.

XIROS, C.; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological Potential of Brewers Spent Grain and its Recent Applications. **Waste And Biomass Valorization**, [S.L.], v. 3, n.

2, p. 213-232, 25 fev. 2012. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-012-9108-8>.

YU, J.; AHMEDNA, M.; GOKTEPE, I. Peanut protein concentrate: production and functional properties as affected by processing. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 103, n. 1, p. 121-129, jan. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.012>.

ZHANG, J.; ZANG, L. Enhancement of biohydrogen production from brewers' spent grain by calcined-red mud pretreatment. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 209, p. 73-79, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.110>.

CAPÍTULO II: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DE MALTE¹

RESUMO

O objetivo desse capítulo foi avaliar a potencialidade de reaproveitamento do Bagaço de Semente de Grãos - BSG, um subproduto das cervejarias artesanais, por meio de processos de hidrólise alcalina e enzimática. A Farinha Bruta, material resultante da amostra de BSG desidratado até atingir 10% de umidade e triturado em moinho de rolos, foi submetida a dois tipos de hidrólise: a enzimática e a alcalina, a fim de comparar qual seria o método mais eficiente na obtenção das propriedades tecnológicas: retenção de água e óleo e propriedades emulsificantes. Para a hidrólise alcalina a amostra foi fracionada em três, sendo uma com pH de 9, outra com pH de 10 e a terceira com pH de 11, todas esterilizadas à 121°C nos tempos 15, 20 e 25 minutos a fim de analisar a melhor condição de aprimoramento das características tecnológicas. Na hidrólise enzimática, a amostra pré-tratada foi incubada com enzima Celulase por 16h em pH 7,2. Os resultados apontam que na hidrólise alcalina com pH 10 e tempo 20min, apresenta maior capacidade de retenção de água e de retenção de óleo se comparado à hidrólise enzimática apresentando boas propriedades tecnológicas. Os resultados de emulsificação foram semelhantes para as duas condições testadas. Conclui-se que o BSG potencial para ser reaproveitado como ingrediente em alimentos, especialmente após os processos de hidrólise alcalina e enzimática.

Palavras-chave: Hidrólise. Propriedades Tecnológicas. Bagaço de Malte. Cervejaria.

2.1 INTRODUÇÃO

Entre os países da América Latina produtores de cerveja, o Brasil está entre os principais, e com índices consideráveis de crescimento no setor (GUIMARÃES, 2007). As microcervejarias artesanais (cerca de 500 espalhadas pelo país) correspondem apenas 0,20% em escala nacional. Sendo assim, um enorme espaço para crescimento vem sendo explorado. Com a produção cada vez maior, observa-se também uma maior geração de resíduos industriais provenientes das cervejarias artesanais.

No processo de fabricação da cerveja, a geração de subprodutos é inevitável, sendo o bagaço de malte, também chamado de grão gasto de cervejaria, em inglês, BSG (*brewers' spent grain*), o lúpulo e a levedura. No entanto, como a maioria destes subprodutos é proveniente de matérias-primas agrícolas, eles podem ser reciclados e/ou reaproveitados (DRAGONE, 2007). Estes resíduos possuem pequenos ou nenhum valor econômico e geralmente apresentam problemas de descarte ou alto valor para isto. A conversão desses resíduos para produtos mais nobres agrega valor econômico, ajuda a reduzir o custo de descarte dos resíduos (GONÇALVES, 2014). Por ser formado basicamente por grãos e cascas da cevada original, o material tem composição heterogênea e com características físico-químicas variando conforme o processo produtivo e a formulação da cerveja que pode ser derivada apenas de malte de cevada ou de uma mistura com adjuvantes (REINOLD, 1997).

A fim de aumentar as aplicações potenciais das proteínas insolúveis do BSG, tratamentos químicos como a hidrólise (alcalina e enzimática) são comumente aplicadas (STOJCESKA; AINSWORTH, 2008). As hidrolises são utilizadas para aumentar a solubilidade proteica e transformar material lignocelulósico para vários fins, como fermentação do hidrolisado para produção de bioetanol, extração de polifenóis e outros compostos bioativos, produção de compostos como xilitol e carvão ativado. Sem o processo de hidrólise, o BSG é comumente utilizado na alimentação animal. O BSG hidrolisado também vem ganhando espaço na dieta alimentar humana, embora prejudicada nos aspectos sensoriais principalmente devido ao alto teor de fibra e proteínas insolúveis o que confere diminuição de crocância, sabor amargo, cor escura e diminuição de volume dos produtos quando adicionado em panificação (FREITAS, 2006).

Tratamentos ácidos, alcalinos e utilizando enzimas comerciais, como Alcalase, Flavourzyme, Pepsina, Corolase, Tripsina e Protamex conferem aos hidrolisados características que garantem um papel potencial como alimento funcional (VIEIRA et al., 2017; STEINER, 2015). Com estes tratamentos, a adição do BSG em alimentos ganhou força, pois é além de ser um resíduo nutricionalmente interessante, (possui 15-25% de proteína e 0.7 – 2 % de compostos fenólicos em base seca) está disponível em grande quantidade durante o ano todo (MUSSATO et al., 2006).

Diante do exposto, a pesquisa tem por objetivo avaliar a potencialidade de reaproveitamento do bagaço de malte, um subproduto das cervejarias artesanais, por meio de processos de hidrólise alcalina e enzimática.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de BSG (Bagaço de Semente de Grãos) do estilo de cerveja IPA foi obtida como doação de uma cervejaria artesanal localizada no município de Videira, SC. Após a coleta, a amostra foi submetida à desidratação em uma estufa da marca Quimis, a uma temperatura de 60°C, durante 48 horas, até atingir um teor de umidade aproximado de 10%. A biomassa resultante foi então submetida à trituração em um moinho de rolos da marca Carmomaq, gerando uma farinha bruta (FB) do BSG. Essa farinha foi devidamente armazenada sob vácuo em sacos de polipropileno para utilização nas etapas subsequentes.

Uma porção da amostra de FB foi submetida à caracterização por meio de análises físico-químicas, utilizando-se das metodologias oficiais do Instituto Adolfo Lutz. O restante da amostra foi separado em duas partes distintas para a realização de hidrólises diferentes. Em uma das partes, o pH foi mantido próximo a 7 para a realização da hidrólise enzimática, enquanto que na outra parte, o pH foi ajustado para a realização da hidrólise alcalina, utilizando-se álcalis.

Posteriormente, as amostras hidrolisadas foram distribuídas uniformemente em bandejas e submetidas ao processo de secagem a uma temperatura de 50°C.

A hidrólise enzimática foi conduzida utilizando-se duas enzimas hidrolíticas comerciais distintas, fornecidas pela fabricante Novozymes, denominadas Novozym e Neutrose. Devido à presença de moléculas na casca do BSG que conferem rigidez ao material e podem afetar a atividade enzimática, foi realizado um pré-tratamento

nas amostras, estabelecendo assim a fase de pré-hidrólise. Nessa fase, as amostras destinadas à hidrólise enzimática foram submetidas à lavagem com uma solução composta por uma proporção de 1:3 de etanol e água, além de uma solução de hidróxido de sódio a 1%. Em seguida, as amostras foram aquecidas em banho-maria até atingirem uma temperatura de 58°C. Após a pré-hidrólise, as enzimas foram adicionadas às amostras, respeitando-se as concentrações recomendadas pelo fabricante, e as reações enzimáticas foram conduzidas durante 6 horas. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água destilada, secas em estufa a 50°C e identificadas como "farinha hidrólise enzimática". Essas amostras foram devidamente conservadas em sacos estéreis.

Quanto à outra parte da amostra, destinada à hidrólise alcalina, foram separados três conjuntos nos quais o pH foi elevado para 9, 10 e 11 por meio da adição de hidróxido de sódio. O material foi então colocado em recipientes seguros e submetido ao processo de autoclavagem. O equipamento de autoclave foi utilizado para elevar a temperatura do sistema a 121°C, mantendo-a por 1 hora. Após esse período, o material hidrolisado em pH alcalino foi resfriado, lavado e seco. Essas amostras foram denominadas "farinha hidrólise alcalina pH 9", "farinha hidrólise alcalina pH 10" e "farinha hidrólise alcalina pH 11".

Todos os procedimentos foram realizados em triplicata, garantindo a replicação dos testes para uma análise estatisticamente robusta.

2.2.1 Análises físico-químicas e nutricionais das amostras de BSG

Para avaliar a potencialidade de reutilização da FA diferentes propriedades físico-químicas e nutricionais foram avaliadas. Nesse sentido, a capacidade de retenção de água, capacidade de retenção de óleo e propriedades emulsificantes das diferentes amostras foram identificadas. Das três hidrólises alcalinas, foi determinado a melhor condição para comparação com a hidrólise enzimática.

Além das análises descritas acima, realizou-se a determinação da composição química centesimal, os teores de gordura por meio do método 991.36 da AOAC, (2007); proteína bruta pelo método 968.06 da AOAC, (2007); fibra bruta com o método 991.43 da AOAC, (2007); matéria mineral pelo método 923.03 da AOAC, (2007); e açúcares totais pelo método 923.03 DA AOAC (2007). Todas as análises foram conduzidas em triplicata.

2.2.1.1 Capacidade de retenção de água

A capacidade de retenção de água foi determinada pelo método Beuchat (1977). No qual utiliza 1g de amostra que são pesados em tubos de centrifuga (pré pesados) de 15mL. Para cada amostra foi adicionado 10 mL de água destilada e agitada por 2 minutos utilizando vortex em velocidade máxima. Após a mistura ter sido completamente molhada, as amostras permaneceram em temperatura ambiente por 30 min, depois foram centrifugadas a 1027G por 20 minutos. A capacidade de retenção de água foi calculada por meio da Equação 2.1.

$$CRA = \frac{Massa\ total}{Massa\ seca}$$

Equação 2.1

Onde:

CRA: Capacidade de retenção de água (g).

2.2.1.2 Capacidade de retenção de óleo

A capacidade de ligação ao óleo foi determinada pelo método Chakraborty (1986). Foram pesadas 1 g de amostra em tubos de centrífugas (pré pesados) de 15 mL e adicionados 10 mL de óleo vegetal, utilizando vortex a mistura foi homogeneizada por 2 min e centrifugada a 1027G por 30 min. Imediatamente após a centrifugação, o sobrenadante foi cuidadosamente transferido para uma proveta graduada de 10 mL e o volume anotado para os cálculos. A capacidade de retenção de óleo foi calculada por meio da Equação 2.2.

$$CRO = \frac{Massa\ óleo - Massa\ seca}{Massa\ seca}$$

Equação 2.2

Onde:

CRA: Capacidade de retenção de óleo (g).

2.2.1.3 Capacidade de emulsificante

As propriedades emulsificantes foram avaliadas de acordo com o método de Yasumatsu et al. (1992). Foram depositados em um béquer 3,5g de amostra seca

para 50mL de água destilada e 50mL de óleo vegetal e misturados em agitador magnético por três minutos, a solução foi dividida em 4 tubos de 50 mL que foram centrifugados por 5 minutos a 1027G. A emulsão foi expressa como porcentagem, medindo a altura da camada emulsionante sobre a altura total do líquido, conforme apresentado na Equação 2.3.

$$PE = \frac{\text{Número da camada emulsificante}}{\text{Número total}} \times 100$$

Equação 2.3

Onde:

PE: Potencial emulsificante (%).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização físico-química da matéria-prima bruta

Na Tabela 2.1 encontram-se os resultados obtidos da caracterização físico-química da FB. Além disso, valores disponibilizados pela literatura especializada são apontados.

Tabela 2.1 - Composição centesimal da farinha bagaço de malte bruta (FB) em base seca.

Componente	Resultado	Referências da literatura
Umidade (%)	8,27 ± 0,06	---
Cinzas (%)	3,32 ± 0,03	2,5 – 5,7 ¹
Fibras bruta (%)	13,47 ± 0,71	11,5 -15,5%
Lipídios (%)	5,96 ± 0,03	4,1 – 6,5
Proteínas (%)	19,1 ± 0,24	20,00 ²
Carboidratos (%)	47,9 ± 0,05	Até 59% ²

Nota: ¹Santos et al., 2008.; ²Heinemann et al., (2014).

Fonte: O autor, (2020).

O teor de carboidratos obtidos foi inferior aos valores encontrados na literatura. Heinemann et al. (2014) obtiveram cerca de 59% de carboidratos em suas análises. Entretanto, o percentual de proteínas, obteve semelhança em relação ao mesmo estudo (20 %). Este trabalho definiu a umidade como menor que 10% para a conservação e uso da farinha bruta, outros trabalhos podem usar umidades diferentes. Além disso, as diferenças apresentadas entre os valores obtidos neste estudo e os da literatura ocorrem devido a composição centesimal do BSG estar atrelado a diversos fatores, tais como: variedade da cevada, o tempo de colheita, os

cereais utilizados na maltagem, o processo tecnológico empregado na cervejaria, dentre outros.

Vieira et al. (1999) analisaram farinha de soja previamente selecionadas. Todas elas apresentaram composição centesimal típica de soja comercial, com um conteúdo médio, na base seca apresentados na Tabela 2.2. Essa composição pode variar com a colheita, situação do solo, processo produtivo da farinha.

Tabela 2.2 - Composição centesimal da farinha de soja em base seca.

Componente	Resultado ^{1,2}
Umidade (%)	8,22% - 9,01%
Cinzas (%)	5,41% - 4,81%
Fibras	5,75% - 2,49%
Lipídios (%)	23,04% - 25,10%
Proteínas (%)	34,52% - 30,50%
Carboidratos (%)	32,01% - 34,06%

Fonte: Vieira et al. (1999) ¹. Silva (2012) ²

Comparando os resultados da FB e da farinha de soja (Tabela 2.2), observa-se que elas apresentam semelhanças nos resultados centesimais. Sendo a farinha de soja atualmente a mais utilizadas na incorporação de produtos cárneos como hamburques, salshishas e nuggets. Cabe ressaltar que a FB tem como diferença principalmente a quantidade de fibras que influenciam na digestão. Baseado nesses fatores, pode-se ressaltar que mesmo antes de qualquer tratamento químico a farinha oriunda do BSG apresentou potencial de aplicação, sendo um possível substituinte da farinha de soja. Além disso, o BSG é uma cultura com grande variabilidade genética, sem variedade ou cultivar definido, existindo apenas acessos originados de diversas partes do mundo gerando indivíduos com hábito de crescimento diferenciado, produtividade desuniforme e produção de frutos com teor de óleo heterogêneo (LIMA et al., 2011). Assim, tendo em vista seu elevado potencial alimentício, tornam-se cada vez mais necessários, estudos agrônômicos que possam potencializar a utilização efetiva desta cultura.

2.3.2 Hidrólise alcalina e enzimática

Na Tabela 2.3 apresenta-se os resultados encontrados de pH final após a amostra ter sido alcalinizadas em 3 pH iniciais diferentes (próximo de 9, 10 e 11),

após os testes de hidrólise em autoclave em seus respectivos tempos (15, 20 e 25min). Buscou-se com isso determinar qual melhor resultado de pH final, pois este resultado influenciou nas propriedades funcionais, o pH neutro é o mais indicado para a qualidade do produto final, pois a acidez e alcalidade podem influenciar nas características após adicionar condimentos, farinha e corante. O tempo foi importante uma vez que tempos maiores formam farinhas hidrolisadas mais escuras, o que prejudica a análise sensorial do produto. Objetivou-se trabalhar com os menores tempos que gerassem os pH finais mais próximos de 7 e ainda melhorassem significativamente as propriedades funcionais da farinha.

Tabela 2.3 – Valores de pH e tempo de hidrólise alcalina.

Tempos (min)	Amostras	pH inicial	pH final
15	1	9,05	7,6 ± 0,04
15	2	10,05	7,66 ± 0,06
15	3	11,07	8,9 ± 0,02
20	1	9,09	7,35 ± 0,01
20	2	10,01	7,45 ± 0,02
20	3	11,09	7,6 ± 0,03
25	1	9,08	7,35 ± 0,05
25	2	10,02	7,8 ± 0,06
25	3	11,06	7,9 ± 0,02

Fonte: O autor, (2020).

Nos tempos de 20 e 25 minutos obteve-se melhor pH final, próximo de 7,3, o que se torna um resultado positivo para uma farinha hidrolisada que será aplicada em produtos cárneos. Ainda no tempo de 20 minutos, tivemos um pH de 7,45, também considerado positivo oriundo de um pH inicial de 10. Definiu-se o tempo de 20 minutos como a melhor condição de tempo de hidrólise uma vez que esta farinha equalizou o pH neutro no fim do experimento com uma cor menos escura e mais atrativa. Foram realizados testes de retenção de água para observar em qual pH a mistura obteve melhor resultado. Na Tabela 2.4 observa-se os resultados de retenção de água da farinha em tempo de 20 minutos de hidrólise alcalina em autoclave.

Tabela 2.4 – Retenção de água da farinha hidrolisada em pH variados.

Amostras	pH	Retenção de água
Farinha Bruta	6,5	2,49 ± 0,02
Farinha hidrolisada	9,3	3,11 ± 0,03
Farinha hidrolisada	10,3	3,65 ± 0,05
Farinha hidrolisada	11,3	3,56 ± 0,02

Fonte: O autor, (2020).

No pH 10,3 foi obtido o melhor resultado de retenção de água, a qual reflete a capacidade das proteínas de ligar-se a água. Essa característica é importante em alimentos viscosos, a fim de proporcionar espessamento e corpo a esses produtos (SAETAE; SUNTORNISUK, 2011).

De acordo com os resultados acima, foram realizados testes de retenção de água e óleo nos parâmetros de pH 10 e tempo 20 minutos. Os resultados são demonstrados na Tabela 2.5 e são comparados com os resultados de hidrólise enzimática.

Tabela 2.5 – Retenção de água e óleo de farinha de BSG hidrolisada alcalina e enzimática.

Hidrólise Alcalina		Hidrólise enzimática	
Retenção de água	Retenção de óleo	Retenção de água	Retenção de óleo
3,65	3,1 ± 0,02	3,31	2,56 ± 0,01

Fonte: O autor, (2022).

As duas farinhas hidrolisadas, em teste, apresentaram boa capacidade de absorver óleo, valores esses, aproximados ao obtido para os padrões proteicos de soja. Também é importante considerar que na hidrólise alcalina, as amostras com melhor capacidade de absorver óleo, apresentaram os piores valores para a absorção de água, provavelmente devido a proporção em aminoácidos hidrofílicos e hidrofóbicos. Além disso, esses resultados também podem ser explicados pela possível ocorrência de rompimento de algumas pontes de hidrogênio, pelo NaOH, modificando a conformação das cadeias e consequentemente alterando as características de polaridade e hidrofobicidade dessas proteínas.

2.3.3 Propriedades emulsificantes

Os valores de propriedades emulsificantes para a farinha hidrolisada em autoclave e pela hidrólise enzimática foram similares ($0,56 \pm 0,00$ para alcalina e $0,59 \pm 0,01$ para a hidrólise enzimática), destacando um leve aumento para a hidrólise enzimática. Segundo Lestari et al. (2011), a atividade emulsionante está relacionada com a taxa de desdobramento das proteínas nas interfaces óleo/água, ou seja, essa propriedade está diretamente ligada ao conteúdo proteico adsorvido.

Proteínas, normalmente possuem propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. A atividade emulsionante é uma importante propriedade das proteínas em alimentos emulsionados, tais como queijos, sorvetes, molhos para saladas e carnes processadas (PAGNO et al., 2009). As propriedades também são diretamente dependentes do pH sendo os melhores resultados observados em condições alcalinas (SAETAE; SUNTORNUSUK, 2011).

2.4 CONCLUSÕES

Este estudo buscou avaliar a potencialidade de reaproveitamento do bagaço de malte, um subproduto das cervejarias artesanais, por meio de processos de hidrólise alcalina e enzimática. Foram realizadas análises físico-químicas e nutricionais para caracterizar a farinha de bagaço de malte bruta (FB) e as amostras obtidas após os processos de hidrólise.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o bagaço de malte possui potencial para ser reaproveitado como ingrediente em alimentos, especialmente após os processos de hidrólise alcalina e enzimática. Esses processos melhoram as propriedades funcionais do bagaço de malte, tornando-o mais adequado para aplicações na indústria alimentícia.

No entanto, é importante ressaltar que ainda são necessárias mais pesquisas para otimizar os processos de hidrólise e avaliar a aplicabilidade dessas amostras em formulações de alimentos específicas. Além disso, estudos sensoriais e de estabilidade também são importantes para avaliar a aceitabilidade e a vida útil dos produtos desenvolvidos com o bagaço de malte hidrolisado.

Em suma, este estudo contribui para o conhecimento sobre o aproveitamento de resíduos da indústria cervejeira, demonstrando que o bagaço de malte pode ser transformado em um ingrediente funcional com potencial aplicação na indústria alimentícia. O reaproveitamento desse subproduto não apenas reduz o impacto ambiental, mas também agrega valor econômico ao setor, promovendo a sustentabilidade e a inovação na cadeia produtiva da cerveja artesanal.

REFERÊNCIAS

AOAC. **ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS**, Washington, EUA. Official methods of analysis. 18 ed. Gaithersburg., 2007. 1094p.

BEUCHAT, L.R. Functional and Electrophoretic Characteristics of Succinylated Peanut Flour Protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, p.258-261, 1977. <http://dx.doi.org/10.1021/jf60210a044>

DRAGONE, S. I. M. **Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos**. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

FREITAS, G. L. D. **Potencial antioxidante e compostos fenólicos na cerveja, chopp, cevada (*Hordeum vulgare* L.) e no bagaço de brassagem**. 2006. 86f. Dissertação (mestrado Ciência dos alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

GONÇALVES, G. C.; NAKAMURA, M. T.; VEIT, P.K. **Produção e aracterização De Carvão Ativado Obtido A Partir Dos Resíduos Da Indústria Cervejeira**. 2014. 314p.

GUIMARÃES, R. R. et al. Avaliação nutricional da farinha da entrecasca de melancia (*Citrullus vulgaris* Sobral) em animais. In: **simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, 2007.

HEINEMANN, R.B.; COSTA, N. M. B.; CRUZ, R.; PIROZI, M. R. Valor nutricional de farinha de trigo combinada com concentrado protéico de folha de mandioca. **Revista de Nutrição**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 51-57, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-52731998000100004>.

LESTARI, D.; MULDER, W.; SANDERS, J. P. M.; Jatropha seed protein functional properties for technical applications. **Biochemical Engineering**, v. 53, p.297-304, 2011.

LIMA, R. L. S. de; SEVERINO, L. S.; FERREIRA, G. B.; SOFIA, V.; SAMPAIO, L. R.; BELTRAO, N. E. de M., Propagação de Plantas-Casca de mamona associada a quatro fontes de matéria orgânica para a produção de mudas de pinhão-mansão, **Revista Ceres**, v.58 n.2 , p. 325-329, 2011.

MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p1-14, 2006.

PAGNO, C. H.; BALDASSO, C.; TESSARO, I. C.; FLORES, S. H.; JONG, E. V., Obtenção de concentrado proteico de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas. **Revista Alientos e Nutrição**, v. 20, p 231-239, 2009.

REINOLD, M.R. **Manual Prático de Cervejaria**. 1.ed. São Paulo: Aden, 1997.

SAETAE, D.; SUNTORNUSUK, W., Toxic compound, anti-nutritional factors and functional properties of protein isolated from detoxified *Jatropha curcas* L. seed cake. **International Journal of Molecular Sciences**, v.12, p 66-77, 2011.

SILVA, L. H. et al. Caracterização físico-química e tecnológica da farinha de soja integral fermentada com *Aspergillus oryzae*. **Food Technology**. Campinas, v. 15, n. 4, p. 300-306, out./dez. 2012

STEINER, J.; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **Eur Food Research Technology**, v. 241, p. 303-315. 2015.

STOJCESKA, V.; AINSWORTH, P. The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. **Food Chemistry**, v.110, n.4, p.865–72, 2008.

VIEIRA, C. R.; CABRAL, L. C.; PAULA, A. C. O. Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinadas à alimentação humana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.7, p.1277-1283, 1999.

VIEIRA, E. F.; SILVA, D. D. da; CARMO, H.; FERREIRA, I. M.P.L.V.O. Protective ability against oxidative stress of brewers' spent grain protein hydrolysates. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 228, p. 602-609, ago. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.050>.

CAPÍTULO III: REAPROVEITAMENTO DE HIDROLISADO DO RESÍDUO DE CERVEJARIA PARA PRODUÇÃO DE FERMENTADO ACÉTICO DE CEVADA²

² Esse capítulo foi submetido a revista Química Nova.

RESUMO

O objetivo deste capítulo foi realizar a fermentação BSG oriundo da produção de cerveja do tipo Pilsen para a produção de um fermentado acético. Para a disponibilização de açúcares fermentescíveis foram realizadas as etapas de secagem, moagem, pré hidrólise alcalina em autoclave e hidrólise enzimática. Nesta última etapa, as enzimas protease, celulase e xilanase foram testadas para verificar qual tratamento forneceria açúcar em quantidade estequiométrica mínima para produção de álcoois e posteriormente ácidos em um teor que respeitasse a legislação vigente no Brasil. O hidrolisado com o maior teor de carboidratos fermentescíveis foi levado a fermentação alcoólica e acética, de forma natural pelo método Orleans e com o uso do biorreator *airlift*. O fermentado resultante atendeu as especificações da legislação brasileira de 4% de acidez volátil e menos de 1°GL de álcool residual, similar ao vinagre comercial. O aproveitamento do BSG para a produção de fermentado acético se mostrou viável tecnologicamente, apresentando-se como uma boa opção de valorização deste resíduo.

Palavras chaves: Bagaço de malte. Hidrólise enzimática. Fermentação alcoólica. Vinagre de cevada.

3.1 INTRODUÇÃO

A produção de cerveja no Brasil teve um aumento significativo ao longo dos últimos anos, incluindo o período de 2012 a 2022. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL), a produção de cerveja no país cresceu cerca de 37% entre 2012 e 2021. Em números absolutos, a produção de cerveja no Brasil passou de 12,5 bilhões de litros em 2012 para 17,1 bilhões de litros em 2021 (CERVBRASIL, 2023). Diante desse cenário, buscando a sustentabilidade dessas empresas, existe a necessidade de caracterizar esses resíduos e reaproveitá-los como insumos para o desenvolvimento de produtos.

Ao longo do processo de produção de cerveja quatro resíduos sólidos são gerados, sendo os resíduos sólidos derivados do processamento de grãos, os resíduos secundários oriundos da coagulação proteica que ocorre durante a fervura do mosto, a levedura residual a qual é responsável pela atividade fermentativa microbiana e a terra de diatomáceas que é resultado do processo de filtração e clarificação da cerveja (MATHIAS et al., 2017). Dentre esses resíduos, o bagaço do malte, do inglês brewer's spent grain (BSG) representa 85% do total de resíduos produzidos pela indústria (MATHIAS et al., 2014).

De forma geral, após o processo de fermentação da cerveja, aproximadamente 20 kg de BSG é obtido para cada 100L de cerveja produzida, sendo o mesmo composto principalmente pela casca do grão de cevada, que apresenta celulose, polissacarídeos, lignina, alguns lipídios e componentes polifenólicos, além de proteínas, fibras, vitaminas, minerais e aminoácidos (IVANOVA et al., 2017; MUSSATO et al., 2006). Assim, devido à alta produção desse resíduo, atualmente, as aplicações do BSG compreendem desde a alimentação animal, modificação ou incorporação em alimentos (MATTOS, 2010; CRICIÚMA, 2014; DOBRZANSKI et al., 2008), xarope de glicose, concentrados de proteínas como o xilitol (LINHARES, 2018), ácidos fenólicos (DRAGONE, 2007), gás natural e carvão vegetal (CORDEIRO, 2012).

Uma outra alternativa que vêm se mostrando viável para o aproveitamento do BSG é a sua utilização como matéria-prima para processos de fermentação, com objetivo de gerar produtos de valor agregado, tais como o álcool, fermentados acéticos e bebidas destiladas (STEINER et al., 2015; MELO, MALI, 2014; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). A utilização do BSG em processos fermentativos

exige inicialmente a quebra da celulose, hemicelulose e lignina em açúcares fermentáveis, que possuem cadeias menores e que possam ser convertidos diretamente em produtos de valor agregado, como glicose, manose, galactose e xilose.

Atualmente, existem três técnicas para a obtenção de açúcares fermentescíveis provenientes de materiais lignocelulósicos, a hidrólise com ácido concentrado, a hidrólise com ácidos diluídos e a hidrólise enzimática. Durante o processo enzimático, a biomassa lignocelulósica é primeiramente pré-tratada para aumentar a acessibilidade ao ataque enzimático. No pré-tratamento, a hemicelulose é hidrolisada em um processo similar ao primeiro passo da hidrólise com ácido diluído ou base. Já no segundo passo, a hidrólise propriamente dita, a celulose é quebrada através das enzimas celulasas (AGUIAR, 2010). Os processos de pré-tratamento baseiam-se em técnicas como tratamentos térmicos, químicos, físicos e/ou combinação deles, e tem como objetivo o aumento da recuperação dos açúcares e a mínima liberação de substâncias com potencial ação inibitória ao metabolismo microbiano, que afetam a eficiência e produtividade de um futuro processo fermentativo (LINHARES, 2018; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; BALAT, 2011).

Nesse sentido, uma alternativa promissora é a realização do pré-tratamento com álcali diluído, permitindo obtenção de hidrolisado hemicelulósico rico em xilose e com baixa concentração de compostos inibidores, como o furfural, e ainda um sólido rico em celulose e mais susceptível à ação das enzimas devido ao aumento da área superficial (SANTIAGO; RODRIGUES, 2017; SANTOS et al., 2012). Na hidrólise enzimática são utilizadas Xilases, Alcalases, Celulasas, Flavourzyme, Pepsina, Xilanase, Corolase, Protease, Tripsina e Protamex que conferem aos hidrolisados características que garantem um papel potencial como alimento funcional (VIEIRA et al., 2017; STEINER, 2015).

As principais vantagens da hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos, em comparação com as modificações químicas são as condições operacionais mais brandas (pH e temperatura), especificidade das reações, redução de reações colaterais e a minimização da geração de resíduos durante o processamento (RABELLO, 2007). Assim, nos últimos anos vem aumentando o número de pesquisas envolvendo hidrólise enzimática de materiais celulósicos para posterior utilização de substrato de fermentação, tais como resíduos de milho,

bagaço de cana de açúcar (ÖHGREN, 2007). Especificamente para o caso do BSG, alguns estudos já relataram a utilização de hidrólise enzimática. Luft (2016), realizou a hidrólise de BSG utilizando amilases através dos métodos de agitação, sonificação, ultrassom e dióxido de carbônico supercrítico, e obteve um bom desempenho na obtenção de açúcares fermentescíveis, destacando-se o ultrassom em relação as demais tecnologias testadas com um rendimento de 50%. Maione et al. (2018) realizaram a hidrólise enzimática do BSG pré-tratados e obtiveram rendimento em glicose de 74%.

A utilização de BSG utilizando o processo de fermentação enzimática surge como uma nova proposta promissora para utilização dos resíduos da indústria cervejeira. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar a produção de fermentado de ácido acético de cevada utilizando o BSG, por meio de dois processos o *Airlift* e o método Orleans, diminuindo a geração de resíduos sólidos nas indústrias cervejeiras.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do BSG

O BSG foi fornecido por duas cervejarias artesanais situadas no Oeste de Santa Catarina. Após a coleta o BSG foi imediatamente seco em estufa de ventilação forçada (Rhomos RH E-1500) por 48h à 60°C e triturado em moinho de bolas (Marconi MA800) resultando em partículas de tamanho aproximado de 0.5 mm (30 mesh). Após a secagem, as amostras foram acondicionadas em sacos de polipropileno em local seco a 20°C.

O BSG foi caracterizado quanto ao teor de umidade (AOAC 992.15, 2007), proteína bruta (AOAC 968.06, 2007), lipídios (AOAC 991.36, 2007), fibras (AOAC 991.43, 2007), resíduo fixo mineral (AOAC, 923.03, 2007), açúcares totais (AOAC 923.03, 2007) e açúcares redutores (ART) pelo método 3,5-dinitrossalicílico ácido (DNS) (FERNANDES et al., 2007; UENOJO, 2003). Foram coletadas amostras de três produções diferentes de cerveja que utilizava a mesma formulação de produto (mesmo maltes e mesmo processo).

3.2.2 Determinação da atividade enzimática

A atividade das enzimas celulase e xilanase foi avaliada pelo método do ácido dinitrossalicílico (DNS) seguindo recomendações de Fernandes et al. (2007). Uma unidade de atividade enzimática (UI) foi definida como aquela que libera um μmol do açúcar redutor. A atividade da enzima da Neutrase (Protease - Novozymes®) foi realizada conforme a metodologia de Petterson (1977) na absorbância a 420 nm. Uma UI foi definida como aquela que libera um μmol de peptídeos solúveis. Os fatores avaliados para determinar a melhor UI foram o tampão (Tris-HCl 0,1M e Acetato 0,1M), pH (5, 6, 7 e 8), e a temperatura (40°C e 50°C).

3.2.3 Hidrólise Enzimática

O pré-tratamento do BSG foi realizado a partir da adição de 1,2 L de solução aquosa/etanólica (25:75, v/v) com 1% de NaOH (m/v) em 300g de material seco. O sistema foi submetido à pré-hidrólise em autoclave a 121°C, a pressão de 1bar por 60 min. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água corrente, filtradas em peneiras de 35 mesh e secas em estufa (60°C por 36h).

A hidrólise enzimática foi conduzida utilizando-se duas enzimas comerciais, sendo uma Neutrase (Protease - Novozymes®) e uma Celulase e Xilanase (Biomass Hydrolysis BHU-2 - Novozymes®). As condições para a hidrólise enzimática foram indicadas pelo fabricante ($3\text{mL}_{\text{enzima}} \text{Kg}_{\text{amostra}}^{-1}$, temperatura de 50°C e pH 6,0 em tampão de acetato, por um tempo de 18h, sob agitação a 100rpm). A quantificação dos açúcares redutores totais (ART) foi realizada a 20 minutos. Para fins de comparação do processo, a hidrólise enzimática também foi conduzida no BSG sem a etapa de pré-tratamento.

3.2.4 Fermentação alcoólica e acética para a produção de fermentado acético

A fermentação alcoólica foi conduzida utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (1g de levedura/g de hidrolisado) por 10 dias em condições anaeróbias à 20°C, em reator com escape de CO₂. Para iniciar a fermentação alcoólica foi

necessário corrigir a quantidade de sólidos solúveis obtida na etapa da hidrólise enzimática para 14° Brix. A quantificação dos açúcares redutores no álcool foi realizada a cada 2 dias. Os ensaios foram conduzidos em triplicata. Os fermentados alcoólicos foram armazenados em fracos âmbar e acondicionados sob refrigeração.

Após a fermentação alcoólica, com o fermentado alcoólico com 9°GL em álcool, foi realizada a fermentação acética natural pelo método clássico Orleans e fermentação em biorreator *airlift* de bancada (PEDROSO, 2003).

O biorreator *airlift* com circulação externa foi construído em vidro borossilicato e com um volume útil de 6,5 L. Uma pedra porosa foi utilizada como dispersor de ar comprimido, a uma temperatura controlada à 25°C. O biorreator dispunha de orifícios para a saída de ar, controle de temperatura e retirada das amostras. O teor de ácido acético e acidez nas amostras foi determinado em intervalos periódicos de 2 dias pelo método *airlift* e a cada 10 dias pelo método clássico Orleans, até atingir o teor de ácido acético de 4 g por 100mL expressa em ácido acético (4%), o qual é determinado pela legislação vigente.

3.2.5 Rendimento e produtividade da fermentação alcoólica

O rendimento da fermentação alcoólica foi calculado utilizando-se os valores de etanol produzido (% p/v) em relação aos açúcares consumidos (% p/v), como apresentado na Equação 3.1, seguindo recomendações de Aquarone et al. (2001). Enquanto isso, a produtividade da fermentação alcoólica foi calculada considerando-se o etanol produzido (% p/v) em relação ao tempo total de fermentação (horas), em (g L h⁻¹), segundo a Equação 3.2 seguindo recomendações de Aquarone et al. (2001).

$$\text{Rendimento etanol \%} = \frac{(Et \times 0,7895) \cdot 100}{Ac}$$
Equação 3.1

Onde:

Et: etanol produzido (mL/100mL)

0,7895: densidade do etanol (g/mL)

Ac: açúcar consumido (g/100mL)

$$\text{Produtividade etanol \%} = \frac{(Et \times 0,7895)}{t}$$
Equação 3.2

Onde:

Et: etanol produzido (mL 100mL⁻¹)

0,7895: densidade do etanol (g mL⁻¹)

t: tempo total da fermentação (horas)

3.2.6 Rendimento e produtividade da fermentação acética

O rendimento em ácido acético foi calculado em função do álcool consumido e da acidez produzida, de acordo com a Equação 3.3. Além disso, a produtividade em ácido acético foi calculada segundo a Equação 4.

$$\text{Rendimento ácido acético \%} = \frac{(AA \times 0,100)}{(Et \times 1,304)} \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo:

AA: ácido acético produzido (g/ 100 mL)

1,304: rendimento estequiométrico na conversão de álcool em ácido acético

Et: álcool consumido (g/100 mL)

$$\text{Produtividade ácido acético (Paa)} = \frac{(Vaa \times AA)}{(tx \times VU)} \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo:

Paa: produtividade em ácido acético (g L h⁻¹)

Vaa: volume de ácido acético produzido por ciclo (L)

AA: ácido acético (g L⁻¹) no volume produzido

t: tempo de fermentação do ciclo (h)

VU: volume útil do reator (L)

3.2.7 Determinação de açúcares redutores

Durante o ensaio foram realizados diferentes análises em ordem de avaliar o processo de fermentação. O teor de grau alcoólico (°GL) foi realizado pelo método do ebulliométrico, seguindo recomendações de Alves, (2014). A acidez total e acidez volátil foram determinadas pelo método proposto pelo Instituto Adolfo Lutz (Lutz, 2010) com solução de hidróxido de sódio 1M para bebidas fermentadas. Os valores de pH das amostras foram determinados em pHmetro Quimis (modelo Q400BD). A

determinação de sólidos solúveis foi feita em leitura direta em refratômetro (European Brewery Convention, 2005).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização do BSG

A composição do BSG pode variar com o tipo da cevada utilizada, tempo de colheita, características do lúpulo e dos adjuntos utilizados, e da tecnologia do processo de produção da cerveja (SANTOS et al., 2003). Nesse sentido, o BSG utilizado mostrou-se um subproduto tecnologicamente viável para ser empregado como substrato em processos fermentativos devido ao seu alto conteúdo de carboidratos, dos quais 4,86% são açúcares redutores e podem ser facilmente assimilados por microrganismos (Tabela 3.1). Pré-tratamentos térmicos, físicos ou químicos combinados a processos enzimáticos possibilitam a clivagem de dissacarídeos (celulose) e polissacarídeos (hemicelulose e lignina) em açúcares mais simples e fermentáveis, levando ao aumento de produtividade nos processos (AGUIAR, 2010). Além disso, o seu alto conteúdo proteico e alto teor de fibras também o potencializam para incorporação ou suplementação de farinhas. O baixo conteúdo de umidade no material (8.27%) permite a manutenção da sua estabilidade química e microbiológica durante a sua estocagem.

Tabela 3.1 – Caracterização físico-química do BSG para utilização no processo de hidrólise enzimático.

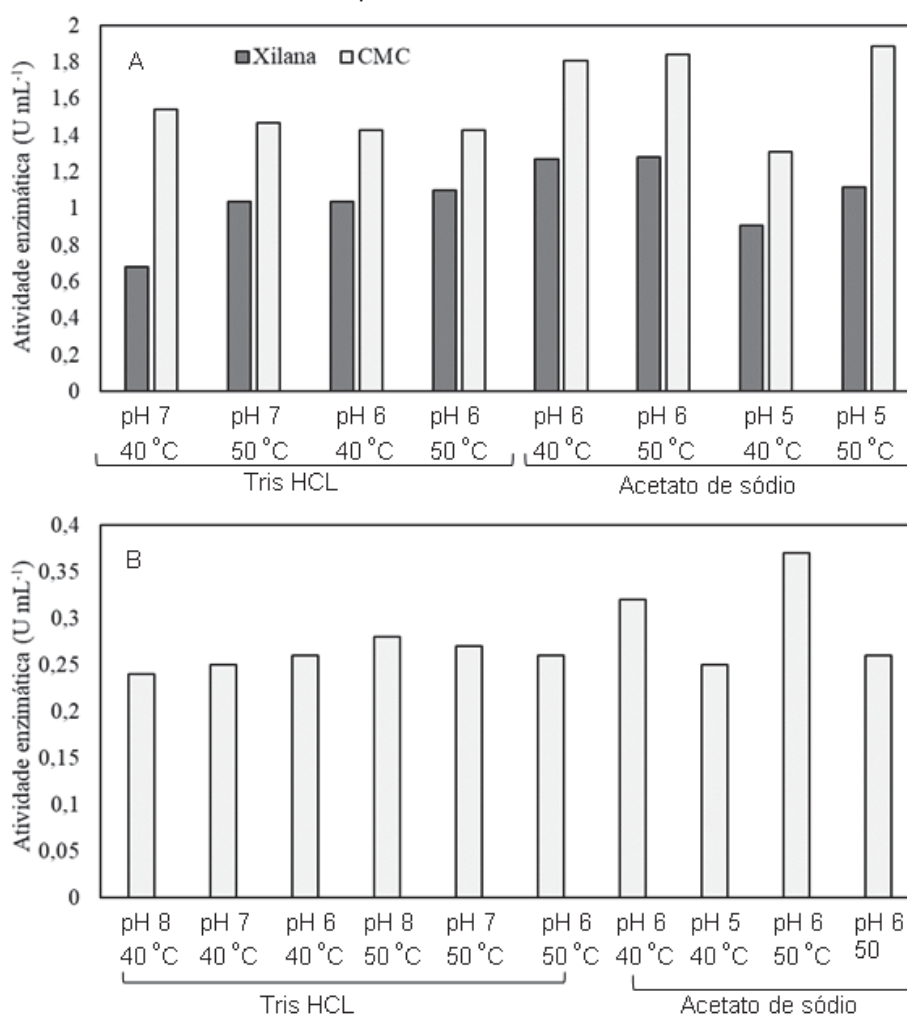
Parâmetros analisados	Concentração (g/100g)
Umidade	8,27±0,06
Matéria mineral	3,32±0,03
Lipídios	8,68±0,21
Proteína bruta	19,27±0,24
Fibra Bruta	17,6±0,34
Carboidratos totais	27,90±0,52
Açúcares redutores	4,86±0,18

Fonte: O autor, (2020).

3.3.2 Definição das condições enzimáticas ótimas

A atividade enzimática do BSG foi realizada variando os parâmetros de pH e temperatura para cada tipo de enzima. A atividade enzimática foi monitorada para cada condição testada e são apresentadas na Figura 3.1. As maiores atividades enzimáticas para todas as enzimas estudadas foram verificadas na temperatura de 50°C, com um valor ótimo de pH de 6.0 em tampão acetato de sódio. Já as enzimas xilanase e celulase, quando em tampão acetato de sódio, mostram atividades equiparáveis também em outras condições operacionais (40°C, pH 6.0 e 50°C, pH 5.0). Diniz & Martin (1997) avaliaram também a atividade da Neutrase, e identificaram condições ótimas em pH 6,0 e temperatura de 40 a 50 °C.

FIGURA 3.1 - Teste da condição ideal para a atividade enzimática das enzimas Celulase Xilanase e Proteases. (A) Atividade enzimática para verificação da condição ideal para atividade de celulase e xilanase comercial; (B) Atividade enzimática para verificação da condição ideal para atividade de protease comercial.



Fonte: o autor, (2020).

3.3.3 Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática foi realizada com o propósito de disponibilizar os açúcares fermentescíveis para as etapas de fermentações, e foi dividida em duas etapas. Inicialmente, na primeira etapa, ocorreu o pré-tratamento permitindo aumento da recuperação dos açúcares e na segunda etapa o uso de enzimas que promoveu a quebra das macromoléculas. O percentual de açúcares fermentescíveis disponíveis após cada tratamento (com e sem pré-hidrólise química) e submetidos aos diferentes tratamentos enzimáticos são apresentados na Tabela 3.2. Anteriormente a estes tratamentos, o BSG úmido não possuía açúcares fermentescíveis em quantidades relevantes devido a eficiência da fermentação nas indústrias cervejeiras avaliadas.

Tabela 3.2 – Porcentagem de açúcar redutor gerado com diferentes tratamentos de hidrólise química e enzimática.

Tratamento	% Açúcar Redutor
BSG sem pré hidrólise química	1,43
BSG com pré-hidrólise química	1,38
Protease sobre BSG sem pré hidrólise química	2,76
Protease sobre BSG com pré hidrólise química	3,05
Celulase e xilanase sobre BSG sem pré hidrólise química	4,60
Celulase e xilanase sobre BSG com pré hidrólise química	3,30
Protease, celulase e xilanase sobre BSG sem pré hidrólise química	3,50
Protease, celulase e xilanase sobre BSG com pré hidrólise química	4,70

Fonte: o autor, (2020).

O tratamento enzimático foi eficiente para a degradação dos açúcares complexos, transformando-os em açúcares fermentescíveis (Tabela 3.2). Além disso, o *pool* enzimático contendo as enzimas de protease, celulase e xilanase, se sobressaiu quando comparado ao BSG com pré-hidrólise química, alcançando uma porcentagem de açúcar 3 a 4 vezes maior quando há o pré tratamendo alcalino. Comportamento oposto foi verificado quando as enzimas celulase e xilanase foram submetidas a pré-hidrólise. Nesse caso, o pré-tratamento diminuiu a conversão dos açúcares complexos em açúcares fermentescíveis em aproximadamente 28,3% . O BSG é composto principalmente por hemiceluloses (20 a 40% de arabinoxilanos), celulose, proteínas e lignina. Após tratamento químico e enzimático é possível obter quantidades significativas de xilose e arabinose (XIROS; CHRISTAKOPOULOS, 2012), os quais podem ser submetidos a processos fermentativos para a obtenção de outras substâncias (MUSSATTO, 2014). Segundo Ogeda & Petri (2010), tem sido

notado um melhoramento na atuação das enzimas celulásicas quando a biomassa lignocelulósica é submetida a tratamentos prévios. Pesquisas desenvolvidas por Meneses et al. (2013) indicaram um aumento significativo na digestibilidade da celulose de compostos lignocelulósicos, tornando o substrato mais acessível ao ataque das enzimas do complexo celulásico. Segundo Lee et al. (1997), o pré-tratamento com NaOH aumenta a exposição da celulose, devido ao efeito deslignificante, melhorando a hidrólise enzimática.

A utilização de proteases, na hidrólise do BSG pode liberar aminoácidos onde os principais são lisina, histidina, asparagina, treonina, prolina, glicina, alanina, valina, metionina, isoleucina, leucina, triptofano e fenilalanina e estes podem ser utilizados como fonte para o crescimento da *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação (OGEDA;PETRI, 2010))

Nesse sentido, a condição escolhida para a fermentação foi a que gerou maior quantidade de açúcares redutores, pensando unicamente na maior eficiência de produção alcoólica e posteriormente acética. A condição sem pré tratamento que gerou 4,60% seria uma opção também interessante por reduzir uma etapa do processo.

3.3.4 Fermentação alcoólica e acética

O fermentado alcoólico apresentou acidez total média de 61 meq/L⁻¹ e acidez expressa em ácido acético de 0,87 g *ác. acético*/100 mL⁻¹. Segundo a legislação brasileira sobre os padrões de identidade e qualidade de vinho e derivados da uva e cachaça, o valor da acidez do vinho deve estar entre 55,00 a 130,00 meq L⁻¹ (BRASIL, 1997). Portanto, a acidez encontrada está de acordo com a legislação brasileira. Estes resultados são semelhantes ao encontrado por Soto (2011) que realizou a fermentação alcoólica do mosto hidrolisado de cascas de mandiocas. A acidez das amostras depende do controle no processo de fermentação, em relação a fatores como: estirpe da levedura predominante; pureza, o tempo e temperatura da fermentação; e o manejo do mosto

Outro fator que pode influenciar no aumento da acidez inicial do mosto e a liberação de acetato durante o pré-tratamento do BSG. De acordo com Santiago (2013), apenas o contato da solução de hidróxido de sódio com o bagaço de malte por 2 minutos é capaz de solubilizar acetato e que essa capacidade tende a

aumentar com o aumento da concentração de NaOH. A máxima concentração de acetato encontrado foi de $0,86 \text{ g L}^{-1}$ com NaOH em concentração de 1%.

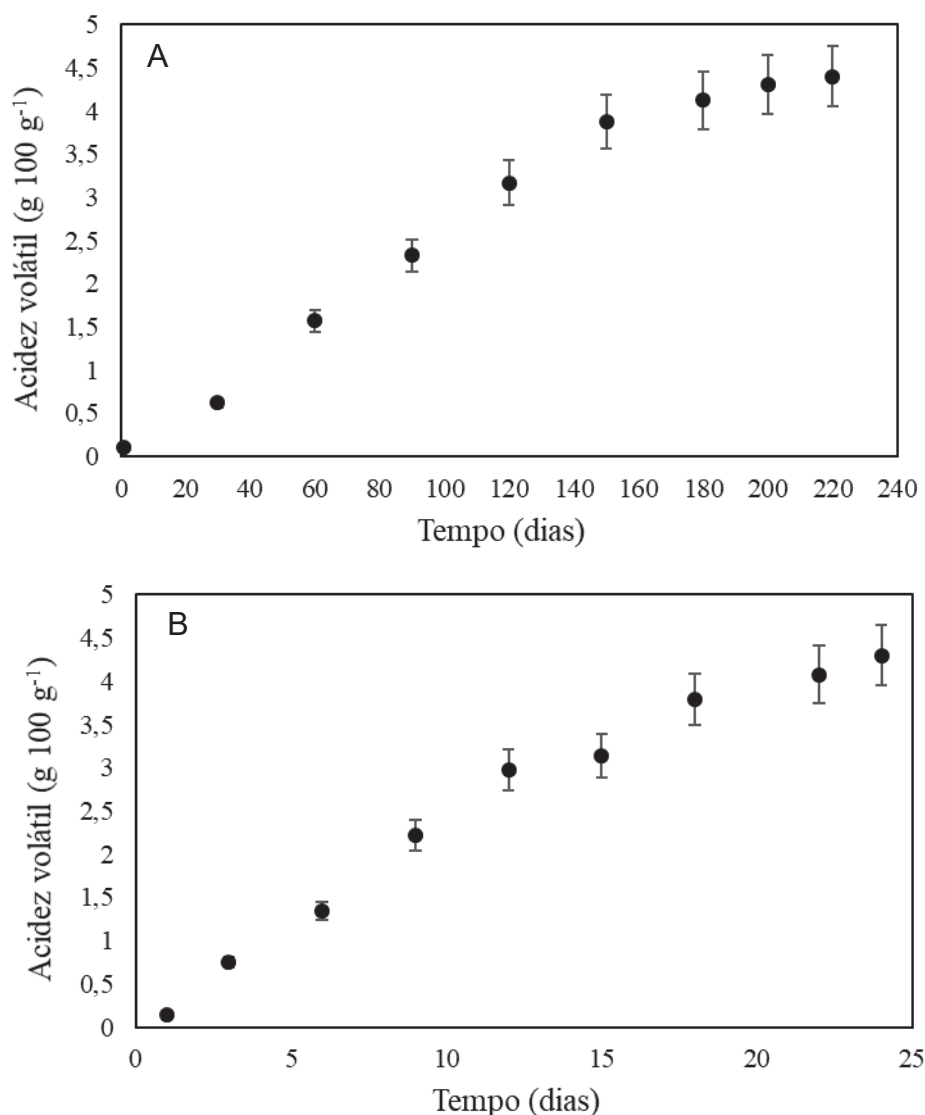
O grau alcoólico real do fermentado de BSG foi de $6,6 \text{ mL} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$. Segundo Aquarone et al. (2001) a proporção da conversão do açúcar para álcool, geralmente, é de 2:1. Sendo assim, o grau alcoólico atingido foi 2,9% menor do que o esperado ($7,0 \text{ mL} / 100 \text{ mL}^{-1}$), considerando o teor de sólidos solúveis inicial (14°Brix). O rendimento da fermentação alcoólica do BSG foi de 41% e a produtividade de $0,1 \text{ g L h}^{-1}$. Este rendimento foi semelhante aos 39% obtidos por Martins et al. (2020) na fermentação alcoólica para a obtenção de uma aguardente de mandioca. Estes valores são considerados como satisfatórios pois a eficiência da fermentação alcoólica do presente trabalho foi de 77%.

Em geral, a fermentação do mosto de BSG apresentou bons resultados quanto à produção de etanol, consumo de açúcares, produtividade, eficiência e rendimento em etanol.

O fermentado alcoólico obtido do BSG foi utilizado como substrato para a fermentação acética pelos métodos Orleans e *Airlift*. A concentração equivalente de álcool adicionado no biorreator Orleans foi maior do que a concentração equivalente do biorreator *airlift*, demonstrando que o processo em biorreator *airlift* apresentou superioridade na conversão de álcool em ácido acético. O tempo gasto para obter o produto final foi de 180 dias para o Orleans e de 21 dias para o *Airlift*.

A Figura 3.2 apresenta a evolução da acidez através dos processos *Airlift* e Orleans. Percebe-se que pelo método *Airlift* depois de 6 dias a acidez volátil foi de $1,3 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$, enquanto que para atingir valor semelhante pelo processo Orleans foram necessários 60 dias de operação. Com isso pode-se dizer que o biorreator *airlift* apresentou um desempenho superior na produção de vinagre em relação ao biorreator clássico. Este resultado foi semelhante ao encontrado por Pedroso (2003) e de Soto, (2011).

FIGURA 3.2 - Evolução do percentual de acidez volátil em relação ao tempo de fermentação nos diferentes métodos utilizados para a produção do vinagre. A) Método Orleans; b) Método *Airlift*.



Fonte: O autor, (2020).

A produtividade em ácido acético no biorreator *airlift* foi superior ($0,581 \text{ g l h}^{-1}$) à produtividade em ácido acético do biorreator Orleans ($0,081 \text{ g l h}^{-1}$). O sistema de aeração utilizado no biorreator *airlift* propiciou melhores condições de oxidação e acelerou o processo, demonstrando que o processo em biorreator *airlift* apresentou superioridade na conversão de álcool em ácido acético.

O rendimento para o processo Airlift (6,11%) foi superior ao encontrado por Soto (2011) que realizou a produção de vinagre a partir de casca de mandioca. A diferença nos valores pode ser devido aos aminoácidos, provenientes da hidrólise enzimática quando esta foi conduzida com a protease. A presença de alguns nutrientes, tais como aminoácidos, controla a atividade de microrganismos, de modo

que a sua multiplicação e funcionamento desses podem ser favorecidos, melhorado a eficiência do processo (MARTINS et al., 2020). A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros físico-químicos dos fermentados de BSG obtidos pelo método *Airlift* e Orleans.

Tabela 3.3 – Valores médios dos parâmetros físico-químicos dos fermentados de BSG obtidos pelo método *Airlift* e Orleans.

Parâmetros físico-químicos	Método <i>Airlift</i>	Método Orleans
Densidade (g mL ⁻¹)	1,09	1,10
Extrato seco total (g 100g ⁻¹)	8,33	8,50
Acidez total (g100g ⁻¹)	4,34	4,31
Acidez volátil (g 100g ⁻¹)	4,12	4,15
Acidez fixa (g 100g ⁻¹)	0,19	0,19
Teor de álcool (g l ⁻¹)	0,1	0,2

Fonte: O autor, (2020).

Os fermentados acéticos obtidos são considerados de boa qualidade, pois atendem a legislação brasileira nos termos de produção de ácido acético e álcool. Os teores de ácido acético nos produtos finais foi de 4,12, para o método Orleans e 4,15 g.100g⁻¹, para o método *airlift* e os teores finais de álcool próximos a zero.

3.4 CONCLUSÃO

A produção de fermentado de ácido acético de cevada utilizando o BSG foi avaliado neste trabalho utilizando dois processos o *Airlift* e o método Orleans. Os açúcares fermentescíveis a partir do bagaço de malte foram obtidos empregando o pré-tratamento químico e enzimático empregando as enzimas xilanase.

- A melhor condição de hidrólise foi a temperatura de 50 °C a pH 6 por 18 h, obtendo as maiores concentrações de açúcares redutores.
- A eficiência do biorreator *airlift* em relação ao biorreator Orleans para fermentação acética pôde ser comprovada através da produtividade em ácido acético onde o biorreator *airlift* se mostrou superior.
- O aproveitamento BSG para a produção de fermentado acético se mostrou viável tecnologicamente. O fermentado produzido atendeu as especificações da legislação brasileira com características similares a vinagres comerciais, apresentando-se como uma boa opção de valorização deste resíduo.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, C.M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. Toledo, UNIOESTE, 2010, 106f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2010.
- ALVES, L. M. F. **Análise físico-química de cervejas tipo pilsen comercializadas em Campina Grande na Paraíba**. Trabalho de conclusão de curso de química industrial, Campina Grande, p. 1-44, 2014.
- AOAC. **ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS**, Washington, EUA. Official methods of analysis. 18 ed. Gaithersburg., 2007. 1094p.
- AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia na produção de alimentos**. Vol. 4. Editora Blücher, p. 554, São Paulo. 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA (CERVBRASIL)**. "Cerveja", 2023. Disponível em: <https://cervbrasil.org.br/cerveja/>. Acesso 21 fev. 2023.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**. V.52, n.2, p.858-875, 2011.
- BRASIL. **Decreto n. 2.314, de 4 de setembro de 1997**. Regulamenta a Lei n. 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Brasília, 1997.
- CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; GUSMÃO, R. P. Caracterização do bagaço de malte oriundo de cervejarias. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.7, n.3, p 20-22, 2012.
- CRICIÚMA. **Sustentabilidade e gestão de resíduos em cervejarias: reaproveitamento do bagaço de malte de cevada na elaboração de pão nutritivo e funcional**. SENAC, 2014.
- DINIZ, F.M.; MARTIN, A.M. Effects of the Extent of Enzymatic Hydrolysis on Functional Properties of Shark Protein Hydrolysate. **Lwt - Food Science And Technology**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 266-272, maio 1997. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/fstl.1996.0184>.
- DOBRZANSKI, J; DIAS, LF; AYALA, LAC. Característica e utilização do bagaço de cerveja em panificação. In: **IV Semana de Tecnologia em Alimentos**, 2008. Ponta Grossa. Paraná: UTFPR. v.2, n.7, 2008.
- DRAGONE, S.I.M. **Aproveitamento Integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos**. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

FERNANDES, L. P.; ULHOA, C. J.; ASQUIERI, E. R.; MONTEIRO, V. N. Produção de amilases pelo fungo *Macrophomina phaseolina*. **Revista eletrônica de Farmácia**. v. 5, p. 43-51, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed, São Paulo. 2008. 214p.

IVANOVA, K.; DENKOVA, R.; KOSTOV, G.; PETROVA, T.; BAKALOV, I.; RUSCOVA, M.; PENOV, N. Extrusion of brewers' spent grains and application in the production of functional food. Characteristics of spent grains and optimization of extrusion. **Journal Of The Institute Of Brewing**, [S.L.], v. 123, n. 4, p. 544-552, 15 ago. 2017. The Institute of Brewing & Distilling. <http://dx.doi.org/10.1002/jib.448>.

LINHARES, L. L. **Avaliação do potencial de aproveitamento do bagaço de malte cervejeiro para obtenção de xarope de glicose**. Rio de Janeiro, UFRJ, 125f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

LUFT, L. **Hidrólise enzimática do bagaço de malte usando tecnologias alternativas visando à obtenção de açúcares fermentescíveis**. Santa Maria: UFSM. 2016. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

MAIONE, N.R. **Pré-tratamento hidrotérmico do bagaço de malte (BSG) visando a produção de etanol de segunda geração**. Goiânia: UFG, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Goiás, 2019.

MARTINS, T. G. T.; EVERTON, G. O.; ROSA, P. V. S.; CARVALHO JÚNIOR, R.; FONSECA, D.; NASCIMENTO, D. P. d.; DANTAS, H.A. de A.; SOUTO, L. A. S.; MOUCHREK FILHO, V. E. Produção e físico-química de aguardente de mandioca (tiquira) por via enzimática. **Ciências Tecnológicas, Exatas e da Terra e Seu Alto Grau de Aplicabilidade 2**, [S.L.], p. 39-45, 14 jul. 2020. Atena Editora. <http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.7702014074>.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M.; SERVULO, E. F. Caracterização de resíduos cervejeiros. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis: 2014. MATHIAS, T.R.S.; AGUIAR, P.F.; SILVA, J.B.A.; MELLO, P.P.M.; SÉRVULO, E.F.C.. Brewery waste reuse for protease production by lactic acid fermentation: **Food Technology and Biotechnology**, v.55, p.218-224, 2017.

MATTOS, Camila. **Desenvolvimento de um pão fonte de fibras a partir do bagaço de malte**. 2010. 41 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MELLO, L. R.P.F.; MALI, Suzana. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 55, p. 187-193, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>.

MENESES, N. G.T.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 108, p. 152-158, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.015>.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p1-14, 2006.

MUSSATTO, Solange I. Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 94, n. 7, p. 1264-1275, 24 jan. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6486>.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000700023>.

ÖHGREN, Karin; VEHMAANPERÄ, Jari; SIIKA-AHO, Matti; GALBE, Mats; VIIKARI, Liisa; ZACCHI, Guido. **High temperature enzymatic prehydrolysis prior to simultaneous saccharification and fermentation of steam pretreated corn stover for ethanol production**. *Enzyme And Microbial Technology*, [S.L.], v. 40, n. 4, p. 607-613, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.05.014>.

PEDROSO, P. R. F. **Produção de vinagre de maçã em biorreator airlift**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
SANTIAGO, B.L.S.; RODRIGUES, F.A. Processamento de biomassa lignocelulósica para produção de etanol: uma revisão. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v. 03 n. 07, p. 1011-1022, 2017.

SANTOS, M; JIMÉNEZ, J.J; BARTOLOMÉ, B; GÓMEZ-CORDOVÉS, C; NOZAL, M.J del. Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 80, n. 1, p. 17-21, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146\(02\)00229-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146(02)00229-7).

STEINER, J.; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **European Food Research and Technology**, [S.L.], v. 241, n. 3, p. 303-315, 4 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-015-2461-7>.

VIEIRA, E. F.; SILVA, D. D.; CARMO, H.; FERREIRA, I. M.P.L.V.O. Protective ability against oxidative stress of brewers' spent grain protein hydrolysates. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 228, p. 602-609, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.050>.

XIROS, C.; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotechnological Potential of Brewers Spent Grain and its Recent Applications. **Waste And Biomass Valorization**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 213-232, 25 fev. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-012-9108-8>.

CAPÍTULO IV: ADSORÇÃO DE CROMO USANDO CARVÃO ATIVADO PROVIENTE DO BAGAÇO DE MALTE: CINÉTICA E TERMODINAMICA³

³Esse capítulo foi publicado como artigo na Revista Ciência Rural. v.53. N.10. Rodrigo Geremias, Catiane Pelissari, Nelson Libardi, Danielle Carpiné, Rosemary Hoffman Ribani. **Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics**, p. e20210914, 2023. <http://doi.org/10.1590/0103-8478cr20210914>

ABSTRACT

Brewer's spent grain (BSG) was used as a precursor for the preparation of activated carbon via chemical activation with zinc chloride. The variables (pyrolysis temperature, pyrolysis time, mass of the precursor material, concentration of the activating agent) involved in the preparation process were evaluated and optimized from a fractional factorial design. The pyrolysis temperature and the concentration of the activating agent were the factors that had the greatest influence on the adsorption capacity of the biochar. The activated carbon obtained with the optimized preparation conditions identified (pyrolysis temperature of 700°C, pyrolysis time 30 min, percentage of activating agent of 20% and contact time of 12 h) resulted in an equilibrium adsorption capacity of 78.13 mg g⁻¹ and a yield of 26.42%. The optimized biochar was applied to the adsorption of chromium Cr(NO₃)₃ in aqueous solution, under different stirring speeds (100, 150 and 200 rpm). The higher agitation speed reduced the adsorption capacity of the coal (90, 87 and 72 mg L⁻¹ for 100, 150 and 200 rpm, respectively). In addition, the adsorption kinetics were fast and the adsorption equilibrium occurred around the first 65 min. The pseudo-first order model was the one that best described the chromium adsorption kinetics. The Redlich-Peterson isothermal model was the one that best fitted the experimental data, with the parameter *g* (close to 1) suggesting Langmuir's assumptions as the most appropriate to describe the adsorption of chromium on the optimized activated carbon.

Keyword: biosorption. Chromium. Biochar. kinetics.

4.1 INTRODUCTION

The implementation of new brewing industries has increased significantly in recent years (CORDEIRO et al. 2012; CARVALHO et al., 2013). Among the types of waste generated by beer production, Brewer's spent grain (BSG) represents 85% of the total waste produced by the industry (MATHIAS et al., 2014). In general, after the beer fermentation process, approximately 20 kg of BSG is obtained for every 100 L of beer produced, the same being mainly composed of barley grain hulls, which contain cellulose, polysaccharides, lignin, some lipids and polyphenolic components, in addition to proteins, fibers, vitamins, minerals and amino acids (IVANOVA et al., 2017; MUSSATO et al., 2006).

The large volume of BSG generated by the production process associated with its low cost and its inherent physicochemical characteristics make this residue an attractive biotechnological raw material to be used for the most varied purposes (CARVALHO et al., 2023). Currently within the scope of the research, many alternatives have been proposed for the use of BSG in the most varied segments, such as in the feeding of animals and ruminants, production of breads and hamburgers, production of biodegradable foams, among others (ALIYU; BALA 2011; MELLO; MALI, 2014; KTENIOUDAKI et al., 2012; CARVALHO et al., 2023).

Recently, in addition to these applications, the production of activated carbon (AC), currently known as biochar from BSG has emerged as a promising alternative for the use of this waste (VANDERHEYDEN et al., 2018; MACHADO et al. 2020). In a recent study, Lopes et al. (2021) optimized the parameters involved in the preparation of biochar from BSG through physical activation and showed that BSG is a potential precursor highly available and ecologically correct to be used with a biochar. In addition, biochar from BSG has shown high rates of adsorption of organic matter and organic compounds such as paracetamol (NADOLNY et al., 2020).

However, the process of preparing the biochar is essential for the adsorption performance (WONG et al., 2018). The preparation processes can be of chemical and physical order. In the chemical activation process, the activator, which may be acid, alkali and some salts, are mixed with the precursor material of the biochar and pyrolyzed at temperatures varying between 500 to 900 °C. Meanwhile, during physical activation, oxidizing gases (CO₂, air), steam or a mixture of them are used together with the precursor material that is heated at temperatures between 800 and

1000 °C (Marsh 2006). Both activations have advantages and disadvantages (WONG et al., 2018). Therefore, chemical activation exclusively for the case of BSG seems to offer advantages over physical activation.

Factors such as time and temperature of pyrolysis are essential factors for obtaining a biochar with a high adsorptive capacity (SCHETTINO et al., 2007). The effect of these variables on the surface area, the adsorption capacity and the pore volume have been studied (LOPES et al., 2021). However, although currently BSG is commonly used as a precursor to biochar, when it comes to chemical activation, it is not known what are the optimized conditions that result in good adsorption performance for this material.

Chromium is widely used in various industrial processes such as in the electroplating industry, resulting in effluents with high concentrations of the most varied forms of this heavy metal (Cr III, Cr VI) (RODRIGUES et al., 2020). Cr III causes risks to human health, as well as negative environmental impacts. For human health, chromium is considered a toxic and carcinogenic metal, which can cause chemical pneumonia, perforation in the nasal septum, lung cancer and dermatitis (WANG et al., 2011). While for the environment, chromium III causes pollution of surface water bodies, being lethal for aquatic organisms and causing death for terrestrial biota (ADRIANO, 1986). At the same time, Cr III, an essential trace element in mammalian metabolism, exhibits lower toxicity and mobility (MOHAN, 2006). In addition, it is important to note that in Brazil, the current legislation regarding the standards for effluent disposal into surface water bodies presents restrictive values in relation to the concentrations of chromium (0.05 mg L^{-1}) (BRASIL, 2005).

In this sense, due to the high adsorption potential of the biochar from BSG already shown in previous studies, associated with the high availability of BSG from the brewing industry, and also due to the need to remove chromium from industrial effluents, this work proposes to optimize the conditions of biochar production through chemical activation and evaluate the performance of the biochar from BSG obtained under conditions considered optimal in relation to its adsorption capacity.

4.2 MATERIAL AND METHODS

4.2.1 BSG preparation

The wet BSG was supplied by a beer producer located in the city of Videira, in the south of Brazil. First, the BSG was washed and then dried in an oven for 24 h, at a temperature of 105 °C, crushed into particles with diameters ranging between 250 and 425 μm , and stored in amber flasks until the moment of use. The moisture content, the volatile matter, ash and fixed carbon content were estimated via centesimal analysis, following recommendations of the American Society for Tests and Materials (ASTM - D1762-84).

4.2.2 Biochar production optimization

For the production of the biochar, the BSG was initially impregnated in different percentages of the activating agent (ZnCl_2) in relation to the mass of the BSG (5 and 20%), submitted to constant agitation at 25°C, for 24 hours. Pyrolysis was carried out in a muffle furnace for 30 minutes or 180 minutes at 500 or 700°C. Then, after maintaining the pH of the samples close to neutrality, they were dried in greenhouses at 105 °C for 6 h and stored.

The preliminary adsorption experiments to select the best biochar preparation conditions were performed in Erlenmeyer flasks filled with 300 mL of a 100 mg L^{-1} $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solution at pH 5.0 and 0.25g of biochar. The flasks were maintained at 25°C and stirred at 150 rpm during 24 hours. The $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ concentration was performed using an atomic absorption spectrophotometer (AA 500 PG instruments). The solution pH and adsorbent dosage were parameters previously defined (data not published).

A full factorial design was applied to evaluate the combination of the factor influencing the biochar preparation. The Box-Behnken matrix of 23 factorial design was performed for 15 runs. The pyrolysis temperature, pyrolysis time and ZnCl_2 concentration were the evaluated factors, and their levels are detailed Table 4.1. The combined effects for the tested parameters for the biochar preparation were evaluated according to the response parameters named: surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), yield (%) and adsorption capacity (mg g^{-1}), with the same experimental conditions used for

the preliminary adsorption experiment above described.

Statistica (StatSoft, USA) software was used for the experimental design, with a randomized experimental order to avoid systematic mistakes. A 2-way interaction between factors was used to calculate the model, at 95% of confidence level. Factors or their combinations resulting in p-values higher than 0.05 were discarded. Significant effects, those considered for the model and that most influenced the response, were evaluated by analysis of variance (ANOVA).

Table 4.1 – Kinetic and isothermal models and non-linear equations.

Models	Non-linear equations	Reference
Pseudo-first order (PFO)	$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	(Lagergren, 1898)
Pseudo-second order (PSO)	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	(Ho and Mckay, 1999)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	(Roginsky and Zeldovich, 1934)
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(Langmuir, 1918)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	(Freundlich, 1906)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b}$	(Redlich and Peterson, 1959)
Temkin	$qe = \frac{RT}{b_t} \ln(K_t \cdot C_e)$	(Temkin and Pyzhev, 1939)

Note: q_t = adsorption capacity at time t (mg.g^{-1}); q_e = adsorption capacity at the equilibrium (mg.g^{-1}); t = time (min); K_1 and K_2 = PFO (min^{-1}) and PSO ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) constants; α = initial value of the adsorption rate ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); β = desorption coefficient (g.mg^{-1}); q_m = monolayer sorption capacity (mg.g^{-1}); K_L = Langmuir constant (L.mg^{-1}); C_e = concentration at the equilibrium (mg.L^{-1}); K_F = Freundlich constant (mg.g^{-1}); $1/n$ = heterogeneity constant; K_R (L.g^{-1}) a_R and b = Redlich–Peterson constants ($0 < b < 1$); R = ideal gases constant ($8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = temperature ($^{\circ}\text{K}$); K_T = Temkin equilibrium constant (L.g^{-1}); C_e = fluid bed equilibrium constant; b = adsorption heat constant (J.mol^{-1}).

4.2.3 Biochar characterization

The biochar was characterized according to its surface area, pore volume, and apparent density using N_2 adsorption isotherms at 77 K using a Quantachrome® analyzer (Nova 1200e). The specific area was calculated according to the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method (BRUNAUER et al., 1938), and the volume of the micropores was calculated by the t-plot method and the distribution of the mesopores

was determined by the BJH method (BARRET, et al., 1951). In addition, the biochar was also characterized by scanning electron microscopy (JEOL JSM 6360-LV). The samples were fixed on supports, using a copper tape and metallized with a thin layer of gold in the metallization device (SCD 050 from the Bal-Tec brand), using 40 milliamps for 2 minutes.

4.2.4 Biosorption studies

4.2.4.1 Adsorption kinetics

The adsorption kinetics experiments were performed as follows: 30 mg L⁻¹ Cr(NO₃)₃ at pH 5.0; 0.25g of biochar; 25°C and 150 rpm in a reciprocal shaking. Samples were collected each 5 minutes until 180 minutes of testing, in order to ensure sufficient time for the system to reach equilibrium. To assess the influence of agitation, three different agitation speeds were evaluated (100, 150 and 200 rpm). Aliquots of 5 mL were removed at pre-established times and the concentration of Cr(NO₃)₃ was immediately identified by means of the atomic absorption spectrophotometer. The adsorption capacity (qt) over time t (t) was determined using Equation 4.1.

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad \text{Equation 4.1}$$

Where:

qt: represents the amount of metal adsorbed at time t (mg g⁻¹);

v: the volume of the solution (L);

Co and Ct: absorbate concentrations (mg L⁻¹) in the initial time and time t, respectively;

m: mass of the adsorbent (g).

Nonlinear kinetic models were tested to describe the adsorption of the metal (LAKSACI et al., 2017). The nonlinear models of pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO) and Elovich used are expressed in Table 4.1.

4.2.4.2 Isotherm equilibrium and thermodynamics

The adsorption equilibrium isotherms were performed at different temperatures (25, 35 and 45 °C) with different $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ concentrations (5, 10, 15, 20, 30 mg L^{-1}), using 0.25 g of biochar. The solutions were stirred at 120 rpm for 180 min. After this, the samples were centrifuged and the $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ concentration was assessed by reading on an atomic absorption spectrophotometer (AA 500 PG instruments). The adsorption capacity at equilibrium time was determined using Equation 4.2.

$$q_e = \left(\frac{c_0 - c_e}{m} \right) V \quad \text{Equation 4.2}$$

Where:

C_e : final concentration of the adsorbate in solution at equilibrium (mg.L^{-1});

Nonlinear equations were applied to best describe the adsorption equilibrium using the isothermal models of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin models, as presented in Table 4.1.

The thermodynamic properties including Gibbs free energy, enthalpy, and entropy were determined through the van't Hoff equation and expressed according to Equations 4.3 and 4.4.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{Equation 4.3}$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad \text{Equation 4.4}$$

The models that showed the highest values for determining the correlation coefficient (R^2) and the lowest values for the normalized standard deviation (Δq) were considered the best to describe the kinetic and isothermal adsorption curves (Equation 4.5).

$$\Delta q = 100 \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{exp} - q_{cal})}{q}, q_{exp} \right]^2}{N - 1}}$$

Equation 4.5

Where:

N is the total number of experiments, q_{cal} and q_{exp} are the calculated and experimental adsorption capacities in equilibrium (q_e) (isotherms) or at each time t (q_t) (kinetic curves), respectively.

The nonlinear regressions and plots for the kinetic and isotherm models were performed using the software Origin® 2017 (OriginLab Corporation, USA).

4.3 RESULTS AND DISCUSSION

4.3.1 Optimization of Biochar from BSG

In general, the highest adsorption capacity ($78.13 \pm 0.87 \text{ mg g}^{-1}$) was obtained with higher pyrolysis temperature (700 °C), lower pyrolysis time (30 min) and medium ZnCl_2 concentration (7.5 %) (Table 4.2). An interesting behavior has been identified. Firstly, higher pyrolysis temperatures resulted in a larger surface area. The most important parameter influencing biochar surface area is the pyrolysis temperature (LENG et al. 2021). Higher pyrolysis temperatures may cause the decomposition of organic compounds in the precursor material, resulting in greater pore formation and, consequently, a greater surface area of the biochar (MOHANTY et al. 2005; LENG et al. 2021). Previous studies conducted in biochar originating from tomato processing residues, also activated with ZnCl_2 , showed that the increase in the temperature of pyrolysis (from 400 to 600 °C) generated an increase in its surface area from 648 to 1093 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (SAYGDLD ;GUZEL, 2016).

Moreover, the highest adsorption capacity was identified together with the highest values of surface area (412 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). In this way, the surface area directly influenced the adsorption potential of the biochar (Figure 4.1). Large and accessible surface area are key features for biochar reactivity (WEBER; QUICKER, 2018). The

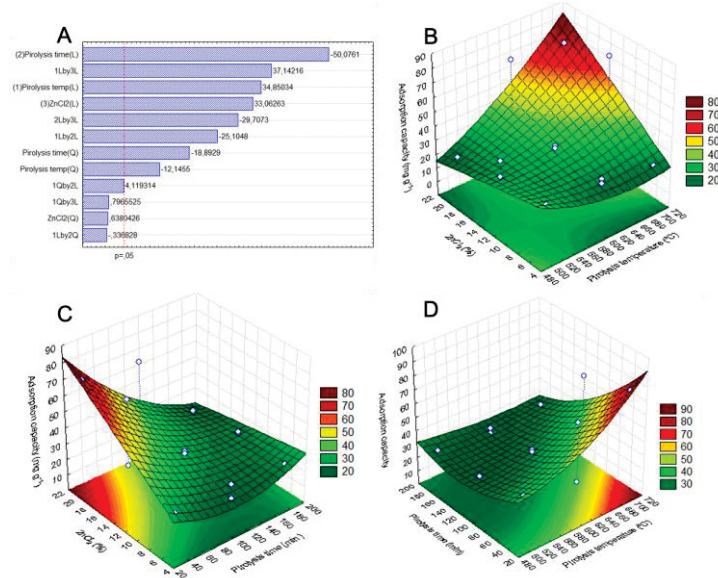
same behavior has been identified by previous studies. Machado et al. (2020) showed that a larger surface area of the biochar caused a greater adsorption performance.

Table 4.2 – Experimental design with real and coded levels and the experimental responses values.

Run	Pirolisis temperature (°C)	Pirolisis time (min)	ZnCl ₂ (%)	Surface area (m ² . g ⁻¹)	Yield (%)	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)
1	-1 (500)	-1 (30)	0 (12.5)	393	18.43	38.33
2	+1 (700)	-1 (30)	0 (12.5)	412	26.42	78.13
3	-1 (500)	+1 (180)	0 (12.5)	392	17.34	27.33
4	+1 (700)	+1 (180)	0 (12.5)	284	16.53	28.13
5	-1 (500)	0 (105)	-1 (5)	298	18.52	30.12
6	+1 (700)	0 (105)	-1 (5)	285	16.2	21.2
7	-1 (500)	0 (105)	+1 (20)	288	19.32	20.12
8	+1 (700)	0 (105)	+1 (20)	399	20.43	68.9
9	0 (600)	-1 (30)	-1 (5)	287	16.54	29.4
10	0 (600)	+1 (180)	-1 (5)	312	15.44	26.5
11	0 (600)	-1 (30)	+1 (20)	401	18.12	72.2
12	0 (600)	+1 (180)	+1 (20)	292	16.44	23.15
13	0 (600)	0 (105)	0 (12.5)	320	16.16	30.2
14	0 (600)	0 (105)	0 (12.5)	302	18.12	31.3
15	0 (600)	0 (105)	0 (12.5)	312	17.2	29.8

Fonte: The author, (2022).

FIGURE 4.1 - A) Pareto diagram for the factors affecting the adsorption capacity with statistically significance; B, C, D) Response surface graphs for the combined factors affecting the biochar surface area.



Source: The author, (2022).

The Pareto diagram showed that almost all the tested parameters were statistically significant, even with linear or quadratic interactions, at a confidence level of 95%, for the adsorption capacity response (Figure 4.1). The pyrolysis time and the

ZnCl₂ mostly influenced the surface area of the biochar. Moreover, the isolated pyrolysis temperature has no significant influence over the biochar surface area but, its combined effect with pyrolysis time and ZnCl₂ was significant. At the temperatures around 500°C amorphous carbons is transformed into crystalline carbons via condensation, more volatiles are removed, creating sparse regions, which leads to cracks in the material, and thereby generating mesopores (KEILUWEIT et al., 2010). Micropores exert the greatest effect on the surface area, whereas the value of total pore volume is positively correlated to the pore size (LENG et al., 2021). Moreover, activating agent concentration is directly linked to the dilation of the pores, i.e., the higher the concentration of ZnCl₂ the greater the porous area. However, pore widening will result in a larger total pore volume but a lower surface area (LENG et al., 2021; MIAO et al., 2013). In this way, the surface response showed that higher pyrolysis time combined with lower ZnCl₂ concentration led to higher biochar surface area.

The significance of the model, main variables and their interactions were evaluated from the analysis of variance (ANOVA) at 95% confidence from Fisher test (F-value) and p-values. The parameter is significant if $p < 0.05$. Table 4.3 compiles the ANOVA of second-order models fitted to surface area response.

Table 4.3 – Analysis of variance (ANOVA) of quadratic regression model for surface area as experimental response.

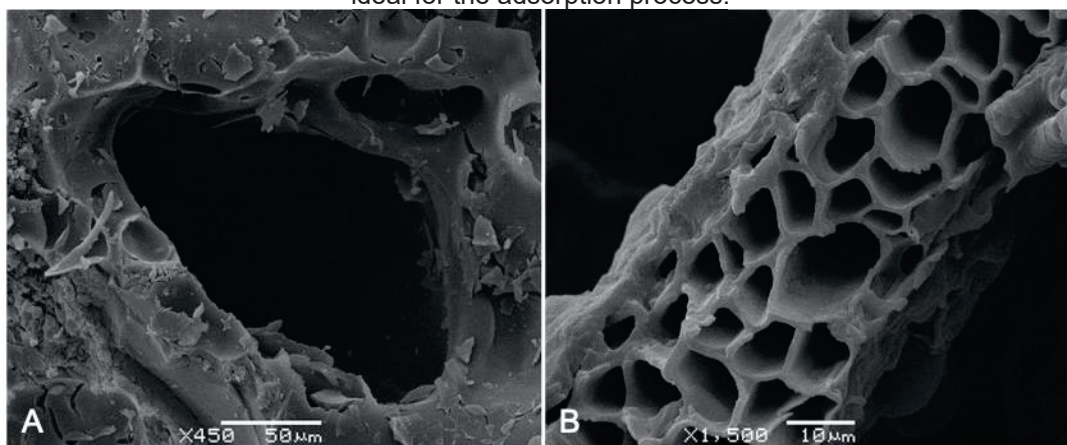
Parameters	SQ	DF	MS	F-value	p-value
(1)Pyrolysis temperature(L)	1198.775	1	1198.775	1986.919	0.000503
Pyrolysis temperature(Q)	0.239	1	0.239	0.396	0.593555
(2)Pyrolysis time (min)(L)	2045.375	1	2045.375	3390.125	0.000295
Pyrolysis time (min)(Q)	383.571	1	383.571	635.754	0.001569
(3)ZnCl ₂ (%) (L)	269.197	1	269.197	446.183	0.002234
ZnCl ₂ (%) (Q)	214.650	1	214.650	355.773	0.002799
1L by 2L	380.250	1	380.250	630.249	0.001583
1L by 2Q	288.331	1	288.331	477.897	0.002086
1Q by 2L	162.140	1	162.140	268.740	0.003700
1L by 3L	832.323	1	832.323	1379.540	0.000724
1Q by 3L	47.274	1	47.274	78.354	0.012523
2L by 3L	532.456	1	532.456	882.523	0.001131
Error	1.207	2	0.603		
Total SS	5194.590	14			
R ²	0.9983				

Note: SQ is the sum of squares; DF is the degrees of freedom; MS is the mean for squares.
Source: The author (2022).

4.3.2 Biochar characterization

The percentage of humidity, volatile matter, ash and fixed carbon BSG were 9.02%, 82.86%, 2.34% and 12.4%, respectively. Similar values were reported by Lopes et al. (2021). In addition, the average pore diameter and pore volume of biochar in the optimized conditions were of 1.44 nm and $0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, revealing the predominance of microporous, according to Sing et al. 1985). However, in the SEM images presented Figure 4.2, it is possible to observe micropores ranging from 10 to $150 \text{ }\mu\text{m}$. This heterogeneous pore sizes are also observed for activated carbon when adsorbing 2-phenylethanol (CARPINÉ et al., 2013). It was possible to identify in the BSG an irregular and rough structure, characteristic of a structure arrangement of vegetable raw material (YOKOYAMA et al., 2019). After the process of preparing and obtaining the biochar, the surface of the charcoal showed significant changes with greater heterogeneity of the particles, as well as channels which can be associated with internal pores. Similar behavior with CA from steam activated BM was identified by Lopes et al. (2021).

FIGURE 4.2 - SEM images at 450x (A) and 1.500x (B) of the biochar under the conditions defined as ideal for the adsorption process.



Source: The Author, (2022).

4.3.3 Adsorption kinetics

The experimental data were evaluated using the non-linear adjustments of PFO, PSO, and the Elovich models (Table 4.4). According to the Figure 4.3, the equilibrium time was reached after approximately 100 minutes for those experiments with agitation rates of 150 and 200 rpm. In the case of the stirring rate of 100 rpm,

equilibrium was reached around 130 minutes of testing. The agitation rate clearly influenced the adsorption kinetics since different adsorption capacities were achieved for each agitation rates.

Table 4.4 – Parameters calculated from the nonlinear fits of kinetic models to the experimental data.

Agitation (rpm)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-first order	Pseudo-second order	Elovich
100	87.6	$q_e = 80.95 \pm 1.88$ $k_1 = 0.039 \pm 0.004$ $R^2_{adjust} = 0.932$ $\Delta q = 10.5$	$q_e = 93.35 \pm 1.84$ $k_2 = 5.42 \times 10^{-4} \pm 5.51 \times 10^{-5}$ $R^2_{adjust} = 0.978$ $\Delta q = 8.56$	$\alpha = 10.82 \pm 0.52$ $\beta = 0.05 \pm 8.93 \times 10^{-4}$ $R^2_{adjust} = 0.998$ $\Delta q = 3.37$
150	90.3	$q_e = 84.59 \pm 2.01$ $k_1 = 0.058 \pm 0.007$ $R^2_{adjust} = 0.961$ $\Delta q = 9.32$	$q_e = 93.62 \pm 1.86$ $k_2 = 9.32 \times 10^{-4} \pm 1.78 \times 10^{-4}$ $R^2_{adjust} = 0.961$ $\Delta q = 5.67$	$\alpha = 38.82 \pm 3.73$ $\beta = 0.064 \pm 0.002$ $R^2_{adjust} = 0.993$ $\Delta q = 4.85$
200	72.4	$q_e = 64.08 \pm 1.60$ $k_1 = 0.163 \pm 0.03$ $R^2_{adjust} = 0.797$ $\Delta q = 12.49$	$q_e = 68.71 \pm 1.52$ $k_2 = 0.003 \pm 7.279 \times 10^{-4}$ $R^2_{adjust} = 0.907$ $\Delta q = 7.09$	$\alpha = 349.7 \pm 142.8$ $\beta = 0.127 \pm 0.007$ $R^2_{adjust} = 0.980$ $\Delta q = 4.13$

Note: * Δq = %.

Source: The author, (2022).

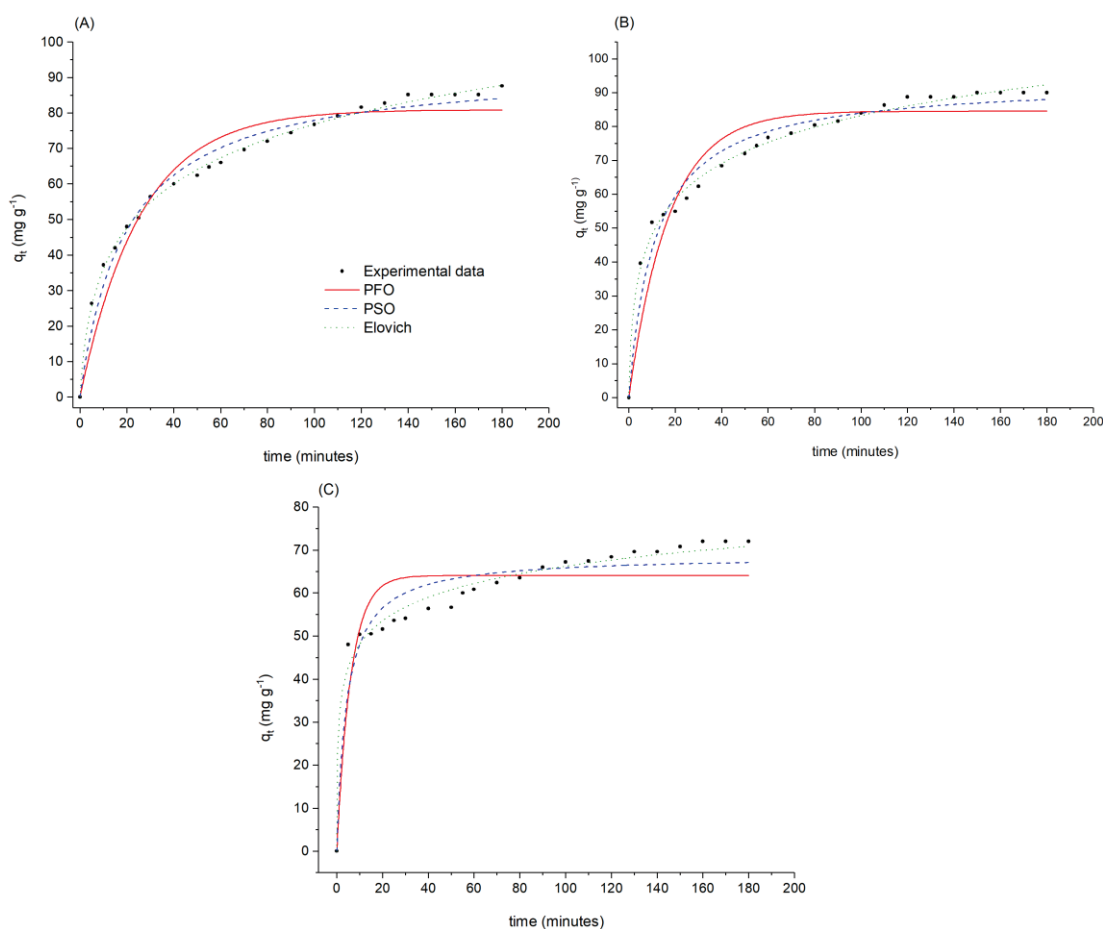
For the experimental data, the Elovich model fitted best with higher correlation coefficients ($R^2 > 0.98$) and the lowest Δq (< 4.85), for all the tested agitation speed. The Elovich model suggests that the adsorption is regarded to chemical bonds between the chromium and the adsorbent. Also, the increasing in agitation rate increased the initial adsorption rate (α) from 10.82 ± 0.52 to 349.7 ± 142.8 g mg⁻¹ min⁻¹, showing how this parameter influenced the adsorption proces.

The PSO model for the 100 rpm experiment presented the closest adjusted q_e values (93.35 ± 1.84 mg g⁻¹) to the experimental q_e (87.6 mg g⁻¹), with lower q_e standard deviation and higher R^2 when compared to the PFO model, although this model also represented well the experimental data. The same result was found by Ramos et al. (2016), using carboxylate-functionalized sugarcane bagasse to adsorb

copper (II), with k^2 value $0.154 \text{ g.mmol.min}^{-1}$.

Other studies carried out with different materials (soil, red mud) used for adsorption of chromium, were better adjusted with the PFO model (GUPTA et al. 2001; RENGARAJ, et al. 2001). The k_1 PFO rate constant refers to how fast the $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_3$ adsorption occurred and their value ranged from 0.01 to 0.03 min^{-1} .

FIGURE 4.3 - Adsorption kinetic curves obtained from initial $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ concentrations of 30 mg.L^{-1} . A) 100 rpm, B) 150 rpm, C) 200 rpm, as well as the non-linear fits of PFO, PSO and Elovich models.



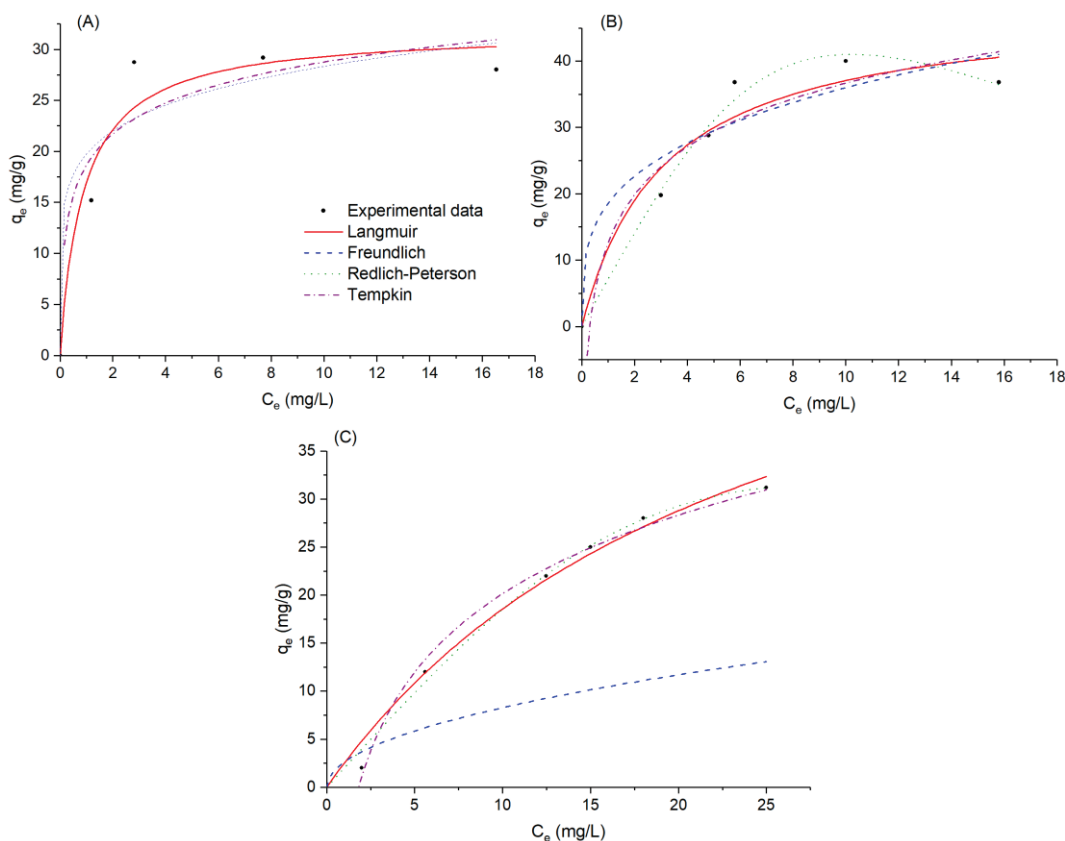
Source: The Author, (2022).

4.3.4 Equilibrium isotherms and thermodynamics

The adsorption isotherms parameters together with the thermodynamic analysis allow the understanding of the surface properties, interaction mechanisms and the affinity degree of the biochar and the $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. The equilibrium isotherms are also used to calculate the maximum adsorption capacity in the tested conditions. Equilibrium is achieved when the adsorbent and adsorbate are in contact for long enough to establish a dynamic balance between the concentration of the solution

volume and the interface concentration (GUPTA; BHATTACHARYYA 2011). The Figure 4.4 shows the adsorption isotherms of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ obtained at different temperatures (30, 40 and 50 °C), adjusted according to the non-linear models of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin.

FIGURE 4.4 - Adsorption isotherms obtained at temperatures of 30°C (A), 40°C (B), and 50 °C (C), as well as the nonlinear fits of Langmuir, Freundlich Redlich-Peterson and Temkin models.



Source: The Author, (2022).

The adjustment of the Langmuir model to the experimental data obtained under the different temperatures showed an R^2 ranging from 0.927 to 0.986 and a Δq with values ranging from 3.70 to 4.39. This model reflects the monolayer adsorption on a surface with energetically equivalent sites, where there is no lateral interaction or steric impediment between the adsorbed molecules (GUPTA et al., 2001; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

According to the Table 4.5, the maximum adsorption capacity (Q_m) increased considerably (from 31.88 to 64.60 mg g^{-1}) with the increase in temperature, indicating that the increase in temperature favored the adsorption process. The

maximum adsorption capacity is influenced by several factors such as, for example, the characteristics of the CA, the type of adsorbate and the conditions of the solution (FOO; HAMEED, 2010). Previous studies carried out with CA as BSG courses showed that the Q_m can vary between 22.31 to 199.7 mg g⁻¹ (Table 4.6). Based on the results obtained, the biochar used in this study has good adsorption capacity.

Table 4.5 – Parameters calculated from the nonlinear fits of theoretical isotherm models to the experimental data of Cr(NO₃)₃ adsorption onto activated carbon.

Models	Temperature		
	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir			
q_m	31.88 ± 3.39	48.58 ± 7.35	64.60 ± 11.73
K_L	1.13 ± 0.60	0.32 ± 0.15	0.04 ± 0.012
R^2	0.927	0.927	0.986
Δq_e	4.39	4.75	3.70
Freundlich			
K_F	19.78 ± 3.92	18.56 ± 4.82	22.12 ± 8.855
n_F	6.36 ± 3.95	3.47 ± 1.45	4.78 ± 2.86
R^2	0.861	0.888	0.798
Δq_e	6.04	5.65	9.15
Redlich-Peterson			
K_{RP}	17.64 ± 4.21	7.18 ± 0.66	1.999 ± 0.23
a_{RP}	0.206 ± 0.14	0.004 ± 0.004	4.59x10 ⁻⁴ ± 0.001
g	0.89 ± 0.18	0.87 ± 0.40	0.88 ± 0.95
R^2	0.971	0.984	0.991
Δq_e	3.48	2.64	1.66
Temkin			
b	603.4 ± 310.14	253.0 ± 86.7	224 ± 8.08
A	70.531 ± 211.69	3.338 ± 3.60	0.551 ± 0.37
R^2	0.876	0.907	0.995
Δq_e	6.78	5.45	2.12

Note: * Δq = %.

Source: The author, (2022).

Table 4.6 – Langmuir's adsorption capacity (q_m) for chromium adsorption into varied biochar materials.

Adsorbent	q_m (mg g ⁻¹)	Experimental conditions	Reference
Activated carbon	199.7	55 °C; pH 3.0; d = 1.0 g L ⁻¹	Lopes et al., (2021)
Fe ₃ O ₄ -activated carbon	22.31	25 °C; pH 5.88; d = 1.0 g L ⁻¹	Cazetta et al. (2016)
Cu:ZnS-NPs-Activated carbon	85.4	25 °C; pH 6.0	Cazetta et al. (2016)
Modified chitin	93.3	55 °C; pH 4.0	Lima et al., (2009)
Carboxylated-functionallized sugarcane bagasse	69.40	25 °C; pH 5.5 d = 1.0 g L ⁻¹	Ramos et al., (2016)
Zinc-modified sugarcane bagasse	>200	25 °C; pH 5.5 d = 2.0 g L ⁻¹	Gao et al., (2015)
Steam activated macroalgae biomass	137	25 °C; pH 5.5 d = 0.1 g L ⁻¹	Kim et al., (2016)

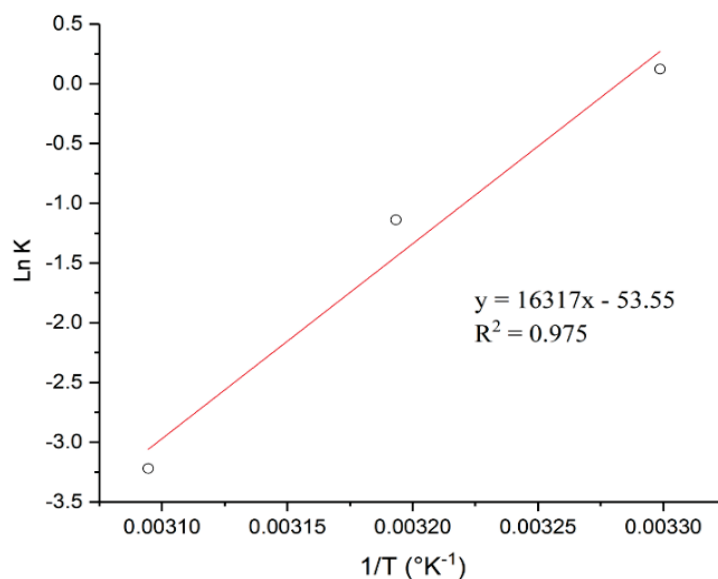
Note: d= adsorbent dosage.

Source: The author, (2022).

The adjustments of the Freundlich model provided a value of R^2 (0.798 to 0.888) and Δq (5.65 to 9.15%) lower than the comparison with the Langmuir model (Table 4.3). The empiric Freundlich model does not represent the maximum adsorption capacity and does not present the equilibrium plateau, not fitting well the final experimental points of the equilibrium curve.

The Temkin model showed R^2 values from 0.876 to 0.995 and Δq from 2.12 to 6.78 (Table 4.3). This model considers that the heat of adsorption of all molecules in the layer decreases linearly with the coverage of the adsorbent surface (FOO; HAMEED, 2010). The Redlich-Peterson model showed the best fit for the experimental data, with the highest R^2 (0.971 to 0.991) and the lowest Δq value (1.66 to 3.48) (Table 4.3). This model presents similar premises presented by the Langmuir and Freundlich models. The exponent g can assume interval values between 0 to 1, where at the limit of g is 0, the most appropriate model is the Freundlich model. On the other hand, if the value of g is close to 1, the most suitable model is Langmuir's (BRDAR et al. 2012). From the values of g (0.87 to 0.89) identified in this study, the evidence fits from the Redlich-Peterson model that the adsorption of chromium in CA is best described by Langmuir's assumptions.

The thermodynamic parameters were calculated considering the Langmuir model, as presented in Table 4.6 and Figure 4.5. It can be seen in Table 4.7 that change in the Gibbs free energy (ΔG) are negative for all the tested temperatures, indicating that the adsorption process is spontaneous and favorable. According to the Langmuir model, higher temperature increased the adsorption capacity. The positive enthalpy is considered for endothermic reactions. The slightly positive value obtained in this study (3.07 kJ mol^{-1}) suggests a physisorption reaction. The change in the entropy (ΔS) indicate the randomness of the reaction at the solid/liquid interface. The positive entropy reveals the system disorder and randomness.

FIGURE 4.5 - Van't Hoff plot of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption onto activated carbon.

Source: The author, (2022).

Table 4.7 – Thermodynamic parameters of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption onto activated carbon.

Temperature	Parameters		
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	-52.84		
40	-54.91	3.07	123.58
50	-56.12		

Source: The Author, (2022).

4.4 CONCLUSION

According to this study, higher pyrolysis temperature (700 °C), lower pyrolysis time (30 min) and higher ZnCl_2 concentration (20 %) resulted in the biochar with better adsorption capacity ($78.13 \pm 0.87 \text{ mg g}^{-1}$) and higher surface area ($412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Also, 130 minutes were required to reach the equilibrium in the kinetic experiments, which revealed that PSO model best described the $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ adsorption kinetics. Isothermal studies showed that the Langmuir model best fitted to the experimental data, whereas the monolayer adsorption drives the process mechanism. The temperature exerts some effect over the adsorption process. According to this study, BSG biochar has the potential to be applied for adsorption of heavy metals, contributing to the reuse of this residue and the removal of a toxic pollutant from liquid streams.

REFERENCES

- ADAMSON, A.W. **Physical chemistry of surfaces**, sixth ed, Gast AP, 1967.
- ADRIANO, D.C. **Trace Elements in the Terrestrial Environment**, Springer-Verlag, New York, 1986.
- ASTM D1762-84. **Annual book of ASTM standards D1762-84**, pp. 281–282. 1984.
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications, **African Journal of Biotechnology**. v.10, n.3, p. 324–331, 2011. doi:10.4314/AJB.V10I3.
- AGARWAL, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V. K.; DASTKHOON, M.; GHAEDEI, M.; YOUSEFI, F.; ASFARAM, A. Ultrasound-assisted adsorption of Sunset Yellow CFC dye onto Cu doped ZnS nanoparticles loaded on activated carbon using response surface methodology based on central composite design. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 219, p. 332-340, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.100>.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P.I P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 73, n. 1, p. 373-380, jan. 1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- BRDAR, M.; IČIBAN, M.; TAKAČI, A.; DOLENOVIĆ, T. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 183, p. 108-111, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.036>.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 309-319, fev. 1938. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- CARPINÉ, D.; DAGOSTIN, J.L. A.; SILVA, V. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption of volatile aroma compound 2-phenylethanol from synthetic solution onto granular activated carbon in batch and continuous modes. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 117, n. 3, p. 370-377, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.008>.
- CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; SILVA, T. L.; PAESANO J., A.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C.. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: efficient adsorbent for toxic dyes. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 1058-1068, 29 jan. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01141>.
- CORDEIRO, L. G.; EL-AOUAR, Â. A.; ARAÚJO, C. V. B. . Energetic characterization of malt bagasse by calorimetry and thermal analysis. **Journal Of Thermal Analysis**

And Calorimetry, [S.L.], v. 112, n. 2, p. 713-717, 26 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-012-2630-x>.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 156, n. 1, p. 2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in the solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-47, 1906.

GAO, F.; XUE, Y.; DENG, P.; CHENG, X.; YANG, K. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. **Chemical Speciation & Bioavailability**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 92-97, 3 abr. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09542299.2015.1087162>

GONÇALVES, G. da C.; NAKAMURA, P. K.; FURTADO, D. F.; VEIT, M. T. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbon and bio-oil. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 168, p. 908-916, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K. G.. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 162, n. 1-2, p. 39-58, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. **Water Research**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1125-1134, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00389-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00389-4).

HO, Y.S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation And Recycling**, [S.L.], v. 25, n. 3-4, p. 171-193, mar. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-3449\(98\)00053-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-3449(98)00053-6).

IVANOVA, K.; DENKOVA, R.; KOSTOV, G.; PETROVA, T.; BAKALOV, I.; RUSCOVA, M.; PENOV, N. Extrusion of brewers' spent grains and application in the production of functional food. Characteristics of spent grains and optimization of extrusion. **Journal Of The Institute Of Brewing**, [S.L.], v. 123, n. 4, p. 544-552, 15 ago. 2017. The Institute of Brewing & Distilling. <http://dx.doi.org/10.1002/jib.448>.

KTENIOUDAKI, A.; CHAURIN, V.; REIS, S. F.; GALLAGHER, E. Brewer's spent grain as a functional ingredient for breadsticks. **International Journal Of Food Science & Technology**, [S.L.], v. 47, n. 8, p. 1765-1771, 11 jun. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03032.x>.

KEILUWEIT, Marco; NICO, Peter S.; JOHNSON, Mark G.; KLEBER, Markus. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 44, n. 4, p. 1247-1253,

25 jan. 2010. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/es9031419>.

KIM, B.; LEE, H.; PARK, S.; BAEK, K.; JEON, J.; CHO, H.; JUNG, S.; KIM, S.; PARK, Y. Removal of Cu²⁺ by biochars derived from green macroalgae. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 985- Lagergren S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. 24:1–39.

LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 147, p. 254-262, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 437, p. 3-32, nov. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, Hui; Z., Yaoyu; Z., W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 763, p. 144204, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 273, p. 425-434, jan. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.

LOPES, G. K.P.; ZANELLA, H. G.; SPESSATO, L.; RONIX, A.; VIERO, P.; FONSECA, J.M.; YOKOYAMA, J. T.C.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C.. Steam-activated carbon from malt bagasse: optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 103001, mar. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103001>.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activation Processes (Thermal or Physical). **Activated Carbon**, [S.L.], p. 243-321, 2006. Elsevier.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50019-4>.

MATHIAS, T.R; MORETZSOHN, P.P.M; ELIANA, SRVULO, C.F. Solid wastes in brewing process: a review. **Journal Of Brewing And Distilling**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-9, 30 jul. 2014. Academic Journals. <http://dx.doi.org/10.5897/jbd2014.0043>.

MELLO, L. R.P.F.; MALI, Suzana. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 55, p. 187-193, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.015>.

MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 458-465, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.12.006>.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B.C.; BISWAS, M.N.. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 60, n. 11, p. 3049-3059, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.12.049>.

MUSSATTO, S.I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I.C.. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal Of Cereal Science**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 1-14, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M.N.. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 115, n. 1-2, p. 121-131, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.016>.

MACHADO, L. M.M.; LÜTKE, S. F.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L.S.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 104473, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104473>.

MOHAN, D.; PITTMAN JUNIOR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 137, n. 2, p. 762-811, 21 set. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>.

NADOLNY, B.; HEINECK, R. G.; BAZANI, H. A. G; HEMMER, J. V.; BIAVATTI, M. L.; RADETSKI, C. M.; ALMERINDO, G. L. Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: paracetamol adsorption study. **Journal Of Environmental Science And Health, Part A**, [S.L.], v. 55, n. 8, p. 947-956, 29 abr. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2020.1759320>.

RAMOS, S. N. do C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Removal of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: mono- and multicomponent adsorption in batch mode. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 79, p. 116-130, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.035>.

REDLICH, O.; PETERSON, D L.. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1 jun. 1959. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j150576a611>.

REED, A. R.; WILLIAMS, P. T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. **International Journal Of Energy Research**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 131-145, 23 jan. 2004. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1002/er.956>.

RENGARAJ, S.; YEON, K.H.; MOON, S.H. Removal of nickel from water and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins. **Journal Radioanal Chemistrey**, v. 253, n.2, p.241–245. <https://doi.org/10.1023/A:1019645708495>.

RODRIGUES, S. K.; MACHADO, W.; GUERRA, J. V.; GERALDES, M.; MORALES, S.; VINZÓN, S. B. Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 161, p. 111758, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111758>.

ROGINSKY, S.Z.; ZELDOVICH, J. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 1 p. 554-558, 1934.

SARAIVA, B. R.; AGUSTINHO, B. C.; VITAL, A. C. P.; STAUB, L.; PINTRO, P. T. M. Effect of brewing waste (malt bagasse) addition on the physicochemical properties of hamburgers. **Journal of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 43, n. 10, p. 328-348, 31 jul. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1111/jfpp.14135>.

SAYGDLD, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 113, p. 995-1004, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.055>.

SCHETTINO, J. M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000700031>.

SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 129, n. 2, p. 157-165, ago. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860x\(95\)00110-7](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860x(95)00110-7).

UNGARISH, M.; AHARONI, C. Kinetics of chemisorption. Deducing kinetic laws from experimental data. **Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [S.L.], v. 77, n. 5, p. 975, 1981. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/f19817700975>.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1 jan. 1982. Walter de Gruyter

GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198254112201>.

TEMKIN, M.J.; PYZHEV, V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. **Acta Physicochim.** v.13, p.2017-222, 1940.

VANDERHEYDEN, S. R. H.; VANREPELEN, K.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; SCHREURS, S. Chromium (VI) removal using in-situ nitrogenized activated carbon prepared from Brewers' spent grain. **Adsorption**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 147-156, 13 dez. 2017. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10450-017-9929-7>.

WANG, Zhen-Xing; CHEN, Jian-Qun; CHAI, Li-Yuan; YANG, Zhi-Hui; HUANG, Shun-Hong; ZHENG, Yu. Environmental impact and site-specific human health risks of chromium in the vicinity of a ferro-alloy manufactory, China. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 190, n. 1-3, p. 980-985, jun. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.039>.

WEBER, Kathrin; QUICKER, Peter. Properties of biochar. **Fuel**, [S.L.], v. 217, p. 240-261, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>.

WONG, S.; ATIQA, N.; YAC, N.; NGADI, N.; HASSAN, O.; INUWA, I.M. 2018. From pollutant to solution of wastewater pollution: synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. Chinese Journal Chemistry. **Engineering**, v.26, p. 870–878, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>.

YOKOYAMA, J. T.C.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SPESSATO, L.; FONSECA, J. M.; CARRARO, P. S.; RONIX, A.; SILVA, M.C.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Stevia residue as new precursor of CO₂-activated carbon: optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 172, p. 403-410, maio 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.096>.

ZAHOOOR, M. Effect of Agitation Speed on Adsorption of Imidacloprid on Activated Carbon. **Jornal Chemical. Society**, v.33, n.3 p.305-3012,2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado na caracterização, bem como na aplicação e avaliação do BSG empregado para diferentes finalidades, pode-se concluir que:

- O BSG apresentou elevados valores nutricionais, 13,47%, 5,96%, 19,1% e 37,9% para fibras brutas, lipídios, proteínas e carboidratos, respectivamente. Esses valores são similares aos identificados na caracterização nutricional da farinha de soja. Portanto, esse resíduo pode ser empregado para diferentes produtos do segmento alimentício tanto animal como humano;
- Maiores concentrações de açúcares redutores (4,7%) foram identificados na reação hidrolítica a temperatura de 50 °C a pH 6 por 18 h. Sob essas condições foi possível obter um fermentado acético (6,6 mL/100 mL⁻¹ de álcool) com características similares aos vinagres comerciais;
- O carvão ativado obtido a partir do BSG preparado em condições otimizadas a uma temperatura de pirólise de 700 °C, tempo de pirólise de 30 min, com 20% de agente ativante e 12h de contato, apresentou uma capacidade de adsorção de cromo em equilíbrio de 78,13 mg g⁻¹.
- O BSG apresentou potencialidade de ser empregado em diferentes produtos da área alimentícia, e também apresentou potencialidade para ser empregado na área ambiental, tornando o BSG um subproduto da indústria cervejeira.
- A presente pesquisa de doutorado apontou soluções para o BSG devido, principalmente, à situação da microrregião da cidade de Videira (meio oeste catarinense) a qual possui 9 cervejarias que produzem mais de 600 mil litros mensais de chopp. Essa pesquisa contou com parceria e apoio de pelo menos 5 destas empresas e estudos posteriores para aplicação do conhecimento oriundo deste doutoramento. O gerenciamento dos resíduos sólido com foco na economia circular é fundamental para a sustentabilidade e para o fortalecimento da agroindústria feita pelas pequenas empresas do interior.

ANEXO 1 – ARTIGO 1: ESTUDO DAS PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO HIDROLISADO DO BAGAÇO DAS CERVEJAS DO TIPO LAGER E PILSEN



Brazilian Journal of Development | 32469
ISSN: 2525-8761

Estudo das propriedades funcionais do hidrolisado do bagaço das cervejas do tipo lager e pilsen

Study of the functional properties of lager and pilsen beer hydrolysate

DOI:10.34117/bjdv7n3-796

Recebimento dos originais: 08/02/2021

Aceitação para publicação: 30/03/2021

Rodrigo Geremias

Mestre em Química pela FURB e professor na área de química e engenharia química na Unoesc – Campus Videira. Rua Paese, 198 – Universitário, Videira/SC, 895666-252.
E-mail: rodrigo.geremias@unoesc.edu.br

Heloísa De Bortoli Milani

Graduanda em Engenharia Química pela Unoesc – Campus Videira. Rua Paese, 198 – Universitário, Videira/SC, 895666-252.
E-mail: heloisamilani@hotmail.com

Fernanda Farias Hollas

Graduada em Engenharia Química pela Unoesc – Campus Videira. Rua Paese, 198 – Universitário, Videira/SC, 895666-252.
E-mail: fernanda.fariash@hotmail.com

RESUMO

O bagaço de malte oriundo da produção de cerveja, utilizado na pesquisa como bsg, pode ser considerado um ingrediente ideal para a alimentação humana por três principais motivos: disponibilidade em grande quantidade, possuir baixo custo e ser rico em nutrientes. Unindo isso ao desafio da indústria cervejeira em reutilizar o subproduto gerado, estuda-se no projeto as potencialidades de utilização do resíduo úmido de cervejaria

ANEXO 2 – ARTIGO 2: CHROMIUM ADSORPTION STUDIES USING BREWER'S SPENT GRAIN BIOCHAR: KINETICS, ISOTHERM AND THERMODYNAMICS

Ciência Rural, Santa Maria, v.53:10, e20210914, 2023

<http://doi.org/10.1590/0103-8478cr20210914>



ISSNe 1678-4596

SOIL SCIENCE



Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics

Rodrigo Geremias¹ Catiane Pelissari^{1*} Nelson Libardi² Danielle Carpiné³
Rosemary Hoffmann Ribani³

¹Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC), 89566-252, Videira, SC, Brasil. E-mail: catiane.pelissari@unoesc.edu.br. *Corresponding author.

²Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil.

³Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brasil.

ABSTRACT: Brewer's spent grain (BSG) is a residue from brewery production, that can be reused as adsorbent of heavy metals like Chromium (Cr). In this study, BSG was used as a biochar for Cr adsorption in batch adsorption experiments. The biochar pyrolysis temperature (500, 600 and 700°C), pyrolysis time (30, 105 and 180 minutes) and zinc chloride concentration (5, 12.5 and 20%) were evaluated and optimized from a fractional factorial design. An equilibrium adsorption capacity of 78.13 mg.g⁻¹ and a yield of 26.42% were achieved using 700°C, 30 min, 12.5%. This biochar was applied to the adsorption of Cr in aqueous solution, under different stirring speeds (100, 150 and 200 rpm). The higher agitation speed reduced the adsorption capacity of the coal from 90 to 72 mg.L⁻¹. In addition, the Cr adsorption equilibrium was reached before 100 min. The pseudo-first order model best described the Cr adsorption kinetics. The Redlich-Peterson isothermal model best fitted the experimental data, with the parameter g (close to 1) suggesting Langmuir's assumptions as the most appropriate to describe the adsorption of Cr on the optimized activated carbon.

Key words: biosorption, chromium removal, activated carbon, brewer's waste.

Estudo da adsorção de cromo usando biochar proveniente de bagaço de malte: cinética e termodinâmica

RESUMO: O bagaço de malte (BM) é um resíduo da produção cervejeira, que pode ser reaproveitado como adsorvente de metais pesados como o Cromo (Cr). Neste estudo, BM foi usado como um biochar para adsorção de Cr em experimentos de adsorção em batelada. O biochar foi avaliado e otimizado a partir de um planejamento fatorial fracionário com as variáveis: temperatura da pirólise (500, 600 e 700°C), tempo da