



UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química



Lourenço di Giorgio Silva Pinheiro

**DESENVOLVIMENTO DE REATOR
DE LEITO FLUIDIZADO PARA PRODUÇÃO DE MALTE E ANÁLISE FÍSICO-
QUÍMICA DE MISTURA DE EFLUENTES E RESÍDUOS DE CERVEJARIAS COM
OBJETIVO DE TRATAMENTO POR COMPOSTAGEM**

**BRASÍLIA – DF
2021**

Lourenço Di Giorgio Silva Pinheiro

**DESENVOLVIMENTO DE REATOR
DE LEITO FLUIDIZADO PARA PRODUÇÃO DE MALTE E ANÁLISE FÍSICO-
QUÍMICA DE MISTURA DE EFLUENTES E RESÍDUOS DE CERVEJARIAS COM
OBJETIVO DE TRATAMENTO POR COMPOSTAGEM**

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como parte do requisito para obtenção
do título de Doutor em Tecnologias
Químicas e Biológicas.

Orientadora: Dra Grace Ferreira Ghesti

**BRASÍLIA – DF
2021**

Lourenço Di Giorgio Silva Pinheiro

**DESENVOLVIMENTO DE REATOR
DE LEITO FLUIDIZADO PARA PRODUÇÃO DE MALTE E ANÁLISE FÍSICO-
QUÍMICA DE MISTURA DE EFLUENTES E RESÍDUOS DE CERVEJARIAS COM
OBJETIVO DE TRATAMENTO POR COMPOSTAGEM**

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como parte do requisito para obtenção
do título de Doutor em Tecnologias
Químicas e Biológicas.

Orientadora: Dra Grace Ferreira Ghesti

Banca examinadora:

Juliana Petrocchi Rodrigues

Adriana Linhares Drummond

Amanda Felipe Reitenbach

**BRASÍLIA – DF
2021**

DEDICO ESSE TRABALHO A DANÇA CÓSMICA QUE EM SUA MAGNITUDE ME APRESENTOU TODAS AS INCRÍVEIS PESSOAS QUE ME AJUDARAM NO DELICADO PROCESSO DE TENTAR SER A MELHOR PESSOA QUE PODEMOS SER.

Agradecimentos

Primeiro, eu gostaria de agradecer a mulher que me acompanha e incentiva em meus estudos, trabalhos e hobbies. Muito obrigado Valdete por fazer parte da minha vida.

Minha mãe merece todo o meu reconhecimento, pois graças a ela, com seus ensinamentos e esforços, eu pude desenvolver meu lado crítico e criativo.

Agradeço imensamente a minha orientadora Dra Grace Ghesti, que com sua paciência e conhecimento me guiaram nesse difícil caminho da vida acadêmica.

Além dessas três mulheres magníficas que tanto me ajudaram, gostaria de agradecer a todos os membros do LabCcerva, Munique, Bernardo, Rafael, Isabella e Viviane que fizeram parte e hoje trilham seus caminhos pela vida de trabalho me enche de orgulho saber que participei do crescimento acadêmico de vocês.

Em alguns momentos, terminar esse doutorado foi um grande desafio. Caires, talvez você não saiba, mas se não fossem algumas conversas que tive contigo, eu poderia ter desistido na reta final, muito obrigado.

A Mariane, minha grande amiga do Lab deixo aqui um agradecimento especial.

Jessé foi uma pessoa que nesse longo caminho do Doutorado sempre esteve ao meu lado, nos trabalhos na cervejaria, na construção de banheiros ecológicos com povos indígenas. Espero ainda ter muitas aventuras contigo.

Agradeço a Universidade de Brasília por todos esses longos 11 anos que ela fez parte da minha vida, me ensinando a aprender a importância de uma instituição pública de ensino, extensão e pesquisa.

Agradeço a CAPES pelo financiamento da minha bolsa que me permitiu concluir meu projeto de Doutorado.

Pensem que a vida humana é um milagre
Que estamos vivos por um milagre
E nada vale mais do que a vida
Nosso dever biológico
Acima de todas as coisas
É respeitar a vida
E impulsioná-la
(Pepe Mujica)

Resumo

O Brasil é um dos três maiores produtores de cerveja do mundo, com produção acima de 14,5 milhões de litros, e a produção de malte, por sua vez, é insuficiente para atender à demanda nacional, sendo que 60% da demanda é suprida por importações. A produção de cerveja consome água e gera como subprodutos resíduos orgânicos e efluentes contendo produtos químicos utilizados para a limpeza dos equipamentos, sendo esses os grandes desafios para a sustentabilidade da indústria cervejeira. O presente trabalho foi dividido em duas partes. A primeira trata de um reator de leito fluidizado com adaptações para a produção de malte, visando atender à demanda por produção nacional de malte. O reator é descrito em suas partes e seus modos de funcionamento. Uma metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR) foi desenvolvida para validar o funcionamento de cada etapa da malteação utilizando o reator. A segunda parte do trabalho é sobre um tratamento do bagaço de malte (BSG) oriundo de produção de cerveja com o efluente alcalino utilizado para a limpeza de equipamentos no processo de produção de cerveja, com o intuito de contribuir com o conhecimento para o tratamento dos resíduos e efluentes, principalmente de microcervejarias. Em meio alcalino, a lignina presente no BSG reage como um ácido neutralizando o pH do efluente alcalino. Para entender as reações químicas que ocorrem na mistura do resíduo com o efluente, foram realizadas análises de teor de lignina e holocelulose no BSG, antes e depois da reação. Todas as amostras de BSG que passaram pelo tratamento com efluente alcalina apresentaram redução de até 18% no teor de lignina solúvel e total. Foram também realizadas análises de EDX/FRX nas cinzas sem extrativos do branco e das amostras tratadas do BSG. As amostras apresentaram uma redução nos teores de Silício e um aumento nos teores de Cálcio e Magnésio em relação ao BSG não tratado. Diante dos resultados apresentados, o reator de leito fluidizado se mostrou uma tecnologia viável para a produção de malte, uma vez que permite homogenizar a cama de grãos, acelerando o processo e gerando um produto com características homogêneas. Por sua vez, o tratamento do efluente alcalino com BSG se mostrou satisfatório, permitindo neutralizar o pH do efluente utilizando um resíduo da própria cervejaria.

Palavras-chave: Malte, Leito Fluidizado, Malteação, BSG, Tratamento de Resíduos, Tratamento de Efluentes.

Abstract

Brazil is one of the top three biggest producers of beer in the world, with a production of over 14.5 million liters; however, malt production is insufficient to supply the national demand, with 60% of this demand being filled in by imported products. Beer production is a great consumer of water and it generates organic sub products and effluents containing chemical products used in cleaning the equipment, thus presenting an immense challenge to the sustainability of the beer industry. The following work is about a fluidized bed reactor with adaptations to malt production, aiming to match the demand for national malt production. The reactor is described in two parts and its respective operating mode. A CCDR methodology (Central Composite Rotational Design) has been developed to validate the functioning of each step of the malting process using the reactor. The second part of the work is about a treatment of brewery spent grain (BSG) from beer production with the alkaline effluent used in cleaning the equipment in the process of beer production, which goal is to contribute with knowledge towards the treatment of residue and effluents, mainly in microbreweries. In an alkaline environment, the lignin present in the BSG reacts with an acid, neutralizing the pH of the alkaline effluent. To understand the chemical reactions which take place in the mixture of the residue and the effluent, analysis of the lignin and holocellulose rates were conducted in the BSG before and after the reaction. Every BSG sample which has been through treatment with the alkaline effluent has presented a reduction in the amount of soluble and total lignin, this reduction reaching 18%. Analyses of the FRX and EDX have also been conducted in the ashes of the control and treated samples. The samples have presented a reduction in the amount of silicon and an increase in calcium and magnesium in relation to the untreated BSG. The fluidized bed reactor has proven to be a viable technology in malt production, once it allows the homogenization of the grain bed, accelerating the process and presenting a product with homogenous characteristics. In its turn, the treatment of the alkaline effluent with BSG has proven efficient, allowing for a neutral pH of the effluent using the residue of the brewery itself.

Keywords: Malt, Fluidized Bed, Malting, BSG, Waste Treatment, Wastewater Treatment

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1	HISTÓRICO	22
3.1.1	Leito fluidizado	23
3.2	PRODUÇÃO DE MALTE.....	24
3.2.1	Definição de malte.....	24
3.2.2	História e utilizações da cevada.....	25
3.2.3	A estrutura da cevada.....	27
3.2.4	Composição química.....	31
3.2.5	Classificação	35
3.2.5.1	Teor de Proteínas	36
3.2.5.2	Poder germinativo.....	37
3.2.5.3	Teor de umidade.....	37
3.2.6	Malteação.....	38
3.2.6.1	Maceração.....	40
3.2.6.2	Germinação.....	43
3.2.6.2.1	Parâmetros controlados durante a germinação	44
3.2.6.2.2	Métodos de germinação.....	45
3.2.6.2.3	Modificações no Grão.....	47
3.2.6.3	<i>Secagem</i>	50
3.3	LEITO FLUIDIZADO.....	56
3.3.1	Regimes de Fluidização	58
4	METODOLOGIA.....	60

4.1	FASE ÚMIDA DA MACERAÇÃO	62
4.2	FASE SECA DA MACERAÇÃO	62
4.3	GERMINAÇÃO	63
4.4	SECAGEM INICIAL	64
4.5	SECAGEM FINAL	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	ESQUEMA DO REATOR E SEUS MODOS DE OPERAÇÃO	65
5.2	COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS	69
5.3	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE MALTEAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO	70
5.3.1	Transferência de massa	70
5.3.2	Transferência de calor	72
5.3.3	DCCR Fase úmida de maceração.....	73
5.3.4	DCCR Fase seca de maceração	77
5.3.5	DCCR Germinação.....	80
5.3.6	DCCR Secagem.....	82
3	REVISÃO DA LITERATURA	86
3.1	REVISÃO DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO INDUSTRIAL, CIP (CLEANING IN PLACE; LIMPEZA <i>IN LOCO</i>)	86
3.1.1	Ácido peracético.....	93
3.1.2	Solução alcalina de limpeza	95
3.2	REVISÃO SOBRE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA	95
3.3	COMPOSTAGEM	103
3.3.1	Histórico da compostagem	103
3.3.2	Tipos de compostagem.....	105
3.4.4	Parâmetros que alteram a compostagem.....	108
3.4.5	Substâncias húmicas	111
3.4	LIGNINAS	117
3.4.1	Reações da lignina em meio alcalino	120
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	123

4.1	OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE A SOLUÇÃO ALCALINA DE LIMPEZA O BSG	123
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BSG ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO COM A SOLUÇÃO ALCALINA	124
4.3	TEOR DE UMIDADE.....	125
4.4	TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS	125
4.5	TEOR DE CINZAS SEM EXTRATIVOS	126
4.6	TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL, INSOLÚVEL E TOTAL.....	126
4.6	TEOR DE HOLOCELULOSE	128
4.7	ANÁLISES ELEMENTARES (CHN; FRX E DRX).....	128
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	129
5.1	MOTIVAÇÃO	129
5.2	OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE A SOLUÇÃO ALCALINA DE LIMPEZA E O BSG.....	131
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BSG ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO COM A SOLUÇÃO ALCALINA	133
5.3	SUSTENTABILIDADE COMO UM CICLO	140
6	CONCLUSÃO.....	141
7	REFERÊNCIAS.....	142

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(Ordem alfabética)

ASBC: *American Society of Brewing Chemists*

BSG: Bagaço de malte

CIP: Cleaning in Place

DMS: Dimetil Sulfeto

DMSO: dimetil Sulfóxido

EBC: *European Beer Color ou European Beer Convention*

IBU: *International Bitterness Unity*

MAPA: Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

NaOH: Hidróxido de sódio, nome comercial soda cáustica.

PAA: Ácido Peracético

SMM: S-metilmethionina

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição do grão de cevada.....	32
Tabela 2 - Enzimas presentes no malte com seus respectivos pH e temperatura de ótima eficiência.....	49
Tabela 3 - Enzimas presentes no malte e suas temperaturas de desnaturação.....	55
Tabela 4 - Modelo de DCCR para duas variáveis independentes.....	60
Tabela 5 - Modelo de DCCR para três variáveis independentes.....	61
Tabela 6 - DCCR de duas variáveis para cada fase úmida da maceração, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.....	62
Tabela 7 - DCCR de duas variáveis para cada fase seca da maceração, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.....	62
Tabela 8 - DCCR de duas variáveis para a germinação, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.....	63
Tabela 9 - DCCR de três variáveis para a secagem inicial, com os valores escolhidos de tempo, fluxo de ar e temperatura.....	64
Tabela 10 - DCCR de três variáveis para a secagem final, com os valores escolhidos de tempo, fluxo de ar e temperatura.....	64
Tabela 11 - Tabela de Ensaio de DCCR para a primeira etapa úmida da maceração da cevada.....	73
Tabela 12 - Tabela de Ensaio de DCCR para a segunda etapa úmida da maceração da cevada.....	75
Tabela 13 - Tabela de Ensaio de DCCR para a terceira etapa úmida da maceração da cevada.....	76
Tabela 14 - Tabela de Ensaio de DCCR para a primeira etapa seca da maceração da cevada.....	78
Tabela 15 - Tabela de Ensaio de DCCR para a segunda etapa seca da maceração da cevada.....	79
Tabela 16 - Tabela de Ensaio de DCCR para a germinação da cevada.....	81
Tabela 17 - Tabela de Ensaio de DCCR para a etapa inicial de secagem da cevada.....	83
Tabela 18 - Tabela de Ensaio de DCCR para a etapa final de secagem da cevada.....	84
Tabela 19 - Roteiro de 11 experimentos para DCCR da reação de solução alcalina com BSG.....	123
Tabela 20 - Valores de massa de BSG e volume de solução alcalina de limpeza associados aos pontos para análise de DCCR.....	124
Tabela 21 - Valores de pH no experimento de DCCR.....	131
Tabela 22 - Valores de pH no experimento de DCCR.....	134
Tabela 23 - Teores de extrativos, lignina, cinzas e holocelulose.....	135
Tabela 24 - Valores de CHN para as amostras.....	138
Tabela 25 - Valores obtidos pelo RFX.....	138

Lista de Quadros

Quadro 1 - Aspectos desejáveis e indesejáveis da formação de biofilmes na indústria de alimentos.....	86
Quadro 2 - Solubilidade de componentes de alimentos antes e depois de um processo térmico.	89
Quadro 3 - Regimes de CIP recomendados para diferentes tipos de depósitos de material em cervejarias.....	90
Quadro 4 - Diferença significativas entre as amostras.....	136

Lista de Figuras

Figura 1 - Corte longitudinal do grão da cevada.....	27
Figura 2 - Representação do endosperma amiláceo.....	29
Figura 3 - Grão de cevada.....	30
Figura 4 - Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).....	33
Figura 5 - Esquemática da produção de malte realizada em uma indústria.....	39
Figura 6 - Esquema de mudanças ocorridas no grão de cevada durante a malteação.....	40
Figura 7 - Tanque cilindro-cônico de fundo cônico (<i>conical steep tank</i>).....	42
Figura 8 - Tanque defundo achatado (<i>flat bottom steep tank</i>).....	43
Figura 9 - Reator de germinação para malte <i>Saladin</i>	46
Figura 10 - Reator circular de germinação para malte.....	46
Figura 11 - Representação de um reator circular de germinação de malte.....	47
Figura 12 - Forno para secagem de malte.....	51
Figura 13 - Balanço de massa durante a malteação.....	52
Figura 14 - Esquema das reações de <i>Maillard</i>	54
Figura 15 - Estados básicos de fluidização.....	57
Figura 16 - Representação dos tipos de fluidização.....	59
Figura 17 - Modelo simplificado do reator de câmara única com leito fluidizado para a produção de malte.....	66
Figura 18 - Desenho do Reator de leito fluidizado patenteado.....	69
Figura 19 - Esquema de unificação dos 3 processos no reator de leito fluidizado.....	69
Figura 20 - Gráfico de superfície para a primeira fase úmida de maceração.....	74
Figura 21 - Gráfico de superfície para a segunda fase úmida de maceração.....	75
Figura 22 - Gráfico de superfície para a terceira fase úmida de maceração.....	77
Figura 23 - Gráfico de superfície para a primeira fase seca de maceração.....	78
Figura 24 - Gráfico de superfície para a segunda fase seca de maceração.....	79
Figura 25 - Gráfico de superfície para a germinação.....	81
Figura 26 - A direita um sistema tribloco de sala de brassagem, a esquerda uma caldeira/tanque de água quente.....	96
Figura 27 - Processo CIP adaptado.....	88
Figura 28 - Mapa de higienização.....	91
Figura 29 - Gráfico de remoção de resíduos em relação ao tempo.....	92
Figura 30 - Síntese do PAA.....	93
Figura 31 - Esquema de decomposição do PAA.....	94
Figura 32 - Etapas da produção de cerveja.....	96
Figura 33 - A direita um sistema tribloco de sala de brassagem, a esquerda uma caldeira/tanque de água quente.....	97
Figura 34 - Visão interna de uma tina de filtração.....	99
Figura 35 - Reação de isomerização dos α -ácidos do lúpulo.....	99
Figura 36 - Tanque de fermentação de cerveja.....	102
Figura 37 - Esquema de reator Earp-Thomas.....	105

Figura 38 – Fases da compostagem com bioestabilização e humificação.....	108
Figura 39 – reações das nitrobactérias e as nitrosômonas.....	113
Figura 40 – Reação de formação de aminoaçucares e a cascata de reação até a formação de 2,6-deoxyfructose e 2,5-deoxyfructose.....	114
Figura 41 – Formação de substâncias húmicas a partir de quinonas.....	118
Figura 42 – Formação de substâncias húmicas a partir de ligninas.....	117
Figura 43 – Monômeros formadores da lignina.....	118
Figura 44 – Reação radicalar para polimerização dos monomeros de lignina na ligação C β - C4.....	119
Figura 45 – Reação entre C5 -C β	119
Figura 46 – Reação da lignina em meio alcalino com formação de quinona.....	120
Figura 47 – Rotas alternativas para reações com intermediários de epóxido, adaptado de reações que ocorrem no processo de Kraft.....	121
Figura 48 – Quebra da ligação β -O-4 e formação de epóxido para reações alternativas com substituição nucleofílica.....	122
Figura 49 - Composteira 120 dias após receber 3 bateladas de tratamento de resíduos, dessa forma destinando 150 L de solução alcalina de limpeza.....	130
Figura 50 – Diagrama de <i>Pareto</i> para o DCCR da reação entre o BSG e o efluente alcalino, com variável de resposta o pH.....	132
Figura 51 - Cinzas das amostras após a mufla.....	137

Glossário

Açúcares fermentáveis ou fermentescíveis: Carboidratos metabolizados pelas leveduras durante a fermentação para a produção de cerveja, em geral, glicose, maltose e maltotriose.

Brassagem: Processo de produção do mosto cervejeiro, desde a moagem do grão até o resfriamento do mosto.

Dormência: Condição fisiológica de sementes vivas, logo após a colheita, que impede a germinação mesmo em condições favoráveis.

Extrato: quantidades (em peso) de substâncias extraídas da cevada ou do malte durante o processo de mostura.

Extrato Primitivo: quantidade de substâncias dissolvidas (extrato) do mosto que deu origem à cerveja.

Malte: Cereal que passou pelo processo de malteação; Maceração, germinação e secagem.

Malte Base: Malte com atividade enzimática amiolítica.

Malte Especial: Ampla variedade de maltes, não precisa apresentar atividade enzimática

Malte verde: Cereal que iniciou o processo de malteação, mas ainda não passou pelo processo completo de secagem.

Mosto: Líquido no qual foram extraídas as substâncias do malte moído e outros adjuntos, sendo posteriormente fervida com adição de lúpulo.

Rendimento: Percentagem de substâncias (p/p) extraídas do malte para o mosto.

Ácidos húmicos: Macromolécula que é a principal componente das substâncias húmicas, que por sua vez é o principal constituinte orgânico do solo, turfa e carvão. Constituídos por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos.

Ácidos fúlvicos: Macromolécula presente nas substâncias húmicas. Constituídos por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos.

Chorume: O chorume é um líquido escuro gerado pela decomposição da matéria orgânica e que pode causar poluição ambiental.

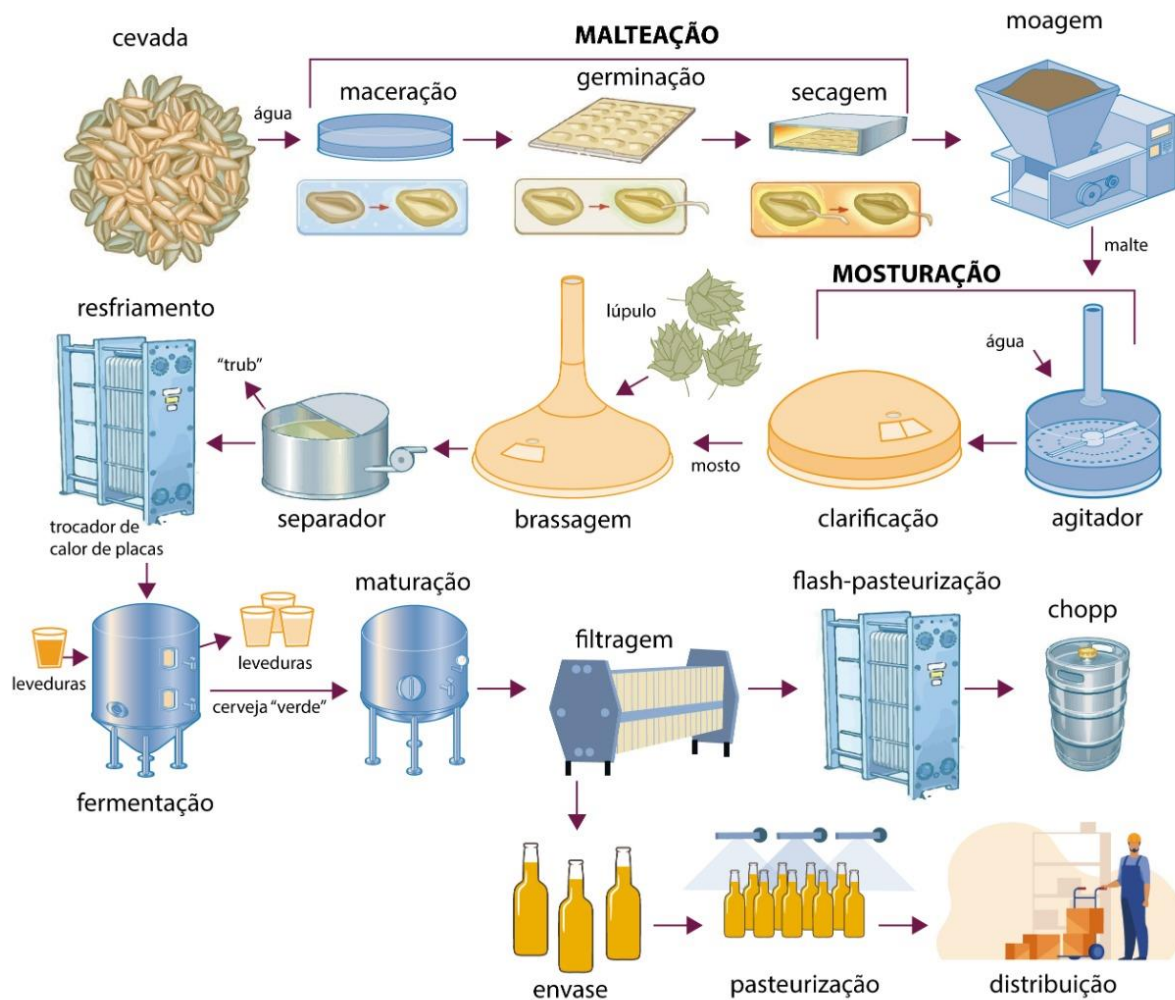
Mineralização: Processo biológico onde uma substância orgânica (restos vegetais e animais) é convertida em uma substância inorgânica disponível para a planta.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Brasil é um dos três maiores produtores de cerveja do mundo, segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). A cadeia produtiva do setor cervejeiro emprega cerca de 2,2 milhões de pessoas, sendo um dos maiores empregadores do Brasil, e ainda é responsável por 1,6% do PIB do país¹⁻³.

Em 2020, o Brasil totalizou 1.383 cervejarias registradas junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), um crescimento de mais de 14,4% em relação a 2019. Ainda em 2020, foram concedidos 8.459 registros de produtos na categoria cerveja/chope⁴.

A cadeia produtiva da produção de cerveja envolve tanto a parte do cultivo de cevada até o tratamento de efluentes de todo o setor produtivo. O Esquema 1 aborda todos os processos produtivos, desde o campo até o produto final, cerveja.



Esquema 1: Processo produtivo da cerveja, desde o cultivo de cevada ao produto final.

Sabe-se que as empresas cervejeiras dependem da importação de seus insumos, uma vez que as pesquisas relacionadas ao cultivo de cevada e lúpulo se encontram em andamento e levam anos até a obtenção das cultivares que melhor se adaptam as condições climáticas. Conforme dados do Ministério do Comércio Exterior, cerca de 60% do malte usado na indústria ainda é importado⁵. As perspectivas são bastante favoráveis, uma vez que o Brasil se destaca na agroindústria diante do cenário mundial.

Outrossim, o crescimento das cervejarias, em especial das microcervejarias, acarreta em dificuldade no tratamento de resíduos gerados pela atividade industrial. Enquanto grandes empresas têm capacidade financeira e estrutura física para tratar seus próprios resíduos, as

cervejarias de pequeno porte com menores recursos humanos, não tem pessoal qualificado ou instalações físicas para lidar com seus rejeitos, fazendo uso das redes públicas para descarte das soluções de limpeza que contêm produtos químicos, resultantes da assepsia dos equipamentos da planta industrial.

Ainda, tem o resíduo orgânico, o bagaço de malte (BSG), que é o principal resíduo sólido da produção de cerveja, sendo produzido em média 14 Kg de BSG seco para cada 1 Hectolitro de cerveja com 4% de teor alcoólico⁷. A produção de cerveja contabiliza ainda outros resíduos orgânicos, tais como restos de *trub* quente (oriundo da fervura do lúpulo) e *trub* frio (uma mistura de fermento e lúpulo)⁷.

O setor industrial vem sofrendo pressão política e social para empregar práticas de sustentabilidade⁶. Seja uma forma de *marketing*, reduções ou isenções de impostos ou para atender à necessidade de atividades industriais, diversas empresas investem em processos sustentáveis que reduzem seu impacto no ecossistema. Nesse sentido, o tratamento de resíduos tem um papel importante em garantir a sustentabilidade da atividade industrial de produção de cerveja. Considerando ainda que algumas cervejarias pagam para terceiros buscarem o bagaço de malte (BSG), o tratamento desse resíduo na própria fábrica reduz custos operacionais.

Pensando o setor produtivo cervejeiro completo, desde o campo até o produto final (Esquema 1), nas necessidades de novas tecnologias que permitam avançar com as técnicas malteiras da indústria nacional, o Laboratório de Bioprocessos Cervejeiro em Catálise em Energias Renováveis (LabCcerva) desenvolveu e depositou uma patente de um reator em leito fluidizado de câmara única, um equipamento que pode ser utilizado tanto por grandes indústrias malteiras como também por cervejarias e microcervejarias para obter produtos únicos, aumentando o valor agregado de suas cervejas. Ainda, diante da necessidade de tratamento de resíduos e efluentes, a pesquisa focou também no pré-tratamento da efluente alcalina de limpeza de cervejaria utilizando BSG para neutralizar o pH da solução a fim de tornar o processo mais ambientalmente amigável, além de proporcionar um aumento de valor agregado ao bagaço (produção de adubo).

O trabalho foi dividido em duas partes: a primeira parte aborda o reator desenvolvido e protegido por meio de patente; e a segunda etapa, aborda o tratamento de efluentes

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é estudar duas etapas do processo produtivo do setor cervejeiro: malteação, por meio da construção de um reator de leito fluidizado de câmara única; e o tratamento de efluentes utilizando o BSG, resíduo orgânico também produzido ao longo do processo, a fim de trazer soluções tecnológicas com ênfase nos pequenos produtores de cerveja. Assim, o reator visa a possibilidade de produzir maltes conforme sua demanda, ocupando pouco espaço e de fácil manuseio. Enquanto que o sistema de tratamento de efluentes, visa a possibilidade de redução de custo de descarte de produtos químicos e resíduos orgânicos, além de possibilitar a produção de adubo, o qual pode ser futuramente comercializado e agregar valor ao setor produtivo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Projetar e desenvolver o reator de leito fluidizado em câmara única para a malteação;

Estabelecer uma metodologia de delineamento composto central rotacional (DCCR) para verificar a otimização do processo de malteação devido a utilização de leito fluidizado no reator;

Estabelecer uma metodologia de DCCR para indicar a proporção ideal de efluente e BSG para a neutralização do efluente alcalino;

Descrever as reações químicas que ocorrem entre o BSG e a solução alcalina de NaOH, onde o pH inicial é 14 e se objetiva um pH neutro.

Parte 1

DESENVOLVIMENTO DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA PRODUÇÃO DE MALTE

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 HISTÓRICO

O histórico do malte se mistura com o da cerveja, uma vez que o malte é o principal insumo utilizado na produção de cerveja.

Determinar com certeza quando o ser humano começou a utilizar o processo biológico de fermentação para obter bebidas alcoólicas não é possível. Estima-se que o ser humano fermenta grãos com o intuito de fabricação de bebida alcoólica há mais de 30 mil anos. Considerando cerveja de forma abrangente, como um fermentado de grãos de cevada, alguns estudos indicam que o consumo da bebida começou por volta de 8000 a.C., sendo difundido principalmente na Suméria, Babilônia e Egito na Antiguidade. Na cultura ocidental, existem escrituras sobre a utilização de fermentados de cevada e trigo nas civilizações grega e romana^{12,13}.

A utilização de malte para a produção de bebidas alcoólicas demonstra o controle do processo de germinação das sementes, obtido durante o domínio da agricultura pelo ser humano. Uma vez que a fonte de carboidrato principal da cevada é o amido, e a levedura *Saccharomyces cerevisiae* não consegue metabolizá-lo, é necessário assim degradar o amido em formade açúcares fermentescíveis pela classe das *Saccharomyce*.

A bebida, como nós a conhecemos, depende do uso de lúpulo, uma planta utilizada para conferir o amargor da cerveja, bem como auxilia na conservação da bebida. As primeiras utilizações de lúpulo datam da Idade Média, sendo difícil precisar um ano. Um marco interessante é a Lei de 1.516, na região da Baviera, conhecida como: Lei de Pureza Alemã, que determinou os ingredientes para a produção de cerveja, os quais são: água, malte, lúpulo¹⁴.

Em 1.873, Lindle desenvolveu o primeiro frigorífico na Alemanha. Dessa forma, ele permitiu a produção de cervejas de baixa fermentação que exigiam refrigeração para sua adequada fermentação durante o ano todo, aprimorando a indústria cervejeira na produção da cerveja do tipo lager¹⁴.

Em 1.883, Hanser, na Dinamarca, começou o primeiro cultivo puro de leveduras, criando o mercado de fermentos cervejeiros, permitindo que a produção da bebida fosse padronizada e os aromas e sabores obtidos com maior reprodutibilidade¹⁴.

Em 1976, Pasteur apresentou sua obra “Estudos sobre a cerveja” e abriu o campo do conhecimento sobre fermentação, fundamentando princípios de microbiologia e higienização, bem como a criação de uma técnica de conservação para o produto, a pasteurização¹⁴.

A fermentação alcoólica é um dos primeiros indícios de biotecnologia na história da humanidade. Porém, a produção de malte envolve a germinação de grãos, e nos aspectos da linhagem histórica da cerveja, a produção de malte se desenvolve simultaneamente com a da bebida¹⁴.

Existem diversos equipamentos e técnicas utilizadas para a produção de malte. O projeto envolve a utilização de leito fluidizado para controle e otimização dos parâmetros utilizados na produção de malte.

3.1.1 Leito fluidizado

O leito fluidizado é uma técnica que consiste em suspender um leito de partículas sólidas por meio de um fluxo de ar, fazendo com que elas tenham um comportamento semelhante ao de um líquido¹⁵.

Os estudos sobre a fluidização começam no início do século XX. Em 1922, Fritz Winkler utilizou um reator de leito fluidizado como gaseificador de carvão. Em 1939, devido à alta demanda de combustível para aviões gerada pela Segunda Guerra Mundial, engenheiros da *Standard Oil* desenvolveram a tecnologia de craqueamento catalítico, chamada de *Up Flow System*, e em 1942 a primeira unidade comercial do processo foi aberta^{15,16}.

Os principais estudos sobre o comportamento fluidodinâmico de leitos fluidizados se iniciaram em meados dos anos de 1970¹⁵.

- Em 1971, Reh publica o artigo intitulado “*Fluid Bed Processing*”, desenvolvendo um diagrama geral dos regimes de fluidização¹⁷;
- Em 1973, Geldart publica o artigo intitulado “*Types of Gas Fluidization*”, classificando quatro grupos de partículas em estado de fluidização¹⁸;
- Em 1978, Yerushalmi e colaboradores publicam o artigo intitulado “*Flow Regimes in Gas-Solid Contact Systems*”, caracterizando a transição entre diversos regimes de fluidização¹⁹.

- Em 1980, Youchou e Kwauk publicam uma sessão em um livro intitulado “*The Dynamics of Fast Fluidization*”, onde é elaborado um modelo matemático para a dinâmica de um leito fluidizado²⁰;
- Bierl *et al.* (1984) constataram forte variação radial no fluxo de sólidos em escoamento²¹;
- Weinstein (1984) encontrou evidências de um núcleo diluído e alta concentração de sólidos na proximidade da parede²²;
- Wang *et al.* (2000) estudaram os mecanismos de transferência de energia em um leito fluidizado vibrante²³;
- Herrera *et al.* (2002) estudaram as características de ondas acústicas estacionárias em leitos fluidizados circulantes²⁴;
- Nishimura *et al.* (2002) descreveram as características da transferência de calor em leitos fluidizados pulsantes em relação às características das bolhas formadas²⁵;
- Wei (2009) estudou técnicas para intensificar processos em reatores de leitos fluidizados²⁶;
- Cao *et al.* (2010) estudaram numericamente e experimentalmente o comportamento de leitos fluidizados sob a ação de ondas acústicas²⁷;
- Bizhaem e Tabrizi (2013) conduziram um estudo experimental sobre as características hidrodinâmicas de um leito fluidizado pulsante²⁸;
- Gutierrez *et al.* (2014) simularam e fizeram um estudo experimental sobre o movimento de objetos não reativos em leitos fluidizados²⁹.

3.2 PRODUÇÃO DE MALTE

3.2.1 Definição de malte

O Malte é o produto obtido a partir da germinação e secagem ou torrefação de uma semente. Em teoria, qualquer semente pode ser malteada, na prática, questões tecnológicas podem dificultar ou até mesmo inviabilizar o processo de certas sementes.

Durante o processo de germinação da semente ocorre a produção e/ou liberação de enzimas, sendo assim, uma fonte natural de macromoléculas é capaz de degradar substâncias de alto peso molecular em substâncias de menor peso molecular. O malte de cevada é o mais utilizado na indústria cervejeira, pelo fato de que maltes base, quando triturados e colocados em solução aquosa,

têm atividade enzimática suficiente para degradar todo o seu amido solúvel em carboidratos menores. Sua atividade pode ser alta o suficiente para ser capaz de degradar amido de outras fontes, como acontece na cerveja de trigo.

Para entender o papel do malte de cevada é necessário entender questões ligadas ao processo de fermentação alcoólica. A fermentação alcoólica é um bioprocessamento de produção de etanol, para isso é utilizada a *Saccharomyces*, esse microrganismo é um fungo unicelular heterotrófico e anaeróbico facultativo, isso significa que ele é capaz de metabolizar carboidratos na presença ou na ausência de gás oxigênio. Pode-se considerar, com ressalvas, que na presença de oxigênio ele respira, e na ausência de oxigênio ele fermenta. Para a produção de etanol é necessário que a levedura *Saccharomyces* fermente o mosto, pois o etanol é um dos seus produtos obtidos durante o processo de fermentação e não respiração desse microrganismo.

O Artigo 4 da Instrução Normativa Nº 65, de 10 de dezembro de 2019 traz a seguinte definição para malte:

Art. 4º Malte ou cevada malteada é o grão de cevada cervejeira submetido a processo de malteação.

A mesma instrução normativa traz ainda, no Artigo 2, a definição de cerveja.

Art. 2º Conforme definido no art. 36, do Decreto nº 6.871, de 2009, cerveja é a bebida resultante da fermentação, a partir da levedura cervejeira, do mosto de cevada malteada ou de extrato de malte, submetido previamente a um processo de cocção adicionado de lúpulo ou extrato de lúpulo, hipótese em que uma parte da cevada malteada ou do extrato de malte poderá ser substituída parcialmente por adjunto cervejeiro.

Sendo assim, fica claro que para produzir cerveja é necessário que se utilize malte, mas não de qualquer grão, o malte de cevada.

3.2.2 História e utilizações da cevada

A cevada é um dos cereais cultivados historicamente pela humanidade. A região do Crescente Fértil, localizada no Oriente Médio, possui indicações da domesticação da cultura desse grão desde 8.000 a.C³⁰. Com o deslocamento de civilizações dessa região e com o aumento das rotas comerciais agrícolas, o cultivo de cevada se espalhou pelo continente Europeu³¹.

Segundo Arias (1999), as primeiras sementes de cevada trazidas ao continente Americano ocorreu já em 1493, pelo próprio Cristóvão Colombo, sendo o cultivo introduzido nas regiões onde hoje se encontra o México, já em 1500. Especificamente no Brasil, a primeira referência sobre a cultura foi feita em 1583, por Freim Carim, que relatou cultivos na região de São Paulo. Em 1854, no Rio Grande do Sul, Hildebrand a reportou como uma cultura estabelecida nas colônias alemãs³².

A cevada é um cereal versátil, sendo assim, possui diversificação nos seus usos. O malte é o que lhe agrega mais valor de mercado, mas apenas 20% da produção mundial de cevada é destinada à malteação. Sua utilização mais comum é como ração animal, competindo com cereais de menor custo, como sorgo e milho³³. Estudos com a cevada demonstram que ela é capaz de aumentar o ganho de peso de gado de corte e aumentar a produtividade e o teor de gordura de vacas leiteiras³⁴. Segundo a Food and Agriculture organization of United Nations (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura – FAO, 2019), em 2018, cerca de 70% da cevada foi utilizada para alimentação animal, 21% para a produção de malte, tanto para consumo de produção de cerveja quanto de destilados como o whiksy, 6% para alimentação humana e 3% para a produção de combustíveis³⁵.

Segundo Aliyu e Bala (2011), o bagaço de malte oriundo de cervejarias pode substituir a cevada na nutrição animal³⁶.

Já o uso para alimentação humana é responsável por aproximadamente 5% da produção anual de cevada³³, sendo utilizada em misturas com outros cereais para a produção de alimentos, a exemplo do pão. O uso da cevada na panificação permite explorar diferentes texturas, sabores e aromas nos pães, criando receitas com diferentes valores nutricionais. A presença das fibras β -glucana ajudam a reduzir o colesterol LDL (*low density lipoprotein*) e o índice glicêmico do sangue, dessa forma, reduzindo riscos de obesidade^{33,37,38}.

Igualmente, o malte é utilizado para a produção de outras bebidas alcoólicas, como o whisky³⁹, e para álcool combustível⁴⁰.

O malte também é utilizado para se obter xaropes e extratos, produzidos por extração com água quente (como na produção de cerveja) – depois, o extrato é concentrado ou seco e pulverizado para formar um pó³¹.

3.2.3 A estrutura da cevada

A cevada (*Hordeum vulgare* L.) é uma gramínea, pertence à família *Poaceae*, à ordem *Triticeae* e ao gênero *Hordeum*. O material genético da *H. vulgare* L. varia entre as cultivares existentes, respondendo a diferentes condições edafoclimáticas. A cevada é classificada de acordo com a quantidade e posicionamento de grãos na espiga, na forma de duas fileiras (*distichum*) ou de seis fileiras (*hexastichum*).

A cevada de seis fileiras apresenta maior irregularidade no tamanho dos grãos, sendo eles mais achatados, com um menor teor de amido e maior teor de proteínas. A cevada de duas fileiras permite o crescimento mais simétrico dos grãos, gerando, portanto, tamanhos mais uniformes^{41,42}.

O grão de cevada é dividido estruturalmente em três partes principais: embrião, endosperma e envoltório (casca). Cada fragmento desempenha uma função importante para a semente, e todos sofrem alteração durante o processo de malteação^{14,43,44}. A **Figura 1** representa o corte longitudinal de um grão de cevada, no qual é possível designar alguns de seus constituintes.

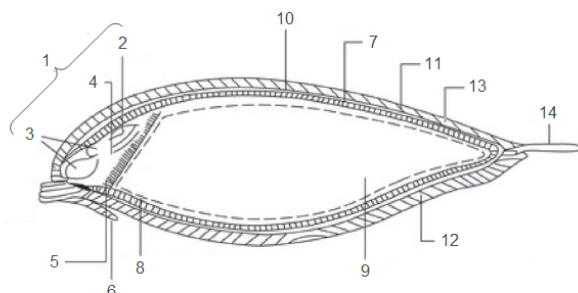


Figura 1 - Corte longitudinal do grão da cevada: (1) Embrião; (2) Acrospira rudimentar; (3) Radícula rudimentar; (4) Escutelo; (5) Epitélio; (6) Ráquila; (7) Camada de aleurona; (8) Região sub-aleurona (9) Endosperma amiláceo; (10) Testa; (11) Pericarpo; (12) Casca dorsal (pálea); (13) Casca ventral (lema) e (14) Arista. Fonte: adaptado de MacLeod e Evans (2016)⁴⁵

O endosperma representa a maior parcela do grão, e é botanicamente dividido em endosperma amiláceo, região sub-aleurona e camada de aleurona. No entanto, as características da camada de aleurona e do endosperma amiláceo são completamente diferentes^{14,44}.

O endosperma amiláceo é a reserva de nutrientes do grão, e é formado por células mortas que contêm grânulos de amido imersos em uma matriz proteica, como mostrado na **Figura 3**. As paredes dessas células são constituídas por 22,2% de arabinosilanas (pentosanas), 72,3% de (1 –

3)(1 – 4)- β -glucanas e 5,5% de proteínas^{46,47}. A região do endosperma amiláceo, próxima à camada de aleurona, é chamada de região sub-aleurona, as células nessa localidade são menores que as demais⁴⁴.

A camada de aleurona (7 na **Figura 2**) é formada por células vivas que respiram e metabolizam, mas não crescem e nem sofrem divisão³⁹. Normalmente essa camada possui três células de espessura, e são ricas em proteínas¹⁴. É uma importante reserva de fosfato, íons e é nesta camada que ocorre a formação das enzimas (induzido pela ação do ácido giberélico) que promovem a degradação do endosperma e, conseqüentemente, a modificação do grão durante a malteação^{14,44,46,47}.

O amido é um biopolímero, cujo monômero são moléculas de glicose⁴⁸. O tamanho da estrutura do amido é variável, dessa forma, não é possível inferir massa molar exata, dificultando proporções estequiométricas para análises. As ligações entre as moléculas de glicose no amido podem ser entre os carbonos α -1,4 ou entre os carbonos α -1,6 da cadeia⁴⁹. Os grânulos de amido da cevada podem estar na forma vítrea ou na forma farinhosa, sendo a última forma a ideal, devido à facilidade em solubilizar o amido, um processo adequado de malteação que favorece que os grânulos da cevada se tornem farinhosos.

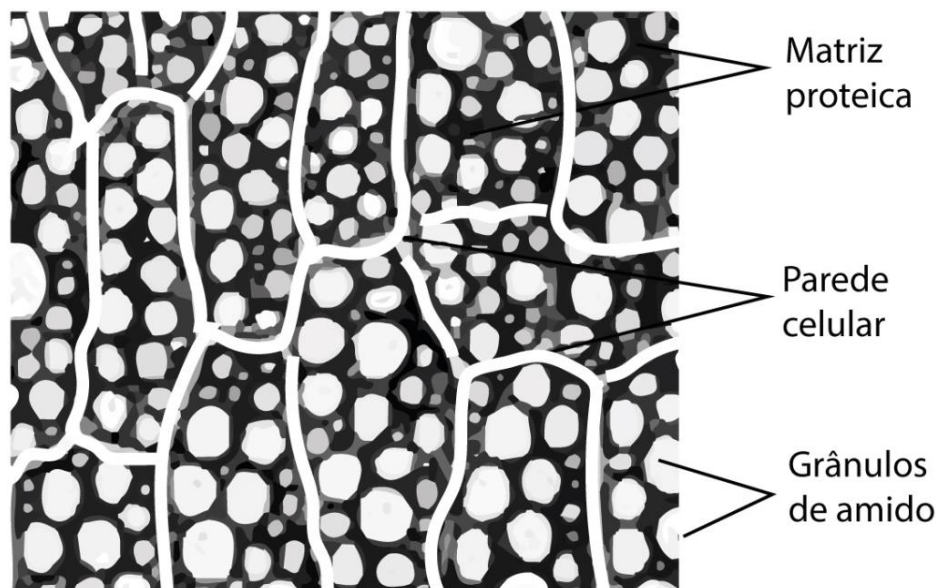


Figura 2 – Representação do endosperma amiláceo Fonte: Adaptado de Briggs (1998)⁴⁴

Segundo Kunze, a cobertura dos grãos é constituída por sete camadas diferentes, podendo ser dividida essencialmente em três: cascas, pericarpo e testa (13 e 12, 11 e 10 na **Figura 2**, respectivamente). A casca encerra completamente o grão, e esta, por sua vez, é dividida em duas, na qual a casca dorsal é chamada de lema e a casca ventral é chamada de pálea (na **Figura 2**, o lema é representado com o número 7 e a pálea com o 6). A casca é composta por quatro tipos de células, incluindo células parenquimáticas e fibras^{14,44}. As suas camadas epidérmicas internas e externas são revestidas por cutícula (cera) e possuem sílica (epiderme externa), celulose, hemicelulose, taninos, resinas e proteína⁴¹. Através da rugosidade (representada como 5 na **Figura 3**) é possível avaliar a finura e a força da casca¹⁴.

A casca é de grande importância no processo de fabricação de cerveja, pois ela é utilizada para promover a filtração do mosto¹⁴. As modificações que ocorrem durante o processo de malteação nas cascas são importantes, uma vez que a cevada *in natura* possui cascas mais rígidas, flexibilizar as cascas é um processo importante da malteação.

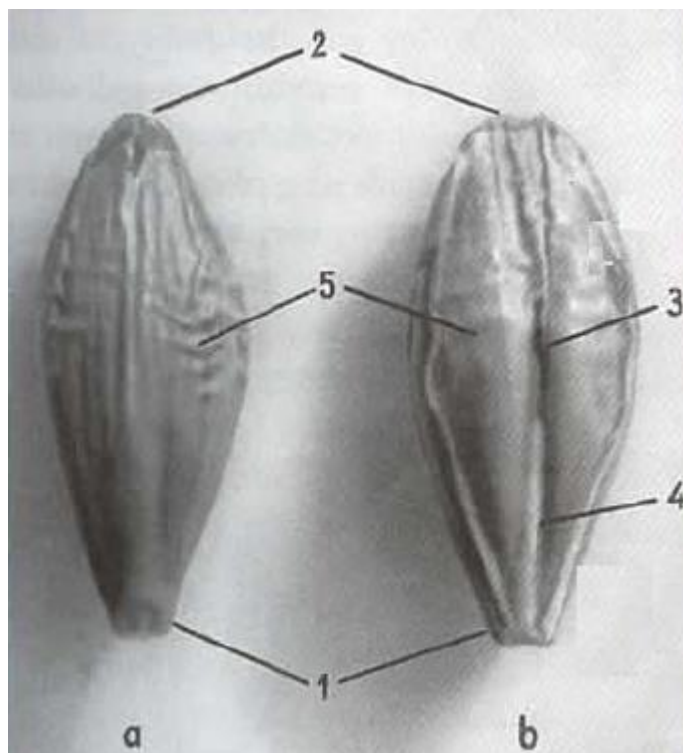


Figura 3 - Grão de cevada: (a) lado dorsal, (b) lado ventral; (1) base, (2) ápice, (3) Sulco ventral, (4) ráquila, (5) rugosidade. Fonte: adaptado de Kunze (2004)¹⁴

Logo abaixo da casca tem-se o pericarpo, que é constituído por diversos tipos de células, e é dividido em epicarpo, hipoderme e uma camada de células cruzadas. O pericarpo junto à casca controla a absorção de água durante a germinação e protege o grão de contaminações por fungos e insetos.

A parte interna do envoltório é chamada de testa, uma membrana semipermeável que cobre todo o grão, e permite apenas a passagem de água pura, retendo então a entrada de íons, substâncias de alto peso molecular e microrganismos¹⁴. A testa é revestida por cutículas cerosas e é sobreposta pelo pericarpo⁴⁴.

Diante do exposto, o objetivo do envoltório é proteger o grão, principalmente o embrião, desde a colheita até o armazenamento do malte. É composto por tecidos mortos que são responsáveis por reter a passagem de insetos e microrganismos, protege contra impactos e escoriação, e ainda mantém a umidade da semente^{41,44}. No envoltório são encontradas substâncias

que podem ser prejudiciais para a cerveja, em especial para o paladar da cerveja, como polifenóis e substâncias amargas (resinas e taninos)¹⁴.

Na base do grão, parte inferior, encontra-se o embrião da semente^{50,51}. O embrião é o fragmento vivo e fértil da semente de cevada. Sua estrutura é rica em proteínas, açúcares, lipídios, cinzas e vitamina E e B⁴⁷, que são utilizados como mantimento para promover a germinação, inicialmente⁵².

Umedecendo o embrião, diversos processos biológicos são iniciados, dentre eles a produção de ácido giberélico, que é o hormônio vegetal responsável por proporcionar a germinação da semente³². Com o avanço da germinação, o embrião necessita de mais nutrientes disponíveis, os quais são assimilados pelo escutelo (4 na **Figura 2**) a partir do endosperma. Esses nutrientes são: açúcares, aminoácidos e gorduras, que são obtidos da degradação do endosperma, a qual ocorre pela ação de enzimas que são produzidas pela ação do ácido giberélico na camada de aleurona. Sendo assim, a compreensão da composição da cevada é de extrema importância para entender os processos bioquímicos envolvidos em sua germinação.

3.2.4 Composição química

Kunze declara que a cevada é constituída, de maneira geral, de água, carboidratos, proteínas, lipídeos, e material inorgânico¹⁴. O teor de umidade, segundo ele, é de 14-15%. No entanto, Lazzari afirma que existem cevadas cervejeiras com teores de umidade de 13,5-14% que já possuem potencial para crescimento de fungos que causam redução em sua qualidade, como *Aspergillus spp*⁵³. Por outro lado, Tunes e colaboradores afirmam que armazenar sementes com teor de umidade acima de 13% pode causar mudanças em seu metabolismo celular, promovendo o aumento da atividade enzimática e respiratória das sementes⁵⁴. Sendo assim, os produtores e as empresas buscam manter o teor de umidade dos grãos com um máximo de 13% de umidade. Cevadas com percentual de água abaixo de 13% são consideradas secas⁵³.

Os outros constituintes da cevada são estimados segundo o seu teor de matéria seca. A cevada seca, segundo Kunze, possui a composição descrita na **Tabela 1**. No entanto, a sua composição química pode variar entre cultivares, também pode ser influenciada pelas condições edafoclimáticas e pela interação dos cultivares com o ambiente em questão^{47,55}.

Os carboidratos são a maior fonte de energia da cevada, e são os compostos que mais influenciam o planejamento do processo de malteação e a qualidade final do malte⁴¹. Eles constituem cerca de 80% do peso seco do grão e estão localizados principalmente no endosperma⁴⁷. Os carboidratos encontrados na cevada são: amido, celulose, hemiceluloses e açúcares¹⁴.

Tabela 1 - Composição do grão de cevada.

Constituintes	%
Carboidratos totais	070,0 – 85,0
Proteínas	10,5 – 11,5
Material Inorgânico	2,0 – 4,0
Lipídeos	1,5 – 2,0
Outras substâncias	1,0 -2,0

Fonte: Adaptado de Kunze (1999)¹⁴

O amido é o principal polissacarídeo presente na cevada, sendo responsável de 50 a 65% do peso seco do grão. Este é composto por dois tipos de polímeros de α -D-glucose; amilose e amilopectina^{14,41}. As ligações glicosídicas entre os carbonos α -1,4 entre as moléculas de glucose são as responsáveis pela cadeia linear do amido, formando o polímero conhecido como amilose, que não possui ramificações. Por sua vez, as ligações glicosídicas entre os carbonos α -1,6 de moléculas de glucose estão presentes nas ramificações da cadeia de amido, dando origem ao polímero chamado de amilopectina,⁵⁶ como pode ser observado na **Figura 4**.

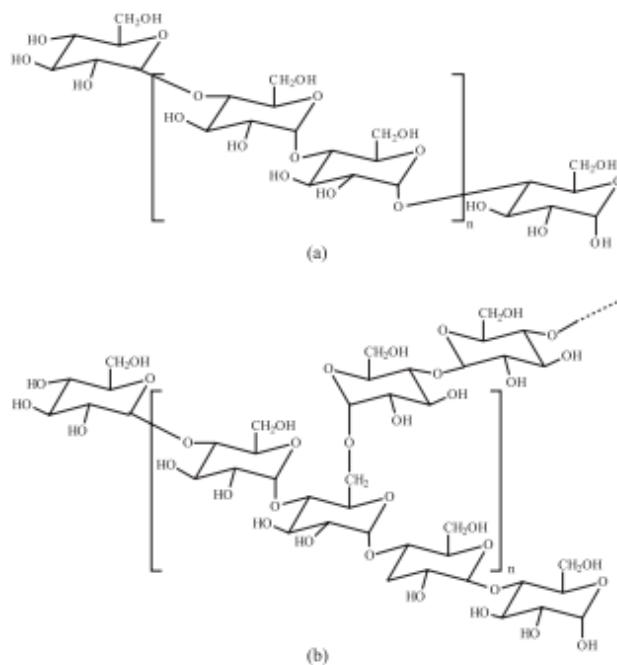


Figura 4 - Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b). Fonte: Corradine (2005)⁵⁶

A relação amilose/amilopectina depende da origem botânica do amido em questão. Consequentemente, as características físicas e químicas podem diferir entre os tipos de amido⁵⁷. Segundo Kunze, a amilose é a porção interna do amido e compreende cerca de 20 a 25% do amido¹⁴. No entanto, existem registros de cevadas com teor de amilose de aproximadamente 5%, que são consideradas cevadas cerosas, e 45%, sendo estas as cevadas com alto teor de amilose^{55,58}. As cevadas cerosas, normalmente apresentam menores níveis de modificação da parede celular do endosperma e, conseqüentemente, menores teores de extratos, sendo assim, não são ideais para produção de malte⁵⁹. Cerca de 95% das ligações glicosídicas presentes no amido são entre os carbonos α -1,4 de moléculas de glicose⁵⁶. As principais enzimas presentes na cevada são produzidas durante a germinação são as α e β amilases, que não são capazes de quebrar as ligações ramificadas α -1,6 da amilopectina, mas são capazes de quebrar as ligações α -1,4 da amilose.

Os grânulos de amido presentes no endosperma da cevada são constituídos de amido envoltos de uma matriz proteica e são envoltos por uma membrana de hemicelulose, como mostra a **Figura 2**.

Os compostos nitrogenados na cevada são bastante variáveis podendo atingir valores entre 7% e 25%. Sabe-se que essa variação é causada por fatores genéticos e ambientais, e ainda por aplicação de fertilizantes^{31,57}. Os compostos nitrogenados são de extrema importância e podem ser divididos em proteínas e compostos de nitrogênio não-proteico²⁶. Existem diversos métodos para quantificação de nitrogênio em materiais orgânicos, entre os quais os mais comuns são os métodos de combustão ou por digestão. O teor de nitrogênio encontrado nesses métodos é também chamado de teor de proteína bruta, quando o resultado é multiplicado por um fator padrão de 6,25, que não está relacionado a nenhum alimento específico^{5,44,60}. Esse valor (6,25) é um fator de conversão de nitrogênio/proteína (N:P), e assume que 1 kg de proteína animal ou vegetal contém 160 g de nitrogênio⁶¹.

O teor real de proteína equivale a 80 a 85% do teor de proteína bruta, sendo então responsável por 8 a 20% do peso do grão seco^{62,63}. A proteína é encontrada em diversas partes do grão, sendo na casca a menor quantidade, enquanto no gérmen e no endosperma encontram-se os maiores teores. Aproximadamente 60% das proteínas estão no endosperma: cerca de um terço está na camada de aleurona, enquanto o restante forma uma matriz proteica ao redor dos grânulos de amido, principalmente na região sub-aleurona⁴⁴.

Em 1924, Osborne classificou as proteínas de cereais em quatro grupos de acordo com a solubilidade em determinados solventes, glutelinas, prolaminas, globulinas e albuminas. As albuminas, solúveis em água, e as globulinas, solúveis em soluções salinas diluídas, são chamadas de proteínas não armazenadas, e são encontradas principalmente na camada de aleurona e no embrião, na forma de componentes estruturais ou proteínas metabólicas. Por outro lado, as glutelinas, solúveis em soluções alcalinas diluídas, e as prolaminas (chamadas de hordeínas na cevada), solúveis em álcool 80%, são proteínas de reserva. As hordeínas representam a maior proporção de proteínas de armazenamento (87%), enquanto as glutelinas possuem também proteínas estruturais^{31,44,62,64,65}.

Segundo Kunze, a cevada possui 4 tipos de proteínas principais, que são¹⁴:

1. Hordeína. Da classe das prolaminas, representa cerca de 37% do teor de proteína da cevada.
2. Glutelina. Representa cerca de 30% do teor de proteína da cevada. Está presente principalmente na camada de aleurona, mas pode ser encontrada no endosperma.

3. Edestina. Da classe das globulinas, representa cerca de 15% do teor de proteína do malte. É solúvel em soluções com sal e se solubiliza durante a produção de cerveja, Possui enxofre na sua estrutura.
4. Leucosina. Da classe das albuminas, representa cerca de 11% do teor de proteína da cevada. É degradada durante o processo de malteação. É uma das principais responsáveis pela precipitação de proteínas durante a fervura na produção de cerveja.

A cevada é um cereal que contém glúten, que é um grupo de proteínas. Para sua análise, primeiro é retirado o teor de lipídio da farinha de cevada, depois sucessivos processos de extração retiram as prolaminas, albuminas e globinas da cevada. A redução do extrato final é o teor de glúten⁵⁰. Segundo Schalk et al (2017) as principais proteínas formadoras do glúten da cevada de suas amostras são D-hordeins (7.6 ± 0.2), C-hordeins(22.7 ± 0.1), γ /B-hordeins(51.3 ± 1.4) e B/ γ -hordeins (18.4 ± 0.5)⁵⁰.

Os carboidratos da cevada possuem importância durante o processo de produção de malte. Na malteação deve ocorrer o consumo de fontes amiláceas do grão para iniciar a germinação e causar as mudanças estruturais necessárias, porém o consumo deve ser o menor possível para que o extrato do malte seja elevado. As enzimas, proteínas funcionalizadas do malte são indispensáveis na produção de malte, uma vez que o malte tipo base é o que apresenta atividade enzimática na degradação de amido em açúcares fermentáveis.

3.2.5 Classificação

Conforme a Portaria nº 691 de 1996, a cevada é classificada em três classes, de acordo com o tamanho do grão (através da espessura), são elas:

Primeira: A cevada cujo grãos inteiros e sadios fiquem retidos na peneira de crivos oblongos de 2,5 mm de largura;

Segunda: A cevada cujo grãos inteiros e sadios vazem na peneira de 2,5 mm de largura, mas fiquem retidos na peneira de crivos oblongos de 2,2 mm de largura;

Terceira: A cevada cujos grãos inteiros e sadios vazem na peneira de crivos oblongos de 2,2 mm de largura.

A legislação brasileira não especifica o percentual necessário de grãos de primeira classe para a cevada ser considerada cervejeira. A Organização de Alimentos e Agricultura (*Food and Agricultural Organization* – FAO) define como cevada cervejeira a que possua retenção mínima de 90% de primeira classe⁶⁶. Por sua vez, o Programa de Melhoramento de Cevada do Norte (*Northern Barley Improvement Program*) da Austrália determina um mínimo de retenção de 70% para maltes de primeira qualidade⁵¹.

Os grãos maiores, de primeira qualidade, via de regra são mais densos, apresentando embriões bem formados, maior teor de amido em seu endosperma e menor teor de proteína, proporcionando maltes com maior teor de extrato⁶⁷⁻⁶⁹.

Segundo o método 3.1 do manual da EBC⁷⁰, a classificação é realizada utilizando uma máquina vibratória onde são colocados 3 tamanhos diferentes de furação de peneira, nos tamanhos de 2,8, 2,5 e 2,2 mm.

Técnicas mais modernas permitem resultados satisfatórios em menor tempo de análise, como a metodologia de deslocamento de gás e análise por imagem digital. Sendo possível classificar os grãos em amostras de 800 grãos em 10 ou 4 minutos, respectivamente^{71,72}.

3.2.5.1 Teor de Proteínas

A Portaria nº 691 de 1996 impõem como limite de tolerância máximo o valor de 12% para o total de proteína de cevadas com finalidades cervejeiras: Teores elevados de proteína na cevada terão impactos diretos no malte e na cerveja produzida com este.

De acordo com Zhang e colaboradores, valores de até 11,5% são ideais para a produção de malte, e ainda afirmam que cevadas com alto teor proteico prolongam o processo de malteação e podem afetar negativamente a cerveja⁷³.

Na cerveja, teores elevados de proteína causam maior turvação da bebida, causando tempo menor de vida de prateleira, mas podem impactar de maneira positiva na formação e estabilidade da espuma^{61,68}.

A metodologia clássica de análise de teor de proteínas em cevada e malte pela EBC é o método de Kjeldahl, onde a amostra é degradada em ácido na presença de catalisador para determinar o teor de nitrogênio da amostra, esse valor é multiplicado pela constante 6,25⁵. Este processo é longo e demorado, de modo que outras metodologias de análise de nitrogênio são utilizadas. Cenci e colaboradores fizeram uma comparação nos resultados de teor de proteína por *Kjeldahl*, *flux injection analysis* (análise por injeção em fluxo – FIA), análise elementar por combustão em equipamento CHN e Dumas⁵.

3.2.5.2 Poder germinativo

O poder germinativo é a capacidade em percentagem que os grãos de cevada tem de germinar, estando eles dormentes ou não³⁶. A dormência é uma condição fisiológica de sementes vivas, que logo após a colheita, impedem a germinação mesmo em condições favoráveis⁴⁹.

A metodologia mais utilizada para a determinação do poder germinativo é a 3.6.2 do manual da EBC. Devido à grande quantidade de cereais que chegam constantemente às indústrias, são necessários procedimentos mais rápidos para determinar a sua qualidade, e então o seu destino. Desse modo, outra forma de determinar o poder germinativo de uma amostra é utilizando o método 1.4.1.1 do manual da Comissão para Análise de Produção de Cerveja na Europa Central (Mittleuropäische Brautechnische Analysenkommission – MEBAK)⁷⁴. O limite de tolerância mínimo admitido pela Portaria nº 691, de 1996, é de 95% para o poder germinativo.

3.2.5.3 Teor de umidade

A Portaria nº 691 de 1996 prescreve que o teor de água do grão não deve ultrapassar 13%. Lazzari (2006) afirma que uma cevada com até 13% de umidade é considerada seca, evitando o desenvolvimento de fungo, e alterações químicas indesejáveis, principalmente durante o seu armazenamento⁵³. Caso a cevada possua um teor de umidade acima deste valor, o material deverá passar por uma secagem para atingir o valor desejado, entre 10 e 13%⁷⁵. Em um primeiro momento,

o teor de umidade é determinado rapidamente utilizando equipamentos devidamente calibrados, como exemplo temos o Medidor de Umidade Motomco que normalmente é utilizado para inspeção de grãos⁷⁶. Convencionalmente utiliza-se o método 3.2 do manual da EBC que utiliza tempo e temperaturas específicas para eliminar a água do material em uma estufa.

3.2.6 Malteação

A malteação é um processo no qual os grãos são germinados para obtenção de malte. Devido ao fato de estarmos falando de um alimento, não se deve perder de perspectiva a importância de sabor, aroma e aparência na produção do malte, ele será usado na produção de bebidas ou alimento, dessa forma ele deve fornecer características organolépticas adequadas para seu uso final. De acordo com *European Brewery Convention* (EBC), um malte para produção de cerveja deve prover as seguintes características:

- Friabilidade e homogeneidade (moagem);
- Facilidade na conversão (fabricação do mosto/brassagem);
- Carboidratos fermentescíveis (fabricação do mosto/brassagem);
- Fermentabilidade (fermentação);
- Características organolépticas como cor, sabor e aroma (qualidade da cerveja);
- Estabilidade coloidal (qualidade da cerveja);
- Formação e estabilidade de espuma (qualidade da cerveja).
- Formação de enzimas naturais.

A cevada passa por uma pré-etapa, chamada de processo de classificação e limpeza, para depois ser armazenada. O processo de malteação é dividido em três partes principais: maceração, germinação e secagem. A **Figura 5** traz uma esquematização da produção de malte realizada em uma indústria.

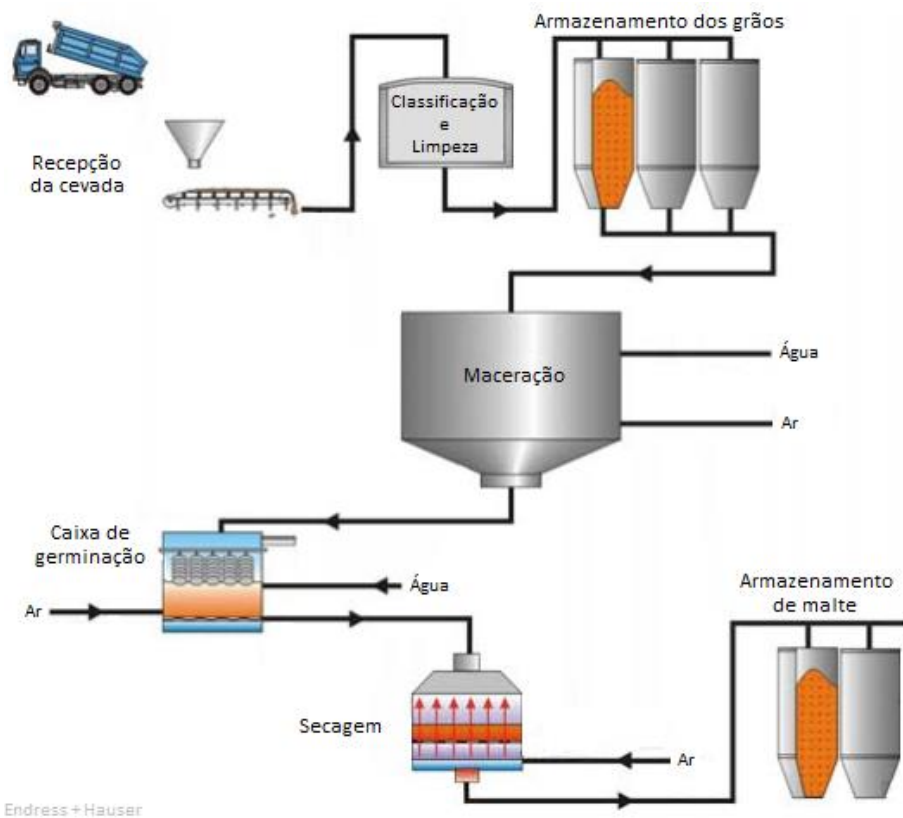


Figura 5 - Esquemática da produção de malte realizada em uma indústria. Fonte: Autor

A **Figura 6** traz um esquema das mudanças ocorridas durante o processo de malteação em relação ao tempo de processo. Mostrando o crescimento das radículas e as mudanças estruturais no corpo farinhoso, onde está presente o amido.

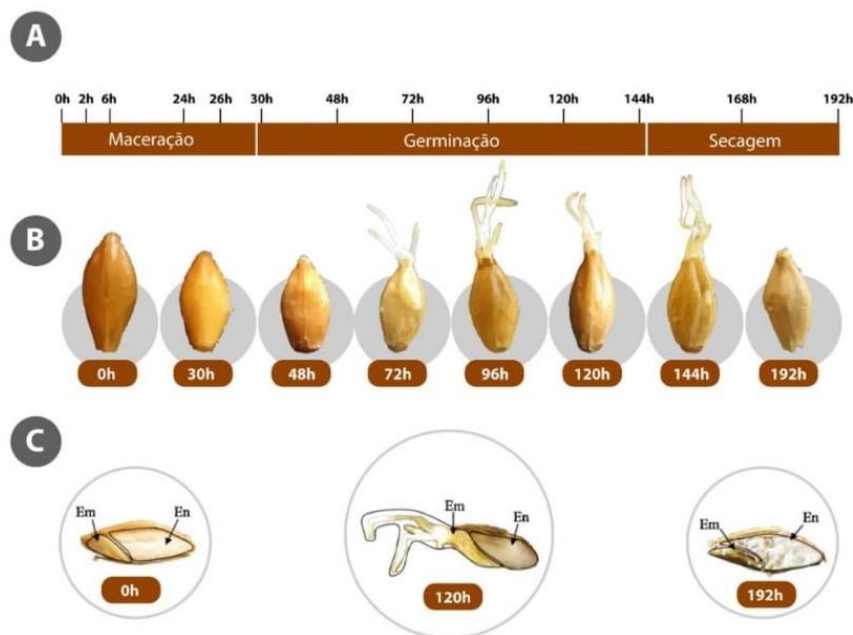


Figura 6 –Esquema de mudanças ocorridas no grão de cevada durante a malteação.

Fonte: Autor

3.2.6.1 Maceração

A maceração tem como objetivo principal o fornecimento de água para a absorção dos grãos, acelerando seu metabolismo para a ocorrência da germinação. Isso é realizado submetendo os grãos a regime de imersão em água e períodos secos, com ou sem uso de ar. Esse processo permite ainda a limpeza dos grãos⁷⁵, por meio de flotação, sendo possível retirar grãos flutuantes, cascas e impurezas. A água drenada durante a maceração lixivia substâncias indesejáveis, como taninos, substâncias fenólicas, resíduos de terra etc⁴⁰.

De acordo com Borzani e colaboradores⁷⁷, o processo de hidratação dos grãos é finalizado em um tempo de aproximadamente dois dias, quando a cevada atinge de 42 a 45% de umidade, neste ponto há o aparecimento da radícula no grão. Barton *et al.* (1987) trabalham com 18 horas de maceração, Evans (1997) *et al.* com 24 horas e Schmitt *et al.* (2013) com 32 horas⁷⁸⁻⁸⁰. O tempo

ideal de maceração depende de uma série de fatores, como origem da cevada, quantidade de água utilizada, temperatura, tempo de intervalo em períodos secos e úmidos e fornecimento de ar durante os períodos secos. Uma das formas de medir a eficiência do processo é o acompanhamento do teor de umidade. Uma vez que um teste de umidade pode demorar muitas horas para ficar pronto, o peso de mil grãos é uma forma rápida, porém menos precisa de acompanhamento do teor de umidade.

O teor de umidade final da cevada que será germinada depende do tipo de malte que será produzido, segundo Kunze (1999), teores entre 42 e 44% são ideais para a produção de malte pilsen¹⁴.

Tempo, temperatura, pH e concentração de O₂ e CO₂ são parâmetros do processo de maceração que influenciam a modificação dos materiais de endosperma do malte de cevada^{59,81}.

Segundo Mayolle e colaboradores, a hidratação de grãos de cevada tem menor difusividade de água para amostras com menor porosidade e maior dureza e vitrosidade, apresentando maior atividade enzimática⁸².

A absorção de água e a distribuição pelos grãos é um fenômeno que ocorre por difusão e capilaridade, no sentido do maior para o menor potencial hídrico. Sendo assim, um processo físico relacionado à permeabilidade da casca e dos constituintes dos grãos de cevada⁸².

O Grau de Maceração (GM) é uma análise cinética de absorção de água, utilizada para acompanhar o processo de maceração. Pode ser realizada com uma balança acoplada a um forno de micro-ondas e lâmpada de infravermelho. Na falta do equipamento é possível uma medida menos precisa, através do controle de peso de um volume determinado de alíquota.

Segundo Guiga e colaboradores, a reutilização dos volumes de água utilizados para o processo de maceração gera inibidores que podem dificultar o processo⁸³, devido à presença de microrganismos na água e aumento do DQO (Demanda Química de Oxigênio).

A inserção de gás permite otimização do processo de maceração, uma vez que aumenta o fornecimento de O₂ e expurga o CO₂, sendo que o último atua como inibidor da germinação dos grãos⁸⁴.

São utilizados pela indústria basicamente dois tipos de tanques para realizar a maceração, o tanque de fundo cônico (*conical steep tank*) e o tanque de fundo achatado (*flat bottom steep tank*).

O tanque de fundo cônico é um tanque cilindro-cônico, no qual tem entradas para CIP (*cleaning in place; limpeza in loco*), inserção de ar e um duto com malha/peneira para drenagem da água; pode ou não acoplar sistema de exaustão para remoção de gás carbônico. No tanque de fundo cônico podemos citar como vantagens a descarga simples, o esvaziamento completo e o fato de ser realizado através da gravidade, e também há maior facilidade na limpeza e menor consumo de água. Como desvantagem, pode-se citar o nivelamento da camada de massa de grãos, pois nem sempre há regularidade e também cada tanque cilindro-cônico pode ser utilizado como batelada individual, criando então uma heterogeneidade para o processo seguinte, como mostra a **Figura 7**.

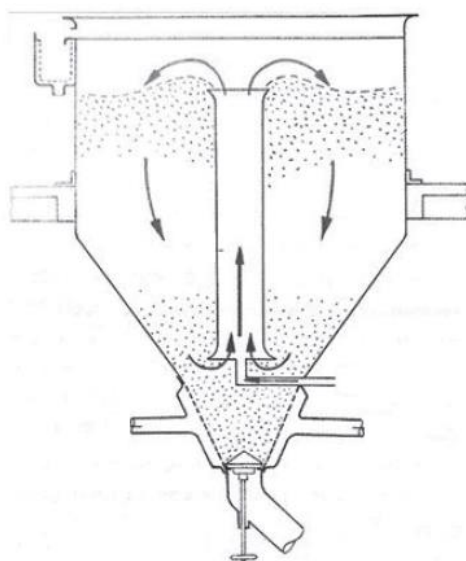


Figura 7 – Tanque cilindro-cônico de fundo cônico (*conical steep tank*). Fonte: Adaptado do Kunze (1999)¹⁴

O tanque de fundo achatado é necessita de área maior para sua instalação e também dispõe de entradas para CIP, inserção de ar e um duto com malha/peneira para drenagem da água; pode ou não acoplar sistema de exaustão para remoção de gás carbônico. Por conter uma área maior e uma menor altura, as vantagens podem ser definidas como a hidratação mais uniforme e também uniformidade na extração de gás Carbônico, como mostra a **Figura 8**.

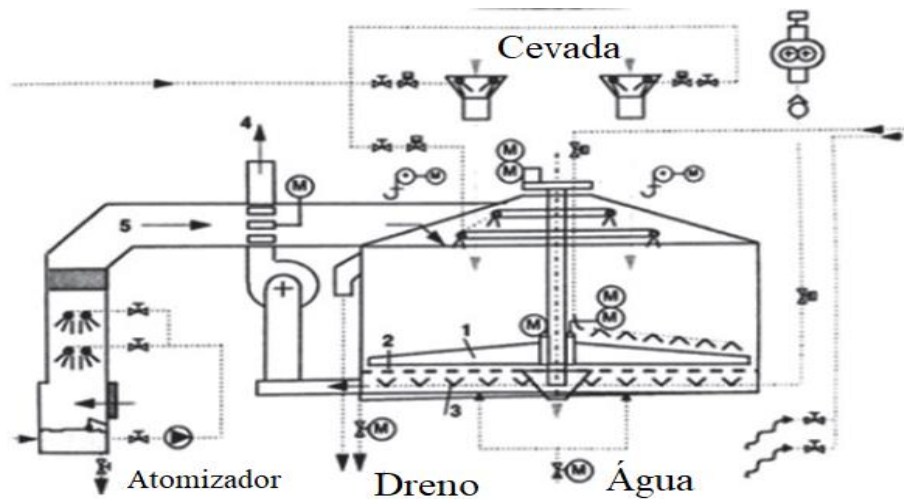


Figura 8 – Tanque de fundo achatado (*flat bottom steep tank*). Fonte:
Adaptado do Kunze (1999)¹⁴

O atomizador é um equipamento que permite a formação de gotículas de água por atomização, aumentando a absorção de umidade pelos grãos e cevada. Na prática, a utilização exclusiva de atomizadores para a maceração acarreta em uma absorção de água não uniforme⁸⁵, desta forma, ele é utilizado em conjunto com os processos descritos acima.

3.2.6.2 Germinação

Para fins didáticos, o processo de malteação foi dividido em três partes, como visto anteriormente. Acontece que dissociar o processo de maceração da germinação serve ao intuito de auxiliar ao estudo, mas durante a maceração a germinação começa a ocorrer. Segundo Bewley, a germinação é o processo no qual a semente absorve umidade e ocorre o alongamento do embrião, formando a radícula, e os eventos subsequentes, incluindo a mobilidade das reservas da semente, estão associados ao crescimento da planta⁸⁶.

Essa definição de germinação é útil no contexto da produção de malte, pois por meio dela é possível separar a germinação das demais etapas do amadurecimento vegetativo. No decorrer da germinação, pretende-se evitar o elevado desenvolvimento da acrospira e das radículas, dada a contribuição que essas parcelas possuem para um amargor indesejável no produto final (presença

de compostos fenólicos). Sendo assim, a radícula deve se desenvolver, mas de uma forma controlada, visando ao baixo consumo das reservas energéticas durante o processo⁷⁴.

Na germinação ocorre a liberação de giberelinas, hormônios vegetais que estimulam a produção de enzimas que favorecem o consumo do amido do grão, fornecendo energia para o seu desenvolvimento. Nessa etapa, portanto, deve-se estimular a produção de enzimas que atuam nas reservas energéticas, mas, por outro lado, é importante controlar a atuação destas, uma vez que se deseja um malte com alto teor de amido. Resumindo, o que se deseja é uma germinação artificial – o objetivo não é obter uma nova planta. Sendo assim, nesse processo aproveitam-se as transformações naturais que ocorrem no grão para gerar as enzimas necessárias para a própria germinação e ainda para a produção de cerveja. Também, é necessário obter o máximo possível de extrato por meio das modificações do endosperma. As transformações citadas são estruturais e químicas, como a degradação da parede celular do endosperma e hidrólise das proteínas e do amidoamido^{38,79}.

3.2.6.2.1 Parâmetros controlados durante a germinação

Para que a germinação seja otimizada, alguns parâmetros devem ser controlados, criando um ambiente ideal para os grãos. Os parâmetros a serem regulados são⁴⁴:

- Umidade.
- Temperatura.
- Tempo.
- Injeção de ar com fornecimento de O₂ e expurgo de CO₂.

O controle da temperatura também exerce um papel importante no controle do ambiente de germinação da cevada. Uma temperatura elevada ocasiona uma germinação acelerada desigual e há maiores perdas de maltagem. Nessas condições ocorre um aumento na taxa de respiração do grão e também na produção de calor, pois é um processo exotérmico. Quanto maior for a taxa de respiração do grão, mais carboidratos são consumidos para produzir dióxido de carbono, água e calor, ou seja, tem-se um decréscimo na quantidade de extrato. Segundo Newman e Newman (2006), a uma temperatura de 25°C as enzimas são produzidas mais rapidamente, mas a taxa de formação é menor que em temperaturas mais baixas (16 a 20°C)³¹. Sendo assim, costuma-se

utilizar temperaturas mais altas no início da germinação e abaixá-la progressivamente até o final do processo. Outro fator que deve ser considerado é que o desenvolvimento de bactérias e fungos é mais evidenciado em temperaturas maiores^{31,44}.

Por outro lado, o tempo de germinação depende dos outros parâmetros controlados durante a germinação, como por exemplo, o crescimento da acrospira e das radículas. A metodologia 3.1.3.7 apresentada no manual Mebak⁷⁴ é usada para avaliar a uniformidade da germinação através do comprimento da acrospira, devendo esta ser comparada ao tamanho do grão. Idealmente, mais de 84% dos grãos devem apresentar a acrospira com, pelo menos, metade do comprimento do grão, e ainda, não mais do que o seu tamanho total. As radículas, no entanto, devem crescer até 1,5 a 2 vezes o tamanho do grão. Ambas as recomendações são levadas em consideração com o objetivo de evitar consumo excessivo do teor de amido da cevada¹⁴.

Durante a germinação, assim como na maceração ocorre o consumo de O₂ pela respiração do embrião, e a liberação do CO₂ como consequência. O CO₂ na massa de grãos age como um inibidor da germinação, impedindo o desenvolvimento embrionário, sendo necessário expurgá-lo. A expurga é realizada com um fluxo de ar, que permite a entrada de O₂, favorecendo a germinação e permitindo, assim, um ambiente adequado de processamento. É importante lembrar que, com o crescimento das radículas, tem-se a formação de um bloco, por onde o ar tem dificuldade para passar. É necessário, portanto, realizar revolvimento da massa de grãos periodicamente, para evitar a formação do emaranhado. A utilização de compressores também força a circulação de ar dentro da massa de grãos e favorece uma germinação homogênea, além de, também, ajudar a retirada dos excessos de DMS (dimetil sulfeto) produzidos pela germinação do malte. No entanto, o fluxo de ar favorece a perda de umidade da massa de grãos, sendo necessário repô-la com aspersão, como mencionado.

3.2.6.2.2 Métodos de germinação

Diversos equipamentos podem ser utilizados para manter o ambiente adequado para uma boa germinação da cevada. Historicamente, a germinação acontecia nos pisos da maltaria, pisos planos, de preferência de pedras com capacidade de absorver umidade¹⁴. Atualmente, é utilizado um sistema pneumático, ou seja, que permite a circulação do ar, podendo ser caixas retangulares

(conhecidas por caixas de germinação *Saladin*) ou ainda por germinação circular, como apresentado nas **Figuras 9** e **10**, respectivamente.



Figura 9 – Reator de germinação para malte *Saladin*. Fonte: imagem retirada do site da Rauscher (2019)⁸⁷



Figura 10 – Reator circular de germinação para malte. Fonte: imagem retirada do site da Rauscher (2019)⁸⁷

Em ambos os sistemas os grãos são depositados sobre placas perfuradas (fundo falso) e são revirados de tempos em tempos. A capacidade de revirar os grãos durante a germinação é, também,

chamada de revolvimento, que mantém a massa de grãos solta, facilitando a circulação de ar. É importante, portanto, ressaltar que as radículas formam emaranhados, e mexer a massa de grãos com força excessiva pode cortá-las e causar danos aos grãos, que durante a germinação estão com as cascas úmidas e mais flexíveis. A **Figura 11** é uma representação gráfica do funcionamento de uma caixa de germinação circular.

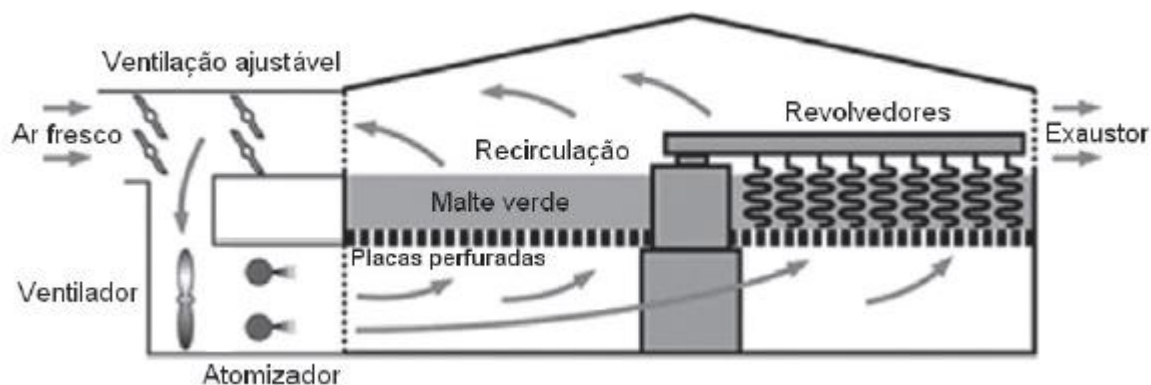


Figura 11 – Representação de um reator circular de germinação de malte. Fonte: adaptada de MacLeod e Evans (2016)⁴⁵

3.2.6.2.3 Modificações no Grão

Após a hidratação, o embrião consome sua pequena reserva energética para iniciar o seu desenvolvimento, pois não possui clorofilas nesse momento, ou seja, não é capaz de realizar a fotossíntese. Com o avanço da germinação, o embrião necessita de mais nutrientes, os quais são assimilados pelo escutelo com base no endosperma. Para que seja possível utilizar o endosperma como fonte energética, é necessária a atuação de enzimas para degradá-lo em substâncias menores que sejam solúveis e, conseqüentemente, transportáveis. No entanto, as β -amilases são as únicas enzimas que já estão presentes na cevada. Sendo assim, as outras enzimas que são responsáveis pela degradação do endosperma são produzidas. Essa produção acontece na camada de aleurona e é desencadeada pela liberação de hormônios (ácido giberélico e giberelinas) com base no embrião^{14,41,46}.

As giberelinas atingem o máximo de produção no segundo dia de germinação, portanto a produção de enzimas é mais expressiva a partir desse dia¹⁴. É importante considerar que diferentes enzimas são produzidas em momentos distintos. As β -glucanases são as primeiras a serem

formadas, pois são responsáveis pela degradação das paredes celulares do endosperma formadas por β -glucanas. Posteriormente, as enzimas responsáveis pela degradação do amido são produzidas, as β - e as α -amilases. As β -amilases, como mencionado, já estão presentes no grão de cevada, mas, nos primeiros dias de germinação, sua concentração diminui e volta a aumentar entre o segundo e terceiro dia. Enquanto isso, as α -amilases são produzidas entre o terceiro e o quarto dia de germinação. Por fim, tem-se a formação das proteases, que são responsáveis pela quebra das proteínas^{14,41}.

As enzimas são nomeadas de acordo com o substrato que elas afetam e possuem funções muito específicas. Sendo assim, as amilases degradam as ligações do amido, na qual a enzima α -amilase cliva as ligações α (1 – 4) do polímero de glicose, em qualquer lugar da cadeia, formando dextrinas. Já as enzimas β -amilases degradam os mesmos tipos de ligações, porém, essa clivagem é feita nas extremidades do composto (enzimas exoamilolíticas), a cada duas unidades de glicose, formando maltoses⁸⁸.

A produção de enzimas é influenciada por diversos fatores, sendo eles a variedade da cevada, o tamanho dos grãos, a temperatura de germinação, o teor de umidade e o suprimento de oxigênio. É importante lembrar que a cevada não germina com umidade inferior a 30%, portanto durante a germinação o seu valor é verificado periodicamente, pois o material perde umidade para a atmosfera e essa taxa de evaporação pode variar dependendo da umidade relativa do ar. Assim sendo, a reposição de água é feita por meio de aspersão^{14,41,44}.

Essa atividade metabólica mobiliza as proteínas e nutrientes celulares, propiciando a formação de açúcares redutores, aminoácidos, peptídeos, restos de parede celular e outros componentes em pequenas quantidades. Essas mudanças são importantes para o processo industrial, pois de 90 a 92% da composição do extrato primitivo são compostos decorrentes da degradação do amido, enquanto aproximadamente 4% são derivados de degradações proteicas⁷³. A regulação da ação enzimática das proteases e peptidases é mais complexa, uma vez que se conhecem 6 amilases e mais de 40 peptidases envolvidas na germinação da cevada⁷⁹.

A **Tabela 2** mostra as principais enzimas envolvidas no processo de malteação e também da produção de cerveja¹⁴. O pH e a temperatura ótimos estão mais correlacionados à produção de cerveja. Durante a germinação, o ideal é a produção de atividade enzimática, e não sua atividade

em si, que consome o amido do grão. A atividade das proteases e da hemicelulase é importante para a mobilidade das enzimas durante a germinação.

Tabela 2- Enzimas presentes no malte com seus respectivos pH e temperatura de ótima eficiência

Enzimas	Atuação	Ótimo pH	Ótima temperatura
α -amilase	Degrada amido em dextrinas	5,6 – 5,8	70 – 75 °C
β -amilase	Degrada amido em maltose	5,4-5,6	60-65 °C
Dextrinase	Degrada dextrinas em maltose e maltotriose	5,1	55-60 °C
Endopeptidase	Degrada proteínas em produtos de alto e médio peso molecular	5	50-60 °C
Exopeptidase	Degrada proteínas em produtos de baixo peso molecular ou aminoácidos	5,2-8,2	40-50°C
Hemicelulase	Degrada hemicelulose em gomas	4,5-4,7	40-45 °C

As proteínas não são consumidas na respiração, entretanto são utilizadas no desenvolvimento de tecido celular. Para que as proteínas tenham mobilidade elas precisam ser decompostas de sua forma de alto peso molecular, para a de peptídeos solúveis de baixo peso molecular. De 35 a 40% do teor de proteínas serão degradados durante a germinação. O índice Kolbach é uma relação entre o teor de proteína degradada e o teor de proteína total do malte⁴.

Como já mencionado, mudanças físicas ocorrem na estrutura do grão durante a germinação. Por exemplo, a absorção de umidade flexibiliza as cascas, as quais serão menos rígidas e mais fáceis de moer, uma vez que elas já não são tão fortemente ligadas ao grão. O endosperma, ou o reservatório de amido do grão, também muda sua estrutura, enquanto na cevada o endosperma tem aspecto vítreo, no malte o ideal é o aspecto farinhoso, permitindo o aumento do extrato do malte. O teste de corte permite visualizar o aspecto interno do endosperma. A questão do corpo farinhoso do malte também precisa ser analisada em termos de secagem, uma vez que uma secagem muito rápida favorece a revitrificação do amido¹⁴.

Outro aspecto importante é que, durante a germinação, também ocorre a formação do DMS e seu respectivo precursor. Essa substância confere ao malte o sabor de vegetal cozido e, apesar de sempre estar presente no malte e na cerveja, seu teor deve ser baixo para que o produto seja de alta qualidade. Temperaturas elevadas e tempo prolongado de maceração favorecem a formação de DMS. Para diminuir a sua formação, é recomendado utilizar temperaturas baixas na germinação e manter a umidade, mas sem encharcar os grãos. O DMS e seu precursor remanescente são eliminados durante a secagem ou torra, como veremos nos capítulos que se seguem¹⁴.

3.2.6.3 Secagem

A secagem é o processo que tem como o objetivo cessar a germinação da cevada, de modo a reduzir a umidade do grão e produzir aromas, sabores e cores adequadas para a produção de cerveja. No caso específico dos maltes base, esse processo deve ser adequado a também reduzir o mínimo possível a atividade enzimática do malte pronto^{14,75}.

A secagem permite a obtenção de um produto estável, onde as radículas possam ser removidas, evitando assim amargor indesejável, e também que o malte possa ser estocado e transportado^{14,75}.

Para tal fim, é utilizado um forno com características adequadas, como mostra a **Figura 12**. É necessário que o ar quente seja capaz de passar pelos grãos, para isso eles devem estar em uma superfície com furos. A temperatura deve ser homogênea, sendo necessário o fornecimento de circulação de ar⁴⁵. Principalmente no início da secagem a temperatura é baixa para fornos (45 a 60°C).

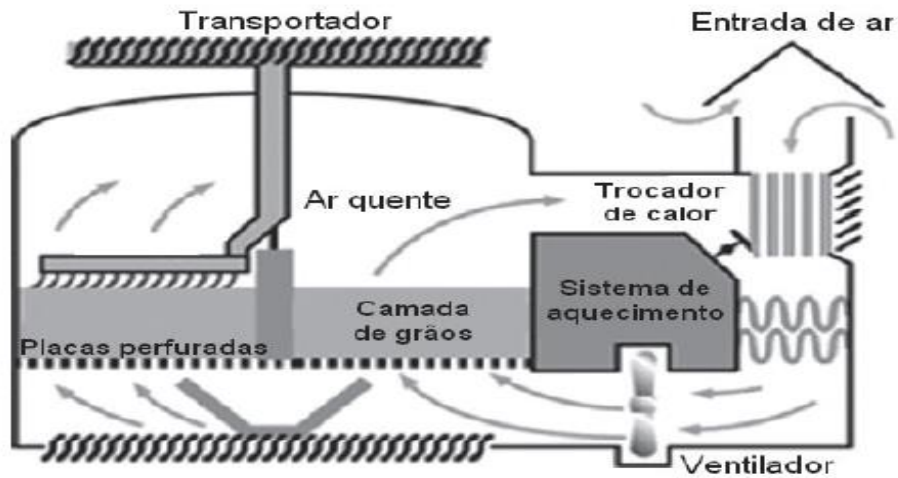


Figura 12 – Forno para secagem de malte Fonte: adaptado de Macleod e Evans (2016)⁴⁵

Durante a secagem ocorre perda de massa do malte verde. No caso de malte tipo pilsen, inicialmente, o malte verde apresenta de 41 a 43% de umidade, que será reduzida a 3 a 5%. Uma aproximação que pode ser utilizada de massa durante o processo é: 100 Kg de cevada produz 160 Kg de malte verde e, ao final, obtêm-se 82 Kg de malte de cevada seco degerminado⁸⁹. A **Figura 13** traz um balanço de massa durante as etapas da malteação.



Figura 13 – Balanço de massa durante a malteação Fonte: Adaptado de Hartmeier e Reiss(2002)⁹⁰

Ao longo do processo, o acompanhamento da densidade da cevada e do malte é um parâmetro importante para identificar as perdas e o tempo do processo, para isso é utilizado o peso de 1.000 grãos, ou o acompanhamento do peso de um volume definido de grãos. O tempo total do processo depende do tipo de malte, do fluxo de ar e da temperatura utilizada¹⁴.

Segundo Newman e Newman, a secagem do malte verde pode ocorrer em quatro etapas, atingindo teores de 23%, 12%, 6% e 3% de umidade, respectivamente³¹. A primeira etapa, chamada de secagem livre, ocorre a 50°C a 60°C, e o teor de umidade atinge o valor de 23%. A segunda etapa é chamada de intermediária, na qual o teor de umidade chega a 12%. Segundo Brissart e

colaboradores, essas duas etapas são resumidas em uma única, na qual toda a água livre no corpo da cevada é perdida⁸⁵. A água que se encontra na superfície do grão e entre os tecidos, não estando ligada a nenhum tipo de composto, é transferida para o fluxo de ar. A terceira etapa é a secagem mais lenta, visando remover as moléculas de água que estão ligadas aos compostos do grão, reduzindo, então, o teor de umidade de 12% para aproximadamente 6%. A última etapa é chamada de cura, e é responsável por atribuir as características sensoriais do malte, quando a temperatura é elevada para 80°C a 110°C e a umidade é reduzida, podendo atingir até 2%, dependendo do tipo de malte produzido^{31,46}.

Quando a temperatura de secagem atinge os 70 °C, ocorrem reações de coagulação de proteínas, elas se tornam insolúveis e há formação de substâncias corantes e aromatizantes, responsáveis pelo sabor e aroma final do malte, os quais são decorrentes de processos químicos, as reações de caramelização, *reações de Maillard*, entre outras⁹¹. As *reações de Maillard* são favorecidas com o aumento da temperatura, segundo Fransiscquini *et al.* (2016), cada 10 °C de incremento de temperatura pode dobrar a velocidade destas reações⁹².

Durante a secagem do malte, ocorre a formação de nitrosaminas e de DMS. Para eliminar o DMS, o qual proporciona aroma de vegetais cozidos na cerveja, se não for retirado durante o processo, é empregado fluxo de ar para que grande parte do DMS seja eliminado fisicamente¹³. Quanto às nitrosaminas, pode-se utilizar um gás com menor teor de N₂, o qual apresentará menor conteúdo de Nox. Dymek e colaboradores relataram o emprego de pulsos elétricos para promover a secagem do malte, o que reduz a taxa das reações endotérmicas, tais como a formação de nitrosaminas⁹³.

Zhao e colaboradores relataram que, apesar de algumas metodologias serem empregadas para diminuir a concentração de algumas moléculas, é necessário um equilíbrio de aromas do malte⁹⁴. O DMS é um composto sulfurado que tem como precursores o S-metilmethionina (SMM) e o dimetil Sulfóxido (DMSO). Sua presença é importante para a qualidade organoléptica do malte. O DMS é o principal componente responsável pelo sabor nas cervejas estilo Lager, tendo sua concentração ideal na faixa de 30 µg/l a 100 µg/l. Contudo, valores altos de DMS conduzem a um sabor e aroma de vegetais cozidos para o malte, sendo assim considerado um *off-flavor*¹⁴.

As *reações de Maillard*, em que açúcares reagem com aminoácidos, obtendo-se assim melanoidinas, estão descritas na **Figura 14**. A reação é dividida em três etapas. Na primeira,

ocorre a condensação do carboidrato com o aminoácido, seguindo um rearranjo estrutural chamado de *rearranjo de Amadori*. Na segunda, ocorre a desidratação do carboidrato e a liberação de um fragmento do aminoácido. Na terceira etapa ocorre a condensação aldólica e a formação do heterociclos nitrogenados⁹¹.

Um bom controle para garantir a homogeneidade do malte é a temperatura de secagem, a qual é decisiva para a classificação do malte⁷³.

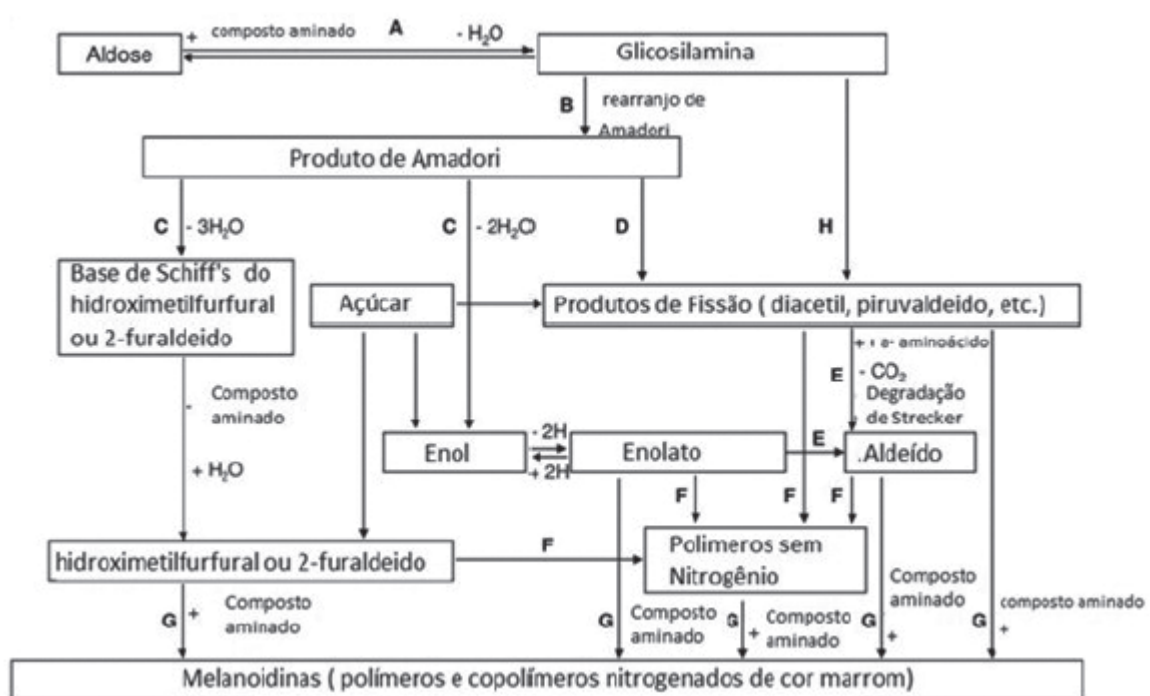


Figura 14 – Esquema das reações de *Maillard*. Fonte: Adaptado de Nursten (2005)⁹¹

Durante a secagem, enzimas termossensíveis tendem a perder eficiência, como a enzima β -amilase, que diminui até 40% de sua atividade durante a secagem. Em contrapartida, enzimas como a α -amilase aumentam sua atividade em até 15% durante essa etapa¹⁴.

Além da redução do teor de umidade, a secagem do malte também é responsável por interromper as transformações que ocorrem durante a germinação (modificação do endosperma), pela inativação do sistema enzimático, e ainda pela formação de substâncias corantes e aromatizantes⁴⁶. Com a exposição a altas temperaturas, boa parte das enzimas perde sua eficiência, causando redução no teor de enzimas do malte. A **Tabela 3** traz a temperatura de inativação

de algumas dessas enzimas. Dada essa inativação, empregam-se inicialmente baixas temperaturas para a secagem de malte e alto fluxo de ar, para que não sejam expostas por tempo demasiado⁴¹.

Tabela 3 – Enzimas presentes no malte e suas temperaturas de desnaturação.

Enzimas	Temperatura de desnaturação
α -amilase	Superior a 80°C
β -amilase	65 – 70°C
β -glucanase	55 – 60°C
Proteases	55°C

O malte tipo base, a exemplo do malte tipo pilsen, é aquele que possui eficiência enzimática suficiente para ser capaz de realizar a sacarificação sem a utilização de enzimas externas. Para que o malte tenha essa eficiência enzimática ao final da secagem, é necessário que a umidade seja retirada no início de forma branda, com temperaturas próximas a 40°C, podendo depois aumentar para 70°C, a fim de retirar DMS do malte¹⁴.

Finalizada a secagem, o produto precisa ser resfriado, degerminado e, posteriormente, armazenado. O resfriamento deve ser realizado dentro da estufa, com ventilação de ar ambiente, para evitar o aumento da tonalidade do malte e ainda a redução do potencial enzimático, que pode ser ocasionada caso o processo seja feito de maneira lenta. A degerminação é realizada após o resfriamento para a retirada das radículas, a fim de que o material não absorva a umidade presente no ar. As radículas, como já mencionado, podem contribuir para um amargor indesejável no produto final (presença de compostos fenólicos). Por fim, o malte deverá ser estocado por um período de, pelo menos, quatro semanas para promover a estabilização do produto.

É importante lembrar que as produções devem ser armazenadas separadamente. As bateladas de malte são realizadas por lotes de cevada, ou seja, tem-se uma variedade única e a mesma procedência. O armazenamento também segue o mesmo padrão, priorizando, portanto, a homogeneidade do produto. No entanto, cada parcela vai apresentar variações, uma vez que estamos lidando com um ser vivo, complexo, que é submetido a diversas operações. Sendo assim, são realizadas análises de cada lote separadamente, para avaliar a qualidade do malte, determinar se as especificações estabelecidas foram atendidas. Com esses resultados, ainda é possível

confirmar as diferenças entre cada produção (podendo ser corrigido por blendagens) e prever o seu desempenho dentro da cervejaria.

3.3 LEITO FLUIDIZADO

A fluidização é um processo no qual um leito de partículas sólidas se comporta como um líquido quando é percorrido por um fluido. Este estado é obtido quando o escoamento ascendente de um gás (ou líquido) através do leito exerce força suficiente ao equilíbrio com o peso das partículas. Neste estado, o leito adquire propriedades similares às de um líquido, tais como deformação, escoamento, massa específica, separação por densidades etc¹⁵. A palavra equilíbrio é importante, uma vez que o fluido não pode ser capaz de arrastar as partículas sólidas junto com o fluido⁹⁵.

A velocidade de escoamento mínima de fluidização é um fator importante para o *design* de um reator de fluidização (U_{mf})⁹⁶. Caso a velocidade de escoamento seja insuficiente para a fluidização, ocorre o leito fixo. Com o aumento da velocidade de escoamento o gás percorre os poros entre as partículas, sendo suficiente para separá-las, criando espaço entre elas, o leito se expande resultando na formação do leito fluidizado. Caso a velocidade de escoamento exceda a velocidade de fluidização, ocorre o transporte pneumático das partículas. A **Figura 15** traz os estados básicos de fluidização¹⁵.

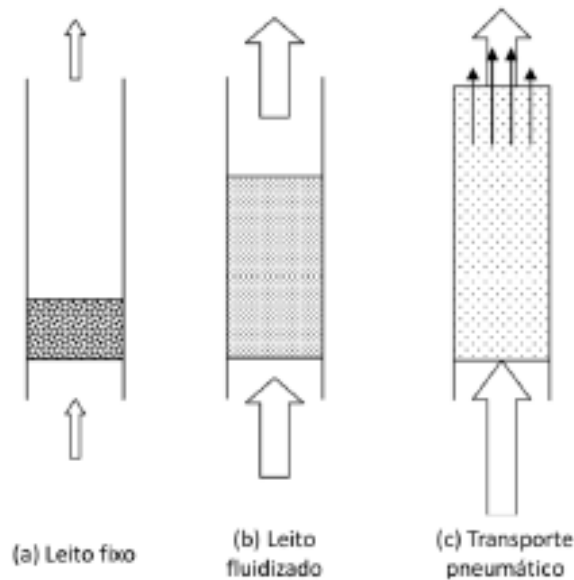


Figura 15 - Estados básicos de fluidização Fonte: adaptado de KUNII & LEVENSPIEL, (1991)⁹⁶

Quando em estado fluidizado, as partículas sólidas se comportam com características similares às dos líquidos, pode-se citar as seguintes¹⁵:

- O nível entre dois leitos fluidizados similares comunicantes se equilibra com a pressão estática;
- Objetos com massa específica menor que a do leito fluidizado flutuam no topo do leito, ocorrendo segregação por densidade;
- As partículas podem escoar por um orifício no vaso, assim como um líquido;
- Os leitos apresentam “pressões hidrostáticas” dadas por $\rho^0 gh$, onde ρ^0 é a massa específica do leito fluidizado, g é a aceleração da gravidade e h é a profundidade do ponto no leito a partir da superfície;
- Quando um cilindro é imerso em um leito, existe uma circulação intensa de partículas passando através do cilindro, sem qualquer suprimento externo de energia⁹⁷.

Segundo Kunii e Levenspiel (1991), existe um fenômeno chamado de coalescência, onde forças coesivas entre determinados tipos de partículas dificultam a fluidização, sendo assim, uma característica dos leitos fluidizados não similar à dos fluidos⁹⁶.

3.3.1 Regimes de Fluidização

Segundo Kunii e Levenspiel (1991), podem ser diferenciados seis tipos de fluidização, a depender da velocidade de escoamento do fluido e dos tipos das partículas, como mostra a **Figura 16**⁹⁶.

1. Leito fixo: o fluxo de gás não atinge a velocidade de escoamento mínima, dessa forma as partículas vibram sem que a distância relativa entre elas ou mesmo o leito se altere. Assim, não ocorre a fluidização e o leito apresenta comportamento de uma coluna de partículas sólidas;
2. Fluidização mínima ou incipiente: a velocidade de fluxo de gás alcança o valor de velocidade mínima de fluidização (U_{mf}). Ocorre a formação de espaçamento entre as partículas e o tamanho do leito aumenta levemente;
3. Leito fluidizado borbulhante: formação de bolhas dentro do leito fluidizado;
4. *Slugging* ou fluidização *slug*: com o aumento da velocidade de escoamento do gás, as bolhas crescem em seu movimento ascendente, ocasionando bolhas que igualam seu tamanho com o diâmetro do leito;
5. Leito turbulento ou fluidização turbulenta: a velocidade do escoamento do gás é alta o suficiente para ultrapassar a velocidade terminal das partículas. Dessa forma, a superfície superior do leito fluidizado desaparece, é observado um movimento turbulento de partículas e gás (aglomerados e bolhas), de diferentes formas e tamanhos;
6. Transporte pneumático de sólidos: o leito se torna diluído ou disperso e as partículas saem do leito e até mesmo do reator.

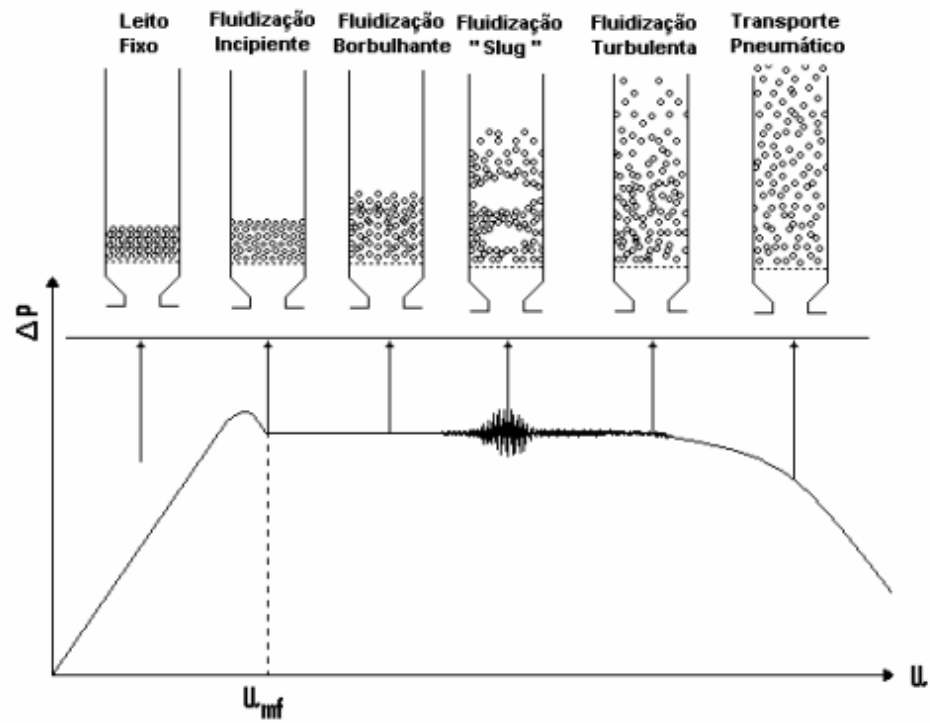


Figura 16 – Representação dos tipos de fluidização. Fonte: Nitz e Guardoni (2008)⁹⁸ adaptado de KUNII & LEVENSPIEL, (1991)⁹⁶

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para validar a otimização da malteação pelo uso da fluidização foi o delineamento composto central rotacional (DCCR). Foram utilizados códigos para montar um planejamento de experimentos com o tratamento estatístico de análise de variância (ANOVA), permitindo obter uma equação matemática que descreve “n” parâmetros dependentes em relação a “n” variáveis independentes⁹⁹.

Utilizando o DCCR com duas variáveis independentes, os códigos são -1,41; -1; 0; +1 e +1,41. Então, os dados foram cruzados para desenhar os ensaios, como indicado na **Tabela 4**. Cada ensaio foi medido em um parâmetro que permitiu validar a otimização do processo pela fluidização.

Tabela 4 – Modelo de DCCR para duas variáveis independentes.

Ensaio	Variável independente 1	Variável independente 2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	1,41	0
6	-1,41	0
7	0	1,41
8	0	-1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Com o cruzamento dos dados foi obtida uma equação (Eq. 1), utilizando a análise variância (ANOVA).

$$U = a + bV_1 + cV_1^2 + dV_2 + eV_2^2 + fV_1V_2 \quad (1)$$

Sendo

a,b,c,d,e, f constantes

V_1 é a variável independente 1

V_2 é a variável independente 2

U é o parâmetro dependente escolhido para ser medido pelo efeito das variáveis independentes.

Então, foi produzido um diagrama de *Pareto*, com o qual é possível inferir quais variáveis independentes tiveram impacto na alteração do parâmetro escolhido.

Utilizando o DCCR com três variáveis, os códigos são -1,68; -1; 0; +1 e +1,68. Então, os dados são cruzados para desenhar os ensaios, como mostra a **Tabela 5**. Cada ensaio foi medido em três parâmetros que permitiu validar a otimização do processo pela fluidização.

Tabela 5- Modelo de DCCR para três variáveis independentes.

Ensaio	Variável independente 1	Variável independente 2	Variável independente 3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	1,68	0	0
11	0	0	0
12	0	1,68	0
13	0	0	0
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Da mesma forma como na DCCR de duas variáveis, é calculada uma equação para cada variável e o diagrama de *Pareto* contendo todas as variáveis.

Para cada etapa da malteação foi desenvolvido um planejamento de experimentos diferentes, que foram adequados às variáveis de interesse. O processo foi dividido em cinco etapas diferentes:

Etapa 1 – Fase úmida da maceração

Etapa 2 – Fase seca da maceração

Etapa 3 – Germinação

Etapa 4 – Secagem inicial

Etapa 5 – Secagem final

4.1 FASE ÚMIDA DA MACERAÇÃO

Na fase úmida da maceração foi escolhido utilizar a metodologia de DCCR com duas variáveis, sendo elas o fluxo de ar empregado para fluidização e o tempo de processo, o resultado obtido é a umidade final da massa de grãos. Essa escolha se baseia na importância da absorção de umidade durante a maceração, processo no qual o grão deve aumentar sua umidade para induzir o processo biológico de germinação. A **Tabela 6** traz os valores escolhidos para cada código de experimento.

Tabela 6 – DCCR de duas variáveis para cada fase úmida da maceração, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.

Variável	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo (h)	3	0	6	0	9
Fluxo de ar (m/s)	1,2	1,55	2,4	3,35	3,6

Vale ressaltar que durante o processo de maceração foram realizadas três fases úmidas, intercaladas com fases secas.

4.2 FASE SECA DA MACERAÇÃO

De maneira semelhante, foi determinado para a fase seca de maceração o DCCR com duas variáveis, que foram mantidas em tempo de processo e fluxo de ar. A variável dependente, da mesma forma, é a umidade. Apesar de nesse momento os grãos não estarem submersos em água, ocorre aumento da umidade e trocas gasosas importantes para o processo acontecer de maneira adequada. A **Tabela 7** indica os valores de tempo e fluxo de ar para o DCCR das fases secas.

Tabela 7 – DCCR de duas variáveis para cada fase seca da maceração, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.

Variável	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo (h)	1	0	2	0	3
Fluxo de ar (m/s)	1,2	1,55	2,4	3,35	3,6

Vale ressaltar que durante o processo de maceração foram realizadas três fases úmidas, intercaladas entre duas fases secas.

4.3 GERMINAÇÃO

Na etapa de germinação foi escolhido utilizar a metodologia de DCCR com duas variáveis, sendo elas o fluxo de ar empregado para fluidização e o tempo de processo, os parâmetros escolhidos como resultado final foram a friabilidade do malte e o poder diastásico, uma vez que os principais efeitos desejados durante a germinação são as mudanças estruturais no endosperma e a formação e liberação de enzimas amilolíticas. A **Tabela 8** indica os valores de tempo e o fluxo de ar para o DCCR da germinação.

Tabela 8– DCCR de duas variáveis para a germinação, com os valores escolhidos de tempo e fluxo de ar.

Variável	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo (h)	24	31	48	65	72
Fluxo de ar (m/s)	1,2	1,55	2,4	3,35	3,6

Os valores de tempo foram escolhidos devido a testes anteriores que demonstraram a aceleração do crescimento dos embriões e, conseqüentemente, das radículas na cevada fluidizada.

Nesse caso, os valores só podem ser obtidos ao final do processo completo de malteação, diferentemente da maceração, onde a umidade pode ser obtida durante o próprio processo de maceração.

A análise de friabilidade é realizada utilizando a metodologia 4.15 (Friability, Glassy Corns and Unmodified Grains of Malt by Friabilimeter) do EBC Analytica. Enquanto o poder diastásico é realizado utilizando a metodologia 4.12.1 – Diastatic Power of Malt by Spectrophotometry (Manual Method) do EBC Analytica⁷⁰.

4.4 SECAGEM INICIAL

Na etapa de secagem inicial foi escolhido utilizar a metodologia de DCCR com três variáveis, sendo elas: tempo, temperatura e fluxo de ar. Os parâmetros analisados também são três: umidade, coloração e poder diastásico. A **Tabela 9** indica os valores de tempo, fluxo de ar e temperatura para o DCCR da secagem inicial.

Tabela 9– DCCR de três variáveis para a secagem inicial, com os valores escolhidos de tempo, fluxo de ar e temperatura.

Variável	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Tempo (h)	6	0	12	0	18
Temperatura (°C)	40	42	45	47	50
Fluxo de ar (m/s)	1,2	1,66	2,4	3,14	3,6

4.5 SECAGEM FINAL

Na etapa de secagem final foi escolhido utilizar a metodologia de DCCR com três variáveis, sendo elas: tempo, temperatura e fluxo de ar. Os parâmetros analisados também são três: umidade, coloração e poder diastásico. A **Tabela 10** indica os valores de tempo, fluxo de ar e temperatura para o DCCR da secagem final.

Tabela 10 – DCCR de três variáveis para a secagem final, com os valores escolhidos de tempo, fluxo de ar e temperatura.

Variável	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Tempo (h)	3	0	6	0	9
Temperatura (°C)	65	69,05	75	80,95	85
Fluxo de ar (m/s)	1,2	1,66	2,4	3,14	3,6

O poder diastásico é realizado utilizando a metodologia 4.12.1 – *Diastatic Power of Malt by Spectrophotometry (Manual Method)* do EBC Analytica. Enquanto a coloração em EBC é realizada a metodologia 4.7.1 – *Colour of Malt. Spectrophotometric Method (RM)* do EBC Analytica⁷⁰.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESQUEMA DO REATOR E SEUS MODOS DE OPERAÇÃO

O reator desenvolvido é uma câmara única onde acontecem as três fases de produção de malte: maceração, germinação e secagem. O reator permite ainda atuar na parte de pré-processamento da cevada (retirada de sujeiras por meio de fluxo de gás). Em 2018, o reator foi protegido junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) com o título de: “reator de câmara única e processo para malteação de grãos em leito fluidizado”, com número de registro de BR10201801182.

Para tal, o reator tem modos de operações diferenciados para cada etapa, onde válvulas diferentes fornecem condições ideais para cada uma delas. A **Figura 17** traz um modelo simplificado do reator para exemplificação do processo.

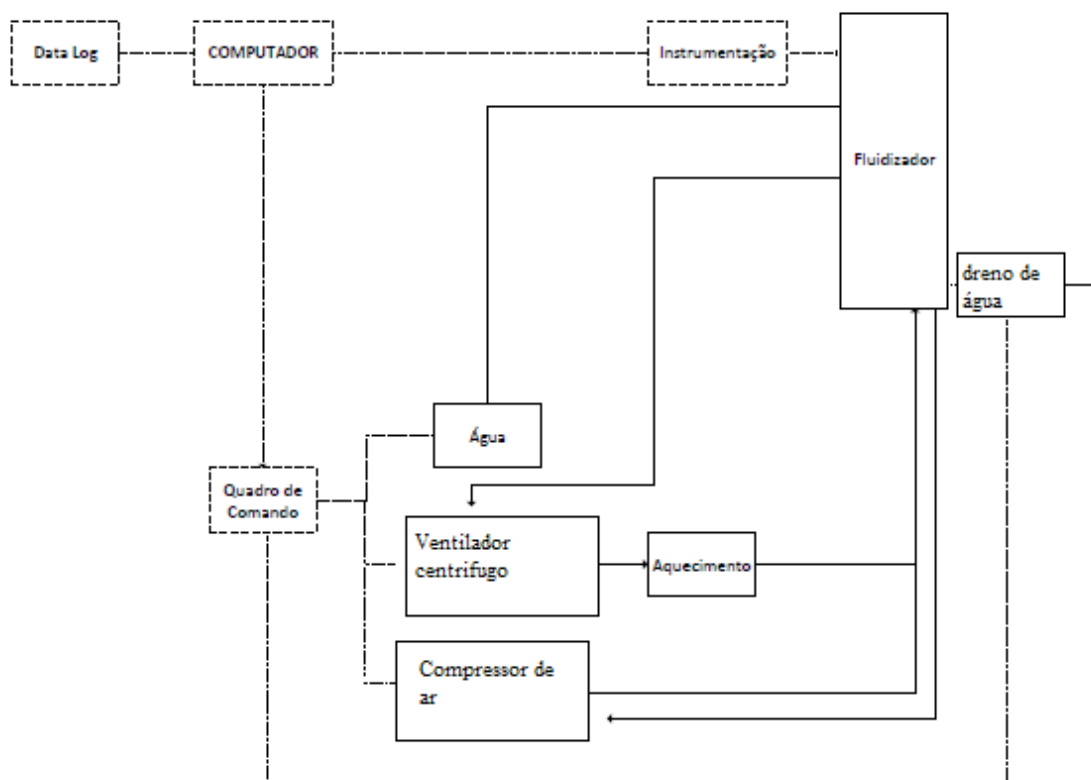


Figura 17 - Modelo simplificado do reator de câmara única com leito fluidizado para a produção de malte. Fonte: Autor

O equipamento se baseia em um reator de fluidização, controlado por um computador. O quadro de comando permite operar o fornecimento de água, o fornecimento de ar, o forno de aquecimento do ar e o dreno de água do reator. Vale ressaltar que a câmara para aquecimento de ar só é utilizada na secagem dos grãos.

Com as válvulas operando de maneira isolada é possível uma adequação do reator para cada processo desejado. A instrumentação vem com os controles de parâmetros para o reator, sendo eles um termômetro para acompanhamento da temperatura e um medidor de densidade relativa do ar. O medidor de fluxo de ar fica acoplado à saída do ar comprimido e do ventilador centrífugo.

A automação foi um aspecto importante do projeto, permitindo que o tempo do processo seja otimizado e que as etapas apresentem reprodutibilidade para garantir a qualidade final do produto, mas mesmo assim é necessário um operador qualificado para garantir o bom funcionamento de cada modo de operação do reator. Os cinco modos de operação do reator são:

1. Pré-tratamento

Esta primeira etapa consiste em um processo para eliminar ou reduzir a presença de materiais (folhas, talos secos) de peso inferior ao dos grãos de cevada, dessa forma jatos de ar comprimido são utilizados para empurrar esses materiais, retirando-os da massa de cevada.

Para tal, a válvula de ar comprimido é aberta, o fluxo de ar deve ser forte o suficiente para retirar as sujeiras, mas não para mover os grãos.

2. Maceração

Esta etapa consiste em propiciar um ambiente adequado para que a cevada absorva umidade, elevando seu teor de umidade acima de 40%. Para tal, são utilizados períodos úmidos, onde a massa de grãos é submersa em água e períodos secos, de maneira que os grãos possam realizar trocas gasosas.

A válvula de ar comprimido é desligada e a válvula de fornecimento de água é aberta. Um temporizador no computador marca o período úmido indicado. O ventilador centrífugo é acionado para

realizar a fluidização dos grãos. Ao acabar o período úmido, o ventilador centrífugo é desligado e a válvula do dreno de água é aberta. Com toda a água retirada do reator, a válvula do ventilador centrífugo é aberta novamente para o período seco da maceração. Vale ressaltar que esse momento foi realizado um controle manual e foi verificado o nível de água durante a fase úmida e a ausência de água durante a fase seca.

3. Germinação

Esta etapa consiste em propiciar um ambiente adequado para a germinação do grão. Nesse momento, o embrião irá se desenvolver acarretando em crescimento da radícula, onde ocorre uma mudança estrutural no endosperma, tornando o amido do grão mais acessível, e ocorre a formação e liberação de enzimas. Apesar do intuito de realizar a germinação o mais breve possível, é necessário tempo para mudanças estruturais no grão de cevada. Para impedir que o crescimento seja acelerado além do adequado, o ar rico em CO₂, que é presente no reator (devido ao consumo de O₂ e liberação do CO₂ por parte da cevada), retroalimenta o ventilador centrífugo e o compressor de ar. Dessa forma, o processo acontece de maneira acelerada, porém com o tempo das mudanças estruturais necessárias.

Com o término da última drenagem de água da maceração, a válvula de ar comprimido foi aberta e a cama de grãos foi fluidizada. O controle de umidade do ar é utilizado e, caso a umidade do ar fosse reduzida para menos de 70%, pequenas doses de água foram adicionadas com a abertura do fornecimento de água.

4. Secagem

Esta etapa consiste em propiciar um ambiente adequado para a secagem dos grãos. Para tal, foi utilizado ar quente para reduzir sua umidade e fornecer condições para que trocas gasosas aconteçam (eliminando DMS) e também que reações químicas de interesse, como *Reações de Maillard*.

A câmara de aquecimento de ar é então ligada. Para o processo de secagem algumas temperaturas são indicadas, a depender do malte a ser obtido. As temperaturas variam entre 45°C e 150°C, dessa forma, primeiro se pré-aquece a câmara na temperatura indicada e depois se abre a válvula do ventilador

centrífugo para o fornecimento de ar quente para os grãos, nesse momento a cama de grãos deve ser fluidizada pelo ar quente.

O corpo do reator é dividido em três partes: corpo cilíndrico superior, corpo cônico e corpo cilíndrico inferior, como mostra a **Figura 18**.

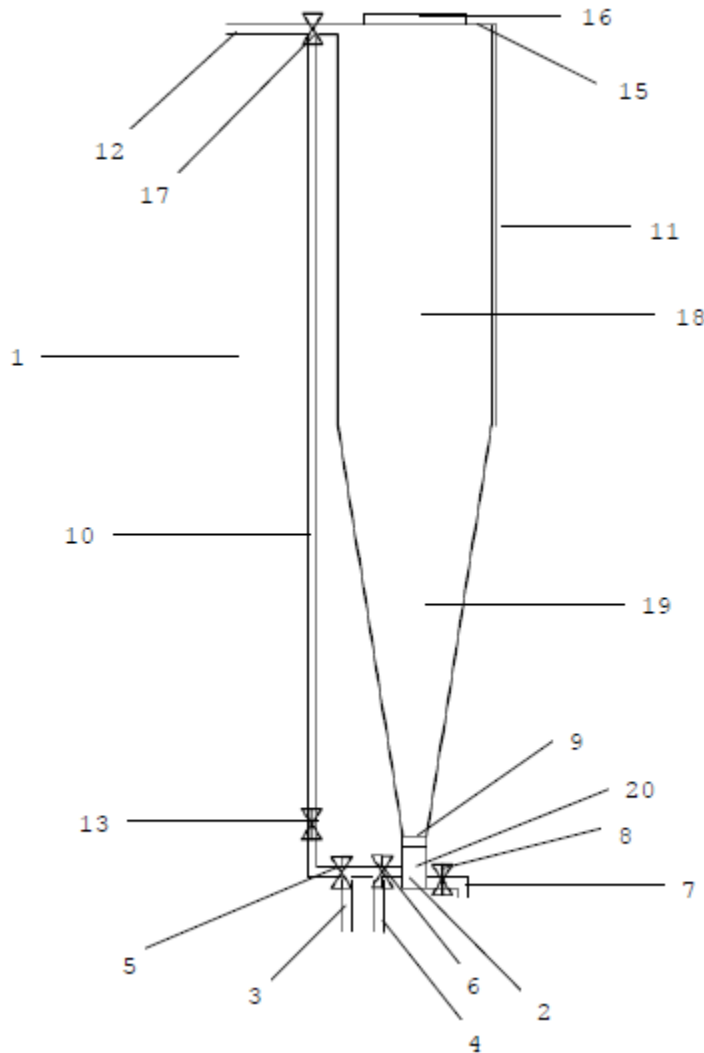


Figura 18 – Desenho do Reator de leito fluidizado patenteado. Fonte: Patente BR10201801182

A **Figura 18** apresenta a vista lateral do reator (1) para malteação, destacando os seguintes componentes: fundo falso (2), tubulação para injeção de ar (3), tubulação para injeção de água (4), válvula de injeção de ar (5), válvula de injeção de água (6), tubulação de descarga de água (7), válvula de descarga de água (8), prato perfurado (9), tubulação para recirculação (10), medidor de volume

(11), tubulação de saída de ar (12), válvula borboleta primária (13), sensor de umidade (14), teto (15), tampa (16), válvula borboleta secundária (17), corpo cilíndrico superior (18), corpo cônico (19) e corpo cilíndrico inferior (20).

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS

Existem diversos equipamentos utilizados na produção de malte, como mostrado na revisão da literatura. Cada processo, maceração, germinação e secagem, são realizados em equipamentos diferentes, dessa forma sendo necessário um amplo espaço físico.

Utilizando o reator de leito fluidizado é possível realizar todos os 3 processos em apenas um equipamento de câmara única, como mostra a **Figura 19**.

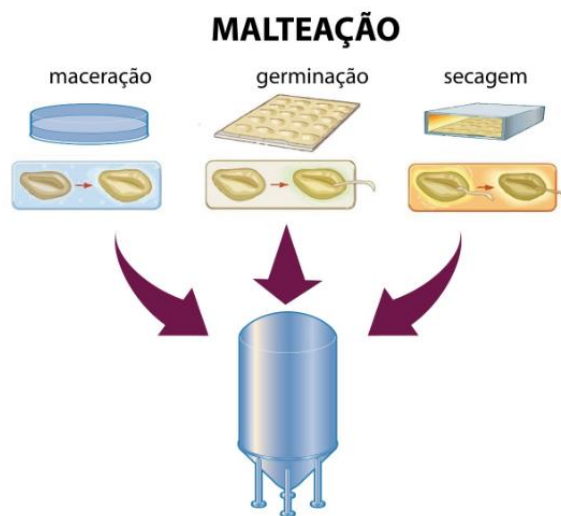


Figura 19 – Esquema de unificação dos 3 processos no reator de leito fluidizado.

Devido ao fato de se tratar de um reator de câmara única, isso traz consequências positivas, como reduzir o espaço necessário para os equipamentos da produção de malte. Outro fator positivo é a automatização, por se tratar de um equipamento controlado por computador.

Por último, porém, muito importante, o reator permite um controle rigoroso dos parâmetros de malteação. Isso acarreta em lotes com homogeneidade em aspectos de qualidade como cor e extrato, mas também em redução de consumo, como água e calor.

Dessa forma, o equipamento possui atributos atrativos para a produção caseira de malte e a nível industrial para uma cervejaria que deseja realizar pequenas produções de malte para atingir um produto único com características escolhidas pelo mestre cervejeiro e malteiro.

5.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE MALTEAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO.

O leito fluidizado é um processo onde partículas sólidas são fluidizadas por um fluxo de ar. Dessa forma, elas apresentam algumas características de fluidos, que contribuem de maneira positiva para o processo de malteação. Dois fenômenos são alterados devido à fluidização e merecem uma explicação à parte, sendo eles: a transferência de calor e de massa.

5.3.1 Transferência de massa

O processo de produção de malte envolve diversos fenômenos de transferência de massa que precisam ser estudados para realizar uma simulação do processo.

Na fase úmida da maceração ocorre a absorção de água pelo grão de cevada. Com o aumento da umidade interna do grão, o embrião começa a germinar, consumindo O₂ e liberando CO₂.

Na etapa de absorção de água ocorre o processo de transferência de massa na forma de difusão, acontecendo assim por gradientes de concentração. A difusão de água em uma esfera pode ser descrita pela equação 2.

$$\frac{\delta M}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 M}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta M}{\delta r} \right) \quad (2)$$

Sendo

M = concentração molar

t = tempo

D = coeficiente de difusão

r = raio da esfera

Omoto e colaboradores (2009) desenvolveram um modelo matemático para descrever a difusão de água que ocorre durante a hidratação de grãos de ervilha¹⁰⁰. Soares e colaboradores (2016) utilizaram

o modelo de Omoto para a secagem de cevada, para fins de estocagem¹⁰¹. O modelo proposto por Omoto representa a variação de massa de água no grão ($\rho_A V$) com o tempo (t), como segue na equação 3.

$$\frac{\delta M(\rho V)}{\delta t} = NaA \quad (3)$$

Sendo

A = área externa do grão

V = volume do grão

Na = fluxo mássico de água ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)

Soares e colaboradores inverteram o sinal para conseguir a redução de umidade durante a secagem da cevada¹⁰¹. Dessa forma, obteve-se uma equação que descreve a absorção de umidade da cevada durante a maceração, e uma equação que descreve a perda de umidade durante a secagem. Ressalta-se que, utilizando temperaturas elevadas para a produção de maltes especiais, a equação precisa de adaptações, uma vez que ocorrem outras transferências de massa, além da perda de água. Mesmo durante a secagem de maltes tipo base, utilizando temperaturas de no máximo 75°C, ocorrem perdas de outros compostos além de água, como por exemplo, a liberação de DMS (dimetilsulfeto). Dessa forma, a equação descreve a perda total de massa e não de cada componente.

A utilização de fluidização acelera o processo de transferência de massa durante a maceração nas três etapas, utilizando do aumento de superfície de contato e homogeneização da massa de grãos.

Na maceração, o uso da fluidização aumenta a superfície de contato dos grãos com água, criando uma distância uniforme entre os grãos, para que cada grão absorva umidade em um tempo similar, evitando que alguns grãos comecem a germinar antes de outros.

Na germinação, o aumento da superfície de contato com o ar permite que as trocas gasosas aconteçam de maneira acelerada, uma vez que o CO₂ atua como inibidor da germinação, o controle de sua concentração no reator permite controlar o avanço da germinação, ressalta-se a importância de um tempo mínimo de germinação para a produção adequada de enzimas. Nesse sentido, utiliza-se da retroalimentação do ar do reator para o controle da concentração de CO₂ no reator.

Na secagem, o aumento da superfície de contato permite acelerar a perda de umidade do malte, e a homogeneidade da secagem permite que os grãos sequem de maneira similar, permitindo assim uma batelada homogênea.

5.3.2 Transferência de calor

O processo de produção de malte envolve dissipação de calor durante a maceração e germinação, e absorção de calor pelo malte verde durante a secagem. Foi definido que o controle da velocidade da germinação da cevada foi realizado por meio de recirculação do ar da respiração da cevada durante a germinação, pois este libera CO₂. Dessa forma, o reator não conta com controle de temperatura durante a maceração e germinação, apenas durante a secagem.

Sendo assim, o foco da simulação do reator na área de transferência de calor foi na etapa de secagem. López e colaboradores (1997) fizeram uma simulação de secagem de malte em camada profunda (*deep layer*)¹⁰². Eles descrevem a variação de entalpia na camada elementar da cama de grãos naseguinte equação de balanceamento:

$$\begin{array}{l} \text{Variação de entalpia (calor)} \\ \text{nos grãos e no ar} \\ \text{dentro da camada elementar} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Fluxo de ar quente} \\ \text{afetado ao entrar} \\ \text{na camada de grãos} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Fluxo de ar quente} \\ \text{afetado ao sair da} \\ \text{camada de grãos} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Fluxo de ar quente} \\ \text{afetado pela saída de} \\ \text{umidade da cama} \\ \text{de grãos} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Fluxo de ar quente} \\ \text{passando pela camada} \\ \text{de grãos sem ser afetado} \\ \text{por fluxo de massa} \end{array}$$

A homogeneização da distância entre os grãos de cevada permite que não seja formada uma camada profunda de grãos que impede a passagem do fluxo de ar quente. Porém, da mesma forma como na camada profunda de grãos, o ar quente perde temperatura ao aquecer os grãos no fundo do reator, onde se encontra a injeção de ar quente.

É observado que o efeito de perda de calor seja reduzido, devido ao contato com a umidade quente liberada pelos grãos, uma vez que o fluxo de ar gerado pela fluidização retira rapidamente a umidade liberada pelos grãos.

A aceleração do processo de secagem tem um impacto direto nos custos da produção de malte, uma vez que, segundo Bala e Woods (1984), a secagem do malte verde durante a produção de malte, gasta 10 vezes mais energia do que a secagem inicial da cevada³⁶.

5.3.3 DCCR Fase úmida de maceração

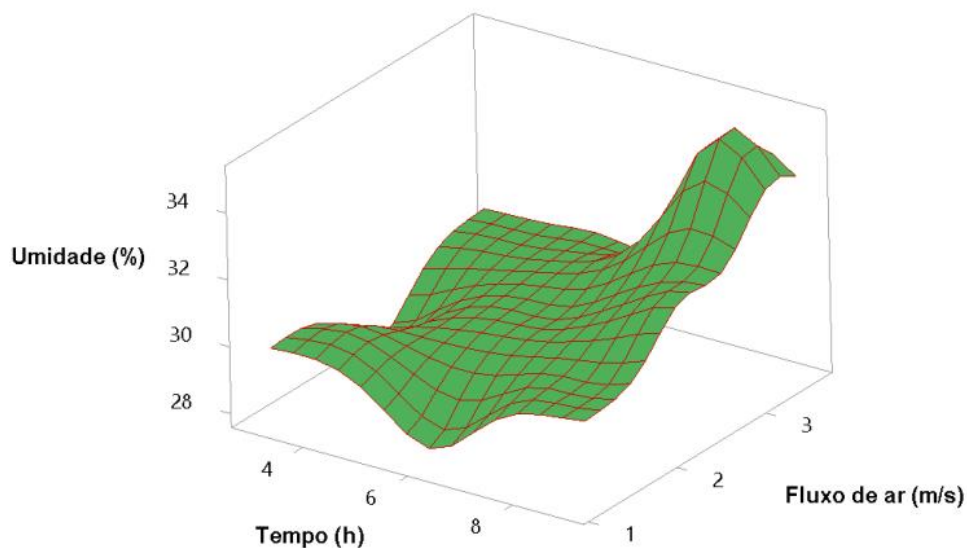
Para montar o planejamento dos experimentos que validam a utilidade da fluidização para otimizar a fase úmida de maceração, foi utilizado o DCCR de duas variáveis. Utilizando como variáveis independentes o tempo e o fluxo de ar empregado. A fase úmida da maceração foi dividida em três etapas intercaladas com fase seca.

A **Tabela 11** traz os ensaios de DCCR para validar a otimização do processo de maceração na primeira etapa da fase úmida, utilizando a fluidização. Os valores de umidade foram simulados com base em dados dos estudos de Pinheiro (2016).¹⁰³. Onde foram realizados testes de maceração de cevada em períodos de três fases úmidas intercaladas com duas fases secas.

Tabela 11 - Ensaios de DCCR para a primeira etapa úmida da maceração da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	>30
2	1	-1	>30
3	-1	1	>30
4	1	1	>35
5	1,41	0	>32
6	-1,41	0	>28
7	0	1,41	>30
8	0	-1,41	>28
9	0	0	>30
10	0	0	>30
11	0	0	>30

O aumento do fluxo de ar devido à fluidização do reator em conjunto com o tempo de processo aumenta o teor de umidade dos grãos, conforme a **Figura 20**.



At

Figura 20 – Gráfico de superfície para a primeira fase úmida de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

Os resultados da segunda fase úmida de maceração estão descritos na **Tabela 12**. A segunda fase de maceração úmida é importante, no sentido de que os valores de umidade começam a se aproximar dos valores finais, para que a cevada germine de maneira adequada. Dessa forma, caso sejam obtidos valores acima de 44%, é possível que não seja necessária uma terceira fase de maceração.

Ressalta-se que, ao diminuir o tempo de processo, além de ganhos de produtividade existe também a diminuição de gasto com água. Uma vez que a água retirada após a fase úmida está contaminada com matéria orgânica oriunda do malte e rica em concentração de CO₂, logo ela precisa passar por processos de tratamento para poder ser reutilizada, ou seja, ao se reduzir o uso de água existe um ganho em sustentabilidade, além do fato de gasto hídrico, como também de menor quantidade de efluente gerado pelo processo.

No que tange às qualidades do reator proposto, além do ganho de produtividade e eficiência no processo, existe a adequação a conceitos como sustentabilidade, química verde e economia verde, que

são focos da pesquisa para se enquadrar no mercado cada vez mais exigente com a responsabilidade por danos ambientais causados pela atividade industrial.

Tabela 12 - Ensaio de DCCR para a segunda etapa úmida da maceração da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	>38
2	1	-1	>38
3	-1	1	>38
4	1	1	>38
5	1,41	0	>40
6	-1,41	0	>38
7	0	1,41	>38
8	0	-1,41	>36
9	0	0	>40
10	0	0	>40
11	0	0	>40

A **Figura 21** traz o gráfico de superfície para a segunda etapa úmida de maceração.

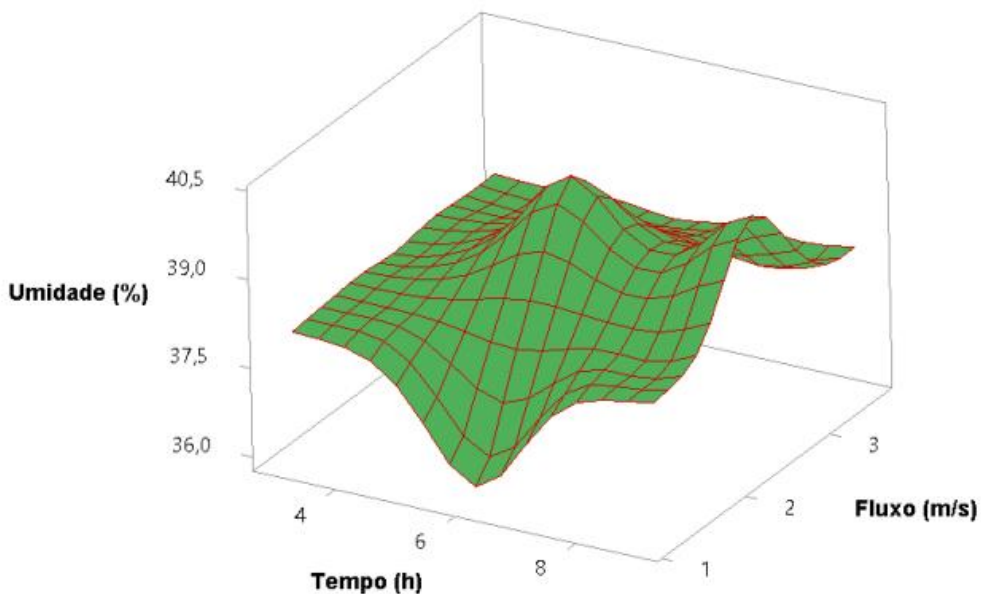


Figura 21 – Gráfico de superfície para a segunda fase úmida de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

Na última etapa da fase úmida de maceração, os grãos de cevada devem ter ultrapassado o patamar de 44% de umidade, com a cevada estando apta para o processo de germinação. A **Tabela 13** traz os ensaios de DCCR para validar a otimização do processo de maceração na terceira etapa da fase úmida, utilizando a fluidização.

Ao final da terceira etapa úmida de maceração, a cevada deve estar pronta para a germinação. Kunze (1990) cita tempos de até 88 horas para a maceração, mas trabalha com faixas de 36 a 52 horas¹⁴. Schmitt e colaboradores (2013), em um estudo da mobilidade proteica durante a malteação, utilizam 32 horas de maceração⁷⁹. Enquanto Bryce e colaboradores (2010) mostram que em menos de 16 horas de maceração o endosperma da cevada não sofre modificações suficientes⁵⁹.

O período total de horas de maceração dos experimentos propostos neste trabalho varia de 11 até 33 horas. Dessa forma, estamos dentro da faixa que utiliza períodos de tempo já citados na literatura (> 30 horas), mas os testes mais rápidos estão em uma faixa considerada como insuficiente para a maceração da cevada, sendo menos de 16 horas.

Para estipular os valores de fluxo de ar do reator em todas as etapas da malteação, foram utilizados também dados de Andrade e colaboradores (2020), apresentados no 12º SIEPE (Salão internacional de ensino, pesquisa e extensão) sobre a fluidização do malte verde para a produção de malte¹⁰⁴.

Tabela 13 - Ensaios de DCCR para a terceira etapa úmida da maceração da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	>44
2	1	-1	>44
3	-1	1	>44
4	1	1	>44
5	1,41	0	>47
6	-1,41	0	>42
7	0	1,41	>47
8	0	-1,41	>40
9	0	0	>45
10	0	0	>45
11	0	0	>45

A **Figura 22** traz o gráfico de superfície da **Tabela 13**.

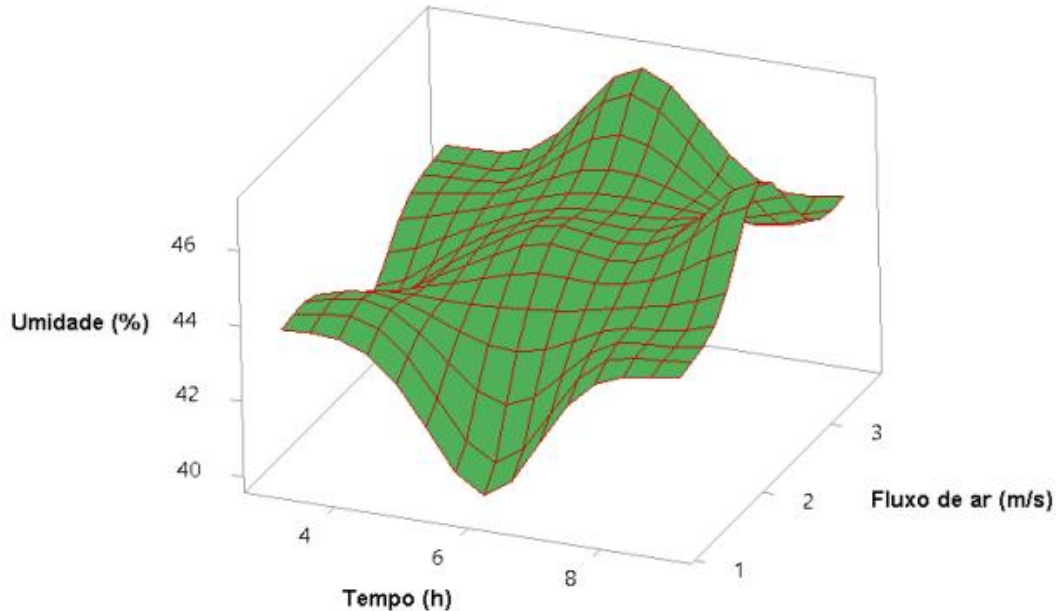


Figura 22 – Gráfico de superfície para a terceira fase úmida de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

5.3.4 DCCR Fase seca de maceração

A fase seca da maceração tem o intuito de facilitar as trocas gasosas ocorridas no grão durante a maceração, mas apesar de os grãos não estarem submersos em água, a umidade deles aumenta. Vale ressaltar que, apesar do nome fase seca, os grãos não passaram por um processo que retirada o total da umidade em volta deles, a água na qual eles estavam submersos é apenas retirada por gravidade. A variável dependente escolhida para o controle do processo é novamente a umidade.

A **Tabela 14** traz os ensaios de DCCR para validar a otimização do processo de maceração na primeira etapa da fase seca, utilizando a fluidização. Um ponto importante do uso de leito fluidizado nessa etapa é que, uma vez que os grãos não estão mais submersos, a fluidização pode acarretar em perda de umidade dos grãos, dessa forma, é possível que valores baixos de fluxo de ar sejam empregados por facilitar as trocas gasosas sem causar a perda excessiva de umidade das sementes.

Tabela 14 - Ensaios de DCCR para a primeira etapa seca da maceração da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	>32
2	1	-1	>32
3	-1	1	>32
4	1	1	>37
5	1,41	0	>35
6	-1,41	0	>32
7	0	1,41	>30
8	0	-1,41	>30
9	0	0	>35
10	0	0	>35
11	0	0	>35

São realizadas três etapas de fase úmida e duas de fase seca, pois, ao atingir o valor esperado de umidade, não existe mais a necessidade de se continuar o processo de maceração da cevada. Caso na segunda etapa úmida os valores de umidade já ultrapassem os 44%, não é necessária uma segunda fase seca. Dessa forma, é evitado o consumo de energia elétrica pelos compressores, sendo assim um ponto positivo pela visão de consumo sustentável de energia elétrica.

A **Figura 23** traz o gráfico de superfície para a **Tabela 14**.

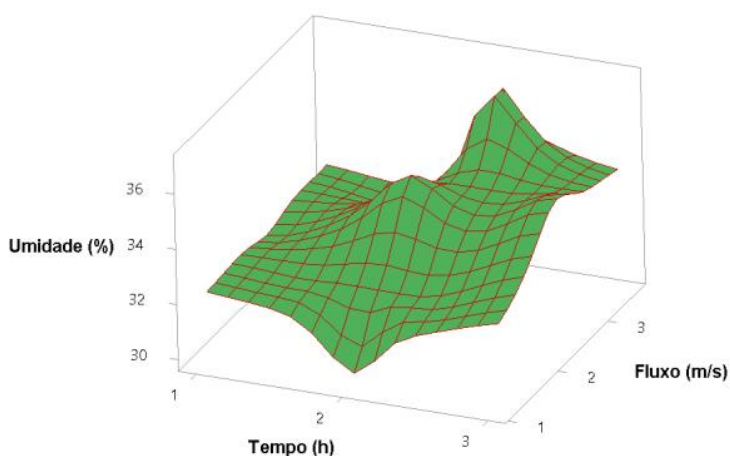


Figura 23 – Gráfico de superfície para a primeira fase seca de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

A **Tabela 15** traz os ensaios de DCCR para validar a otimização do processo de maceração na segunda etapa da fase seca, utilizando a fluidização.

As **Tabelas 12 e 13** vão indicar se existe perda de umidade pelo leito fluidizado que seja capaz de retardar o processo, mas, ressalta-se que é adicionada água aos grãos durante a fase seca da maceração, para manter a umidade. Caso não se mostre eficiente a fluidização durante a fase seca, é possível a indicação do leito fluidizado apenas para a fase úmida da maceração.

Tabela 15- Ensaios de DCCR para a segunda etapa seca da maceração da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	>40
2	1	-1	>40
3	-1	1	>40
4	1	1	>40
5	1,41	0	>43
6	-1,41	0	>40
7	0	1,41	>40
8	0	-1,41	>38
9	0	0	>42
10	0	0	>42
11	0	0	>42

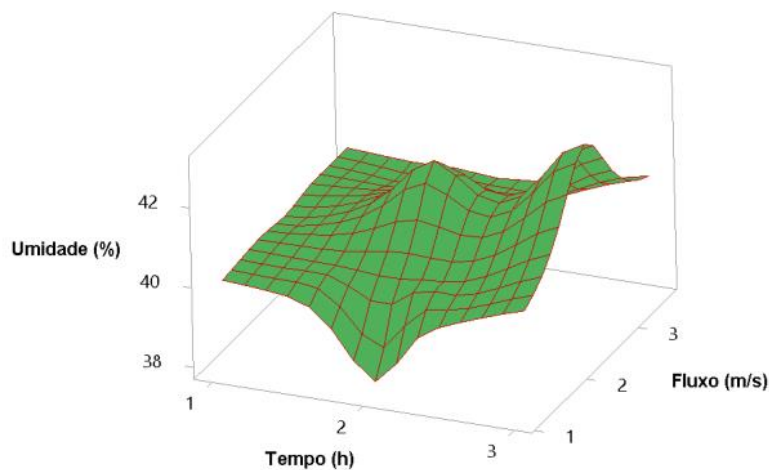


Figura 24 – Gráfico de superfície para a segunda fase seca de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

A **Figura 24** traz o gráfico de superfície para a segunda etapa seca da maceração.

5.3.5 DCCR Germinação

O processo de germinação é o fator limitante de tempo do processo de malteação, sendo responsável por até 70% do tempo total do processo, considerando 36 horas de maceração, 156 horas de germinação e 36 horas de secagem. Porém, acelerar o processo de germinação não é necessariamente positivo. É fundamental que o processo de produção de enzimas e a modificação do endosperma durante a germinação aconteçam de maneira adequada.

Em um processo convencional de germinação, o aumento de temperatura acelera o processo de crescimento das radículas, sem necessariamente acelerar a produção de enzimas, gerando um malte com qualidades indesejáveis. Da mesma forma, durante a germinação utilizando o reator em leito fluidizado, não basta que o processo de germinação ocorra de maneira mais rápida, gerando radículas rapidamente, é necessário que a produção de enzimas e, por conseguinte, a mudança estrutural das sementes seja acelerada simultaneamente.

Por esse motivo, é necessário que a friabilidade e o poder diastático do malte final sejam aferidos, para garantir a qualidade do produto final.

O uso de retorno de gás, oriundo do reator que está rico em CO₂, tem o intuito de controlar o crescimento exagerado da radícula dos grãos de cevada.

Caso seja impossível compatibilizar o crescimento acelerado das radículas, devido ao leito fluidizado, o recomendado pode ser a utilização da fluidização exclusivamente durante a maceração e secagem, que dessa forma já conferem uma redução do tempo e consumo de água e energia durante o processo, dessa forma, já conferindo aumento de produtividade e redução de gastos.

A **Tabela 16** traz os ensaios de DCCR para validar a otimização do processo de germinação utilizando a fluidização, garantindo que o malte final esteja dentro dos parâmetros necessários para ser utilizado pela indústria cervejeira.

Tabela 16 - Ensaios de DCCR para a germinação da cevada.

Ensaio	Tempo	Fluxo de ar	Umidade (%)	Friabilidade (%)	Poder Diastático (WK)
1	-1	-1	>40	>70	280
2	1	-1	>42	>70	280
3	-1	1	>44	>70	280
4	1	1	>44	>70	280
5	1,41	0	>46	>70	280
6	-1,41	0	>40	>70	280
7	0	1,41	>46	>70	280
8	0	-1,41	>40	>70	280
9	0	0	>44	>70	280
10	0	0	>44	>70	280
11	0	0	>44	>70	280

Os períodos de germinação da **Tabela 16** variam de 24 até 72 horas. Kunze (2009) cita períodos de 4 a 5 dias de germinação. Conseguir obter maltes com uma adequada mudança no endosperma evidenciado pela friabilidade, teor de extrato e elevado poder diastático em menos de 72 horas representa uma redução importante no tempo de processo¹⁴.

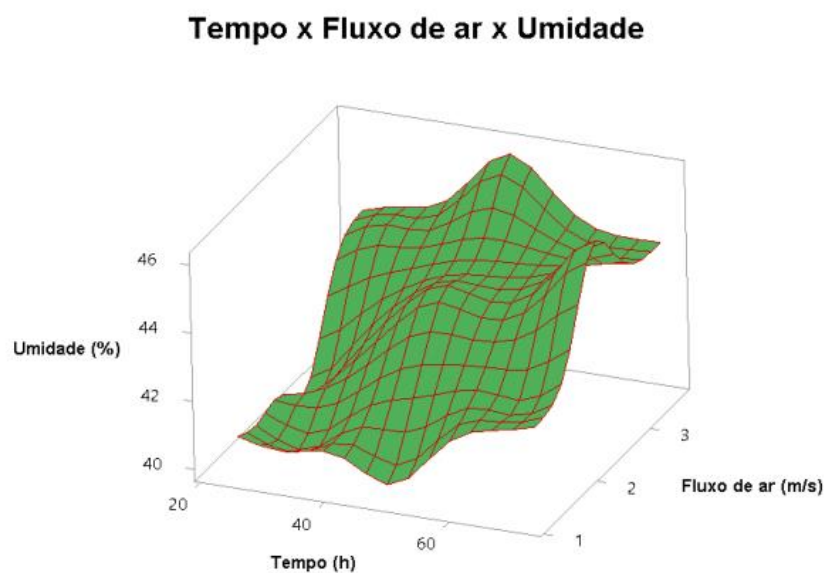


Figura 25 – Gráfico de superfície para a segunda fase seca de maceração. Variáveis independentes tempo x fluxo de ar; variável de resposta: umidade.

A **Figura 25** traz o gráfico de superfície para a **Tabela 16**.

5.3.6 DCCR Secagem

O processo de secagem é o momento onde existe o fornecimento de energia térmica. A redução do tempo de processo de secagem do malte, pelo uso do leito fluidizado, permite a redução de gasto de gás combustível ou de outros recursos, como lenha (utilizado em indústrias como a Agraria, maior produtora de malte de América Latina).

O uso de fluidização foi patenteado por esse grupo de pesquisa, mas outros grupos de pesquisa estão em atividade estudando os possíveis benefícios do uso de leito fluidizado especificamente no processo da secagem. Andrade e colaboradores apresentaram no 12º SIEPE (Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão) um estudo utilizando o leito fluidizado para acelerar o processo da secagem do malte verde, nele foi constatado que a esfericidade da cevada permite considerá-la como uma esfera. A queda de pressão foi constante entre 250 e 316 Pa e suas curvas fluidodinâmicas mostraram a viabilidade da técnica¹⁰⁴.

A **Tabela 17** traz os ensaios para o DCCR do processo de secagem inicial do malte verde. No caso da secagem, foi escolhido o DCCR de três variáveis, pois além do fluxo de ar necessário para entender o impacto da fluidização e o tempo do processo é necessário a avaliação da temperatura ideal para a secagem no reator.

O processo de secagem é o que apresenta o maior consumo energético no processo de malte, devido à necessidade de aquecimento, a possibilidade de redução de consumo de combustíveis que permite além de redução de custos um incremento em termos de sustentabilidade.

A secagem inicial do malte verde é realizada com temperaturas brandas para manter a atividade das enzimas, caso a temperatura seja elevada enquanto os grãos ainda apresentam umidade alta acontece a desnaturação de enzimas amilolíticas.

A secagem final é responsável pela retirada de quantidades menores de umidade do malte, porém tem um papel importante na retirada de DMS (dimetilsulfeto). Maltes com alto teor de DMS podem apresentar problemas para a produção de cerveja, a cerveja pilsen, por exemplo, tem teores de DMS entre 30 µg/l a 100 µg/l⁹⁴.

Com a finalização do processo, as medidas de poder diastático e cor devem permitir enquadrar o malte produzido na escala de malte tipo pilsen, como projetado na receita. Outras receitas de malte podem ser desenvolvidas utilizando o reator, mas o malte tipo base por possuir atividade enzimática é o mais utilizado pela indústria cervejeira, logo o reator foi idealizado para produzir tanto maltes tipo base como especiais para suprir a indústria cervejeira e alimentícia.

Tabela 17 - Ensaios de DCCR para a etapa inicial de secagem da cevada.

Ensaio	Tempo	Temperatura	Fluxo de ar	Umidade
1	-1	-1	-1	<15
2	1	-1	-1	<15
3	-1	1	-1	<15
4	1	1	-1	<15
5	-1	-1	1	<15
6	1	-1	1	<15
7	-1	1	1	<15
8	1	1	1	<15
9	0	0	0	<15
10	1,68	0	0	<15
11	0	0	0	<15
12	0	1,68	0	<15
13	0	0	0	<15
14	0	0	1,68	<15
15	0	0	0	<15
16	0	0	0	<15
17	0	0	0	<15

A **Tabela 18** traz os ensaios para o DCCR do processo de secagem final do malte verde, para validar a otimização pelo uso do leito fluidizado.

Ao final das três etapas, os períodos mais curtos somam 44 horas e os mais longos 132 horas de processo total de malteação. O período de 132 horas já configura uma malteação rápida de menos de 6 dias. Conseguir realizar a malteação inteira em até 120 horas é uma excelente otimização do processo. Contudo, para viabilizar o processo industrial não basta o tempo ser otimizado, os valores de extrato, friabilidade, poder diastático e coloração devem ser condizentes com o tipo de malte desejado.

Tabela 18 - Ensaios de DCCR para a etapa final de secagem da cevada.

Ensaio	Tempo	Temperatura	Fluxo de ar	Umidade	Cor	Poder diastático
1	-1	-1	-1	<8	<5	>250
2	1	-1	-1	<8	<5	>250
3	-1	1	-1	<8	<5	>250
4	1	1	-1	<8	<5	>250
5	-1	-1	1	<8	<5	>250
6	1	-1	1	<8	<5	>250
7	-1	1	1	<8	<5	>250
8	1	1	1	<8	<5	>250
9	0	0	0	<8	<5	>250
10	1,68	0	0	<8	<5	>250
11	0	0	0	<8	<5	>250
12	0	1,68	0	<8	<5	>250
13	0	0	0	<8	<5	>250
14	0	0	1,68	<8	<5	>250
15	0	0	0	<8	<5	>250
16	0	0	0	<8	<5	>250
17	0	0	0	<8	<5	>250

Parte 2

TRATAMENTO DE EFLUENTE ALCALINO COMBINADO COM RESÍDUO ORGÂNICO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 REVISÃO DO PROCESSO DE HIGIENIZAÇÃO INDUSTRIAL, CIP (CLEANING IN PLACE; LIMPEZA *IN LOCO*)

A limpeza e higiene são fundamentais para todos os ramos industriais, no caso da indústria de alimentos, é um caso especial, onde a falta de assepsia pode causar riscos à saúde dos consumidores. Segundo Andrade (2008), as superfícies de equipamentos ou utensílios que entram em contato com os alimentos durante o processo de industrialização não devem contaminá-los ou aumentar a incidência de microrganismos, sejam alteradores ou patogênicos¹⁰⁵. No entanto, sabe-se que, sob determinadas condições, os microrganismos se depositam, aderem, interagem com as superfícies e iniciam o crescimento celular. Ao se multiplicarem, formam colônias e, quando a massa celular é suficiente para que a ela sejam agregados nutrientes, resíduos e outros microrganismos, forma-se o que é denominado biofilme microbiano. O **Quadro 1** traz aspectos desejáveis e indesejáveis para a indústria de alimentos.

Aspectos desejáveis	Aspectos indesejáveis
Tratamento de águas residuárias, remoção de matéria orgânica e inorgânica	Corrosão de superfície como de aço-carbono e aço inoxidável
Potabilização de água, para a remoção de carbono, nitrogênio e tri-halometanos	Aumento da resistência a sanitizantes químicos ou físicos
Processos fermentativos, por exemplo, na produção de vinagre ou cerveja	Contaminação microbiológica dos alimentos por bactérias patogênicas e, ou, alteradoras

Quadro 1 - Aspectos desejáveis e indesejáveis da formação de biofilmes na indústria de alimentos. Adaptado de ANDRADE, 2008¹⁰⁵

A formação de depósitos de materiais na forma de incrustantes em superfícies de equipamentos na indústria, como tanques, trocadores de calor e tubulações é um problema com consequências significativas. Segundo Fryer (2009), existem três motivos principais para um o rígido controle de higiene na indústria de alimentos¹⁰⁶.

1. Perda de eficiência da planta industrial devido à deposição de sólidos, principalmente no que tange às transferências de calor e variações de pressão;
2. A possibilidade de alterações prejudiciais às características dos produtos, devido ao crescimento de microrganismos;
3. A necessidade de remover todos os resquícios entre uma produção e outra, para evitar contaminações cruzadas entre produtos. Esse quesito ganha uma importância maior quando a mesma linha de produção tem mais de um produto.

Segundo Goode e colaboradores (2010), em um artigo sobre otimização de processo (*Cleaning in Place* (limpeza *in loco* – CIP), a limpeza dos equipamentos de uma indústria necessita de diferentes procedimentos, a depender do tipo de materiais que se deseja remover. A quantidade de procedimentos aumenta o custo do processo, aumentando a quantidade de produtos utilizados na limpeza, bem como podendo exigir energia para aquecimento das soluções de limpeza. Soma-se a isso a dificuldade de se chegar a uma metodologia adequada e rápida para indicar um ponto final na limpeza, com as dificuldades de escalonamento para comparar o que acontece em um ambiente controlado, como um laboratório, e um ambiente industrial e está formado o quebra-cabeças para se otimizar um processo de higienização¹⁰⁷.

A indústria de cervejas é um ramo da produção industrial do setor de bebidas. As alterações nas características organolépticas da cerveja, ocasionadas por microrganismos contaminantes, são mais intensas do que em indústrias que não fermentam seus produtos. Dessa forma, não basta apenas que os tanques, caldeiras, tubulações e trocadores de calor estejam limpos, eles devem estar devidamente desinfetados.

Segundo Christian (2004), o processo de higienização pode ser dividido em 3 níveis de limpeza¹⁰⁸:

- Limpeza física, quando não há sinais visuais de depósitos.
- Limpeza química, quando não existe a presença de substâncias químicas, em geral produtos químicos de limpeza.
- Limpeza biológica, quando não existe a presença de microrganismos, está esterilizado.

No caso da produção de cerveja, existe a necessidade de uma limpeza física, química e biológica.

CIP é o nome dado a um procedimento padrão de limpeza que ocorre em equipamentos industriais. Ele se utiliza de bombas para circular água e/ou soluções de produtos químicos para garantir a higiene e desinfetar o que for necessário.

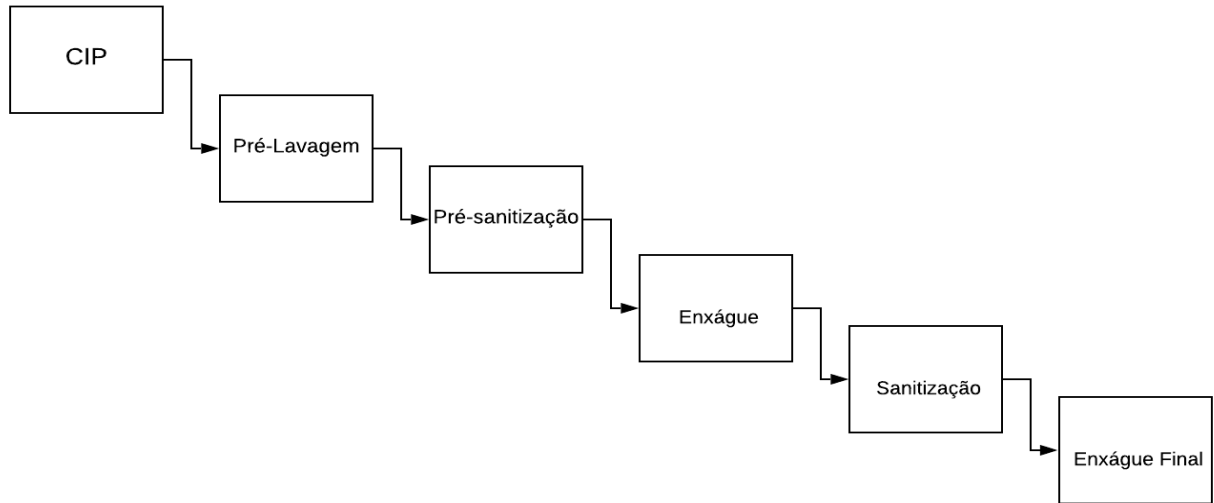


Figura 27 - Processo CIP adaptado. Fonte: Autor

Segundo Júnior (2011) processo CIP geral pode ser dividido em 5 etapas¹⁰⁹ consecutivas como mostra a **Figura 27**.

1. Pré-lavagem: Utiliza-se água para retirar restos dos insumos ou produtos que tenham incrustado na superfície dos equipamentos.

A produção de cerveja possui quatro momentos onde métodos de separação são utilizados, tanto para o mosto cervejeiro quanto para a cerveja já fermentada, para garantir um produto mais límpido. Na primeira filtração onde se separa os grãos do líquido; na fervura, onde por meio de uma centrifugação se decanta o *trub* quente; no fermentador, onde por temperatura e o formato cônico do fermentador, se decanta o *trub frio* e as leveduras; ao final uma filtração para retirar levedura e excesso de proteínas. Esses procedimentos ocasionam em matéria orgânica de descarte que pode se prender na superfície de equipamentos.

Dessa forma a produção de cerveja exige uma pré-lavagem bem executada para garantir a eficiências das etapas seguintes. O **Quadro 2** traz a solubilidade de componentes de alimentos antes e depois de um processo térmico.

2. Pré-sanitização: Esta etapa visa a retirada de sujeiras pequenas bem incrustadas nas superfícies dos equipamentos. Para isso é utilizado uma solução de limpeza que pode ser alcalina ou ácida, podendo ou não ter passado por aquecimento.

Em geral a produção de cerveja não exige uma retirada de altos teores de óleos e gorduras, em contrapartida os teores de carboidratos e proteína são elevados.

3. Enxágue: Com água para retirar toda a solução de limpeza.
4. Sanitização: Esta etapa visa uma assepsia microbiológica nos equipamentos. Nas plantas cervejeiras é comum o uso de ácido peracético (PAA) para esta etapa. O PAA utilizado em baixas concentrações já possui ação desinfetante (0,01% e 0,001%)¹⁰. A decomposição espontânea do PAA forma ácido acético e oxigênio¹⁰. Em baixas concentrações o PAA não necessita de enxágue.

Componente Depositado	Solubilidade	Facilidade em remover	Mecanismo de aglutinação	Variações devido a aquecimento	Facilidade em remover
Açúcar	Solúvel em água	Fácil	Cristalização	Caramelização	Mais Difícil
Gordura	Solúvel em água e em solução alcalina	Difícil	Cristalização	Polimerização	Mais Difícil
Proteína	Solúvel em água e em solução alcalina, pouco solúvel em solução ácida	Muito Difícil	Reação Química	Desnaturação	Mais Difícil
Sais Minerais	Solubilidade variável em água, alguns são solúveis em ácido.	Fácil a Difícil	Cristalização	Interação com outros constituintes	Geralmente mais fácil

Quadro 2 - Solubilidade de componentes de alimentos antes e depois de um processo térmico.

Fonte: adaptado de Goode (2012)¹¹⁰

5. Enxágue Final: O enxágue final é necessário ao se utilizar sanitizantes como cloro e iodo, essas sanitizantes estão em desuso na indústria cervejeiras devido a *off-flavors* causados por contaminações de enxágues mal executados.

Para uma otimização de recursos e controle de qualidade adequado à cervejaria, pode-se criar diferentes procedimentos padrões de CIP, adequando-os à necessidade de cada equipamento. Goode (2012), em seu trabalho sobre a assepsia de fermentadores de cerveja, tenta encontrar o procedimento otimizado para reduzir os custos financeiros na forma de energia consumida para aquecimento e quantidade de reagentes químicos utilizados. O **Quadro 3** mostra um processo padrão para o CIP da cervejaria estudada na pesquisa de Goode (2012) , diferenciando tipos de depósitos de material e em quais equipamentos eles ocorrem¹¹⁰.

Equipamento	Depósito encrustado	Tipo de depósito	Regime de limpeza CIP
Caldeiras de mostura e fervura	Proteínas e "beer stone"	Tipo 3	1. Água quente de pré-lavagem (80°C) 2. Solução alcalina (80°C) de soda cáustica 2-3% (w/v) por 20 a 45 minutos 3. Água quente para enxágue (80°C)
Tanques fermentação maturação	Leveduras, proteína e "beer stone"	Tipo 2	1. Circulação de solução alcalina 1% (w/v) temperatura ambiente 2. Enxágue com água 3. Circulação de solução ácida (30 min) temperatura ambiente 4. Enxágue com água 5. Circulação de desinfetante (30 min) temperatura ambiente 6. Enxágue final frio com água esterilizada
Tanques de estoque de levedura	Leveduras, proteínas e "beer stone"	Tipo 1	1. Exangue com água fria 2. Circulação de solução alcalina 1% (w/v) temperatura ambiente 3. Circulação de solução ácida (30 min) temperatura ambiente 4. Enxágue com água 5. Circulação de desinfetante (30 min) temperatura ambiente 6. Enxágue final frio com água esterilizada
Tanques de estoque de cerveja filtrada	Traços de cerveja e espuma	Tipo 1	1. Exangue com água fria 2. Circulação de solução ácida (30 min) temperatura ambiente 3. Enxágue com água 4. Circulação de desinfetante (30 min) temperatura ambiente 5. Água esterilizada

Quadro 3- Regimes de CIP recomendados para diferentes tipos de depósitos de material em cervejarias

Fonte: adaptado de Goode (2012)¹¹⁰

Os tipos de depósito são descritos por Fryer (2009) em seu trabalho sobre as classificações de processos de limpeza industrial¹⁰⁶, no qual ele desenvolve um protótipo de mapa para higienização, que é apresentado na **Figura 28**. Colocando em plano cartesiano, são classificados três tipos de depósitos, onde a complexidade e o tipo de solução de limpeza são os eixos do plano

Tipos de depósitos:

1. Tipo 1: Fluidos viscoelásticos ou viscoplásticos como pasta de dentes e iogurte, podem ser removidos com água quente.
2. Tipo 2: Biofilmes e outras formas de aglomeração de microrganismos, partes removíveis com água e partes com produtos químicos.
3. Tipo 3: Aglomerados que se assemelham a sólidos formados durante processos térmicos, são removíveis apenas com produtos químicos.

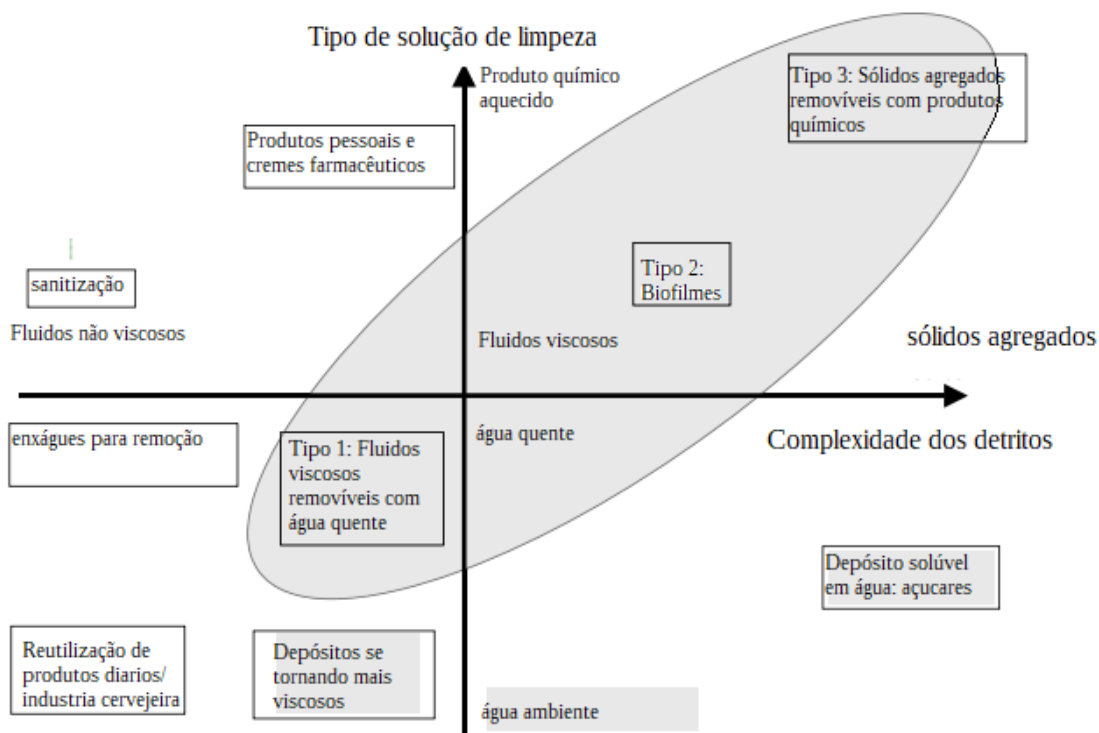


Figura 28 - Mapa de higienização Fonte: adaptado de Fryer (2009)¹⁰⁶

Os depósitos do tipo 2 são especialmente complicados, devido à presença de microrganismos que podem ser patogênicos e sua limpeza é de extrema importância, porém o nível de dificuldade para

a retirada destes é mais fácil do que a de proteínas e carboidratos, que sob aquecimento reagem formando substâncias com alto poder de encrustamento, formando agregados nas superfícies dos equipamentos¹⁰⁶.

Schlüßer (1976) comparou o comportamento de limpeza de três diferentes resíduos industriais dentro dos depósitos tipo 1, de cerveja, vinho e leite¹¹¹. Sua pesquisa sugere que sem o aquecimento dos resíduos existe uma relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento, exibindo propriedades viscoelásticas¹¹¹. A **Figura 29** mostra um gráfico comparando as três bebidas pela percentagem removida de resíduos em relação ao tempo, percebe-se como a cerveja apresentou uma maior limpeza..

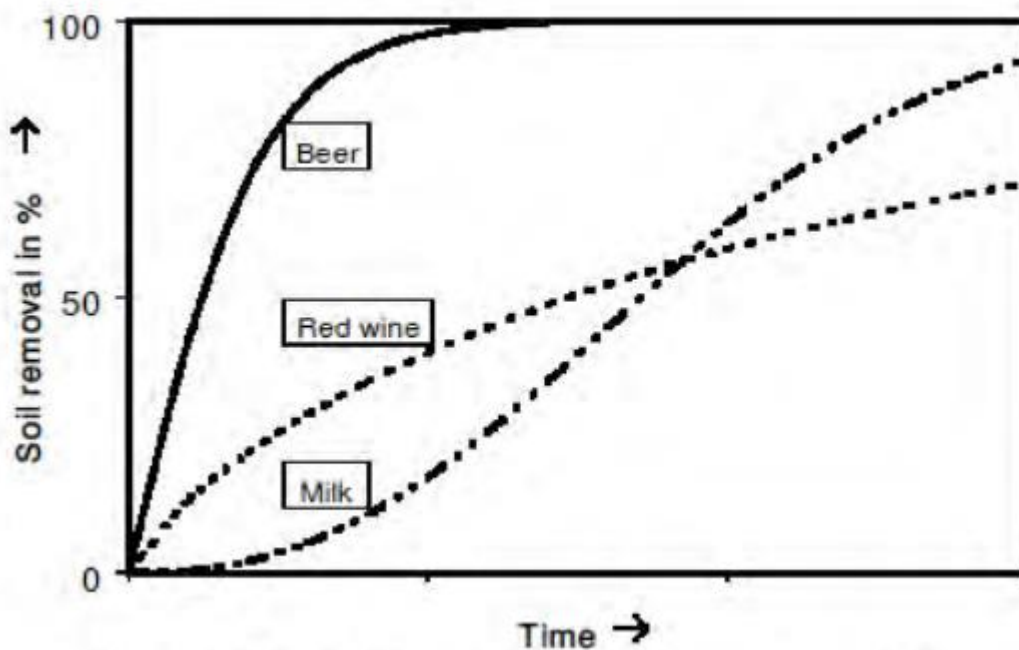


Figura 29 - Gráfico de remoção de resíduos em relação ao tempo Fonte: adaptado de Schlüßer (1976)¹¹¹

3.1.1 Ácido peracético

Segundo Crow (1992), o PAA é um componente de uma mistura de ácido acético, peróxido de hidrogênio e água¹¹². Seus primeiros relatos datam de 1902, porém, apenas por volta de 1950 ganhou uso

industrial com trabalhos de Greenspan e MacKellarf (1951), que demonstram sua atividade bactericida em concentrações de 0,001% e fungicida com 0,003%, além de esporicida a 0,3%¹¹³.

O PAA é um líquido incolor de aparência límpida que não apresenta formação de espuma, mesmo quando agitado, a formação de espuma desaparece rapidamente. É solúvel em qualquer quantidade em água, apresenta alta solubilidade em solventes polares, porém baixa solubilidade em solventes aromáticos¹¹². Na síntese do PAA, é utilizado um catalisador ácido, em geral ácido sulfúrico. A **Figura 30** traz a reação de síntese do PAA¹¹⁴.

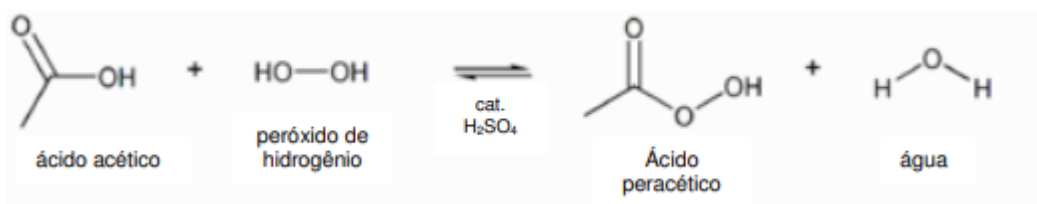


Figura 30 - Síntese do PAA Fonte: Silva (2010)¹¹⁴

Segundo Block (1991), o PAA desequilibra o gradiente quimiosmótico das lipoproteínas da membrana citoplasmática, causando a ruptura da parede celular¹¹⁵. De forma parecida com o oxigênio ativo, o PAA interage com as ligações de sulfidril e enxofre das proteínas e enzimas que, ao serem oxidadas, formam ligações duplas.

São conhecidas três reações de decomposição do PAA. A decomposição espontânea em solução aquosa, a hidrólise e a catálise via metal de transição¹¹⁴. Na faixa de pH entre 5,5 e 8,2, a decomposição espontânea é favorecida. O PAA é instável, uma solução de 40% (v/v), perde de 1% a 2% de seus componentes ativos por mês. Enquanto uma solução peróxido de hidrogênio, entre 30% e 90% de concentração, perde menos de 1% ao ano. Ademais, outro fator que dificulta o uso de PAA é seu potencial oxidativo elevado, que pode corroer os equipamentos. A mistura com anticorrosivos fez com que o uso de PAA se torna mais atraente.

No caso do uso de PAA como agente oxidante para limpeza de equipamentos, vai ocorrer a decomposição espontânea, gerando ácido acético e oxigênio¹¹⁴. A **Figura 31** traz um esquema de decomposição do PAA, incluindo a decomposição do ácido acético e do peróxido de hidrogênio.

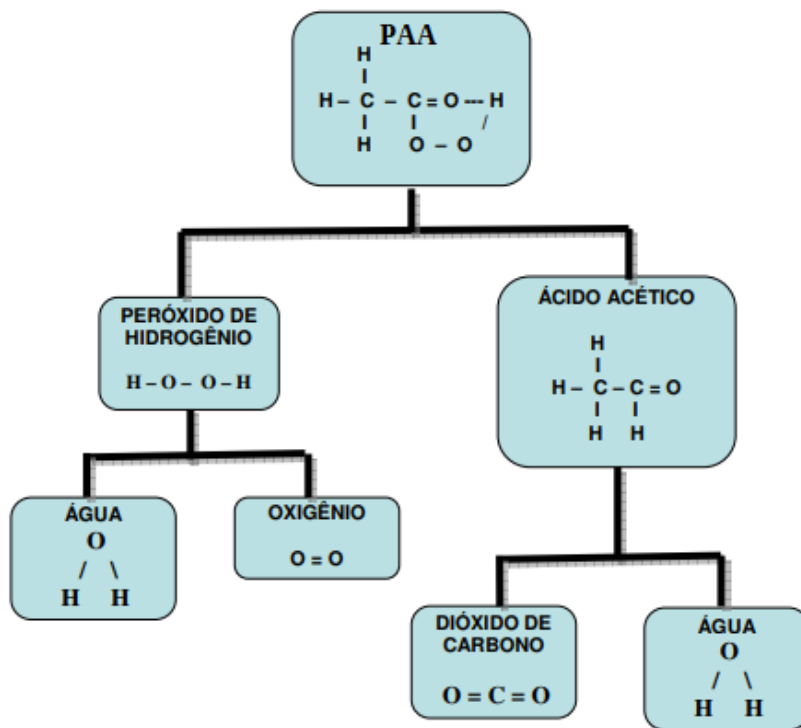


Figura 31 - Esquema de decomposição do PAA. Fonte: SILVA (2010)¹¹⁴

Como nenhum dos subprodutos do PAA é tóxico, e mesmo reagindo com a matéria orgânica os ácidos carboxílicos gerados não são mutagênicos, ele não apresenta graves riscos ao ser descartado, diferentemente de outros produtos de limpeza, como cloro gasoso, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro ou ozônio¹¹².

O descarte do PAA não apresenta riscos graves ao meio ambiente, exceto em quantidades elevadas com sua atividade, podendo desregular o equilíbrio de microrganismos presentes no local de despejo. Devido à instabilidade do PAA, ele não pode ser reaproveitado diversas vezes, mas a baixa concentração e volumes utilizados pela indústria durante seu uso no CIP fazem o seu descarte não ser um problema ambiental.

3.1.2 Solução alcalina de limpeza

Soluções alcalinas para limpeza são utilizadas como desincrustantes na indústria, mas devido ao alto impacto que elas podem causar ao meio ambiente, é necessário algum tipo de tratamento para o

descarte correto desse tipo de solução¹¹⁶. A solução pode ser preparada com diversos alcalinizantes, mas devido ao preço, o mais comum é o hidróxido de sódio. Outros componentes, como tensoativos e surfactantes, podem ser misturados para aumentar a eficiência da solução como desincrustante.

A reutilização da solução é recorrente em processos industriais a depender do nível de carga de matéria orgânica ou carga microbiológica a qual a solução foi exposta após uma circulação de limpeza. Tecnologias para tratar a solução alcalina, como o uso de membranas, permitem a sua reutilização, a fim de retirar restos de matéria orgânica que foram dissolvidos ou ficaram em suspensão¹¹⁶.

As formas de tratamento das soluções alcalinas utilizam algum tipo de ácido para neutralizar a solução. No caso do hidróxido de sódio, o uso de ácido clorídrico que também possui um custo baixo, permite neutralizar a solução com um sal que pode ser descartado na natureza. Outros métodos podem ser utilizados, como a borbulha de CO₂ com formação de ácido carbônico para realizar a neutralização¹¹⁷.

Como as soluções de limpeza estão contaminadas com os resíduos aos quais foram expostos, são necessários processos adequados e específicos para tratar a mistura. A indústria de alimentos tem um facilitante, não são resíduos tóxicos. Ainda assim, os resíduos orgânicos precisam ser oxidados por um tratamento que leve a uma mineralização dos compostos orgânicos, resultando em compostos como CO₂, H₂O, Cl⁻, SO₄²⁻, entre outros¹¹⁸.

3.2 REVISÃO SOBRE O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CERVEJA

A produção de cerveja é um ramo da produção de bebidas. Em especial as alcoólicas, devido ao processo de fermentação são necessários cuidados especiais na assepsia dos equipamentos para evitar contaminações microbiológicas¹⁰⁷, que produzem *off-flavours* e turbidez na bebida, alterando assim todo o perfil organoléptico da cerveja¹¹⁹.

A **Figura 32** traz um fluxograma das etapas de produção de cerveja. A produção fica dividida em seis etapas, desde a malteação dos grãos até o envase da bebida já fermentada e filtrada em garrafas ou barris. Todas as etapas envolvem operações com alimentos, contudo, nem todos os equipamentos passam por processos CIP idênticos¹¹⁰.

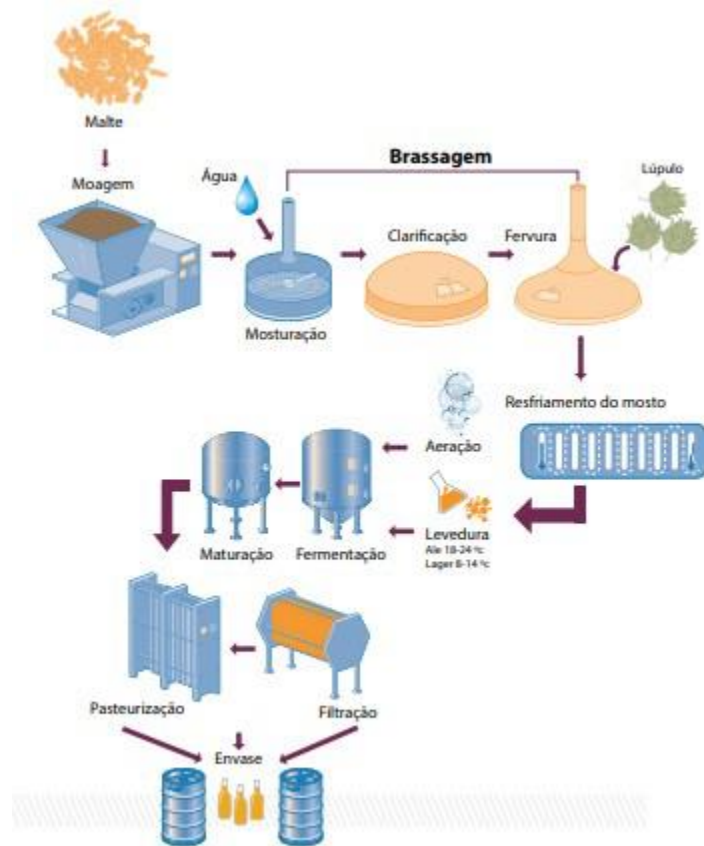


Figura 32 - Etapas da produção de cerveja Fonte: MULLER et al., (2017)

Para garantir a limpeza dos equipamentos utilizados na indústria alimentícia, em geral são desenvolvidas metodologias de CIP para retornar a planta ao estado de limpeza¹¹⁰. A escolha dos reagentes químicos utilizados na limpeza dos reatores e caldeiras depende do tipo de impurezas que se deseja retirar, bem como da necessidade de assepsia microbiológica¹²⁰.

O processo CIP é realizado em equipamentos como reatores, caldeiras, filtros, tubulações, entre outros, onde é impossível uma limpeza manual ou uma assepsia microbiológica é necessária⁶. No caso da produção de cerveja, pode-se citar quatro linhas de equipamentos que precisam ser higienizados por um processo CIP.

Linha de Mostura:

A linha de mostura é composta usualmente por três caldeiras separadas, mas conectadas por tubulações em um modelo chamado tribloco, como mostra a **Figura 33**. Outros modelos com maior

quantidade de caldeiras podem oferecer uma capacidade maior de produção e de processos que podem ser realizados. Indústrias que utilizam adjuntos cervejeiros fazem uso de uma caldeira extra para cozinhar separado o cereal, além da presença de caldeira/tanque de água quente.

A primeira caldeira é onde o malte moído é adicionado à água quente, a temperatura inicial da água depende da receita, e é comum que o mosto passe por diversas temperaturas devido às atividades enzimáticas. Para otimizar o processo, a temperatura do mosto costuma variar entre 35°C e 78°C. Temperaturas superiores a 78°C ocasionam a extração de taninos do malte, o que usualmente é indesejado¹⁴.



Figura 33 - A direita um sistema tribloco de sala de brassagem, a esquerda uma caldeira/tanque de água quente Fonte: Catalogo Serra Inox (2019)¹²¹

A caldeira necessita de um agitador para que o malte não acumule no fundo, evitando-se que ocorra a caramelização ou mesmo torrefação dos grãos moídos, um termômetro para controle de temperatura, permitindo automação do processo e tubulações para entrada de água e saída de mosto para as próximas etapas.

Devido ao aquecimento, os resíduos dessa parte são do tipo 3, com carboidratos e proteínas, sendo de difícil limpeza.

A segunda caldeira não possui aquecimento e serve para a filtração, separando os grãos do líquido por meio de um fundo falso, onde os grãos presos nos furos do fundo falso atuam como um filtro⁹. É chamada de tina de filtração. Para otimizar o processo de filtração, o mosto é recirculado, dessa forma, o mosto que sai da tina de filtração é reinserido na parte superior, e esse processo continua até que o mosto esteja visivelmente translúcido.

A **Figura 34** é uma foto da parte interna de uma tina de filtração, ela possui agitação para poder descompactar o bolo de grãos em caso de fluxo baixo. As cascas do malte moído se prendem aos pequenos furos do fundo falso, sendo assim, a qualidade da moagem do grão é imprescindível para a qualidade da filtração nesse tipo de equipamento. Ao final, o mosto passa para a caldeira de fervura e o BSG úmido é separado do líquido. Nesse momento o BSG apresenta um teor de umidade próximo a 80%¹²².

Os resíduos dessa caldeira também são tipo 3, pois, apesar de não aquecer o líquido, permanece a temperaturas acima de 70°C. A composição é parecida com a primeira, porém o BSG fica retido nessa parte, resultando em uma maior quantidade de sólidos.

A terceira caldeira é onde ocorre a fervura do mosto, neste momento o mosto foi separado do bagaço de malte. Ao mosto fervendo ocorre a adição de lúpulo, neste momento não é necessária agitação mecânica do mosto.

A fervura dentro de um processo cervejeiro dura de 30 a 90 minutos. Isso ocorre devido à necessidade da fervura garantir uma assepsia do mosto. O lúpulo é adicionado nesta fase, suas características organolépticas são alteradas durante o processo térmico. O tempo que o mosto será exposto à fervura depende do perfil de lúpulo que se deseja na cerveja final.

Os aromas voláteis do lúpulo são carregados para fora do mosto durante a evaporação e os α -ácidos são isomerizados para iso- α -ácidos que possuem um amargor acentuado¹²³. Dessa forma, quanto maior a exposição à fervura do mosto durante o processo cervejeiro, menor o aroma do lúpulo e mais amargo o mosto se torna. Devido a esse fenômeno, é usual não adicionar todo o lúpulo de uma única vez, a adição parcelada de lúpulo permite um maior controle das características organolépticas de

aroma, sabor e amargor que o lúpulo fornecerá ao mosto⁹. A **Figura 35** traz a reação de isomerização dos α -ácidos do lúpulo.



Figura 34 - Visão interna de uma tina de filtração. Fonte: Catalogo Serra Inox (2019)¹²¹

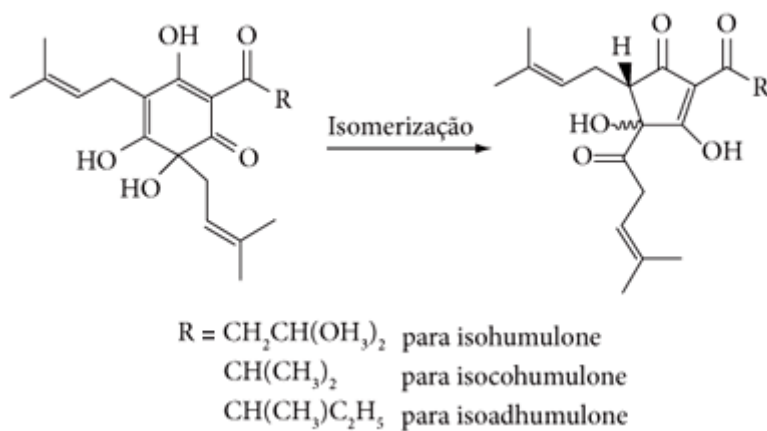


Figura 35 - Reação de isomerização dos α -ácidos do lúpulo. Fonte: Durello et al (2019)¹²²

Os principais parâmetros a serem regulados para a reação de isomerização dos α -ácidos do lúpulo são: intensidade da fervura, pH e tempo¹⁴. OO *international bitterness unit* (unidade internacional de

amargor – IBU) é o nível de amargor da cerveja, e está diretamente relacionado ao teor de iso- α -ácidos na bebida¹²³.

Ao final da fervura do mosto é realizado o *whirlpool*¹⁴, processo onde se cria um fluxo de mosto de uma parte inferior da caldeira para uma parte lateral central da caldeira. Esse fluxo cria um redemoinho na caldeira, que favorece a decantação de compostos fenólicos, que interagem com proteínas do malte, e essa massa sólida que é decantada é denominada *trub* quente. Existem modelos de produção industrial que trabalham com uma caldeira extra, apenas para o processo de *whirlpool*. O tipo de depósitos na caldeira de fervura é classificado como tipo 3.

As caldeiras são os equipamentos que fazem parte do processo de produção de cerveja que passam por aquecimento. Devido ao aquecimento dos insumos nas caldeiras, a utilização de PAA não é necessária nessa linha de equipamentos. A utilização de solução alcalina e detergentes, inclusive a altas temperaturas como 70°C, é suficiente para um adequado grau de limpeza das caldeiras, como ficou exposto no **Quadro 3**, que apresenta os regimes de CIP da cervejaria Heineken¹¹⁰.

Um ponto importante a ressaltar é que todas as tubulações por onde passam o mosto devem ser higienizadas com a mesma rigidez das caldeiras. Tubulações entre as caldeiras são utilizadas para transferir o mosto, representam um local de alto risco de contaminação. Durante a produção ocorrem depósitos de matéria orgânica que encrustam as superfícies da tubulação, ao resfriarem formam depósitos tipo 3 e favorecem a formação de biofilmes.

Trocadores de calor:

Os trocadores de calor de uma cervejaria são essenciais para a qualidade final do produto. Eles são responsáveis pela perda de calor do mosto recém-fervido. O choque térmico causado na mudança brusca de temperatura do mosto diminui as chances de contaminação microbológica¹²⁴.

As cervejarias costumam fazer uso de tanques de refrigeração de álcool ou glicol, que é utilizado como líquido frio para os trocadores de calor. A entrada de mosto e do líquido de refrigeração no trocador de calor sempre deve ser em contrafluxo, para aumentar a eficiência da troca térmica¹²⁵.

Como este é o último processo antes do mosto chegar à temperatura ambiente no fermentador, a higiene dos trocadores deve ser impecável, sob o risco de se perder uma batelada inteira¹²⁴.

Ao entrar no trocador de calor, o mosto está próximo de sua temperatura de fervura, dessa maneira, o tipo de depósito que ocorre é classificado como tipo 3.

O formato dos trocadores de calor utilizados em cervejarias é o de placas, onde o mosto quente passa por uma tubulação conectada a placas de metal. O líquido de refrigeração passa em outra tubulação, também conectada às mesmas placas. Como essa tubulação é pequena e o trocador de calor contém diversas conexões é um local propício à formação de depósitos de matéria orgânica.

Fermentadores:

Nos fermentadores ocorre a fermentação alcoólica, que produz o etanol e o gás da cerveja (CO₂). O fato de a fermentação produzir CO₂ não é suficiente para impedir que as cervejarias utilizem CO₂ comprimido para um efetivo controle da carbonatação final da cerveja.

A assepsia dos fermentadores, assim como dos trocadores de calor, tem um impacto direto nas contaminações microbiológicas ocorridas dentro de uma cervejaria.

Segundo Goode (2010), em seu trabalho sobre a limpeza de fermentadores, as células de leveduras presas às superfícies do equipamento se apresentam de duas maneiras distintas: na forma de espuma ou de filme. A forma de espuma é menos aderente e sua remoção ocorre com maior facilidade do que na forma de filme¹⁰⁷.

Durante o CIP para a limpeza de fermentadores ocorrem três etapas distintas:

- Hidratação do depósito de levedura;
- Retirada do depósito pelo fluxo de líquido, que pode fracionar os resíduos formando sólidos em suspensão;
- Retirada de todos os depósitos do fermentador.

Algumas cervejarias utilizam tanques de maturação que são em estruturas iguais aos de fermentação, onde a cerveja é colocada em repouso em baixas temperaturas para favorecer a decantação. Utilizando esse segundo tanque ou não, é necessário realizar a retirada de fermento pelo fundo do cone do fermentador, para deixar que a cerveja fique mais límpida e possa ser submetida ao processo de filtração, que será prejudicado por entupimentos, caso a cerveja tenha levedura em excesso. A **Figura 36** mostra o formato cônico com duas saídas de um fermentador, a do fundo do cone para a retirada de levedura, a da base do cone para a retirada de cerveja.



Figura 36 - Tanque de fermentação de cerveja. Fonte: Catalogo Serra Inox (2019)¹²¹

É frequente o uso de fermentadores pequenos para armazenar leveduras ativas, para isso é mantido o fermentador em baixas temperaturas. O intuito desse tipo de armazenamento é a reutilização das leveduras em uma outra batelada¹¹⁰.

Como os fermentadores possuem apenas sistema de refrigeração, eles não têm depósitos tipo 3, mas a alta carga celular de levedura favorece a formação de biofilmes. Cervejarias utilizam diversos tipos de cepas de levedura, para evitar contaminações cruzadas entre as produções, o ideal é que cada receita fermente em um tanque próprio, caso seja inviável, a cervejaria precisa garantir que o processo CIP seja capaz de eliminar a cepa anteriormente utilizada.

Algumas cervejarias utilizam tanques de maturação, que são estruturas iguais aos de fermentação, onde a cerveja é colocada em repouso em baixas temperaturas para favorecer a decantação. Utilizando esse segundo tanque ou não, é necessário realizar a retirada de fermento pelo fundo do cone do fermentador para deixar que a cerveja fique mais límpida e possa ser submetida ao processo de filtração, que será prejudicado por entupimentos, caso a cerveja tenha levedura em excesso.

Algumas cervejarias utilizam outros microrganismos na fermentação, como *Saccharomycetaceae* *Brettanomyces*. Esse caso é delicado e exige ainda maior rigidez na assepsia dos tanques de fermentação. O indicado é a utilização de um tanque exclusivo.

3.3 COMPOSTAGEM

3.3.1 Histórico da compostagem

A compostagem é um processo que foi refinado no século XX, porém, técnicas similares que empregam conceitos parecidos são encontradas desde o período neolítico, estando ligadas ao início da formação das sociedades humanas. Segundo Diaz (2007), foram encontradas estruturas de pedras com o intuito de reaproveitar resíduos para agricultura em cidades sumérias¹²⁶.

Uma das primeiras publicações sobre compostagem nos EUA é o boletim 61 da *North Carolina Agricultural Experiment Station* publicado em 1888 intitulado: *Composts – Formulas, Analyses and Value*. Em 1949 o *Connecticut Agricultural Experiment Station* publicou um boletim chamado “*Principles of Composting*”¹²⁶.

A ideia central da compostagem é produzir o composto, que é um aglomerado de matéria orgânica decomposta, também chamada de húmus, que contém substâncias húmicas e compostos não humificados, é rica em macronutrientes como Nitrogênio(N), Fósforo(F), Potássio(K) e Enxofre(S)¹²⁸. As substâncias húmicas são divididas em ácidos húmicos e fúlvicos¹²⁶.

Segundo Fabrizio (2009), o termo composto pode ser entendido como um material de um amplo espectro de variações em origem e composição, que são oriundos de um processo de compostagem. O composto é similar a matérias húmicas e tem alto teor de matéria orgânica¹²⁷.

Os primeiros usos e pesquisas ocorrem em ambientes rurais, onde resíduos de colheita eram utilizados na compostagem para a produção de húmus para o próximo cultivo. Com a intenção de tratar também resíduos urbanos, a utilização de esgoto se torna necessária.

A mistura de resíduos de colheita com efluentes de fezes e urina aumenta o teor de N, P, K da matéria orgânica¹²⁸, inclusive quando são utilizadas fezes animais, como de porco e gado. Dessa forma, as práticas mais atuais trazem como benéfico para a produção de húmus a mistura de resíduos orgânicos sólidos com efluentes de esgoto ou restos de fezes e urinas de animais¹²⁸.

Um dos primeiros modelos modernos de compostagem foi feito na Índia, em 1933. Em seu trabalho, Albert Howard (1933) define húmus como uma massa heterogênea de substâncias em reação contínua, que encontra um certo nível de estabilidade, tornando-se mais ou menos homogênea e, nesse momento, é incorporada ao solo como matéria orgânica ou húmus. Assim, a técnica de compostagem ganha a atenção da comunidade científica ocidental, estudando como era gerado o húmus utilizado na agricultura na Índia¹²⁹.

Howard (1933) descreve que o húmus tem dois tipos distintos de componentes¹²⁹:

1. Resíduos de degradação de matéria orgânica, de origem animal e vegetal a depender da mistura realizada no processo. Contendo intermediários instáveis que são formados por condições ambientais e também substâncias com maior estabilidade como celulose lignificada.
2. Substâncias sintetizadas por microrganismos que formam as colônias presentes no solo.

Segundo Howard (1933), existe uma vantagem em separar a produção de húmus (compostagem) do solo das fazendas e levá-lo para galpões com capacidade de controlar os parâmetros do processo. Desenvolvendo o conceito de *indoor*¹²⁹,

O processo *indoor* recebeu diversos estudos e sua eficiência e qualidade do húmus final como fertilizante foi aprimorada¹²⁶. O parâmetro que causa maior impacto no processo é o controle de oxigênio, com o desenvolvimento de metodologias que amplificavam o fornecimento de condições propícias para os microrganismos aeróbicos, a compostagem foi se tornando uma alternativa para o tratamento de resíduos rurais e urbanos.

Um dos modelos protegidos por meio de patentes mais difundidos de compostagem é chamado de processo Beccari, em homenagem ao seu desenvolvedor. Nesse processo, o material a ser compostado é colocado em unidades fechadas para controlar o escape de odores associados à digestão da matéria orgânica. O processo passa por uma fase de fermentação anaeróbica inicial e ao final por um estágio aeróbico. O processo Beccari teve instalações na Itália e na França, entre 1920 e 1930, cinco municípios da Flórida e de Nova York utilizaram esse processo¹²⁶.

Em 1939, Earp-Thomas patentou um digestor de compostagem aeróbico. Com um equipamento estilo silo, com vários andares, com a adição de culturas próprias para a compostagem. A **Figura 37** traz um esquema do equipamento Earp-Thomas¹²⁶.

Em 1949, Frazer protegeu por meio de patente um processo fechado, mecanizado de digestão aeróbica. A matéria orgânica é constantemente revirada e realocada de um nível para outro. Com a adição de culturas próprias para a compostagem¹²⁶.

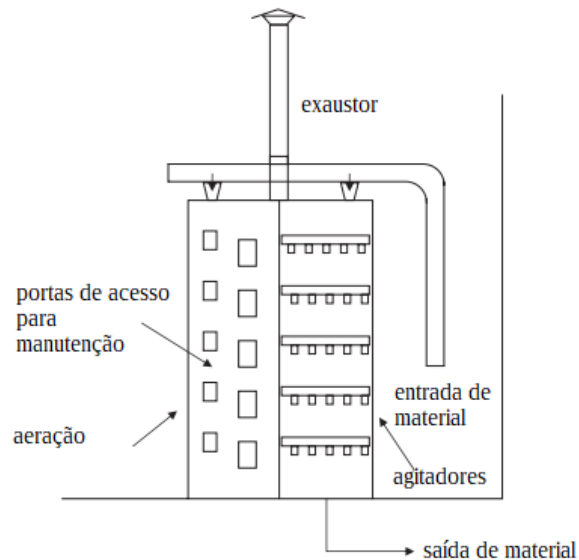


Figura 37 – Esquema de reator Earp-Thomas. Fonte: Adaptado de Diaz (2007)¹²⁶

3.3.2 Tipos de compostagem

Uma área de estudo tão antiga quanto a urbanização da sociedade humana gerou diversos tipos de metodologias e equipamentos para o processo¹³⁰.

O processo de compostagem pode ser:

- 1) Aberto, realizado a céu aberto ou pátios, de preferência com sombra
- 2) Fechada, feita em reatores.
- 3) Estática, sem revolvimento, pode ou não contar com aeração.
- 4) Semi-dinâmico, com revolvimento esporádico.
- 5) Dinâmico, com revolvimento contínuo.

Segundo Carvalho (2015), existem 8 tipos de composteiras¹³⁰:

1. Leira ou composteira em forma de pirâmide: é montada diretamente no chão, empilhando-se camadas de material seco e úmido. Como cobertura, é utilizada uma camada final de resíduos secos. Para evitar que a chuva desmonte a pilha, é possível delimitar a área a ser utilizada com tábuas de madeira. A aeração se dá por revolvimento da pilha ou por meio de um tubo de PVC com perfurações, que é colocado no meio da pilha de resíduos durante sua construção (a entrada de ar ocorre naturalmente);
2. Composteira em buraco na terra: os resíduos são enterrados diretamente em um buraco na terra, havendo revolvimento periódico. Ao final, recomenda-se adicionar um pouco de cal, a fim de evitar aparecimento de insetos e roedores;
3. Caixa neozelandesa: caixa sem tampa nem fundo, construída com tábuas de madeira encaixadas, o que permite a circulação do ar para o interior. Ao completar a caixa, é possível desmontá-la, remontando ao lado;
4. Composteira de rede metálica: cilindro de rede metálica apoiado sobre o solo, apresenta baixo custo e rápida construção. A pilha de resíduos tem acesso fácil, porém, há maior tendência de perda de calor, tornando o processo de compostagem mais lento;
5. Composteira com três caixas fixas de madeira e arame (ou três baias): caixas modulares construídas com madeira e arame (o qual permite a constante aeração da pilha de resíduos). Apresenta custo mais elevado, mas possui longa vida útil e capacidade para recebimento de grandes quantidades de resíduos;
6. Composteira em barril rotativo: barril suspenso e com mecanismo rotatório, possibilitando que os resíduos sejam revolvidos com facilidade e rapidez;
7. Composteira de balde ou lata: perfurações nas laterais e no fundo, o que permite a aeração dos resíduos em seu interior. Necessita de revolvimento semanal e bacia para contenção de líquidos na base, pois pode haver percolação do excesso de umidade do sistema;

8. Composteira de tijolo: com grande capacidade de recebimento de resíduos, mas fixa após construção. Para aeração dos resíduos é possível utilizar tijolos espaçados ou perfurados.

3.3.3 Fases da compostagem

Segundo Kielh (1998), é possível observar três fases na compostagem¹³¹:

1. A inicial e rápida, de fitotoxicidade ou de composto cru ou imaturo,
2. Segunda fase de semi-cura ou bioestabilização,
3. Terceira fase, a humificação, acompanhada da mineralização de determinados componentes da matéria orgânica.

Segundo Peixoto (1998), o tempo de compostagem varia em torno de 3 a 4 meses passando pelas seguintes fases¹³²:

Fase I - Fase Mesofílica inicial – Apresenta o início da decomposição da matéria orgânica, desprendimento de calor e vapor d'água, fitotoxicidade com formação de ácidos (acético, fórmico, propiônico, butírico, caproico e caprílico) e toxinas de curta duração.

Fase II - Fase Termofílica de semicura ou bioestabilização – degradação ativa – é nesta fase que ocorrem às reações bioquímicas mais intensas. A duração da fase termofílica depende de fatores ambientais, natureza dos resíduos, tamanho e natureza da população microbiana, balanço de nutrientes e do tipo de processo escolhido.

Fase III - Fase de resfriamento – tempo duração: 2 a 5 dias.

Fase IV - Fase de cura, maturação ou humificação (formação de ácidos húmicos) e de mineralização - tempo duração: 30 a 60 dias. A mineralização dos nutrientes é o processo onde substâncias orgânicas são convertidas em substâncias inorgânicas, se tornando assim disponíveis para as raízes das plantas.

A **Figura 38** mostra um gráfico representando a união entre os dois conceitos, indicando as fases em relação ao tempo de processo.

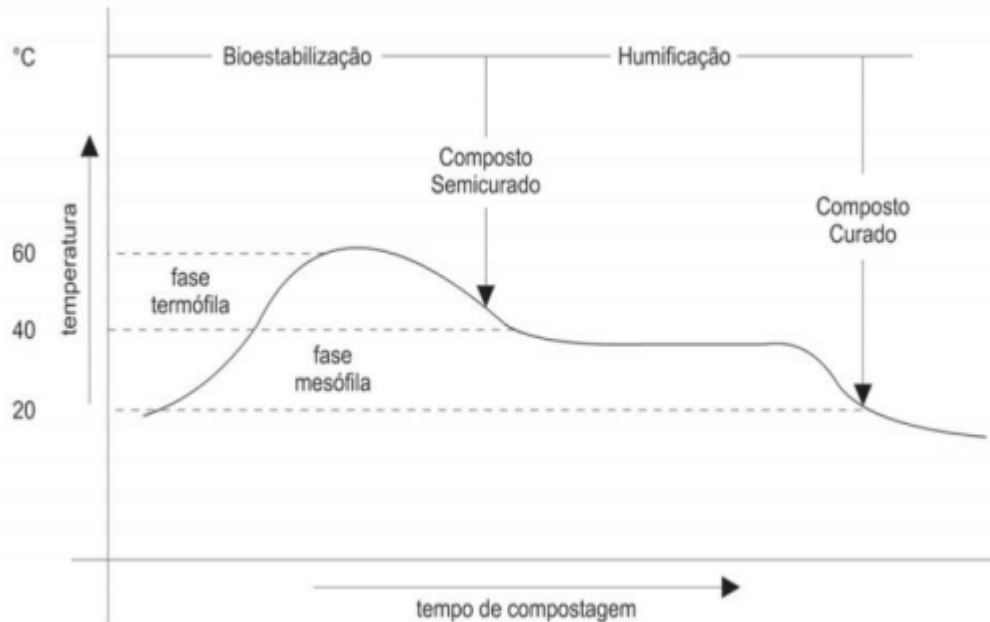


Figura 38 – Fases da compostagem com bioestabilização e humificação. Fonte: Peixoto (2008)¹³²

Nas primeiras 24 horas do processo ocorre a atuação das mesofílicas. A temperatura sobe rapidamente, então os microrganismos termofílicos começam a atuar, em no máximo três dias em situação adequada a temperatura do composto pode chegar aos 70°C. Conforme o teor de carbono decresce, a temperatura também reduz e, novamente, vem um estado mesofílico entre 35°C e 45°C. A temperatura diminui e vem o estado psicofílico, já a temperatura ambiente e o processo de humificação se acentuam.

3.4.4 Parâmetros que alteram a compostagem

Os principais parâmetros que alteram o processo de compostagem são¹³³:

1. Organismos
2. Umidade
3. Aeração
4. Temperatura
5. Relação C/N
6. pH

7. Tamanho das partículas

Organismos: As transformações que ocorrem na matéria orgânica são o resultado de ações de microrganismos, mas é possível utilizar outros seres vivos, como minhocas e formigas. Na fase inicial da compostagem os microrganismos que metabolizam o Nitrogênio orgânico atuam de forma a transformá-lo em Nitrogênio amoniacal, que é perdido devido à volatilização ou convertido em nitratos pela reação de nitrificação em um processo acidificante. Condições de anaerobiose resultam em um processo de denitrificação com efeito alcalinizante¹³³.

Segundo Cerri (2008), no processo de compostagem a energia produzida pelos microrganismos promove um incremento de temperaturas, e quando são superiores a 40°C, começam a predominar os microrganismos termofílicos, responsáveis pela decomposição acelerada da matéria orgânica. Nessa fase as temperaturas ultrapassam os 55°C, promovendo a eliminação dos microrganismos patogênicos para os humanos ou para as plantas. Acima dos 65 °C, a maioria dos microrganismos serão eliminados, incluindo-se aqueles que são responsáveis pela decomposição, necessitando assim controlar a temperatura com umidade e aeração, mantendo a níveis desejados¹³³.

Umidade: Garante a atividade microbiológica devido à necessidade que os nutrientes estejam dissolvidos em água¹³³. A faixa ideal para o máximo de decomposição está entre 40 e 60% de umidade, em especial na fase inicial para fornecer uma condição adequada para o crescimento dos organismos biológicos, e assim suas reações bioquímicas ocorrerem como esperado¹³⁴.

A umidade do material deve ser manejada com a capacidade de aeração da massa de compostagem, observando-se a porosidade e a estrutura do material, com o objetivo de satisfazer a demanda microbiológica por oxigênio¹³⁵.

O excesso de umidade acarreta em aglutinação das partículas, baixando a resistência estrutural e restringindo a difusão de oxigênio¹³⁶. Esse fenômeno reduz a temperatura média da composteira, colocando-a na faixa mesofílica, e também reduz a concentração de oxigênio para valores abaixo de 5%. Trazendo problemas na velocidade de degradação, essa condição anaeróbica traz consequências indesejáveis, tais como odores, atração de vetores e chorume.

A falta de umidade, por sua vez, inibe a atividade microbiológica, resultando em uma menor taxa de estabilização. Nesse caso, é necessária a adição de água de maneira uniforme sobre o material, pode-se também utilizar materiais absorventes, como palhas e serragem¹³³.

Aeração: Como o processo é aeróbico, o fornecimento de oxigênio é imprescindível para a oxidação biológica do Carbono dos resíduos orgânicos. A energia liberada pela oxidação é parte utilizada pelo metabolismo dos microrganismos e parte liberada na forma de calor¹³³.

Segundo Cerri (2008), o processo anaeróbico tem o inconveniente da liberação de mau cheiro, devido a não liberação completa do nitrogênio aminado como amônia, com a conseqüente formação de aminas incompletas, mal cheirosas, as quais devem ser oxidadas para perder esta característica. Uma compostagem mal conduzida pode levar à oxidação anaeróbia, acompanhada de putrefação e mau cheiro eliminado na atmosfera, na forma de gás ácido sulfídrico, mercaptanas (dimetildissulfeto, dimetilsulfeto, metilmercaptanas) e outros produtos contendo enxofre, todos com cheiro de “ovopodre”¹³³.

Segundo Kiehl (1998), o processo aeróbico é caracterizado pela alta temperatura desenvolvida no composto, pelo menor tempo de degradação da matéria orgânica e pelas reações de oxidação e oxigenação que se dão no processo, conduzindo o substrato a ter no final um pH próximo de 7,0. O odor desagradável pode ser reduzido por revolvimento das leiras, ou por outro meio de aeração, transformando o processo de anaeróbico para aeróbico¹³¹.

A aeração é, na prática, o fator importante a ser considerado em uma compostagem, sendo que quanto mais úmidas estiverem as matérias-primas, mais deficiente será sua oxigenação. Para regular a aeração pode ser realizado o revolvimento da matéria orgânica, por insuflação ou aspiração. Recomenda-se uma quantidade maior de revolvimento no início do processo¹³³.

Temperatura: Um fator de grande relevância no processo é a temperatura ambiente da compostagem.

O processo de decomposição da matéria orgânica libera calor para o ambiente, a temperatura da massa pode chegar a 70°C. Esse aumento está relacionado a fatores como degradação de materiais ricos em proteínas, baixa relação C/N e umidade¹³¹.

Como o processo libera calor, é necessário que seja realizado de maneira que o calor se dissipe, impedindo assim a inibição dos microrganismos por excesso de temperatura¹³³.

Relação C/N: A compostagem consiste em se criar condições e dispor, em local adequado, as matérias-primas ricas em nutrientes orgânicos e minerais, especialmente, que contenham relação C/N favorável ao metabolismo dos organismos que vão efetuar sua biodigestão¹³³.

Segundo Cerri (2008), o acompanhamento da relação C/N durante a compostagem permite conhecer o andamento do processo, pois quando o composto atinge a semicura, ou bioestabilização, a

relação C/N se situa em torno de 18/1, e quando atinge a maturidade, ou seja, transformou-se em produto acabado ou humificado, a relação C/N se situa em torno de 10/1. Um conteúdo apropriado de nitrogênio e carbono favorece o crescimento e a atividade das colônias de microrganismos envolvidos no processo de decomposição, possibilitando a produção do composto em menos tempo. Tendo em vista que esses microrganismos absorvem o carbono e o nitrogênio numa proporção de 30 partes do primeiro para uma parte do segundo, essa também será a proporção ideal nos resíduos. No entanto, consideram-se os limites de 26/1 a 35/1 como sendo as relações C/N mais recomendadas para uma rápida e eficiente compostagem. Resíduos com relação C/N baixa perdem nitrogênio na forma amoniacal durante o processo de compostagem, prejudicando a qualidade do composto. Nesse caso, recomenda-se juntar restos vegetais celulósicos para elevá-la a um valor próximo do ideal. Quando ocorre o contrário, ou seja, a matéria prima possui relação C/N alta, o processo se torna demorado e o produto final apresentará baixos teores de matéria orgânica. Para corrigir essa distorção, basta acrescentar materiais ricos em nitrogênio, tais como esterco, camas animais, tortas vegetais etc¹³³.

O pH do composto é um indicativo importante para o acompanhamento da compostagem dos resíduos orgânicos¹³³.

No início do processo, o pH decresce até valores próximos de 5. Com a estabilização do processo, o pH deve variar entre 7 e 8¹³³.

Por fim, o tamanho das partículas vai determinar o tempo de decomposição, devido ao efeito de superfície de contato, quanto menor as partículas, mais rápido será o processo. Outro fator que é otimizado com partículas menores é a circulação de ar, quanto menores as partículas, melhor o ar circula na massa, melhorando a oxigenação do composto¹³³.

3.4.5 Substâncias húmicas

A síntese de substâncias orgânicas presentes no processo de compostagem é um ponto central das pesquisas relacionadas à compostagem. Entre elas podemos citar duas, os ácidos húmicos e fúlvicos¹³⁷.

Os ácidos húmicos e os fúlvicos são polímeros formados em sua maioria por anéis aromáticos. Determinar a estrutura dessas substâncias é um desafio que vem sendo estudado, alguns modelos podem ser estudados, mas ainda não existe um consenso quanto à estrutura¹³⁷.

Segundo Maillard (1916), as substâncias húmicas são formadas sem a presença de microrganismos, de maneira similar às conhecidas *reações de Maillard*, que formam complexos entre carboidratos e proteínas¹³⁸. Essa teoria caiu em descrédito devido a quatro características das substâncias húmicas, que são similares com ligninas¹³⁷.

1. Presença de anéis aromáticos e grupos funcionais similares a lignina.
2. O tratamento alcalino da lignina leva a substâncias com características como cor e solubilidade similares a de substâncias húmicas
3. Ligninas são resistentes a degradação microbiológica
4. Complexos de ligninoproteicos produzidos em laboratório tem características similares ao solo contendo substâncias húmicas.

3.4.6 Reações químicas e bioquímicas na compostagem

Durante a compostagem ocorrem reações de degradação que formam nutrientes mineralizados, que podem ser absorvido pelas raízes das plantas. O Carbono, Nitrogênio, Fósforo e Potássio são exemplos de nutrientes que na forma a qual estão presentes nos seres vivos não são viáveis como nutrientes para plantas, precisam ser mineralizados¹³⁷.

O Nitrogênio presente nos seres vivos, em sua maioria, é na forma de proteínas e peptídeos¹³⁹. A degradação do Nitrogênio possui duas reações principais durante a compostagem: amonificação e nitrificação. O metabolismo bacteriano é o fator mais importante na mineralização do Nitrogênio¹⁴⁰.

A amonização é a reação de degradação do Nitrogênio que produz amônia (NH₄). Segundo Monedero (2001) a amônia está presente em duas formas no composto. Na forma dissolvida como o íon amônio, ou imobilizado em mistura com os microrganismos¹³⁹. Na segunda forma ele é uma fonte de Nitrogênio e pode voltar a forma orgânica de Nitrogênio, como também pode ser volatilizado.

A amonização ocorre na fase termofílica da compostagem em temperaturas elevadas. A adição de uréia durante a compostagem favorece a reação de amonização¹³⁹.

Temperaturas elevadas e pH abaixo de 7,5 favorecem a volatilização da amônia. Sistemas dinâmicos de compostagem também favorecem a perda de amônia, devido ao revolvimento do composto. A oxigenação da matéria orgânica em compostagem ajuda a carrear a amônia volátil, aumentando a taxa de perda de amônia. A perda de Nitrogênio devido à decomposição é elevada, materiais com maior teor

de lignina tendem a perder menos (<25%), enquanto efluentes de esgoto podem chegar a 50% de perda de Nitrogênio.^{139,141}

A nitrificação produz nitrato (NO⁻). Dois grupos de bactérias são responsáveis pela nitrificação, as nitrobactérias e as nitrosômonas. Ambas utilizam O₂ para a reação, a deficiência do gás acarreta em uma denitrificação e impede a nitrificação¹³⁹.

A nitrificação ocorre em temperaturas abaixo de 40°C já na última fase da compostagem. A **Figura 39** traz as reações das nitrobactérias e as nitrosômonas¹³⁹.

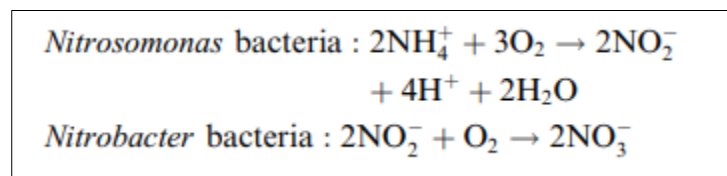


Figura 39 – reações das nitrobactérias e as nitrosômonas. Fonte: Adaptado de SÁNCHEZ-MONEDERO et al., (2001)¹³⁹

Com a formação dos subprodutos da degradação da matéria orgânica surgem reagentes para novas reações. A amônia tem reações conhecidas e de aplicação industrial com os açúcares, como a produção de colorantes (ex caramelo) usando sais de amônia e açúcares¹⁴².

Os aminoaçúcares estão presentes no solo e no composto^{135,137}. Na compostagem a formação de aminoaçúcares é resultado da reação entre a amônia produzida na degradação da matéria orgânica e resíduos de açúcares da própria matéria orgânica. A **Figura 40** traz a reação de formação de aminoaçúcares e, continuando a cascata de reação, a formação de 2,6-deoxyfructose e 2,5- deoxyfructose.

As reações foram tiradas de modelo de produção industrial de corantes, as condições de reação são distintas com utilização de NaOH para controle de pH e tampões para reações. Outras reações de formação de ácidos húmicos utilizam quinonas e nitroquinonas para a formação dos compostos aromáticos conhecidos, formados durante a humificação da matéria orgânica. Porém, a reação da amônia com os açúcares no modelo industrial serve para visualização de mecanismos de reação entre os dois reagentes, com a formação de um composto heterocíclico.¹⁴²

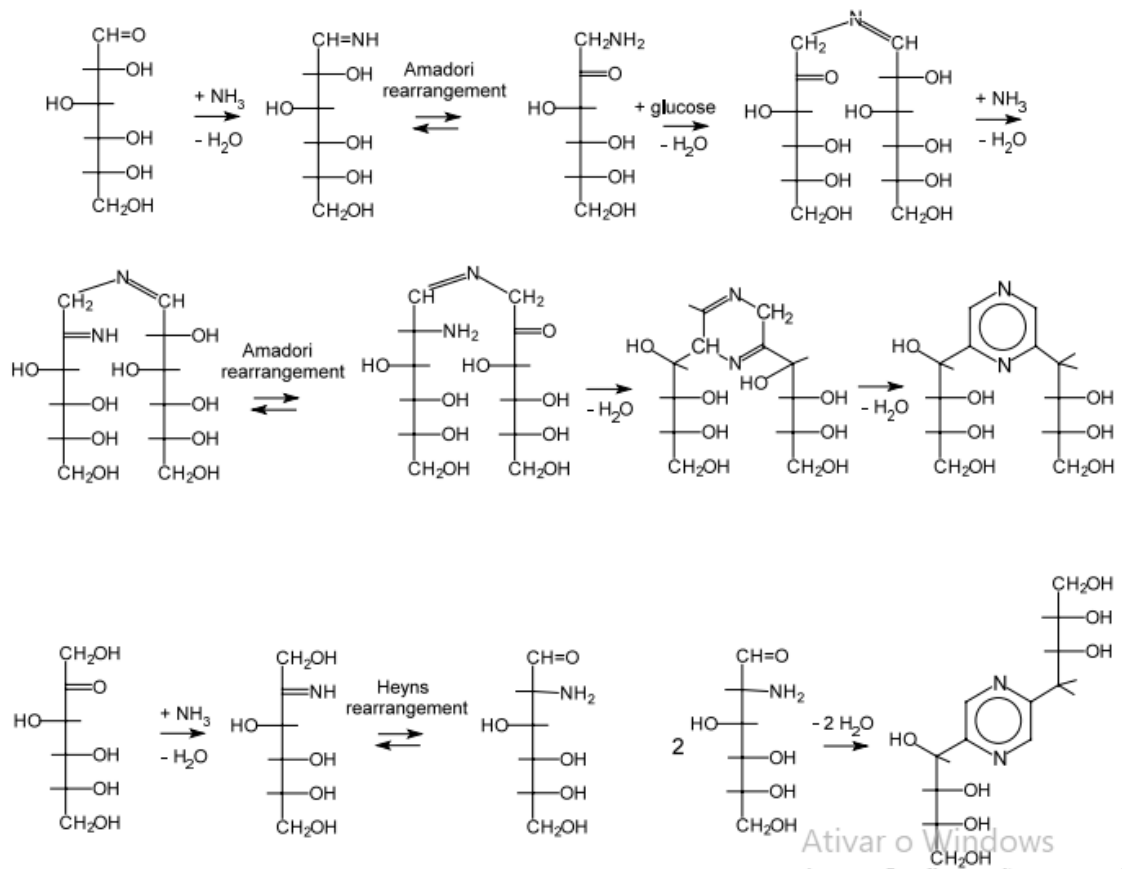


Figura 40 – Reação de formação de aminoaçúcares e a cascata de reação até a formação de 2,6-deoxyfructose e 2,5-deoxyfructose. Fonte: Adaptado de AGYEI-AYE et al., (2002)¹⁴²

Da mesma forma como ocorre com o Nitrogênio, o Carbono também é degradado. A liberação de CO₂ na forma de gás é a principal fonte de perda de massa de Carbono. O CO₂ liberado pode causar uma deficiência no fornecimento de O₂. O composto, assim como o solo, consegue sequestrar o CO₂, que dessa forma será mineralizado. Vale ressaltar que a diversidade de microrganismos presentes na compostagem pode utilizar de diversas fontes de Carbono para oxidar e produzir energia (como aldeídos fenólicos, ácidos orgânicos), e não apenas os açúcares¹³⁷.

Uma reação que ocorre em equipamentos de compostagem e tem um alto impacto tecnológico nos processos de produção de composto é a precipitação de estruvite (NH₄MgPO₄·6H₂O), os minerais entopem bombas, causam a formação de espuma e restringem a produtividade das plantas industriais¹³⁷.

O principal constituinte orgânico formado durante a compostagem são as substâncias húmicas. Elas têm um impacto importante na qualidade do composto para aplicações agroindustriais, uma vez que otimizam a quantidade de nutriente disponível para as raízes absorverem do solo¹³⁷.

Segundo Stevenson (1994), existe quatro modelos diferentes conhecidos para a síntese de substâncias húmicas¹³⁷.

1. Açúcares e aminocompostos derivados de transformações da matéria orgânica por microrganismos reagem de forma semelhante à *reação de Maillard* se complexando e formando substâncias húmicas de cores escuras. Esse é o único modelo onde os microrganismos não têm participação direta na formação das substâncias húmicas, eles apenas degradam a matéria orgânica ao ponto de que quimicamente ocorra a reação sem a presença de enzimas.
2. Quinona é formada por polifenóis sintetizados pelos microrganismos utilizando fontes de Carbono que não contêm lignina, como exemplo a celulose. Os polifenóis são oxidados por enzimas a forma de quinonas e depois convertido em substâncias húmicas por polimerização com ou sem presença de aminocompostos.

O modelo 3 é similar ao 2. A única diferença do modelo 3 para o 2 é a fonte de Carbono. No modelo 3 a fonte de Carbono para a síntese de polifenóis por microrganismos são fontes contendo lignina. Apesar de parecer similares o suficiente para ser descritos como um modelo único, as ligninas são resistentes à degradação de microrganismos. Poucos microrganismos, em geral fungos, são capazes de degradar lignina. A **Figura 41** apresenta a formação de substâncias húmicas a partir de quinonas no modelo 2 e 3

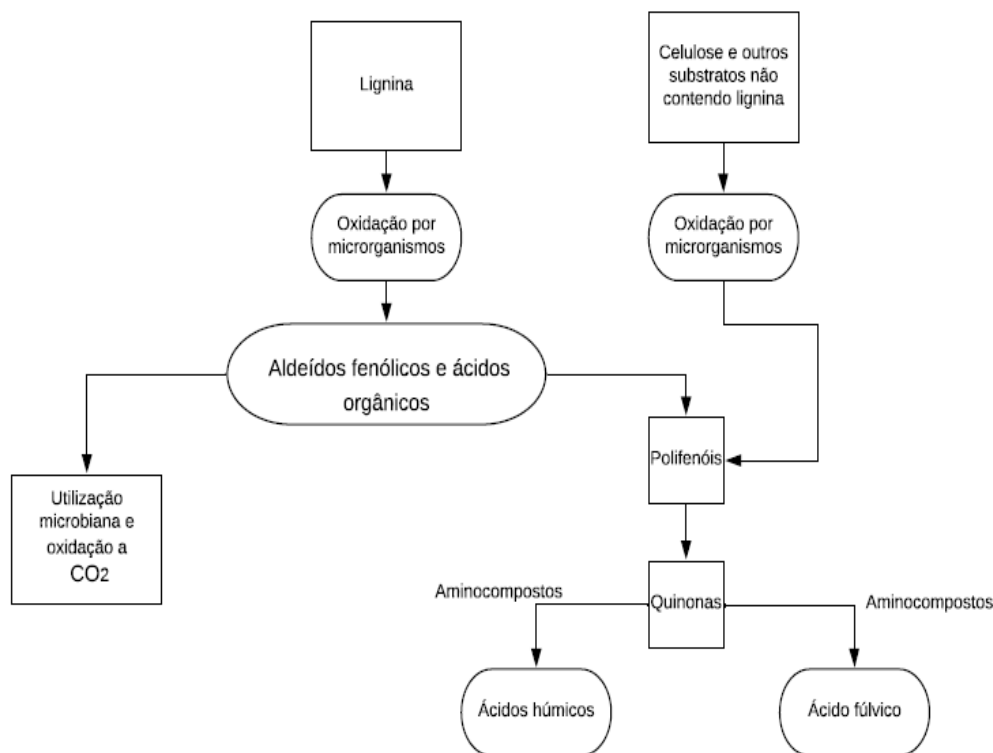


Figura 41 – Formação de substâncias húmicas a partir de quinonas. Fonte: Autor

3. Esse é o único modelo onde as substâncias húmicas não são sintetizadas a partir de substâncias menores. A lignina sofre degradação microbiológica incompleta. As modificações principais são a perda de grupo metoxila com a formação de o-hidrofenois e oxidação de cadeias alifáticas com formação de grupos carboxila. Os resíduos oxidados condensam com aminocompostos. Nesse modelo os ácidos fúlvicos são formados devido à oxidação e fragmentação dos ácidos húmicos. A **Figura 42** apresenta um diagrama do modelo de formação de substâncias húmicas a partir de ligninas.

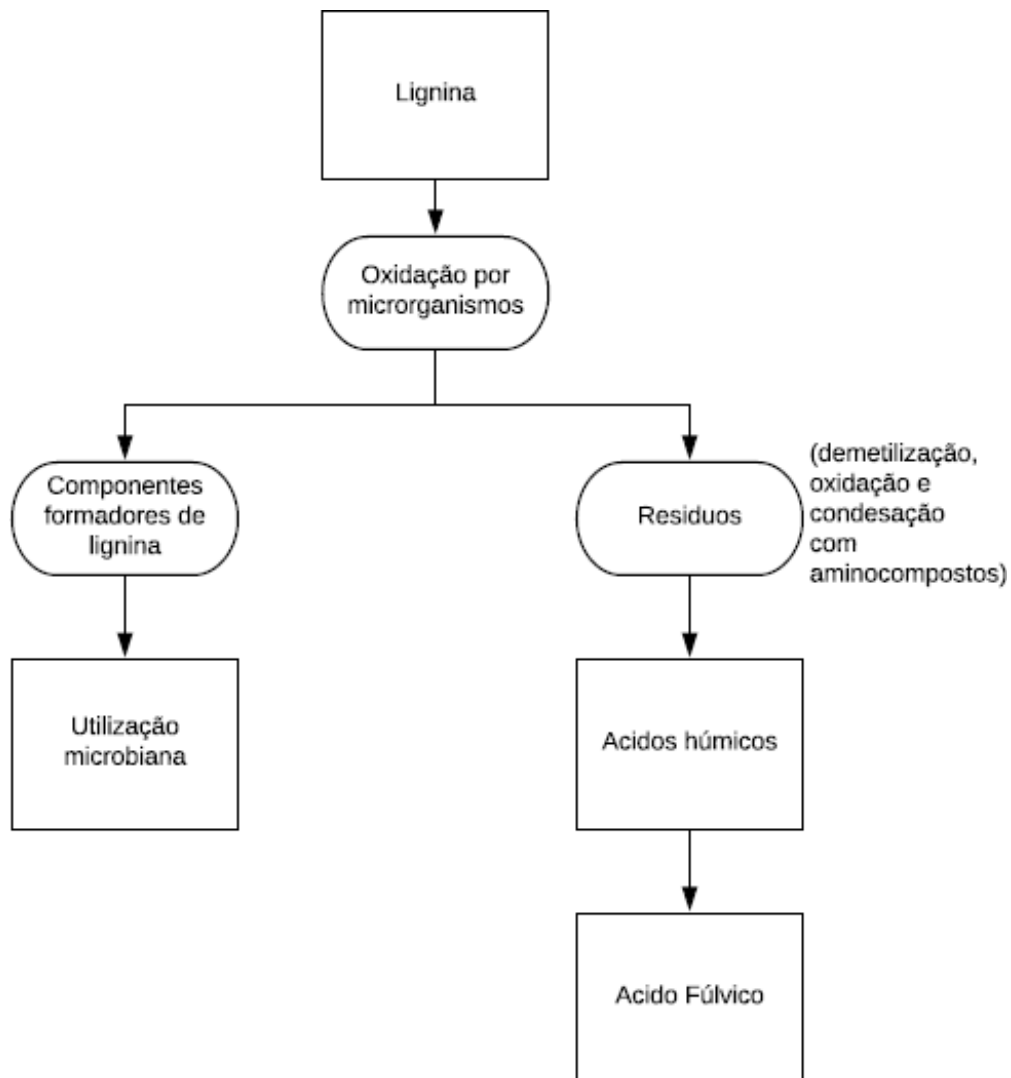


Figura 42 – Formação de substâncias húmicas a partir de ligninas. Fonte: Autor

Outrossim, os nutrientes Potássio e Fósforo também sofrem transformações em seus ligantes durante a compostagem, sendo expostos e ficando viáveis como nutrientes para as plantas. O Enxofre também é mineralizado durante a compostagem, indo para a forma de sulfato.

3.4 LIGNINAS

A lignina é importante nesse trabalho devido a suas reações em meio alcalino. Por isso, ela demanda uma atenção especial.

A lignina é o segundo polímero mais abundante do mundo. Sua complexidade deriva de não ser uniforme, possuir ligações com diversas substâncias e sofrer modificações durante processos para obtê-la isolada. O exposto resulta em dificuldade em se estabelecer uma estrutura química para lignina de forma geral, e mesmo no estudo de caso¹⁴³.

A lignina é um copolímero, geralmente classificada de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente como exemplificado na **Figura 43**¹⁴⁴.

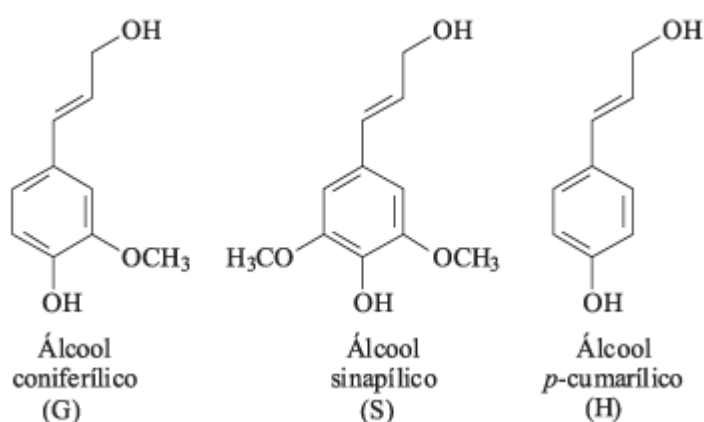


Figura 43 – Monômeros formadores da lignina. Fonte: Barbosa (2008)¹⁴⁴

A formação de lignina envolve intermediários na forma de radicais dos álcoois precursores, que são obtidos pela oxidação dos álcoois, como mostra a **Figura 44**¹⁴³.

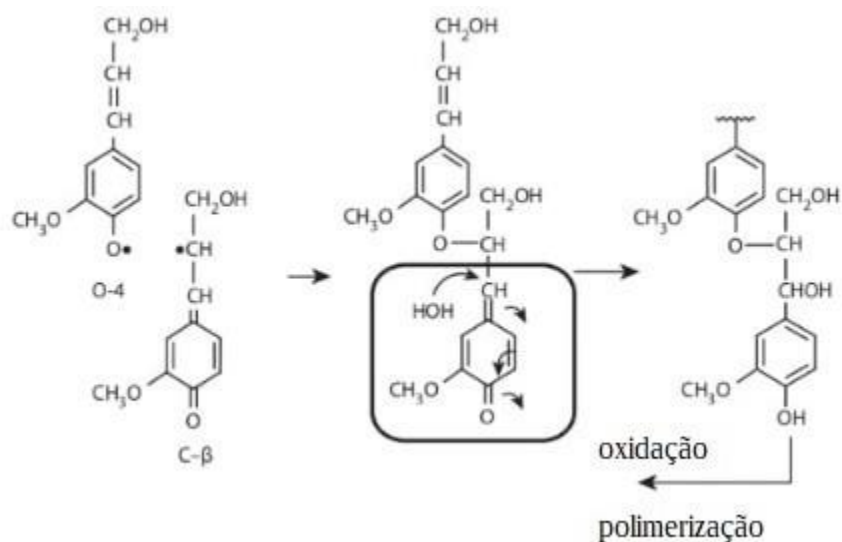


Figura 44 – Reação radicalar para polimerização dos monômeros de lignina na ligação C β -C4. Fonte: Adaptado de Heitner (2010)¹⁴³

A reação entre os radicais C γ e C β permite a formação de um enol, que resulta em uma *adição de Michael*. A reação é favorecida, pois o grupo de saída é um aldeído com alta estabilidade. A **Figura 45** traz a reação C γ .C β ¹⁴³.

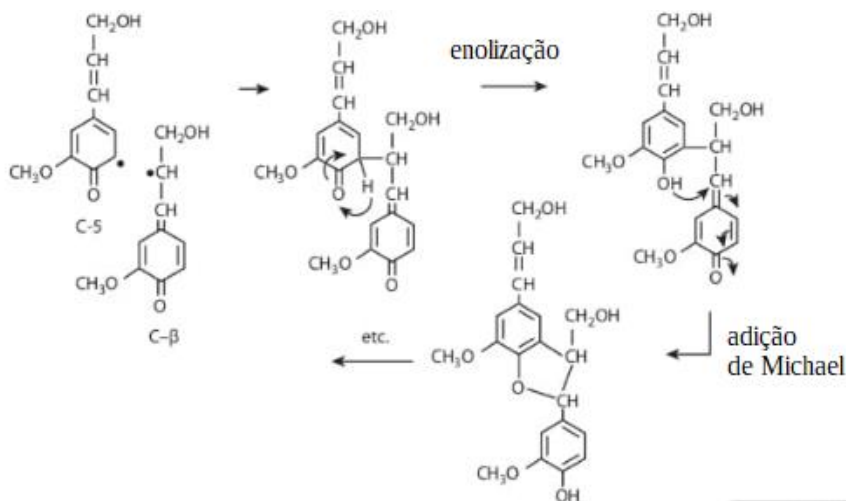


Figura 45 – Reação entre C γ -C β . Fonte: Adaptado de Heitner (2010)¹⁴³

3.4.1 Reações da lignina em meio alcalino

As reações da lignina em meio alcalino serão estudadas devido a sua importância para entender o tratamento da solução alcalina de limpeza utilizando o BSG.

As reações conhecidas da lignina com meio alcalino são em sua maioria de estudos sobre madeiras, principalmente no processo KRAFT. A lignina de grãos possui características parecidas, mas com especificidades, no caso do BSG a presença do precursor de álcool *p*-cumarílico é alta¹⁴⁶.

A liberação dos álcoois formadores da lignina ocorre durante as reações do processo KRAFT em meio alcalino, como mostra a **Figura 46**. No processo KRAFT é adicionado Na₂S, assim fornecendo os íons sulfetos da reação. Uma metilquinona é formada como intermediário, e em seguida a conversão pode ocorrer de algumas formas: a) com grupos hidróxidos; b) com hidrossulfeto (desejado no processo KRAFT); c) outros nucleófilos; e d) por meio de reações de transferências de elétrons¹⁴³. No caso das reações sem Na₂S, a formação de intermediários com o hidróxido é favorecida.

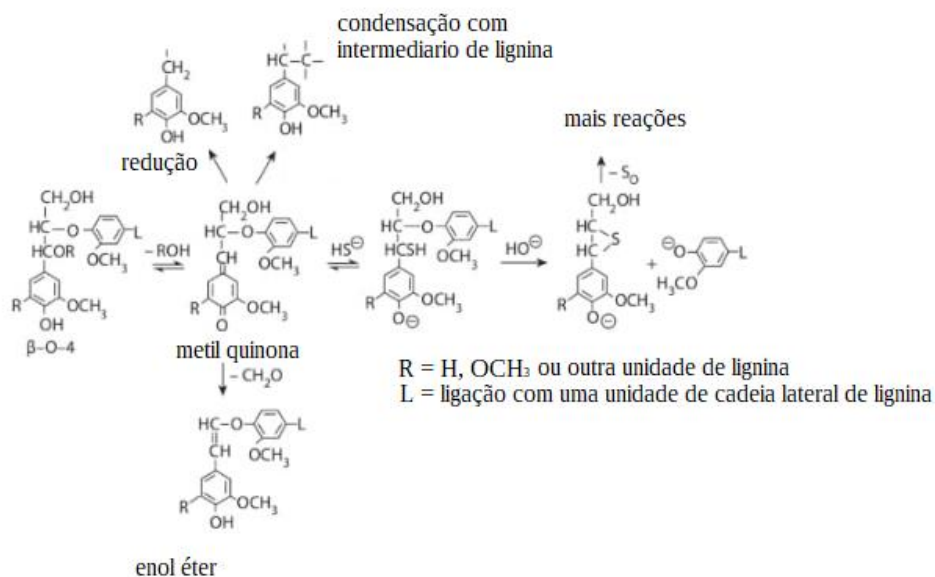


Figura 46 – Reação da lignina em meio alcalino com formação de quinona. Fonte: Adaptado de Heitner (2010)¹⁴³

Os álcoois precursores não costumam ser encontrados em grandes quantidades nos licores do processo KRAFT, rapidamente eles se degradam em estruturas menores, como exemplo o álcool coniferílico é degradado em vanilina, vinilguaicol e outros compostos¹⁴³.

Existem 3 licores que ocorrem durante o processo Kraft.

1. Segundo Barros em seu comunicado da EMBRAPA, o licor negro, também conhecido como licor preto, é um subproduto do processo de tratamento químico da indústria de papel e celulose. Consiste na mistura de compostos químicos inorgânicos de digestão, resíduos de madeira dissolvida (lignina) e outro tipo de matéria orgânica separada da madeira durante o cozimento no processo Kraft (processo sulfato de fabricação de celulose);
2. O licor branco é produzido para recuperar os produtos químicos utilizados no processo Kraft por meio de uma caustificação¹⁴⁵.
3. Segundo Alves (2015), o licor verde é a resultado da reação de caustificação onde o *smelt* dissolvido converte o carbonato de cálcio em hidróxido de cálcio¹⁴⁵.

Como as reações no projeto são realizadas a temperatura ambiente com uma concentração de NaOH na faixa de 4% (m/m), abaixo dos 15% (m/m) do processo KRAFT, a degradação dos álcoois precursores será menos acentuada. A **Figura 47** traz a liberação final do álcool *p*-cumarílico¹⁴³. Na falta de íons sulfeto, será formado um epóxido e não em um episulfeto.

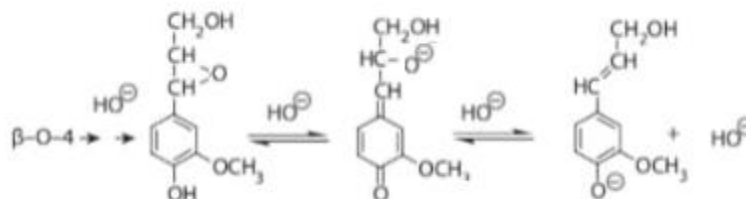


Figura 47 – Rotas alternativas para reações com intermediários de epóxido, adaptado de reações que ocorrem no processo de Kraft. Fonte: Adaptado de Heitner (2010)¹⁴³

Segundo Heitner, a lignina pode sofrer substituições nucleofílicas em meio alcalino, o íon hidroxila é um exemplo de nucleófilo viável, como mostra a **Figura 48**¹⁴³.

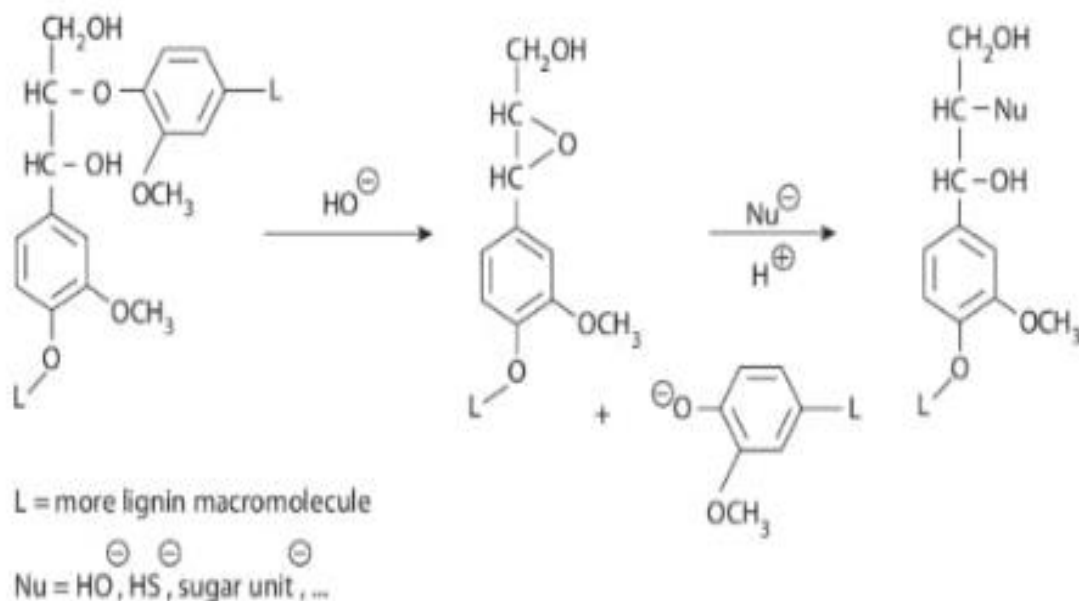


Figura 48 – Quebra da ligação β -O-4 e formação de epóxido para reações alternativas com substituição nucleofílica. Fonte: Adaptado de Heitner (2010)¹⁴³

No caso do tratamento de resíduo de solução alcalina de limpeza, a reação da **Figura 41** é importante. A entrada do grupo hidroxila na molécula fornece destinação ao grupo alcalino da soda cáustica, permitindo que o produto químico seja incorporado à matéria orgânica. A incorporação dos íons hidroxila pela lignina é uma forma de reinserção dos íons no meio ambiente, com potencial de reduzir seus impactos ambientais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE A SOLUÇÃO ALCALINA DE LIMPEZA O BSG

Para a otimização das quantidades utilizadas no processo de neutralização da solução alcalina de limpeza com o BSG foi utilizada a metodologia estatística de delineamento composto central rotacional (DCCR).

Para tal, foram realizados 11 experimentos, cruzando os valores de massa de BSG e volume de solução alcalina. A concentração da solução alcalina é sempre de 1 M, sendo essa a concentração inicial da solução utilizada na cervejaria escola Ghesti.

A metodologia utilizada foi adaptada do livro *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Onde são definidos valores codificados para -1,41; -1; 0; +1; +1,41 e estes são cruzados em 11 experimentos como mostra a **Tabela 19**⁹⁹.

Tabela 19 - Roteiro de 11 experimentos para DCCR da reação de solução alcalina com BSG

Experimento	V(NaOH)	M (BSG)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

São escolhidos valores para 0 e 1 e, em seguida, utilizando a equação da reta, determina-se os valores para os outros 3 pontos. A **Tabela 20** traz os valores utilizados para o DCCR.

Tabela 20 - Valores de massa de BSG e volume de solução alcalina de limpeza associados aos pontos para análise de DCCR

	-1,41	-1	0	+1	+1,41
V (NaOH) mL	10	11,5	15	18,5	20
M (BSG) g	0,7	0,8	1	1,2	1,3

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BSG ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO COM A SOLUÇÃO ALCALINA

Para a caracterização do BSG, primeiro foi retirada a umidade das amostras coletadas. A finalidade foi o armazenamento do BSG. Para tal, aproximadamente 10 Kg de BSG foi alocado em bandejas de alumínio e colocado para secar ao sol. A cada 12 horas o BSG era revirado, com isso entre o período de 48 a 72 horas o BSG não apresentava mais umidade aparente. Quando revirado, o BSG seco começou a formar farinha, anteriormente, com umidade alta ele formava bolotas.

O BSG seco foi armazenado sem a necessidade de refrigeração.

O BSG seco foi submetido à reação com a solução de hidróxido de sódio comercial utilizado pela fábrica escola Ghesti de marca Sol, na concentração de 4g por L. As proporções utilizadas no teste foram de 1:6; 1:12 e 1:20 de mL de solução alcalina para grama de BSG.

As reações tiveram tempos diferentes até a estabilização do pH. O pH das soluções foi medido diariamente com um phmetro Kasvi, modelo K39-0014PA.

Com a estabilização do pH, o material sólido e líquido foram separados e armazenados. O sólido foi exposto ao sol novamente para secagem por até 120h. Posteriormente, foi triturado em um moinho de facas de marca Marconi, modelo MA 680.

O material moído foi classificado em duas granulometrias, por meio de um agitador de peneiras, marca Betel, com peneiras de 40 ABNT/ASTM (40 *Mesh*) para obtenção de partículas com maior granulometria e de 60 ABNT/ASTM (60 *Mesh*) para a obtenção de partículas com granulometria mais fina. O agitador foi programado durante o tempo de 20 minutos e vibrações de 7 rpm.

As amostras foram separadas como A, B, C e D. Sendo A o controle (bagaço não tratado) e o B, C e D, respectivamente os 1:6, 1:12 e 1:20.

4.3 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade foi obtido partindo de 1 g de amostra. O ensaio consistiu em colocar as amostras em cadinhos de porcelana de massa conhecida, e em seguida as mesmas foram colocadas na estufa, marca Marconi – estufa com circulação e renovação de ar e modelo 035, a 105°C. As amostras permaneceram na estufa e tiveram suas massas medidas nos tempos de 2h, 3h e 4h. Após cada período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador e, após o total resfriamento, as massas dos cadinhos de porcelana com as amostras sem umidade foram anotadas para o cálculo do teor de umidade, conforme Equação 1:

$$TU = \frac{m_0 - m_1}{m_0} 100\% \quad (1)$$

Sendo:

TU o teor de umidade

m₀ a massa inicial da amostra

m₁ a massa final da amostra

Os valores utilizados de m₁ foram escolhidos como os valores mais baixos após qualquer um dos 3 períodos de tempos deixado na estufa.

4.4 TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS

A metodologia adotada neste experimento segue as diretrizes TAPPI 204 om88 (*Solvent Extratives of Wood and Pulp*)¹⁴⁶. Extração com Soxhlet utilizando como solvente etanol e tolueno (2:1). Extração realizada até o solvente ficar límpido.

O balão foi então colocado em uma estufa a 115°C por 2 horas.

Para obter-se o teor de extrativos correspondente a cada amostra, foi utilizada a equação 2

$$Te = \frac{m_2 - m_1}{m} * 100\% \quad (2)$$

Onde:

Te: Teor de Extrativos em Percentual (%);

m: Massa da amostra descontada a umidade;

m₁: Massa do balão de extração;

m2 : Massa do balão de extrator + Extratos após processo de secagem à 115°C, em estufa por 2 horas.

4.5 TEOR DE CINZAS SEM EXTRATIVOS

Para a realização desta análise foi adotada a norma TAPPI T211 om-93 “*Ash in wood , pulp, paper and paperboard combustion at 525 °C*”¹⁴⁷. As amostras em cadinhos são colocadas na mufla a 525°C por 4 horas.

Com as devidas adaptações. As amostras foram deixadas 2 horas extras na mufla para completar o processo, a busca foi uma coloração clara nas cinzas, indicando que toda matéria orgânica foi devidamente incinerada.

Para obter-se o teor de cinzas sem extrativos, correspondente a cada amostra, foi utilizada a equação 3.

$$CZ = \frac{m1-m0}{m} 100\% \quad (3)$$

Onde:

CZ: Teor de Cinzas sem Extrativos em Percentual (%);

m: Massa da amostra a 0% de umidade;

m1: Massa do cadinho;

m0: Massa do cadinho + Amostra calcinada a 525°C.

4.6 TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL, INSOLÚVEL E TOTAL

Para realizar as análises de isolamento da lignina ácida (Lignina *Klason*), as amostras de BSG com ou sem tratamento em solução alcalina, foram submetidas à limpeza dos extrativos com solução 1:2 (etanol: tolueno), posteriormente com etanol, e para a finalização da limpeza, lavagem com água quente. Todas essas etapas foram realizadas conforme a norma TAPP 204 om-88 (*Solvent extratives of Wood and pulp*)¹⁴⁶. Na determinação dos teores de lignina solúvel e insolúvel foram adotados os seguintes procedimentos laboratoriais: LAP #003¹⁴⁸ e LAP #004¹⁴⁹, respectivamente.

Os procedimentos adotados nesta análise segue o protocolo determinado pela LAP #003 (Templeton e Ehrman, 1995), para análise de lignina insolúvel.

Foi utilizada a equação 4 para o calculo do teor de lignina insolúvel:

$$Lins = \frac{m2-m1}{m} \quad (4)$$

Onde:

Lins= teor de lignina insolúvel em percentual (%);

m = massa da amostra descontada a umidade;

m1= massa do cadinho filtrante;

m2= massa do cadinho filtrante + lignina insolúvel descontada as cinzas livre de extrativos.

A metodologia adotada nesta análise segue o protocolo LAP #004 (Templeton e Ehrman, 1995).

A equação 5 foi utilizada para a obtenção do teor de lignina solúvel

$$Lisol = \frac{\frac{A}{110} * F * \frac{87}{1000}}{m} 100 \quad (5)$$

Onde:

Li sol= Teor de lignina solúvel em percentual (%);

m= Massa da amostra descontada a umidade;

A= Absorbância lida no espectofotômetro;

F= Fator de diluição (entre 25 e 50 dependendo da amostra).

O teor de lignina total é um somatório entre o teor de lignina insolúvel e solúvel.

4.6 TEOR DE HOLOCELULOSE

O teor de holocelulose sem extrativos foi calculado por diferença, onde se subtraíram de 100%, os teores de lignina total e o teor de cinzas livres de extrativos, de acordo com a equação 6

$$TH = 100\% - Li_{total} - CZ \quad (6)$$

Onde:

TH= Teor de Holocelulose em percentual (%);

Li total = lignina total (%)

CZ = Cinzas sem extrativos a 525°C

4.7 ANÁLISES ELEMENTARES (CHN; FRX E DRX)

Para a caracterização quantitativa dos elementos: Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) foi utilizado um equipamento de análise elementar da marca PerKin Elmer, série II, modelo 2400, CHN/S.

As amostras utilizadas foram as mesmas amostras dos experimentos anteriores. No CHN foram analisadas as amostras secas trituradas e peneiradas entre 40 e 60 *mash*.

Para a obtenção dos dados de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX) foi utilizado um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio (11Na) ao urânio (92U) e cujo alvo dos raios X é os átomos de ródio (Rh).

No FRX e EDX foram analisadas as cinzas isentas de extrativos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 MOTIVAÇÃO

O Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis (LabcCerva) faz parte do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB). Das demandas externas originadas dos trabalhos realizados no Laboratório, surgiu a iniciativa de se fundar uma cervejaria escola e uma consultoria cervejeira por parte da Professora Doutora Grace Ferreira Ghesti e o autor deste trabalho, Lourenço di Giorgio Silva Pinheiro.

A iniciativa possibilitou a geração de estágios para alunos dos cursos ligados ao IQ, consultorias com empresas do setor cervejeiro do Distrito Federal e de Goiás, bem como a publicação de um artigo com o título de “A contribuição do LaBCCERva para o mercado malteiro e cervejeiro: desenvolvimento de malte com cevada cultivada na região centro-oeste” na revista Participação, e também uma patente de invenção com o título de “REATOR DE CÂMARA ÚNICA E PROCESSO PARA MALTEAÇÃO DE GRÃOS EM LEITO FLUIDIZADO”.

A fábrica escola cedida para a utilização dos equipamentos para a pesquisa do LabcCerva fica situada na área rural de Brasília, não contando com esgoto e formas de se encaminhar os efluentes para unidades de tratamento. Essa foi a principal motivação para o desenvolvimento do projeto, a necessidade de tratar as soluções alcalinas utilizadas na fábrica escola da cervejaria Ghesti.

Para tal, foi realizada uma revisão na literatura sobre as formas de tratamento de soluções alcalinas. Evitando custos, foram realizados experimentos com o intuito de utilizar insumos já presentes na fabricação de cerveja. Uma batelada de testes foi realizada, misturando BSG com a solução alcalina.

A cervejaria, visando ser sustentável e criar práticas amigáveis ao meio ambiente, já faz uso de uma composteira para tratamento do BSG, entre outros resíduos orgânicos da cervejaria e da fazenda, como restos de poda.

A cervejaria possui uma caixa de água de 500 L, onde a solução de limpeza alcalina é armazenada após o uso. Foram utilizados recipientes de plástico com vedação de volume total de 100L como reatores.

O primeiro teste foi realizado utilizando 50 Kg de BSG úmido com 50 litros de solução de limpeza 0,1M, valores esses sendo correspondentes a toda a solução utilizada em uma batelada de 200L da fábrica e a metade do BSG gerado durante a mesma batelada.

Uma vez constatada a diminuição do pH da solução alcalina ao reagir com o BSG, o conteúdo final dos reatores foi adicionado à composteira utilizada para o tratamento da matéria orgânica residual da fabricação de cerveja.

A composteira apresentou a fase termofílica de maneira esperada, medida com um termômetro digital infravermelho modelo GM-300. Com 60 dias o material estava à temperatura ambiente.

A **Figura 49** traz uma foto da composteira 120 dias após receber três bateladas de tratamento de resíduos, dessa forma, destinando 150 L de solução alcalina de limpeza 0,1M, oriunda da fabricação de cerveja pela fábrica escola Ghesti. A região da composteira cresce sementes trazidas pelo vento.



Figura 49 - Composteira 120 dias após receber 3 bateladas de tratamento de resíduos, dessa forma destinando 150 L de solução alcalina de limpeza. Fonte: Autor

5.2 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO ENTRE A SOLUÇÃO ALCALINA DE LIMPEZA E O BSG

A metodologia estatística de delineamento composto central rotacional (DCCR) permite analisar os parâmetros da reação de maneira estatística, neste trabalho, apenas dois parâmetros foram escolhidos: a quantidade de solução alcalina e a quantidade de BSG.

Ao encontrar o diagrama de *pareto* com 99,5% de intervalo de confiança, é possível dizer o parâmetro cuja alteração apresentou maior impacto no pH final, bem como desenvolver uma equação com regressão fatorial dos parâmetros.

A **Tabela 21** mostra os valores codificados das quantidades de solução alcalina e BSG utilizados no experimento, bem como os valores de pH obtidos após 15 dias de reação.

Tabela 21 - Valores de pH no experimento de DCCR

Experimento	Volume (NaOH 1 M)	Massa (BSG)	pH
1	-1	-1	9,2
2	1	-1	9,6
3	-1	1	7,2
4	1	1	8,9
5	-1,41	0	6,4
6	1,41	0	9,3
7	0	-1,41	9,6
8	0	1,41	7,8
9	0	0	9,2
10	0	0	9,3
11	0	0	9,2

A análise dos dados foi realizada utilizando o *software* Minitab versão 19, para tal foi feita a análise fatorial dos dados utilizando um intervalo 99,95% de confiança. O valor f calculado ficou em 6,44. A equação encontrada para o pH da reação é:

$$pH = 8,685 + 0,7775V - 0,678M + 0,325VM$$

Sendo:

V = volume em mL de solução de NaOH 1 M

M = massa em g de BSG

Uma questão que gerou dificuldade no planejamento experimental foi a capacidade de absorção de umidade do BSG. O BSG absorve o líquido, dessa forma os experimentos foram modelados para ser possível obter uma amostra mínima.

A otimização dessa reação envolve o entendimento da menor quantidade de BSG necessário para que o pH resultante da reação seja compatível com um processo de compostagem. A equação permite estimar a quantidade de BSG necessário para o tratamento de certa quantidade de solução alcalina.

Segundo esse experimento, realizado em tubos de ensaios em bancada a proporção 1:15 de BSG em relação à solução alcalina, apresentou pH ainda muito elevado, acima da 9. Enquanto a proporção de 1:10 e 1:11 apresentaram, respectivamente, pH 6,4 e 7,2. Um intervalo interessante para ser adicionada a composteira, uma vez que estão em uma faixa de neutralidade.

O diagrama de *Pareto* para o experimento é apresentado na **Figura 50**. Pode-se notar que o parâmetro que altera o pH final é a quantidade de solução alcalina utilizada.

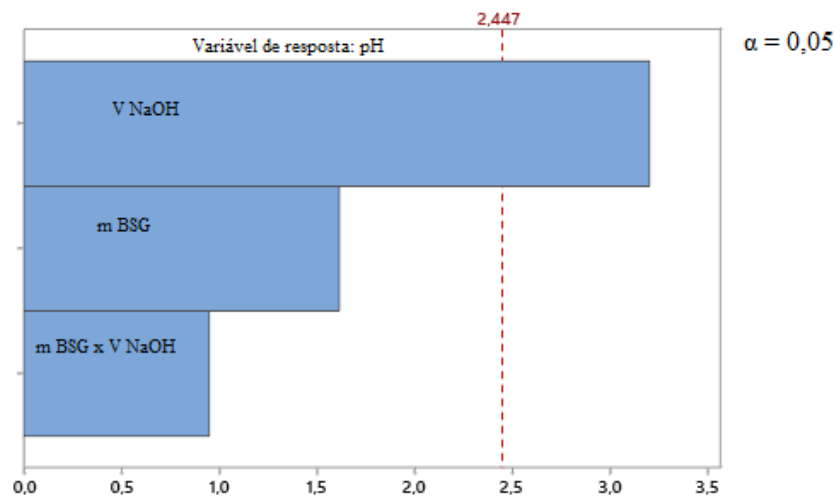


Figura 50 – Diagrama de *Pareto* para o DCCR da reação entre o BSG e o efluente alcalino, com variável de resposta o pH

Os resultados mostraram que o BSG pode ser utilizado para neutralizar o efluente alcalino de limpeza contendo NaOH. A utilização de um resíduo orgânico para tratar um efluente químico reduz custos. Ao utilizar a compostagem para o tratamento simultâneo dos dois, é gerado fertilizante ao final,

o que permite inserir os resíduos e efluentes da produção de cerveja no ciclo de cultivo de recursos para a produção de mais cevada, utilizada para a produção de cerveja.

Assandri e colaboradores (2021) utilizaram uma co-compostagem, misturando o BSG com resíduos de criação de animais (porcos e ovelhas) e palha de trigo. As principais conclusões do trabalho foram a viabilidade do BSG para a compostagem com melhoramento do solo para futuros cultivos, redução do espaço para armazenamento do BSG e redução de impactos ambientais devido à alta umidade do BSG¹⁵⁰.

O BSG é alvo de diversos estudos para suas reutilizações. Desde pesquisas para alimentação humana^{63,151}, produção de energia renovável com biocombustíveis e biogás¹⁵²⁻¹⁵⁴. Utilização para substratos na produção de microrganismos e enzimas, como agente anti-espuma, biofilmes, biomateriais como tijolos, absorventes, papéis e uma série de outros produtos^{155,156}. As metodologias para reuso do BSG precisam de pré-tratamento, geralmente secagem, para reduzir o teor de umidade, gerando assim custos com gastos energéticos¹⁵⁷⁻¹⁶⁰.

A compostagem do BSG é uma forma de se reutilizar o resíduo sem precisar reduzir sua umidade, dessa forma, não gerando consumo de energia e produzindo fertilizante, com a possibilidade de inserção dele no próprio ciclo de cultivo de cevada para a produção de cerveja.

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO BSG ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO COM A SOLUÇÃO ALCALINA

Uma vez que a lignina é degradada por meio alcalino, a informação sobre o teor de lignina solúvel, insolúvel e total do BSG, sem ser exposto ao tratamento alcalino e depois de ser exposto ao tratamento, é importante para poder identificar ou descartar a possibilidade da reação que resulta em um pH mais baixo para ter a lignina como reagente.

A **Tabela 22** traz os valores obtidos de pH em relação às horas corridas de reação. Foram realizadas 1 medida por dia.

Tabela 22 - pH das soluções durante a reação com o bagaço de malte em relação ao tempo.

Amostra	0 (horas corridas)	3 (horas corridas)	9 (horas corridas)	20 (horas corridas)	43 (horas corridas)	67 (horas corridas)	91 (horas corridas)	115 (horas corridas)
B (1:6)	14	14	10,2	9,6	4,4	3,2	3,2	3,2
C (1:12)	14	14	14	13,5	12,3	9,7	6,8	4,2

D (1:20) 14 14 14 14 14 14 14

A **Tabela 22** mostra que o pH demora algumas horas para apresentar uma variação. Nas primeiras 24 horas, o pH da mistura B se manteve alcalino em 9. Com 43 horas o pH já estava ácido, no valor de 4,4. O objetivo é neutralizar o efluente alcalino de limpeza, obtendo um pH próximo de 7, como foi o caso da amostra C em 67 horas.

Como as análises de lignina em geral são realizadas em materiais florestais, principalmente madeiras, foi necessário adequar os métodos para o tipo de material do projeto. Para obter os dados de lignina solúvel, insolúvel e total, primeiro se calcula os valores de extrativos, de umidade e de cinzas.

A ordem dos procedimentos não pode ser alterada, uma vez que os valores de extrativos podem acarretar em erro nos valores de lignina e holocelulose. A **Tabela 23** traz os resultados para as amostras, já considerando o valor médio das replicatas.

Todas as amostras que passaram pelo tratamento com efluente alcalina apresentaram redução no teor de lignina solúvel e total. Apenas a amostra D apresentou uma relevante diferença em teste de significância com intervalo de confiança de 99,95%. A redução de 18% no teor de lignina do BSG para a amostra D, mostra que a lignina tem um papel importante na reação que reduziu o pH da efluente alcalina.

Tabela 23 - Teores de extrativos, lignina, cinzas e holocelulose.

Amostras	Teor de Extrativos (%)	Teor de Lignina Insolúvel (%)	Teor de Lignina Solúvel (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas a 525 °C (%)	Teor de Holocelulose (%)
----------	------------------------	-------------------------------	-----------------------------	---------------------------	-----------------------------	--------------------------

A	11,06 ± 0,37	11,58 ± 1,03	5,78 ± 0,41	17,36 ± 1,44	3,18 ± 0,06	68,40 ± 1,87
B	12,22 ± 0,57	10,96 ± 0,36	6,35 ± 0,2	17,31 ± 0,56	2,66 ± 0,02	67,81 ± 1,15
C	11,90 ± 0,78	10,14 ± 0,38	6,04 ± 0,6	16,18 ± 0,98	2,53 ± 0,04	69,39 ± 1,84
D	12,55 ± 0,98	10,02 ± 0,78	4,24 ± 0,3	14,26 ± 1,08	2,98 ± 0,07	70,21 ± 2,13

Mussatto e Roberto (2006) realizou a caracterização química do BSG. Tendo encontrado o teor de lignina total em 27,78%, lignina insolúvel de 22,96, lignina solúvel de 4,8%, holocelulose de 45,2% e cinzas com extrativos de 4,6%¹⁶⁵. Os teores de lignina insolúvel e total das amostras de Mussatto foram acima dos encontrados nesse trabalho, enquanto o teor de lignina solúvel e holocelulose foi mais baixo. A comparação do teor de cinzas não pode ser feita, uma vez que a de Mussatto é contendo os extrativos, os extrativos foram calculados por ele por diferença. As diferenças dos resultados são oriundas dos diferentes maltes utilizados na produção de cerveja que gerou o BSG e também nas diferenças entre as cevadas utilizadas na malteação destes maltes¹⁶¹.

Para compreender os resultados obtidos nas análises de lignina foi utilizada a metodologia estatística ANOVA *one-way*. Utilizando o *software* Minitab 19 e os valores de triplicata para cada amostra. Foram estudados os valores de extrativos, lignina solúvel, lignina insolúvel, cinzas e pH.

Os valores de lignina total e holocelulose não foram aplicados, uma vez que eles são obtidos matematicamente como a soma dos teores de lignina insolúvel e solúvel, no caso da lignina total. No caso da holocelulose, ela foi calculada como a diferença entre os componentes e o 100%. Dessa forma, a incerteza relativa aos valores é composta pela incerteza dos outros valores, utilizar os dados como obtidos diretamente do experimento não tem a validação estatística.

O **Quadro 4** traz quais dados do experimento apresentaram diferença significativa entre as amostras, utilizando a metodologia ANOVA com 99.95 de intervalo de confiança.

Experimento	Diferença significativa
pH	Sim, entre todas as amostras

Lignina solúvel	Sim, apenas a amostra D
Lignina insolúvel	Não
Extrativos	Não
Cinzas	Sim, entre todas as amostras

Quadro 4 - Diferença significativas entre as amostras.

O fato de existir uma diferença significativa entre os teores de lignina solúvel indica que a lignina tem um papel importante na reação, mas não permite induzir que a reação ocorre principalmente entre o hidróxido da solução alcalina e a lignina ou seus ácidos precursores do BSG.

Os valores de holocelulose também se alteram no experimento, porém em menor intensidade. Enquanto os valores de lignina aumentam os valores de holocelulose diminuem, isso pode ser explicado exatamente pela degradação da lignina e formação de precursores.

Certa quantidade de lignina é hidrolisada e reage, tornando-se solúvel e saindo do sólido do BSG. Como a holocelulose é calculada como o que falta para se obter 100% de massa subtraindo cinzas e lignina total, quando a percentagem de lignina total diminui, conseqüentemente a de holocelulose aumenta.

Os valores de cinzas também apresentaram diferença entre todas as amostras. É importante ressaltar que os valores de cinza foram obtidos após os extrativos, dessa forma, os compostos inorgânicos solúveis em etanol e tolueno foram retirados durante a extração soxhlet. A **Figura 51** traz uma foto tirada das cinzas ao serem retiradas da mufla.

As cinzas apresentaram coloração mais escura, conforme maior a quantidade de solução alcalina utilizada na reação. Uma vez que a solução é composta basicamente de NaOH, houve uma mudança considerável nos compostos inorgânicos presentes ao final da reação.

Essa modificação na cor das cinzas foi investigada utilizando um equipamento de fluorescência de raios-X (FRX) para identificar os principais componentes inorgânicos da amostra. Porém, esse equipamento não é capaz de analisar Carbono nem Nitrogênio. Dessa forma, foi utilizado um analisador elementar de CHN para investigar a quantidade de Carbono e Nitrogênio nas amostras.



Figura 51 - Cinzas das amostras após a mufla. Fonte: Autor

As análises de CHN são importantes para encontrar os teores de Carbono e Nitrogênio e também permitem calcular o C/N, que é um parâmetro importante durante a compostagem.

Os valores de CHN das amostras estão na **Tabela 24**. Os valores de C/N foram calculados para cada amostra e depois o desvio padrão do C/N foi calculado baseado nas variações de cada grupo de triplicata de amostras. Sendo assim, foi calculada a relação C/N para a amostra A1, A2 e A3. O C/N indicado na tabela é a média da C/N das amostras A1, A2 e A3, e não a divisão entre a média do teor de Carbono nas amostras do grupo A dividido pela média do teor Nitrogênio das amostras do grupo A.

Enquanto os teores de Carbono e Nitrogênio obtiveram uma variação alta no grupo de amostras, a relação entre eles (C/N) se manteve em valores mais estáveis, o que fica nítido no desvio padrão indicado na **Tabela 24**.

Tabela 24 - Valores de CHN para as amostras.

Amostras	C	N	C/N
A	43,49 ± 5,40	3,41 ± 0,42	12,76 ± 0,10
B	37,96 ± 6,39	3,34 ± 0,48	11,36 ± 0,25
C	38,86 ± 9,83	3,31 ± 0,77	11,72 ± 0,21
D	43,55 ± 0,41	3,24 ± 0,09	13,45 ± 0,28

Os valores da relação C/N são baixos como esperado, na literatura a relação C/N do BSG varia entre 7.1 e 26,5¹⁶². O ideal para a compostagem está entre 30 e 40. Dessa forma, é necessário adicionar matéria rica em Carbono. Uma fonte viável de Carbono nessa situação são folhas secas ou serragem.

Caso a necessidade seja Nitrogênio, é necessário adicionar fontes como esgoto e outros efluentes. Testes com a utilização de serragem para a regulação do C/N final já estão sendo realizados no laboratório.

A mistura de BSG e efluente alcalino fermenta rápido e alcança as temperaturas da fase termofílica, com o pH neutro a mistura se torna uma boa fonte de Nitrogênio para a compostagem.

Igualmente, um fator importante para a qualidade da mistura no processo de compostagem é o teor de sódio, que apesar de ser um micronutriente para as plantas em excesso pode causar problemas durante a fermentação ainda na compostagem, bem como para as plantas no composto já produzido.

Como testes já foram realizados com a mistura na compostagem da Cervejaria Ghesti e a fermentação aconteceu bem, com uma fase termofílica alcançando mais de 60°C, o teor de sódio não é um problema para a compostagem em si, mas ele deve ser obtido para se comparar com a literatura e compreender se pode acarretar em problemas para o fertilizante final.

Para tal, foi realizado o FRX/EDX para obter informações sobre a composição inorgânica da mistura. A **Tabela 25** traz os valores obtidos pelo FRX/EDX. Foram retirados alguns metais que apresentavam percentagem abaixo de 0,01% para facilitar a visualização dos resultados na **Tabela 25**.

Tabela 25 - Valores obtidos pelo RFX.

Amostras	Si	P	Ca	Mg	Fe	S	Zn	Al	Mn	K	Ba	Cu	Sc	Ni	Sr	Ti
A	57,08	20,05	11,72	4,86	1,85	1,37	0,96	0,54	0,53	0,48	0,23	0,14	0,08	0,06	0,05	-
B	38,35	25,23	14,25	9,99	2,02	2,92	0,76	0,43	0,52	4,89	0,27	0,13	0,11	0,09	0,03	0,02
C	27,95	23,61	17,9	14,1	2,33	6,63	0,92	-	0,57	5,28	0,4	0,15	-	0,13	0,03	-
D	29,23	14,98	18,07	21,34	1,81	5,58	0,7	-	0,08	7,06	-	0,09	-	0,11	0,02	0,1

O primeiro ponto importante é o fato de nenhuma amostra de cinza apresentar Sódio. Para explicar tal fenômeno foi realizado um segundo teste usando o líquido da reação no FRX, nenhuma das amostras apresentou Sódio.

Uma solução contendo apenas água e NaOH foi preparada e analisada por EDX/FRX. Mesmo em uma solução contendo apenas água destilada e NaOH, o EDX/FRX não foi capaz de identificar o Sódio. Ao se determinar o pico como sendo de sódio, os valores de intensidade do sinal não variaram

de acordo com a concentração de Sódio, dessa forma, não foi possível separar o pico do equipamento de um ruído, deve-se partir do pressuposto que o equipamento não foi capaz de identificar o Sódio, mesmo em caso de ele estar presente, dessa forma, recomenda-se um estudo para quantificar o Sódio.

Os valores apresentados na **Tabela 25** são referentes à percentagem de cada componente na amostra, dessa forma, caso outro elemento esteja presente, todos os valores precisam ser alterados, uma vez que é necessário que o Sódio esteja presente ou no sólido ou no líquido, é possível inferir que a ausência do Na pode trazer consigo um erro nos valores da **Tabela 25**.

Outrossim, a **Tabela 25** traz variações em alguns componentes que condizem com o esperado na reação entre o BSG e o efluente alcalino. Os valores de Cálcio e Magnésio aumentaram conforme a quantidade de solução alcalina foi aumentando na amostra. Como Cálcio e Magnésio são contaminantes de do NaOH, seu aumento pode ser explicado pela presença dos íons na solução alcalina. Os valores de Silício, por sua vez, tiveram um decréscimo acentuado, como os valores são em percentagem nas amostras, o fato de aumentar a quantidade de Magnésio e Cálcio já diminui a percentagem de Silício, proporcionalmente. Outra possibilidade seria o Silício ter lixiviado para o efluente.

Os valores de Enxofre e Potássio também apresentaram um aumento. No caso do Potássio, de maneira similar ao Cálcio e Magnésio, ele também é um contaminante na forma de KOH.

Tanto o Enxofre quanto o Fósforo apresentaram um aumento no valor nas amostras B e C, que não tinham solução alcalina em excesso, enquanto na amostra D os valores foram menores. O valor de Enxofre na amostra D está na margem de erro com a amostra C, impossibilitando conclusões, enquanto, no caso do Fósforo, o valor é significativamente reduzido.

As variações nos valores de Fósforo são menos intensas do que no Cálcio, Magnésio, Enxofre e Potássio, indicando que não houve uma mudança na quantidade de Fósforo das amostras, e sim uma redistribuição das percentagens de cada componente, devido ao aumento dos íons fornecidos pela solução alcalina.

Os valores de Alumínio diminuíram em todas as amostras, sendo que a C e D não apresentaram Alumínio algum. Como o Alumínio é reativo em meio alcalino, uma hipótese é a lixiviação do Alumínio para o efluente.

Mussatto e Roberto (2006) quantificaram os minerais do BSG, os minerais encontrados em maior teor foram, respectivamente: Silício, Fósforo, Cálcio, Magnésio, Enxofre, Ferro e Zinco. Dessa forma,

os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com os descritos na literatura¹⁶⁵. O EDX/FRX mostrou que o tratamento com efluente alcalina fez os valores de Cálcio e Magnésio ficarem acima dos de Fósforo.

5.3 SUSTENTABILIDADE COMO UM CICLO

A sustentabilidade é uma palavra que pode ter vários sentidos, alguns deles utilizados para finalidades que não são amigáveis ao meio ambiente. Cherubin e colaboradores (2018) publicaram um artigo sobre o impacto de se reutilizar o bagaço de cana-de-açúcar para etanol de segunda geração¹⁶³. O bagaço era utilizado como fonte de nutrientes para o solo, quando ele é retirado para ser aproveitado em uma nova cadeia produtiva, isso tem impacto no solo de cultivo. O que não significa que etanol de segunda geração não seja sustentável.

A palavra sustentabilidade envolve um entendimento de ciclo. É impossível que a vida exista sem o consumo, plantas consomem CO_2 e produzem O_2 . Animais herbívoros se alimentam de plantas e respiram o O_2 e liberam CO_2 , os carnívoros se alimentam de outros animais. Não é o consumo que determina um processo ser sustentável ou não. O que determina um processo como sustentável é seu ciclo. Nesse sentido, o projeto tem esse entendimento de sustentabilidade, de se inserir em um ciclo. O BSG e o efluente alcalino gerados na cervejaria são tratados em uma compostagem para obtenção de adubo, que servirá para o cultivo de mais cevada, resultando em mais produção de cerveja.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As duas partes do trabalho se mostraram bastante promissoras ao setor cervejeiro. Diante do atual cenário de maior crescimento de microcervejarias pelo país, a possibilidade de utilização tanto do reator quanto o tratamento do bagaço se mostraram satisfatórias e aptas a serem adotadas por esse segmento. O reator de malteação em leito fluidizado se mostrou uma técnica promissora para a produção de malte para pequenas cervejarias, entusiastas da produção de cerveja e malte, com possibilidade de escalonamento a uma larga produção. Por não precisar de muito espaço físico, pode ser instalado em ambientes pequenos, otimizando a redução de áreas produtivas.

A falta de recursos financeiros e a pandemia da Covid-19 inviabilizaram o escalonamento do projeto e a realização de testes que pudessem permitir um estudo mais amplo das aplicabilidades do reator.

O pré-tratamento da efluente alcalina de cervejaria, contendo NaOH com BSG, mostrou-se uma maneira de baixo custo de neutralizar o pH do efluente. A utilização da mistura em uma composteira não exige a retirada de umidade, não gerando custos e trazendo uma alternativa para tratamento até mesmo de material orgânico (BSG). Estudos posteriores são necessários para indicar outros resíduos que podem ser misturados, a fim de aumentar a relação C/N para obter um composto de alta qualidade. Sabe-se que serragens e podas podem agregar bastante ao processo.

Os dados obtidos pela caracterização química do BSG antes e depois do tratamento com a efluente alcalina, demonstraram que a lignina tem papel na reação de neutralização que ocorre com a solução contendo hidróxido de sódio.

7 REFERÊNCIAS

- (1) Viana, F. L. E. INDÚSTRIA DE BEBIDAS ALCOÓLICAS. *Caderno Setorial ETENE* **2020**, 5 (117).
- (2) Agrária Malte. Último acesso julho de 2021. <https://www.agraria.com.br/malte>
- (3) Catalise. Agrária Malte Investirá R\$ 1,5 Bilhão Em Nova Maltaria. 2021. Último acesso julho de 2021. <https://catalisi.com.br/agraria-malte-investira-r-15-bilhao-em-nova-maltaria/>
- (4) Ministerio da agricultura pecuaria e abastecimento. Anuario Da Cerveja 2020. 2020.
- (5) Cenci, I. de O.; Guimarães, B. P.; Amabile, R. F.; Ghesti, G. F. Comparison between Barley Malt Protein Quantification Methods. *Food Sci. Technol* **2020**. <https://doi.org/10.1590/fst.13920>.
- (6) Thomas, K. R.; Rahman, P. Brewery Wastes. Strategies for Sustainability. A Review. *Aspects of Applied Biology* **2006**, 80.
- (7) Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. Brewers' Spent Grain: Generation, Characteristics and Potential Applications. *Journal of Cereal Science* **2006**, 43 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.
- (8) Olajire, A. A. The Brewing Industry and Environmental Challenges. *Journal of Cleaner Production* **2012**, S0959652612001369. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.003>.
- (9) Sloss, A.; Harper, S.; Morton, S. Madison Academic Brewery: Engineering the Better Brewer. In *2018 Systems and Information Engineering Design Symposium (SIEDS)*; IEEE: Charlottesville, VA, 2018; pp 191–196. <https://doi.org/10.1109/SIEDS.2018.8374735>.
- (10) Nushe Lajçi; Xhemë Lajçi; Blerim Baruti. Determination of Decimal Reduction Time of Peracetic Acid Used in Brewery Industry for Disinfection Purposes. *J. Int. Environmental Application & Science* **2012**, 7 (2), 396–405.
- (11) Pathania, S.; Sharma, S.; Kumari, K. Solid State Fermentation of BSG for Citric Acid Production. *Indian Journal of Natural Products and Resources (IJNPR) [Formerly Natural Product Radiance (NPR)]* **2018**, 9 (1), 70-74–74.
- (12) Francieli Mega, J.; Etney Neves; Andrade, C. J. de. A PRODUÇÃO DA CERVEJA NO BRASIL. *Citino* **2011**, 1 (1), 34–42.
- (13) Aquarone, Ê.; Borzani, W.; Schimidell, willibaldo; Lima, U. de A. *Biotecnologia Industrial, Biotecnologia Na Produção de Alimentos*, 1st ed.; Blucher; Vol. 4.
- (14) Kunze, W. *Technology Brewing and Malting*; 2; 1999.
- (15) Caires Rodrigues, A. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ONDAS ACÚSTICAS EM LEITOS FLUIDIZADOS, Universidade de Brasília, Dissertação de Mestrado, Brasília 2014.
- (16) Pacheco, R. Um Estudo Da Fluidodinâmica Do Leito Fluidizado Rápido. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.
- (17) Reh, L. Fluid Bed Processing. *Chem. Eng. Progr* **1971**, 67, 58–63.
- (18) Geldart, D. Types of Gas Fluidization. *Powder Technol* **1973**, 7, 285–292.
- (19) Yerushalmi, J.; Cankurt, N. T.; Geldart, D.; Liss, d B. Flow Regimes in Gas-Solid Contact Systems. *A.I.Ch.E. Symp. Ser* **1978**, 74 (176), 1–13.
- (20) Youchou, li; Kwauk, M. THE DYNAHICS OF FAST FLUIDIZATION. In *Fluidization*; Springer, Boston, MA; pp 537–544.
- (21) Bierl, T. W.; Gajdos, L. J.; McIver, A. E.; McGovern, J. J. Studies in Support of Recirculating Bed Reactors for the Processing of Coal. <https://doi.org/DOE ReDt. FE-2449-11>.
- (22) Weinstein, H.; Kuni, D.; Toei, R. Fluidization, Engineering Foundation; New York, 1984; p 145.

- (23) Wang, Y.; Gu, G. S.; Wei, F.; Wu, J. Fluidization and Agglomerate Structure of SiO₂. *Powder Technol.*, **124** (1–2), 152–159.
- (24) Herrera, C. A.; Levy, K. Characteristics of Acoustic Standing Waves in Fluidized Beds. *AIChE Journal* **2002**, *48* (3), 503–513.
- (25) Nishimura, A.; Deguchi, S.; Matsuda, H.; Hasatan, M.; Mujumdar, A. S. Heat Transfer Characteristics in a Pulsating Fluidized Bed in Relation to Bubble Characteristics. **2002**, *31* (4), 307–319.
- (26) Wei, X.; Shi, H.; Qian, W.; Luo, G.; Jin, Y.; Fei, W. Gas-Phase Catalytic Hydrochlorination of Acetylene in a Two-Stage Fluidized-Bed Reactor.
- (27) CAO, C.; DONG, S.; ZHAO, S. Fluidization Behaviors in a Gas–Solid Acoustic Fluidized Bed. *Wiley InterScience* .
- (28) Hamed, K. B.; Tabrizi, H. B. Experimental Study on Hydrodynamic Characteristics of Gas–Solid Pulsed Fluidized Bed. *Powder Technol.*, **2013**, *237*, 14–23.
- (29) GUTIERREZ, L.; VERDUGO, A.; CRUZ, C.; RIVAS, U. Simulation and Experimental Study on the Motion of Non-Reacting Objects in the Freeboard of a Fluidized Bed. *Powder Technol.*, **2014**, *263*, 112–120.
- (30) BADR, A. et al. On the Origin and Domestication History of Barley (*Hordeum Vulgare*). *Molecular Biology and Evolution* **2000**, *17* (4), 499–510.
- (31) NEWMAN, C. W.; NEWMAN, R. K. A Brief History of Barley Foods. *Cereal foods world* **2006**, *51* (1), 4–7.
- (32) ARIAS, G. N. Cevada No Brasil. Embrapa Trigo 1999.
- (33) BLAKE, V. C.; BOWMAN, J. G. P.; HALEEM, H. A. Barley Feed Uses and Quality Improvement. In *Barley: Production, Improvement, and Uses*; Steven E. Ullrich, 2011; pp 522–531.
- (34) RURAL PECUÁRIA. Utilização Da Cevada Na Alimentação Animal. 2020.
- (35) Tricase, C.; Amicarelli, V.; Lamonaca, E.; Rana, L. Economic Analysis of the Barley Market and Related Uses. In *Grasses as Food and Feed*; Zerihun Tadele, 2018; pp 25–46.
- (36) ALIYU, S.; BALA, M. Brewer’s Spent Grain: A Review of Its Potentials and Applications. *African Journal of Biotechnology* **2011**, *10* (3), 324–331.
- (37) BRENNAN, C. S.; CLEARY, L. J. The Potential Use of Cereal (1→3,1→4)-β-d-Glucans as Functional Food Ingredients. *Journal of Cereal Science* **2005**, *42* (1), 1–13.
- (38) MÄLKKI, Y. Trends in Dietary Fibre Research and Development. *Acta Alimentaria* **2004**, *33* (1), 39–62.
- (39) RUSSELL, L.; STeWART, G. *Whisky: Technology, Production and Marketing.*; Elsevier: New York, 2003.
- (40) JACQUES, K. A.; LYONS, T. P.; KELSALL, D. R. *The Alcohol Textbook: A Reference for the Beverage, Fuel and Industrial Alcohol Industries*; Nottingham University Press, Nottingham, 2003.
- (41) PORTO, P. de D. Tecnologia de Fabricação de Malte: Uma Revisão, Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Instituto de Ciências e Tecnologia de Alimentos Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- (42) AMABILE, R. F. Caracterização Molecular, Morfoagronômica e de Qualidade de Grãos de Genótipos Elite de Cevada Irrigada No Cerrado., Universidade de Brasília. Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 2013.

- (43) HOLOPAINEN-MANTILA, U. Composition and Structure of Barley (*Hordeum Vulgare* L.) Grain in Relation to End Uses., Tese (Doutor em Ciências das Plantas) – Faculty of Biological and Environmental Sciences, University of Helsinki, Helsinki, 2015.
- (44) Briggs, D. E. *Malts and Malting*, 1st ed.; Blackie Academic: London ; New York, 1998.
- (45) MACLEOD, L.; EVANS, E. *Malting. Reference Module in Food Science.*[S. l.: S. n.], 2016.
- (46) Brazil, C. Aplicação de β -Glucanase Em Malte Produziado a Partir Das Cultivares de Cevada BRS Cauê e Elis, Dissertação (Meste em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Londrina, 2015.
- (47) LIZARAZO, D. X. C. Parâmetros Físico-Químicos, Germinativos e Microestruturais de Qualidade Em Cultivares Brasileiros de Cevada Cervejeira, Dissertação (Mestre em Ciências de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- (48) Souza, R. C. R.; Andrade, C. T. Investigação Dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. *Polímeros* **2000**, *10* (1), 24–30. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282000000100006>.
- (49) Pazur, J. H.; Kleppe, K. The Hydrolysis of α -d-Glucosides by Amyloglucosidase from *Aspergillus Niger*. *Journal of Biological Chemistry* **1962**, *237* (4), 1002–1006. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)60273-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)60273-X).
- (50) Schalk, K.; Lexhaller, B.; Koehler, P.; Scherf, K. A. Isolation and Characterization of Gluten Protein Types from Wheat, Rye, Barley and Oats for Use as Reference Materials. *PLoS ONE* **2017**, *12* (2), e0172819. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172819>.
- (51) GRAIN TRADE AUSTRALIA. Barley Trading Standards: 2019/2020 Season. [S. l.]: GTA, 2019.
- (52) Walker, C. K.; Panozzo, J. F. Development of a Small Scale Method to Determine Volume and Density of Individual Barley Kernels, and the Relationship between Grain Density and Endosperm Hardness. *Journal of Cereal Science* **2011**, *54* (3), 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.06.008>.
- (53) Lazzari, F. A. Recebimento, Secagem e Armazenagem de Cevada Cervejeira. Kansas State University Department of Grain Science and Industry 2006.
- (54) TUNES, L. M. de et al. Armazenabilidade de Sementes de Cevada Colhidas Em Diferentes Épocas. *Bioscience Journal* **2010**, *26* (3).
- (55) Sullivan, P.; Arendt, E.; Gallagher, E. The Increasing Use of Barley and Barley By-Products in the Production of Healthier Baked Goods. *Trends in Food Science & Technology* **2013**, *29* (2), 124–134. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.10.005>.
- (56) Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E. S. de; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Mattoso, L. H. C. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados Do Milho Com Diferentes Teores de Amilose. *Polímeros* **2005**, *15* (4), 268–273. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000400011>.
- (57) LOTTERMANN, M. T. Purificação e Caracterização Estrutural de Uma α -Amilase de *Cryptococcus Flavus* Expressa Em *Saccharomyces Cerevisiae* “MFL”., Dissertação (Mestre em Biologia Molecular) – Departamento de Biologia Celular, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- (58) Baik, B.-K.; Ullrich, S. E. Barley for Food: Characteristics, Improvement, and Renewed Interest. *Journal of Cereal Science* **2008**, *48* (2), 233–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.02.002>.

- (59) Bryce, J. H.; Goodfellow, V.; Agu, R. C.; Brosnan, J. M.; Bringhurst, T. A.; Jack, F. R. Effect of Different Steeping Conditions on Endosperm Modification and Quality of Distilling Malt. *Journal of the Institute of Brewing* **2010**, *116* (2), 125–133. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2010.tb00408.x>.
- (60) THOMPSON, M. et al. A Comparison of the Kjeldahl and Dumas Methods for the Determination of Protein in Foods, Using Data from a Proficiency Testing Scheme. *Analyst* **2002**, *127* (12), 1666–1668.
- (61) Sriperum, N.; Pesti, G. M.; Tillman, P. B. Evaluation of the Fixed Nitrogen-to-Protein (N:P) Conversion Factor (6.25) versus Ingredient Specific N:P Conversion Factors in Feedstuffs: Evaluation of the Fixed Nitrogen-to-Protein Conversion Factor in Feedstuffs. *J. Sci. Food Agric.* **2011**, *91* (7), 1182–1186. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4292>.
- (62) Houde, M.; Khodaei, N.; Benkerroum, N.; Karboune, S. Barley Protein Concentrates: Extraction, Structural and Functional Properties. *Food Chemistry* **2018**, *254*, 367–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.156>.
- (63) Yu, W.; Zou, W.; Dhital, S.; Wu, P.; Gidley, M. J.; Fox, G. P.; Gilbert, R. G. The Adsorption of α -Amylase on Barley Proteins Affects the in Vitro Digestion of Starch in Barley Flour. *Food Chemistry* **2018**, *241*, 493–501. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.021>.
- (64) Lazaridou, A.; Chornick, T.; Izydorczyk, M. S. Variations in Morphology and Composition of Barley Endosperm Cell Walls. *J. Sci. Food Agric.* **2008**, *88* (13), 2388–2399. <https://doi.org/10.1002/jsfa.3361>.
- (65) Celus, I.; Brijs, K.; Delcour, J. A. The Effects of Malting and Mashing on Barley Protein Extractability. *Journal of Cereal Science* **2006**, *44* (2), 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2006.06.003>.
- (66) FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. *Agribusiness Handbook: Barley Malt Beer. Roma*.
- (67) WAURECK, A. Interferência Da Classificação e Do Armazenamento Na Qualidade de Sementes de Cevada., Dissertação (Mestre em Agricultura) – Setor de Ciências Agrárias e Tecnologia Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- (68) FOX, G. P. Biochemical and Molecular Evaluation of Quality for Malt and Feed Barley, 2008. Tese (Doutor em Fisiologia) – Southern Cross University, Lismore, 2008.
- (69) Bingham, I. J.; Blake, J.; Foulkes, M. J.; Spink, J. Is Barley Yield in the UK Sink Limited? *Field Crops Research* **2007**, *101* (2), 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2006.11.004>.
- (70) EUROPEAN BREWERY CONVENTION. Analytica-EBC. Nürnberg, EBC: Hans Carl, 2018. D.
- (71) Walker, C. K.; Panozzo, J. F. Measuring Volume and Density of a Barley Grain Using Ellipsoid Approximation from a 2-D Digital Image. *Journal of Cereal Science* **2012**, *55* (1), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.10.004>.
- (72) Walker, C. K.; Panozzo, J. F. Development of a Small Scale Method to Determine Volume and Density of Individual Barley Kernels, and the Relationship between Grain Density and Endosperm Hardness. *Journal of Cereal Science* **2011**, *54* (3), 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.06.008>.
- (73) Zhang, G. *Genetics and Improvement of Barley Malt Quality*; 2010.
- (74) MITTELEUROPAISCHCE BRAUTECHNISCHE ANALYSENKOMMISSION. Raw Materials: Barley, Adjuncts, Malt, Hops and Hop Products. Colletion of Brewing Analysis Methods of the

- Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission (Mebak). Freising-Weihenstephan: MEBAK, 2011.
- (75) PINTO, A. R. M. Avaliação Do Processo de Secagem No Fabrico de Malte: Caso de Estudo Da Sociedade Central de Cervejas e Bebidas, SA. 2013. Dissertação (Mestre Em Engenharia Alimentar) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2013.
- (76) AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS. ASBC Methods of Analysis. Saint Paul, Minnesota, 2011. Disponível Em: <Http://Methods.Asbcnet.Org/Toc.AspX>. Acesso Em: 20 Ago. 2020.
- (77) BORZANI, W. et al. *Biotecnologia Industrial: Fundamentos. v. 1. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.*
- (78) Evans, D. E.; Wallace, W.; Lance, R. C. M.; MacLeod, L. C. Measurement Of Beta-Amylase in Malting Barley (*Hordeum Vulgare*L.). II. The Effect of Germination and Kilning. *Journal of Cereal Science* **1997**, *26* (2), 241–250. <https://doi.org/10.1006/jcrs.1997.0120>.
- (79) Schmitt, M. R.; Skadsen, R. W.; Budde, A. D. Protein Mobilization and Malting-Specific Proteinase Expression during Barley Germination. *Journal of Cereal Science* **2013**, *58* (2), 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2013.05.007>.
- (80) Loi, L.; Barton, P. A.; Fincher, G. B. Survival of Barley (1→3, 1→w4)-β-Glucanase Isoenzymes during Kilning and Mashing. *Journal of Cereal Science* **1987**, *5* (1), 45–50. [https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(87\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(87)80008-5).
- (81) NARZISS, L. *Die Technologie Der Malzbereitung. In: SCHUSTER, K.; WEINFURTNER, F.; NARZISS, L. (Eds.), DieBierbrauerei: In DreiBänden. Stuttgart: Ferdinand EnkeVerlag, 1999.*
- (82) Mayolle, J. E.; Lullien-Pellerin, V.; Corbineau, F.; Boivin, P.; Guillard, V. Water Diffusion and Enzyme Activities during Malting of Barley Grains: A Relationship Assessment. *Journal of Food Engineering* **2012**, *109* (3), 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.11.021>.
- (83) Guiga, W.; Boivin, P.; Ouarnier, N.; Fournier, F.; Fick, M. Quantification of the Inhibitory Effect of Steep Effluents on Barley Germination. *Process Biochemistry* **2008**, *43* (3), 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.12.001>.
- (84) HALEY, P. E.; STOKES, C. H. Practical Plant Studies on Barley Respiration during the Steeping Process. Technical Quarterly-Master Brewers Association of the Americas (USA), v. 24, p. 33, 1987.
- (85) BRISSART, R. et al. European Brewing Convention: Malting Technology, Manual of Good Practice. Nürnberg: Fachverlang Hans Carl, 2000.
- (86) BEWLEY, J. D. *Seed Germination and Dormancy. The Plant Cell*, v. 9, n. 7, p. 1.055-1.066, 1997.
- (87) RAUSCHER ENGINEERING. Visão das pás mecânicaspara revolvimento do malte verde. Rauscher Engineering, [s. l.], [2020]. Disponível em: <http://www.rauscher-engineering.net/portfolio.html>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- (88) Mallett, J. *Malt: A Practical Guide from Field to Brewhouse*; Brewers Publications: Boulder, Colorado, 2014.
- (89) HERMES, R. A. Inside the Brew: Pilot Malt House. Chicago:, 2013. Disponível Em: <Https://Www.Guysdrinkingbeer.Com/inside-the- -Brew-Pilot-Malt-House/>. Acesso Em: 20 Ago. 2020.
- (90) HARTMEIER, W.; REISS, M. *Production of Beer and Wine. In: OSIEWACZ, H. D. (Ed.). Industrial Applications. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2002. p. 49-65.*

- (91) NURSTEN, H. E. *The Maillard Reaction: Chemistry, Biochemistry, and Implications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- (92) Francisquini, J. D.; Martins, E.; Silva, P. H. F.; Schuck, P.; Perrone, Í. T.; Carvalho, A. F. REAÇÃO DE MAILLARD: UMA REVISÃO. *Revista do ILCT* **2017**, 72 (1), 48. <https://doi.org/10.14295/2238-6416.v72i1.541>.
- (93) Dymek, K.; Dejmek, P.; Panarese, V.; Vicente, A. A.; Wadsö, L.; Finnie, C.; Galindo, F. G. Effect of Pulsed Electric Field on the Germination of Barley Seeds. *LWT - Food Science and Technology* **2012**, 47 (1), 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.12.019>.
- (94) Zhao, F. J.; Fortune, S.; Barbosa, V. L.; McGrath, S. P.; Stobart, R.; Bilsborrow, P. E.; Booth, E. J.; Brown, A.; Robson, P. Effects of Sulphur on Yield and Malting Quality of Barley. *Journal of Cereal Science* **2006**, 43 (3), 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.12.003>.
- (95) Pell, M. *Gas Fluidization*; Handbook of powder technology; Elsevier: Amsterdam ; New York, 1990.
- (96) Kunii, D.; Levenspiel, O. *Fluidization Engineering*, 2. ed.; Butterworth-Heinemann series in chemical engineering; Butterworth-Heinemann: Boston, 1991.
- (97) Teunou, E.; Poncelet, D. Batch and Continuous Fluid Bed Coating – Review and State of the Art. *Journal of Food Engineering* **2002**, 53 (4), 325–340. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00173-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00173-X).
- (98) Nitz, M.; Guardani, R. Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços. *Revista Brasileira de Engenharia Química* **2008**.
- (99) Rodriguez, M. I.; Lemma, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*, 3rd ed.; Carita, 2014.
- (100) Omoto, E. S.; Andrade, C. M. G.; Jorge, R. M. M.; Coutinho, M. R.; Paraíso, P. R.; Jorge, L. M. de M. Modelagem Matemática e Análise Da Hidratação de Grãos de Ervilha. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2009**, 29 (1), 12–18. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000100003>.
- (101) Soares, M. A. B.; Jorge, L. M. de M.; Montanuci, F. D. Drying Kinetics of Barley Grains and Effects on the Germination Index. *Food Sci. Technol* **2016**, 36 (4), 638–645. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.11916>.
- (102) López, A.; Virseda, P.; Martinez, G.; Llorca, M. DEEP LAYER MALT DRYING MODELLING. *Drying Technology* **1997**, 15 (5), 1499–1526. <https://doi.org/10.1080/07373939708917305>.
- (103) Pinheiro, L. di G. S. Caracterização e Processamento de Cevada Cultivada No Cerrado Brasileiro, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- (104) Andrade, T. D.; Bresolin, S.; Almeida, A. R. F. de. ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, FISIOLÓGICA E ANÁLISE FLUIDODINÂMICA DOS GRÃOS DE CEVADA EM LEITO FLUIDIZADO. 2020.
- (105) ANDRADE, N. J. *Higienização Na Indústria de Alimentos*; 2008.
- (106) Fryer, P. J.; Asteriadou, K. A Prototype Cleaning Map: A Classification of Industrial Cleaning Processes. *Trends in Food Science & Technology* **2009**, 20 (6–7), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.03.005>.
- (107) Goode, K. R.; Asteriadou, K.; Fryer, P. J.; Picksley, M.; Robbins, P. T. Characterising the Cleaning Mechanisms of Yeast and the Implications for Cleaning In Place (CIP). *Food and Bioproducts Processing* **2010**, 88 (4), 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.08.005>.
- (108) Christian, G. K. Cleaning of Carbohydrate and Dairy Protein Deposits. School of Chemical Engineering, PhD Thesis, University of Birmingham, 2004.

- (109) junior, valdir meleiro. Instrumentação e Identificação de um Processo de Sanitização Cinética CIP. **2011**, 134.
- (110) Goode, K. Characterising the Cleaning Behaviour of Brewery Foulants., University of Birmingham, 2012.
- (111) Schlüßer, H. J. Zur Kinetik von Reinigungsvorgängen an Festen Oberflächen. *Brauwissenschaft* **1976**, No. 29, 263-268.
- (112) Crow, S. Peracetic Acid Sterilization: A Timely Development for a Busy Healthcare Industry. *Infection Control and Hospital Epidemiology* **1992**, 13 (2), 111–113.
- (113) Greenspan, F. P.; MacKell, D. G. The Application of Peracetic Acid Germicidal Washes to Mold Control of Tomatoes. *Food Technology* **1951**, 5, 95–97.
- (114) Silva, S. de M. Estudo Da Cinética de Decomposição de Soluções de Ácido Peracético Com Material Orgânico, Centro Universitário Mauá, 2010.
- (115) Block, S. S. *Disinfection, Sterilization, and Preservation*, 4th ed.; Lea and Febiger, 1991.
- (116) Trägårdh, G.; Johansson, D. Purification of Alkaline Cleaning Solutions from the Dairy Industry Using Membrane Separation Technology. *Desalination* **1998**, 119 (1–3), 21–29. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00087-3).
- (117) SIMPSON, A. E.; BUCKLEY, C. A. THE TREATMENT OF INDUSTRIAL EFFLUENTS CONTAINING SODIUM HYDROXIDE TO ENABLE THE REUSE OF CHEMICALS AND WATER. *Desalination* **1987**, 67, 409–429.
- (118) Savall, A. Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents. *CHIMIA* **1995**, 49, 23–27.
- (119) Vaughan, A.; O’Sullivan, T.; Sinderen, D. Enhancing the Microbiological Stability of Malt and Beer - A Review. *Journal of the Institute of Brewing* **2005**, 111 (4), 355–371. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2005.tb00221.x>.
- (120) Piepiórka-Stepuk, J.; Kufel, A.; Czerwińska, E.; Kalak, T.; Prochaska, K. Impact of Storage at Room Temperature on the Properties of CiP Solutions: Impact of Storage at Room Temperature on the Properties of CiP Solutions. *J. Inst. Brew.* **2019**, 125 (3), 374–382. <https://doi.org/10.1002/jib.571>.
- (121) catalogo.pdf <http://www.serrainox.com.br/catalogo.pdf> (accessed 2019 -11 -05).
- (122) Durello, R. S.; Silva, L. M.; Bogusz Jr., S.; Durello, R. S.; Silva, L. M.; Bogusz Jr., S. QUÍMICA DO LÚPULO. *Química Nova* **2019**, 42 (8), 900–919. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170412>.
- (123) Christensen, J.; Ladefoged, A. M.; Nørgaard, L. Rapid Determination of Bitterness in Beer Using Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of the Institute of Brewing* **2005**, 111 (1), 3–10. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2005.tb00642.x>.
- (124) Davies, S.; Sykes, T.; Philips, M.; Hancock, J. 10 - Hygienic Design and Cleaning-In-Place (CIP) Systems in Breweries. In *Brewing Microbiology*; Hill, A. E., Ed.; Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition; Woodhead Publishing: Oxford, 2015; pp 221–239. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-331-7.00010-1>.
- (125) Baxter, E. D.; Hughes, P. S. *Beer : Quality, Safety and Nutritional Aspects*; Royal society of chemistry, 2001.
- (126) Diaz, L. F.; Bertoldi, M.; Bidlingmaier, W.; Stentiford, E. *COMPOST SCIENCE AND TECHNOLOGY*; 2007.
- (127) Fabrizio, A.; Tambone, F.; Genevini, P. Effect of Compost Application Rate on Carbon Degradation and Retention in Soils. *Waste Management* **2009**, 29 (1), 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.010>.

- (128) Sharma, P.; Gujral, H. S. Effect of Sand Roasting and Microwave Cooking on Antioxidant Activity of Barley. *Food Research International* **2011**, *44* (1), 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.030>.
- (129) Howard, A. THE WASTE PRODUCTS OF AGRICULTURE: THEIR UTILIZATION AS HUMUS. *Journal of the Royal Society of Arts* **1933**, *82* (4229), 84–121.
- (130) Carvalho, C. R. B. COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS VERDES E ORGÂNICOS ALIMENTARES, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- (131) KIEHL, E. J. *Manual de Compostagem*; Editora Ceres: Piracicaba, 1998.
- (132) PEIXOTO, R. T. G. Compostagem: Opção Para o Manejo Orgânico Do Solo. Circular, *57*, IAPAR, 48p 1998.
- (133) Cerri, C. E. P. COMPOSTAGEM; Piracicaba – São Paulo, 2008.
- (134) ALEXANDER, M. *Introduction to Soil Microbiology*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1977.
- (135) PEREIRA NETO, J. T. Lixo Urbano No Brasil: Descaso, Poluição Irreversível e Mortalidade Infantil. *Ação Ambiental* **1998**, 8–11.
- (136) POINCELOT. *The Biochemistry and Methodology of Composting*; 1975.
- (137) Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; 1994.
- (138) MAILLARD, L. C. Synthesis of Humus-like Substances by the Interaction of Amino Acids and Reducing Sugars. *Ann. Chim. Phys* **1916**, 258–317.
- (139) Sánchez-Monedero, M. A.; Roig, A.; Paredes, C.; Bernal, M. P. Nitrogen Transformation during Organic Waste Composting by the Rutgers System and Its Effects on PH, EC and Maturity of the Composting Mixtures. *Bioresource Technology* **2001**, *78* (3), 301–308. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00031-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00031-1).
- (140) Woods, L. E.; Cole, C. V.; Elliott, E. T.; Anderson, R. V.; Coleman, D. C. Nitrogen Transformations in Soil as Affected by Bacterial-Microfaunal Interactions. *Soil Biology and Biochemistry* **1982**, *14* (2), 93–98. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(82\)90050-5](https://doi.org/10.1016/0038-0717(82)90050-5).
- (141) Jeong, Y.-K.; Kim, J.-S. A New Method for Conservation of Nitrogen in Aerobic Composting Processes. *Bioresource Technology* **2001**, *79* (2), 129–133. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00062-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00062-1).
- (142) Agyei-Aye, K.; Chian, M. X.; Lauterbach, J. H.; Moldoveanu, S. C. The Role of the Anion in the Reaction of Reducing Sugars with Ammonium Salts. *Carbohydrate Research* **2002**, *337* (21–23), 2273–2277. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(02\)00221-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(02)00221-5).
- (143) Heitner, C.; Dimmel, D.; Schmidt, J. *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, 1st ed.; B/W Illustrations, 2010.
- (144) Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Silva, V. L.; Colodette, J. L. Determinação Da Relação Siringila/Guaiacila Da Lignina Em Madeiras de Eucalipto Por Pirólise Acoplada à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (PI - CG/EM). *Quím. Nova* **2008**, *31* (8).
- (145) Daré Alves, É.; Soares Pinheiro, O.; Oliveira Souza da Costa, A.; Ferreira da Costa Junior, E. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. *RL* **2015**, *16* (26), 205–218. <https://doi.org/10.31514/rliberato.2015v16n26.p205>.
- (146) TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI Test Methods T 204 Om-88: Solvent Extractives of Wood and Pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.
- (147) Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. Standard T 211 Om-12: Ash in Wood, Pulp, Paper, and Paperboard: Combustion at 525°C. Atlanta: TAPPI Standard Method; 2012.

- (148) Templeton, D.; Ehrman, T. Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory - NREL*. **1995**, LAP-004.
- (149) Templeton, D.; Ehrman, T. Determination of Acid-Insoluble Lignin in Biomass. *National Renewable Energy Laboratory - NREL*. **1995**, LAP-003.
- (150) Assandri, D.; Pampuro, N.; Zara, G.; Bianco, A.; Cavallo, E.; Budroni, M. Co-Composting of Brewers' Spent Grain with Animal Manures and Wheat Straw: Influence of Two Composting Strategies on Compost Quality. *Agronomy* **2021**, *11* (7), 1349. <https://doi.org/10.3390/agronomy11071349>.
- (151) Ikram, S.; Huang, L.; Zhang, H.; Wang, J.; Yin, M. Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain: Composition and Preservation of BSG.... *Journal of Food Science* **2017**, *82* (10), 2232–2242. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13794>.
- (152) Panjičko, M.; Zupančič, G. D.; Fanedl, L.; Logar, R. M.; Tišma, M.; Zelić, B. Biogas Production from Brewery Spent Grain as a Mono-Substrate in a Two-Stage Process Composed of Solid-State Anaerobic Digestion and Granular Biomass Reactors. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *166*, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.197>.
- (153) Andreas Weger; Samir Binder; Matthias Franke; Andreas Hornung; Winfried Russ; Wolfgang Mayer. Solid Biofuel Production by Mechanical Pre-Treatment of Brewers Spent Grain. *Chemical Engineering Transactions* **2014**, *37*, 661–666. <https://doi.org/10.3303/CET1437111>.
- (154) Rojas-Chamorro, J. A.; Romero, I.; López-Linares, J. C.; Castro, E. Brewer's Spent Grain as a Source of Renewable Fuel through Optimized Dilute Acid Pretreatment. *Renewable Energy* **2020**, *148*, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.030>.
- (155) Mussatto, S. I. Brewer's Spent Grain: A Valuable Feedstock for Industrial Applications: Brewer's Spent Grain and Its Potential Applications. *J. Sci. Food Agric.* **2014**, *94* (7), 1264–1275. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6486>.
- (156) Chanzu, H. A.; Onyari, J. M.; Shiundu, P. M. Brewers' Spent Grain in Adsorption of Aqueous Congo Red and Malachite Green Dyes: Batch and Continuous Flow Systems. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *380*, 120897. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120897>.
- (157) Pampuro, N.; Busato, P.; Cavallo, E. Effect of Densification Conditions on Specific Energy Requirements and Physical Properties of Compacts Made from Hop Cone. *Energies* **2018**, *11* (9), 2389. <https://doi.org/10.3390/en11092389>.
- (158) Olszewski, M. P.; Arauzo, P. J.; Maziarka, P. A.; Ronsse, F.; Kruse, A. Pyrolysis Kinetics of Hydrochars Produced from Brewer's Spent Grains. *Catalysts* **2019**, *9* (7), 625. <https://doi.org/10.3390/catal9070625>.
- (159) Jackowski, M.; Niedzwiecki, L.; Lech, M.; Wnukowski, M.; Arora, A.; Tkaczuk-Serafin, M.; Baranowski, M.; Krochmalny, K.; Veetil, V. K.; Seruga, P.; Trusek, A.; Pawlak-Kruczek, H. HTC of Wet Residues of the Brewing Process: Comprehensive Characterization of Produced Beer, Spent Grain and Valorized Residues. *Energies* **2020**, *13* (8), 2058. <https://doi.org/10.3390/en13082058>.
- (160) Pratap Singh, A.; Mandal, R.; Shojaei, M.; Singh, A.; Kowalczewski, P. Ł.; Ligaj, M.; Pawlicz, J.; Jarzębski, M. Novel Drying Methods for Sustainable Upcycling of Brewers' Spent Grains as a Plant Protein Source. *Sustainability* **2020**, *12* (9), 3660. <https://doi.org/10.3390/su12093660>.
- (161) Mussatto, S. I.; Roberto, I. C. Chemical Characterization and Liberation of Pentose Sugars from Brewer's Spent Grain. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81* (3), 268–274. <https://doi.org/10.1002/jctb.1374>.

- (162) Assandri, D.; Pampuro, N.; Zara, G.; Cavallo, E.; Budroni, M. Suitability of Composting Process for the Disposal and Valorization of Brewer's Spent Grain. *Agriculture* **2020**, *11* (1), 2. <https://doi.org/10.3390/agriculture11010002>.
- (163) Cherubin, M. R.; Oliveira, D. M. da S.; Feigl, B. J.; Pimentel, L. G.; Lisboa, I. P.; Gmach, M. R.; Varanda, L. L.; Morais, M. C.; Satiro, L. S.; Popin, G. V.; Paiva, S. R. de; Santos, A. K. B. dos; Vasconcelos, A. L. S. de; Melo, P. L. A. de; Cerri, C. E. P.; Cerri, C. C.; Cherubin, M. R.; Oliveira, D. M. da S.; Feigl, B. J.; Pimentel, L. G.; Lisboa, I. P.; Gmach, M. R.; Varanda, L. L.; Morais, M. C.; Satiro, L. S.; Popin, G. V.; Paiva, S. R. de; Santos, A. K. B. dos; Vasconcelos, A. L. S. de; Melo, P. L. A. de; Cerri, C. E. P.; Cerri, C. C. Crop Residue Harvest for Bioenergy Production and Its Implications on Soil Functioning and Plant Growth: A Review. *Scientia Agricola* **2018**, *75* (3), 255–272. <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2016-0459>.

Apêndice

Livro Análise Sensorial para Cervejas

Publicado em 2018



Artigo: A contribuição do LaBCCERva para o mercado malteiro e cervejeiro: desenvolvimento de malte com cevada cultivada na região centro-oeste

Publicado em 2018

A contribuição do LaBCCERva para o mercado malteiro e cervejeiro: desenvolvimento de malte com cevada cultivada na região centro-oeste

The University Contribution to the regional malt and brewing market in: Malting technology using barley from Midwest of Brazil

Lourenço di Giorgio Silva Pinheiro, Universidade de Brasília (UnB)
Grace Ferreira Ghesti, Universidade de Brasília (UnB)

RESUMO A Universidade de Brasília (UnB) apresenta um papel crucial na área cervejeira e malteira, sendo pioneira ao trabalhar o tema a nível de graduação e pós-graduação. O grupo de pesquisa e projeto de extensão LaBCCERVa (Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis) tem trabalhado com esses setores, contribuindo para o desenvolvimento regional das atividades. O objetivo do trabalho foi promover um ambiente interativo entre os setores produtivos relacionados à cerveja, proporcionando inovação tanto para a agroindústria quanto para o setor cervejeiro. O projeto resultou na identificação da cevada como inadequada para a produção de malte tipo pilsen, mas promissora para produção de maltes especiais. O aumento de microcervejarias no território nacional abriu oportunidade de produzir uma matéria-prima, que anteriormente era importada em sua totalidade, aumentando o valor agregado da cevada cultivada na região e promovendo a agroindústria local.

PALAVRAS-CHAVE: Malte, cerveja, ambiente de inovação, triplice hélice, educação cervejeira

Livro Cevada e Malteação

Publicado em 2021

Isabella de Oliveira Cenci
Eduardo Thiago Slomp
Lourenço Di Giorgio Silva Pinheiro
Grace Ferreira Ghesti

CEVADA E MALTEAÇÃO

Appris
editora

Patente depositada,



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018011822-6 A2



(22) Data do Depósito: 11/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 24/12/2019

(54) Título: REATOR DE CÂMARA ÚNICA E PROCESSO PARA MALTEAÇÃO DE GRÃOS EM LEITO FLUIDIZADO

(51) Int. Cl.: C12C 1/00; C12C 1/02; C12C 1/027; C12C 1/067.

(52) CPC: C12C 1/00; C12C 1/02; C12C 1/0275; C12C 1/067.

(71) Depositante(es): FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASILIA.

(72) Inventor(es): GRACE FERREIRA GHESTI; AMANDA DE SOUSA ALMEIDA; ALEXANDRE CAIRES RODRIGUES; LOURENÇO DI GIORGIO SILVA PINHEIRO; MARCIO LIMA DA SILVA; MATHEUS GONÇALVES DA SILVA E SOUZA.

(57) Resumo: A presente invenção relaciona-se com dispositivos para processamento de grãos, em particular, trata-se de um reator e processo para produção de malte. Situa-se no campo de equipamentos para aplicação na indústria de processamento de grãos, de bebidas e de gêneros alimentícios. A malteação é um processo de germinação controlado, utilizado pela indústria, que incrementa a atividade enzimática do grão resultando em um produto de alto valor agregado. Antes do processo propriamente dito de malteação, é necessário que os grãos apresentem as características físico-químicas e biológicas exigidas para tal finalidade (malteação) a fim de serem preparados. Este preparo compreende a separação das impurezas e matérias estranhas dos grãos por meio de equipamentos de limpeza. O processo de malteação é composto pelas etapas de maceração, germinação e secagem do malte. Cada uma destas etapas requer equipamentos e procedimentos específicos. A presente invenção consiste de um dispositivo e processo para produção de malte, onde as três etapas da malteação de grãos (maceração, germinação e secagem) ocorrem em uma única câmara vertical, de leito fluidizado, equipado com um sistema que permite o controle da temperatura, umidade, velocidade de entrada do fluido e do nível do leito fluidizado.

