

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS

PAOLA FERNANDA MEZZON KINTOPP

**SOLUBILIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES EM BAGAÇO DE MALTE
POR TRATAMENTO QUÍMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2019

PAOLA FERNANDA MEZZON KINTOPP

SOLUBILIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES EM BAGAÇO DE MALTE POR TRATAMENTO QUÍMICO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos - DAALM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira, como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Profa. Dra. Nádía Cristiane Steinmacher

MEDIANEIRA

2019



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação Engenharia de Alimentos

Paola Fernanda Mezzon Kintopp

Solubilização das hemiceluloses em bagaço de malte por tratamento químico

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado às 10:30 horas do dia 14 de junho de 2019 como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro(a) de Alimentos, do Curso de Bacharelado em Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Nádia Cristiane Steinmacher
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Carolina Castilho Garcia
Membro da Banca

Prof. Dr. Ilton José Baraldi
Membro da Banca

Paola Fernanda Mezzon Kintopp
Aluno

“A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso”

Medianeira, 14 de junho de 2019

RESUMO

KINTOPP, Paola Fernanda Mezzon. Solubilização das Hemiceluloses em Bagaço de Malte por Tratamento Químico. 2019. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Medianeira. Medianeira, 2019

O bagaço de malte é um subproduto da indústria cervejeira que é produzido em grande escala no processo de fabricação da bebida. Tem como destaque sua composição rica em fibras e proteínas, podendo ser aplicado como um ingrediente alternativo na indústria de alimentos. O objetivo deste trabalho foi solubilizar as hemiceluloses (arabinoxilanas) presentes no bagaço de malte por meio de um tratamento químico. Antes disso, foi realizada a secagem do resíduo cervejeiro a 60°C durante 14 horas. Para o tratamento químico foi usada autoclave como reator, em que as amostras foram submetidas a diferentes concentrações de ácido sulfúrico e diferentes tempos de permanência no reator seguindo um DCCR 2², com três repetições no ponto central e quatro pontos axiais. Modelos matemáticos foram usados para descrever o comportamento da cinética de secagem, entre eles o de Page, Midilli e Wang e Singh. Para avaliar a influência da hidrólise ácida no bagaço foram feitas análises de Açúcares Redutores (AR) e do Índice de Absorção de Água (IAA) para cada ensaio do DCCR. Em relação à secagem, os dados experimentais obtiveram o melhor ajuste ao modelo matemático de Page, relacionando a umidade relativa (RU) com o tempo de secagem do bagaço de malte, com um coeficiente de determinação acima de 0,999. Os melhores resultados para AR foram obtidos nas condições de tratamento mais brandas, resultando em 47 mg de AR/100 g de bagaço de malte para um tempo de 5 minutos e concentração de H₂SO₄ a 0,5 M, sendo que o bagaço de malte tratado somente com água destilada (controle), resultou em 5,51 mg de AR/100g de bagaço de malte. O resultado foi semelhante para o IAA, o melhor valor obtido ocorreu na mesma condição de tratamento (tempo de 5 minutos e concentração de H₂SO₄ a 0,5 M), com 2,85 g/ g amostra contra 6,95 g/g amostra para o controle. Com base nas duas análises foi possível concluir que nas condições experimentais estudadas, a faixa ótima para a solubilização das hemiceluloses no resíduo cervejeiro é de tempo de permanência no reator de até 13 minutos e empregando H₂SO₄ entre 0,2 e 0,5 M.

Palavras-chave: subproduto, hidrólise, secagem, modelos matemáticos.

ABSTRACT

KINTOPP, Paola Fernanda Mezzon. Solubility of Hemicelluloses in Brewers' spent grain by Chemical Treatment. 2019. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

Malt residue is a by-product of the beer industry produced on a large scale during the beer-brewing process. Its composition is rich in fibers and proteins which allows it to be used as an alternative ingredient in the food industry. The objective of this study was to solubilize the hemicelluloses (arabinoxylans) present in the malt residue by a chemical treatment. Previously, the brewing residue was dried at 60°C for 14 hours. For the chemical treatment, an autoclave was used as a reactor, in which the samples were submitted to different concentrations of sulfuric acid and different residence times in the reactor by a DCCR 2², with three repetitions at the central point and four axial points. Mathematical models were used to describe the behavior of drying kinetics including the model of Page, Midilli and Wang and Singh. To evaluate the influence of the acid hydrolysis on the bagasse, analyzes of Reducing Sugars (RS) and the Water Absorption Index (WAI) were performed for each DCCR assay. In relation to drying, the experimental data obtained the best fit to the mathematical model of Page, relating the relative humidity (RU) with the drying time of the brewing residue, with a coefficient of determination superior to 0,999. The best results for RS were obtained under the milder treatment conditions, resulting in 47 mg of RS / 100 g of brewing residue for a time of 5 minutes and concentration of H₂SO₄ at 0.5 M, the brewer's residue treated only with distilled water (control), resulted in 5.51 mg of RS / g of brewing residue. The results were similar for WAI, the best value obtained in the same treatment condition (5 minutes time and concentration of H₂SO₄ at 0.5 M), with 2.85 g / g sample against 6.95 g / g sample for the control. Based on the two analyzes it was possible to conclude that in the experimental conditions studied, the optimal range for the solubilization of the hemicelluloses in the brewing residue is a residence time in the reactor up to 13 minutes and employing H₂SO₄ between 0.2 and 0.5 M .

Keywords: by-product, hydrolysis, drying, mathematical models.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA BÁSICO DA PRODUÇÃO DE CERVEJA E/OU CHOPP	13
FIGURA 2 - SECÇÃO CRUZADA DO GRÃO DE CEVADA.....	14
FIGURA 3 - VARIEDADES DE CEVADA: A) DUAS FILEIRAS B) SEIS FILEIRAS. .	15
FIGURA 4 - ARRANJO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA PAREDE CELULAR	20
FIGURA 5 - CURVA DE SECAGEM TÍPICA EM CONDIÇÕES CONSTANTES DE SECAGEM; TEOR DE UMIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	22
FIGURA 6 - CURVA DE SECAGEM TÍPICA EM CONDIÇÕES CONSTANTES DE SECAGEM; TAXA DE SECAGEM EM FUNÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	23
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRABALHO PROPOSTO PARA HIDRÓLISE DE HEMICELULOSES EM BAGAÇO DE MALTE.....	27
FIGURA 8 - CURVA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE NA TEMPERATURA DE 60°C.....	34
FIGURA 9 - DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE AJUSTADOS PELO MODELO DE PAGE (1949).....	36
FIGURA 10 - DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE AJUSTADOS PELO MODELO DE MIDILLI ET AL. (2002)....	36
FIGURA 11 - DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE AJUSTADOS PELO MODELO DE WANG E SINGH (1978)..	37
FIGURA 12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE AR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO E DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO REATOR...	40

FIGURA 13 - CURVA DE CONTORNO PARA AR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO E DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO REATOR...41

FIGURA 14 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA IAA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO E DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO REATOR...44

FIGURA 15 - CURVA DE CONTORNO PARA IAA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO E DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO REATOR...44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO TRATAMENTO QUÍMICO DO BAGAÇO DE MALTE.....31

TABELA 2 - MATRIZ DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) PARA AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE HIDROLISE ÁCIDA DO BAGAÇO DE MALTE, SOB DIFERENTES CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....32

TABELA 3 - COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2), RAIZ DO ERRO QUADRÁTICO MÉDIO (REQM) E COEFICIENTES DOS MODELOS APLICADOS PARA O AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE A 60°C.....35

TABELA 4 - MATRIZ DO DELINEAMENTO PARA A RESPOSTA AR.....38

TABELA 5 - ANOVA PARA A RESPOSTA AÇÚCARES REDUTORES.....39

TABELA 6 - MATRIZ DO DELINEAMENTO PARA A RESPOSTA IAA.....42

TABELA 7 - ANOVA PARA O ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA).....43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	08
2 OBJETIVOS.....	09
2.1 OBJETIVO GERAL.....	09
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	09
3 JUSTIFICATIVA.....	10
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
4.1 FABRICAÇÃO DA CERVEJA.....	11
4.2 CEVADA.....	13
4.3 ÁGUA.....	16
4.4 LUPÚLO.....	16
4.5 ADJUNTOS.....	17
4.6 PRODUÇÃO E DESTINO.....	18
4.7 COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE.....	19
4.8 HEMICELULOSES.....	19
4.9 ARABINOXILANAS.....	21
4.10 SECAGEM.....	21
4.11 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	24
4.12 TRATAMENTO QUÍMICO DAS HEMICELULOSES.....	25
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
5.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	27
5.2 MÉTODOS.....	28
5.2.1 Secagem do bagaço de malte.....	28
5.2.2 Moagem do bagaço de malte.....	28
5.2.3 Modelagem matemática da cinética de secagem.....	28
5.2.4 Tratamento químico do bagaço de malte.....	30
5.2.5 Planejamento experimental.....	31
5.2.6 Determinação de açúcares redutores (AR).....	32
5.2.7 Determinação do índice de absorção de água (IAA).....	32
6 RESULTADOS.....	34
6.1 CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE.....	34
6.2 AÇÚCARES REDUTORES.....	37
6.3 ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA).....	41
7 CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

1 Introdução

O reaproveitamento de resíduos e subprodutos agroindustriais é necessário atualmente. De maneira geral, são produzidos em grande escala durante o seu processamento e se lançados de maneira indevida na natureza podem trazer grandes impactos ambientais devido à elevada carga de matéria orgânica (SCHONE et al., 2016).

A indústria cervejeira representa perfeitamente esse contexto, pois na fabricação da bebida há uma grande geração de subprodutos, destacando-se o bagaço de malte obtido na etapa de filtração do mosto. Estima-se que a cada 100 litros de cerveja produzida, são gerados entre 14 a 20 kg de bagaço. Tais subprodutos podem ser fontes de matérias-primas alternativas para processos de obtenção de energia e também de alimentos, garantindo uma redução de custos com o seu tratamento para a própria indústria (MINELLA, 1999; SANTOS, RIBEIRO, 2005).

O bagaço de malte é muito utilizado na alimentação de animais como um ingrediente substituto nas rações, por exemplo. Na alimentação humana há muitos estudos visando sua aplicação em pães, bolos e biscoitos por seu alto teor de fibras (VIEIRA; BRAZ, 2001; MATTOS, 2010).

A sua composição química depende de vários fatores, como o uso de adjuntos, a variedade da cevada utilizada, as condições do processo na produção da cerveja, entre outros. É rico em fibras, das quais a hemicelulose está presente em torno de 30%, sendo arabinosilana encontrada em maior quantidade, na concentração de 21% a 28% (MUSSATO et al., 2006).

As pessoas tem buscado cada vez mais melhorar a sua qualidade de vida, o que inclui, entre outras medidas, uma alimentação saudável. Produtos ricos em fibras solúveis ou enriquecidos com elas se enquadram nesta categoria, trazendo inúmeros benefícios à saúde de seus consumidores (SILVA et al., 2009). Dessa forma, este trabalho teve como objetivo a solubilização da arabinosilana presente no bagaço de malte para possível aplicação em alimentos, optando-se como forma de tratamento a hidrólise ácida do resíduo cervejeiro submetido à alta temperatura, usando autoclave como reator.

2 Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo solubilizar as hemiceluloses (arabinoxilanas) por meio do tratamento químico do bagaço de malte.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modelar matematicamente a secagem do bagaço de malte, relacionando tempo com a razão de umidade do produto;
- Hidrolisar o bagaço de malte através do tratamento químico;
- Avaliar o tratamento químico em relação aos Açúcares Redutores e Índice de Absorção de Água;
- Otimizar o processo de hidrólise do bagaço de malte, visando obter uma maior concentração de açúcares redutores e um menor índice de absorção de água.

3 JUSTIFICATIVA

Atualmente, tem-se uma preocupação maior com a reciclagem e reuso dos resíduos gerados nos processos industriais como forma de reduzir custos e se manter no mercado. Dessa forma, alguns subprodutos da agroindústria, como o bagaço de malte, podem ser empregados como uma matéria-prima alternativa na indústria de alimentos.

Para ser utilizado como um ingrediente alternativo, o bagaço de malte deve ser previamente seco, pois apresenta uma alta umidade que acarreta em sua degradação. Esta operação, além de facilitar o transporte, manejo e armazenamento do produto, irá prolongar seu tempo de vida útil.

O bagaço de malte é rico em fibras e proteínas, tornando o mesmo um ótimo ingrediente na fabricação de pães e biscoitos. As fibras trazem benefícios à saúde do consumidor, aumentando o valor agregado do produto e do resíduo. Do ponto de vista tecnológico, fibras podem ser adicionada em vários produtos de panificação e bebidas, pois aumenta a viscosidade, pode influenciar no volume final dos pães, não influência no sabor e, ainda, não eleva o valor calórico do produto.

Assim, este trabalho foi desenvolvido visando à solubilização das hemiceluloses presentes no bagaço de malte, tornando-o um ingrediente que possa substituir parcialmente os tradicionais em produtos alimentícios, trazendo benefícios para a indústria e para o consumidor.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 FABRICAÇÃO DA CERVEJA

Conforme o Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009, cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo (BRASIL, 2009). O processamento industrial da bebida pode ser dividido em três etapas básicas: produção de mosto, que envolve a moagem do malte, mosturação, filtração, fervura e clarificação; processo fermentativo, que é subdividido em fermentação e maturação; e acabamento, constituído por operações como filtração, gaseificação, envase e pasteurização (AQUARONE et al., 2001).

A produção da bebida inicia-se com a escolha da cevada. A cevada é o cereal mais usado na produção de cerveja por diversos fatores, destacando-se por possuir uma casca insolúvel que protege o grão e por formar uma camada filtrante na etapa de clarificação. Além disso, o grão é rico em amido e apresenta um alto teor de proteínas em quantidade suficiente para fornecer os aminoácidos necessários para a levedura na etapa de fermentação (CARVALHO, 2007).

Antes da produção do mosto, deve-se obter o malte cervejeiro. Nessa operação, a cevada é umedecida pela imersão dos grãos em água sob condições controladas de temperatura e aeração, levando à sua germinação. O grão germinado úmido, denominado malte verde, é submetido à secagem em condições especiais, evitando sua deterioração sem inativar as enzimas (LIMA, 2010).

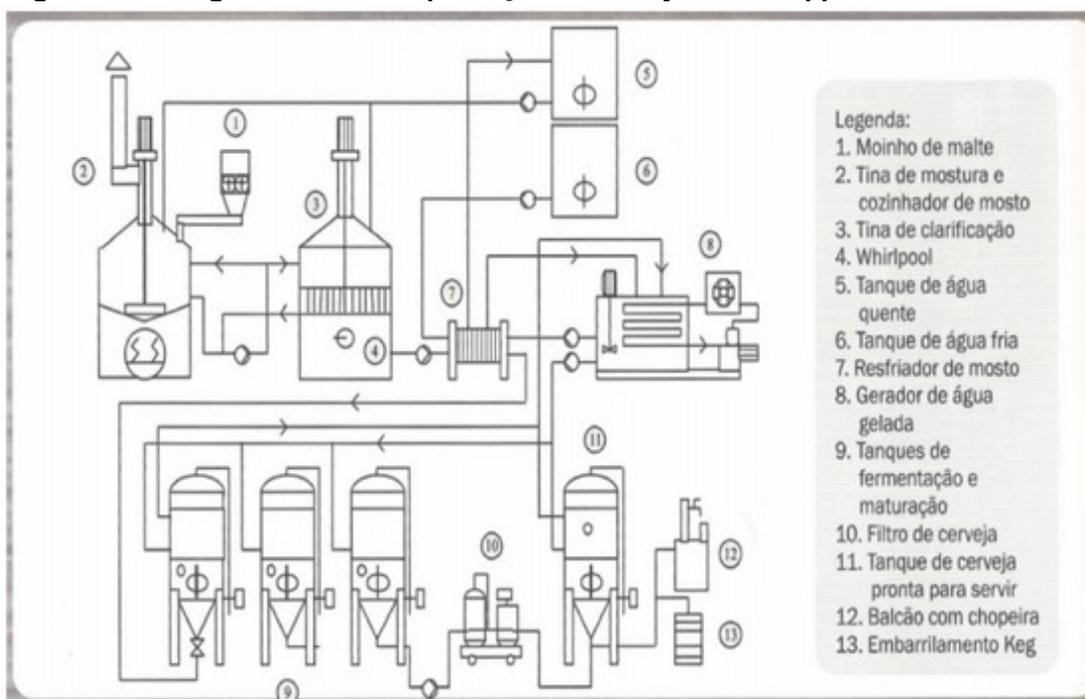
A etapa de produção do mosto inicia-se com a moagem do malte, tendo como objetivo romper a casca, expondo o endosperma e, assim, facilitar a atuação da enzima em todos os elementos constituintes do grão. A moagem apresenta um ponto ideal, não podendo ser muito fina nem muito grossa, pois influencia as etapas de mosturação, filtração e extração do bagaço. Na mosturação, as enzimas produzidas na maltagem são ativadas e dão início à hidrólise do amido a açúcares fermentáveis. O malte moído e os adjuntos são cozidos, tendo como finalidade extrair e hidrolisar seus componentes, formando o mosto. A clarificação ou filtração é a etapa em que as substâncias solubilizadas durante a mosturação são separadas

das insolúveis, resultando no bagaço de malte. Este resíduo insolúvel é composto pela casca da cevada maltada e proteína coagulada. Como resultado da filtração, deve-se obter o mosto mais límpido possível, pois a turvação excessiva acarreta maior perda de mosto, atrapalha a fermentação, maturação, além de afetar a qualidade, estabilidade do paladar e perda do amargor da cerveja (AQUARONE et al, 2001; CARVALHO, 2007).

Em seguida, o mosto é fervido juntamente com o lúpulo, visando sua esterilização e concentração, inativação das enzimas, coagulação proteica e a transferência dos compostos aromáticos e amargos do lúpulo para o mosto. Após a fervura, o mosto passa por uma etapa de retirada do precipitado, resfriamento e posterior aeração, seguindo para a fermentação (VENTURINI FILHO, 2010).

A fermentação inicia-se com a adição da levedura ao mosto, que então é destinado ao processo fermentativo, no qual a *Sacharomyces cerevisiae* irá converter os açúcares em etanol e CO₂. Este processo dura em média de 5 a 8 dias, depois a cerveja é transferida para os tanques de maturação, onde ocorrerão outras reações, resultando no refinamento do paladar da cerveja. A cerveja então segue para uma segunda filtração, a qual irá conferir o aspecto cristalino à bebida. Além disso, antes de ser envasada, passa por uma fase de acabamento, em que receberá dióxido de carbono, estabilizantes e antioxidantes. Por fim, a bebida é engarrafada e segue para a pasteurização (CARVALHO, 2007). Um fluxograma básico da fabricação de cerveja pode ser visto na Figura 1.

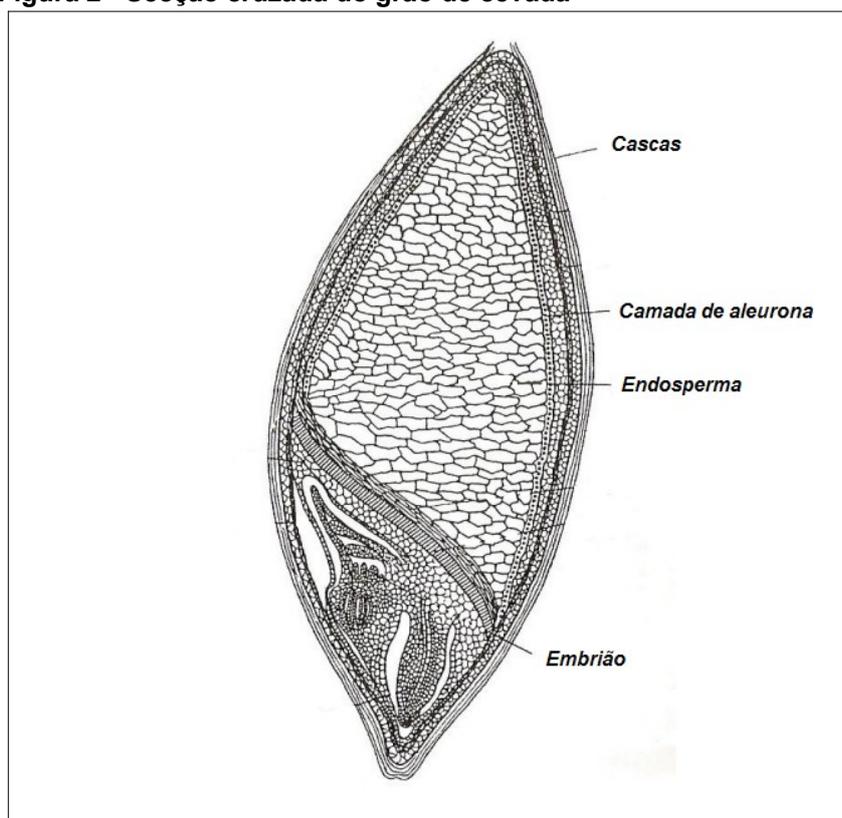
Figura 1 - Fluxograma básico da produção de cerveja e/ou chopp



Fonte: Reinold (2009).

4.2 CEVADA

A cevada é uma gramínea que pertence ao gênero *Hordeum*, seu grão apresenta uma estrutura formada por uma casca externa, endosperma amiláceo e germe, como pode ser observado na Figura 2. A casca é constituída por material celulósico, apresentando proteínas, resinas e taninos em menor quantidade. O endosperma é um tecido de reserva que acumula amido, envolto por uma camada de aleurona, responsável pela síntese e liberação das enzimas amilases e proteases, enquanto que a região do germe é aquela em que se tem início o processo de germinação do grão. O endosperma é constituído principalmente de amido, sendo formado em média de 24% de amilose e 76% de amilopectina. Em relação à fração lipídica, o grão da cevada possui os seguintes ácidos graxos: linoleico, oleico e palmítico nas proporções de 52%, 28% e 11%, respectivamente (AQUARONE et al., 1983; AQUARONE et al., 2001).

Figura 2 - Secção cruzada do grão de cevada

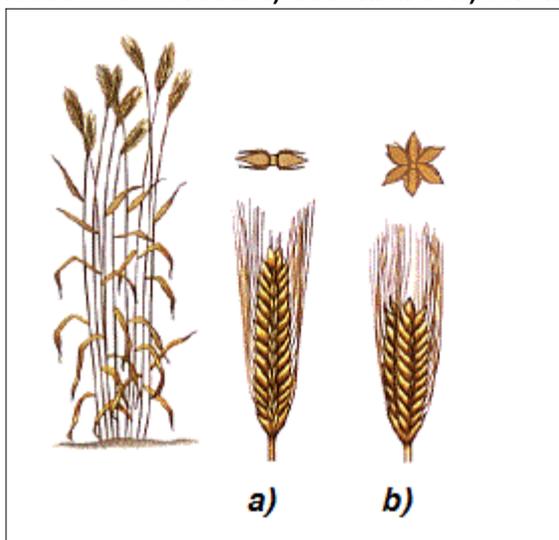
Fonte: adaptado de Kunze (1999).

As β -glucanas e arabinoxilanas são os componentes dominantes da fibra alimentar do grão, localizados na camada da aleurona e no endosperma. As β -glucanas são compostas por unidades de glicose, unidas por ligações glicosídicas β -1,4 e β -1,3, ocorrendo uma sequência de 2 a 3 ligações β -1,4 intercalada por uma ligação β -1,3 (FLEMING et al, 1977; WOODWARD et al, 1983). Em um estudo sobre o teor de β -glucanas envolvendo 10 variedades de cevada e outros cereais como trigo, triticale e aveia, Fujita e Figueroa (2003) encontraram valores oscilando de 2 a 10% para cevada, de 5% a 7% para aveia e valores inferiores a 1% para o trigo e triticale. Os autores atribuíram essa grande variação no teor de β -glucanas à variabilidade genética entre os cultivares de cevada. As arabinoxilanas estão presentes em proporções de 3 a 4% no grão de cevada inteiro e são encontradas em maior quantidade na camada de aleurona (60 a 70%), enquanto que a parede do endosperma amiláceo contém cerca de 20 a 40% desse polissacarídeo e uma quantidade muito maior de β -glucanas (IZYDORCZYK; BILIADERIS, 2007).

A inflorescência da planta é uma espiga em que os grãos podem estar alinhados em duas ou seis fileiras (Figura 3). As espiguetas em número de três

estão dispostas de lados alternados sobre uma ráquis e podem possuir as três flores férteis, gerando a cevada de seis fileiras, ou somente a flor central fértil, nesse caso, gerarão duas fileiras de grãos por espiga (LIMA, 2010).

Figura 3 - Variedades de cevada: a) duas fileiras b) seis fileiras



Fonte: Grover (2014).

Essa diferença não é apenas morfológica. A cevada de seis fileiras, quando comparada com a de duas, apresenta grãos menores e desuniformes e maior quantidade de casca. Por consequência, tem menor teor de amido e maior riqueza proteica. Assim, a cevada de seis fileiras deve apresentar maior dificuldade na produção de malte e na moagem dos grãos na cervejaria e menor rendimento na mosturação. Mas por outro lado facilita a filtração do mosto e aceita maior proporção de adjunto na formulação da cerveja (AQUARONE et al, 2001; LIMA, 2010). Segundo Hough (1985), a cevada utilizada para elaboração de malte é a mais rica em amido, responsável por gerar o extrato fermentescível e também por conter proteínas em quantidades mais que suficientes para as leveduras e substâncias nitrogenadas para a formação da espuma. Contudo, a escolha da variedade da cevada dependerá das exigências da cervejaria.

A composição do grão de cevada é em média de 15% de umidade, 10% de proteína, 1,5% de matéria graxa, 66,4% de carboidratos, 4,5% de fibras e 2,6% de cinzas (KENT, 1971).

4.3 ÁGUA

Segundo Venturini Filho (2010), a água é a principal matéria-prima no processo cervejeiro, pois constitui de 92 a 95% de massa da cerveja. Além disso, a indústria necessita de água para limpeza, malteação da cevada e geração de vapor; ela também pode ser considerada um dos fatores que determinam a localização da cervejaria. A composição da água deve ser relativamente uniforme e de boa qualidade, pois a quantidade de sais minerais e matéria orgânica influenciam os processos químicos e enzimáticos que ocorrem durante a fermentação, alterando a qualidade da cerveja produzida. Alguns requisitos básicos para obter água cervejeira de qualidade são: seguir padrões de potabilidade; apresentar alcalinidade de 50 mg/L ou menor e possuir concentração de cálcio ao redor de 50 mg/L.

O pH é outro fator importante, pois influencia a ação enzimática dos ingredientes do mosto. O pH utilizado deve ser neutro, na faixa 7,0. Quando a água não corresponder a este parâmetro, pode ser ajustada com fosfato diácido e triácido de sódio ou potássio e carbonato de sódio. O cloro também deve ser evitado, já que impede o desenvolvimento e ação de enzimas e leveduras (MARTINS, 1991).

Para cada tipo de cerveja conhecido, a água deve ter composição bem específica, como por exemplo, a cerveja *Pilsen* requer água pobre em sais minerais. Atualmente, tratamentos químicos e físicos corrigem a composição natural da água, possibilitando à indústria cervejeira utilizar a água disponível sem se deter na fabricação de determinado tipo de cerveja (REINOLD, 2009).

4.4 LÚPULO

O lúpulo (*Humulus lupulus*) é uma planta dióica que pertence à família *Cannabaceae*, ou seja, possui somente flores femininas ou masculinas. O interesse maior é na planta feminina não fertilizada, pois tem sua capacidade aromática maximizada. Suas flores são ricas em um material resinoso denominado lupulina, responsável pelo aroma e amargor característico da cerveja (AQUARONE et al., 1983; AQUARONE et al., 2001; MARTINS, 1991; VENTURINI FILHO, 2010).

As frações mais importantes da lupulina são as resinas e os óleos essenciais. As resinas são constituídas de alfa e beta-ácidos também chamados, respectivamente, de humulonas e lupulonas, sendo as humulonas a principal fonte do amargor da bebida. Os óleos essenciais são uma mistura de vários componentes como hidrocarbonetos, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos e álcoois, que além de apresentar influência no sabor, atuam no aroma da cerveja (AQUARONE et al., 2001).

O lúpulo pode ser comercializado na forma de flores secas, pó, extratos e pélete. Há ainda novas tecnologias aplicadas ao processo de lupulagem, como a produção de extratos isomerizados, que permitem o ajuste do amargor pós-fermentação, proteção contra luz e retenção de espuma. A utilização desses extratos, assim como a quantidade de lúpulo a ser adicionada, depende das necessidades particulares de cada processo e das características que se deseja obter na bebida. Assim, é uma etapa importante na formulação da cerveja, já que afeta diretamente suas características qualitativas (VENTURINI FILHO, 2010).

4.5 ADJUNTOS

Os adjuntos são definidos como produtos ou materiais que fornecem carboidratos para o mosto, desde que permitidos pela legislação. No Brasil, o decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009, diz que se pode substituir parte do extrato maltado por adjuntos cervejeiros, como cereais aptos para o consumo humano, maltados ou não-maltados, e amidos e açúcares de origem vegetal, cujo emprego não poderá ser superior a quarenta e cinco por cento em relação ao extrato primitivo (BRASIL, 2009).

De acordo com Aquarone et al. (2001) a utilização de adjuntos ocorre principalmente por razões econômicas, já que apresentam menor custo na produção de extrato. Tem como outra vantagem um melhoramento na qualidade sensorial e físico química da bebida acabada, deixando o produto mais leve, com coloração mais clara e maior brilho, aumentando sua estabilidade coloidal e a vida de prateleira. Por outro lado, se houver um abuso na quantidade utilizada, irá resultar

numa cerveja que pode apresentar sabor de grãos, com pouco corpo e espuma de qualidade inferior.

Os adjuntos são adicionados na fase de preparação do mosto cervejeiro, aproveitando as enzimas contidas no malte para hidrólise do amido em açúcares fermentescíveis. Adjuntos na forma de açúcares cristalizados ou xaropes também são utilizados, pois apresentam vantagens sobre os cereais, como baixos teores de proteínas, não precisam de pré-tratamento e necessitam de menores volumes de armazenamento devido à sua maior concentração (VENTURINI FILHO, 2010).

4.6 PRODUÇÃO E DESTINO

Segundo AQUARONE et al. (2001), somente as melhores cevadas são utilizadas na produção de cerveja, sendo grande parte da cevada produzida mundialmente, perto de 90%, destinada para alimentação animal.

No Brasil, a variedade mais cultivada é a BR- 2 (SANTOS et al., 2001). Segundo o IBGE (2019) a produção em 2018 de cevada em grãos foi superior a 325 mil toneladas, sendo a região Sul a maior produtora, com 312 mil toneladas do grão.

No que diz respeito ao bagaço de malte, o subproduto é gerado em grandes quantidades no processo cervejeiro, porém tem o seu emprego reduzido à alimentação animal (REINOLD, 1997). Essa utilização ocorre de maneira empírica, pois promove um bom desempenho dos animais a um baixo custo quando comparado a outros ingredientes tradicionais (VIEIRA; BRAZ, 2001).

Por apresentar alta umidade, em torno de 80%, tem seu transporte dificultado e um tempo de vida útil reduzido para 30 dias se consumido *in natura*. Na alimentação humana, pode ser inserido em pães e biscoitos, pois o alto teor de fibras traz benefícios ao consumidor de maneira funcional e nutricional (ASCHERI et al., 2007; MATTOS, 2010).

Segundo Dragone (2007), por apresentar granulometria grosseira e coloração marrom clara, este material não deve ser usado de forma direta no alimento, mas na forma de farinha, e ser adicionado em pequenas quantidades em

produtos que não possuam coloração branca por alterarem o sabor e a cor dos mesmos, como bolos, alguns pães e biscoitos.

4.7 COMPOSIÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE

O bagaço de malte é um subproduto da indústria cervejeira proveniente da filtração do mosto que corresponde a 85% dos resíduos gerados, cerca de 20 kg de bagaço para cada 100 litros de cerveja produzida (REINOLD, 1997; SANTOS; RIBEIRO, 2005).

É constituído basicamente da casca da cevada maltada, resíduos de lúpulo e de outros cereais quando utilizados como adjuntos. Sendo assim, sua composição química depende de vários fatores como a variedade da cevada utilizada, tempo de colheita, uso de adjuntos na formulação da cerveja, processo tecnológico empregado na cervejaria, entre outros (MUSSATTO et al., 2006; SANTOS et al., 2003).

De acordo com Reinold (1997) o bagaço de malte apresenta 35% de hemicelulose, 20% de celulose, 10% de lignina e 10% de lipídios. Já Dragone e Roberto (2010), afirmam que o bagaço de malte é rico em proteínas e fibras, as quais correspondem a cerca de 20 e 70% (p/p) da sua composição, respectivamente. Em relação às fibras, hemicelulose e celulose correspondem a 28% (p/p) cada, respectivamente, e a lignina a 17% (p/p). A hemicelulose é formada principalmente pelos polissacarídeos xilose e arabinose, presentes em relação de aproximadamente 2:1. Além disso, o bagaço de malte também contém extrativos e cinzas em menores proporções e algumas vitaminas, pois estas são parcialmente solubilizadas durante a elaboração do mosto cervejeiro.

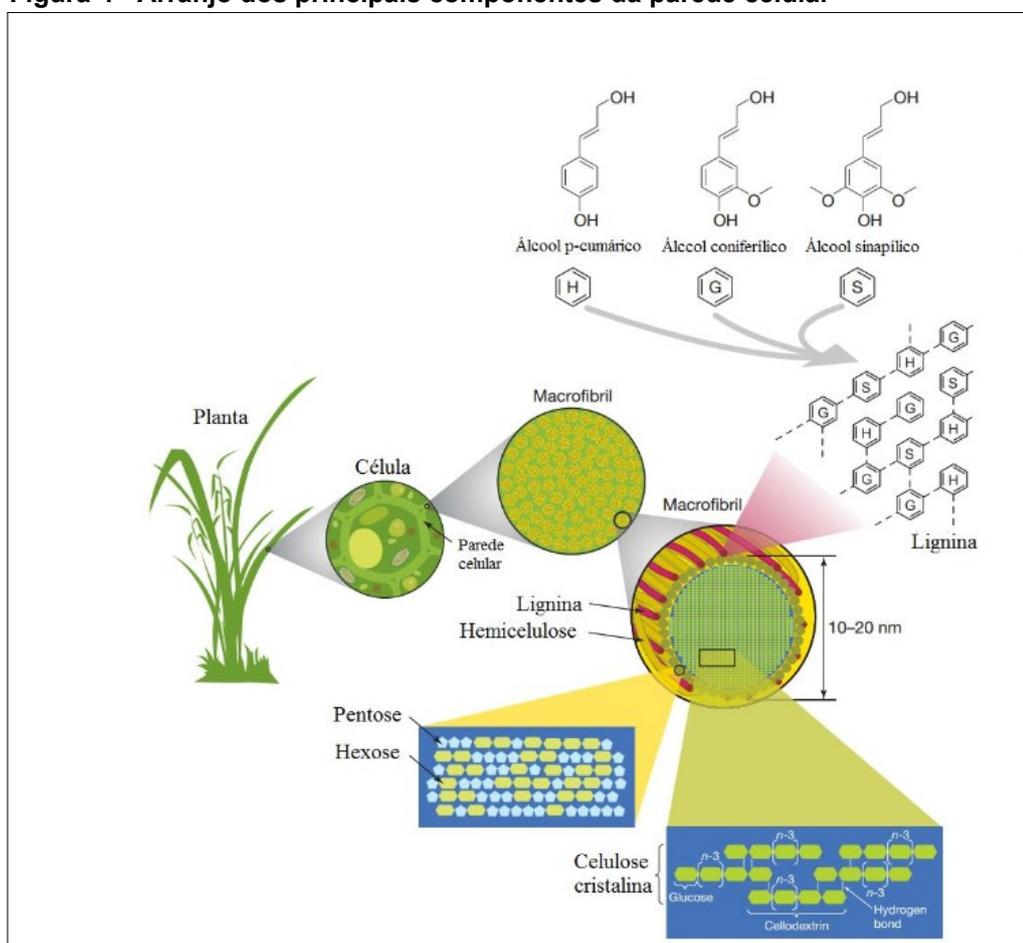
4.8 HEMICELULOSE

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos heterogêneos que, junto com celulose e a lignina formam a parede celular das plantas,

representando cerca de 20 a 40 % em peso da sua biomassa (MCKENDRY, 2002). São formadas por uma combinação de pentoses, hexoses e ácidos urônicos, podendo ser lineares ou ramificadas. As cadeias centrais são constituídas por xilanos, galactanos ou mananos e as laterais por arabinose ou galactose (TAVERNARI et al., 2008).

A hemicelulose está ligada firmemente às microfibrilas da celulose por ligações não-covalentes (MCKENDRY, 2002). A estrutura central das hemiceluloses é um homopolímero, o qual é formado por monossacarídeos unidos por ligações $\beta(1-4)$. É classificada de acordo com o monossacarídeo predominante na cadeia principal e na ramificação. No caso das arabinoxilanas, como há mais de um açúcar predominante na composição, xilose e arabinose, o nome misto é usado (FERREIRA-FILHO, 1994). Na figura abaixo (Figura 4) pode-se observar a estrutura da parede celular.

Figura 4 - Arranjo dos principais componentes da parede celular



Fonte: Rubin (2008).

Nas cascas de cevada, as hemiceluloses representam 30% em peso seco de material sólido, sendo as arabinoxilanas presentes em maior quantidade. No bagaço de malte estão presentes em concentrações de 21 a 28% (KRAWCZYK et al., 2008; MUSSATO; ROBERTO, 2006).

4.9 ARABINOXILANAS

As arabinoxilanas são formadas por uma cadeia linear de xilana, unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, tendo como grupo substituinte moléculas de L-arabinose. A xilose pode apresentar dois graus de substituição, monosubstituída ou dissubstituída, conforme o número de resíduos de arabinose. Esses resíduos interagem com a cadeia principal através de ligações glicosídicas $\alpha(1-2)$, $\alpha(1-3)$ ou ambas. Com menor frequência, podem ser encontrados resíduos de ácido ferúlico e/ou p-coumárico, unidos na posição O-5 da arabinose por meio de uma ligação éster (ISHII, 1997; IZYDORCZYK; BILIADERIS, 1995).

Portanto, as xilanas apresentam uma estrutura altamente ramificada e complexa, sendo que os seus substituintes e o grau de substituição depende da fonte da qual a xilana foi isolada (KULKARNI; SHENDYE; RAO, 1999).

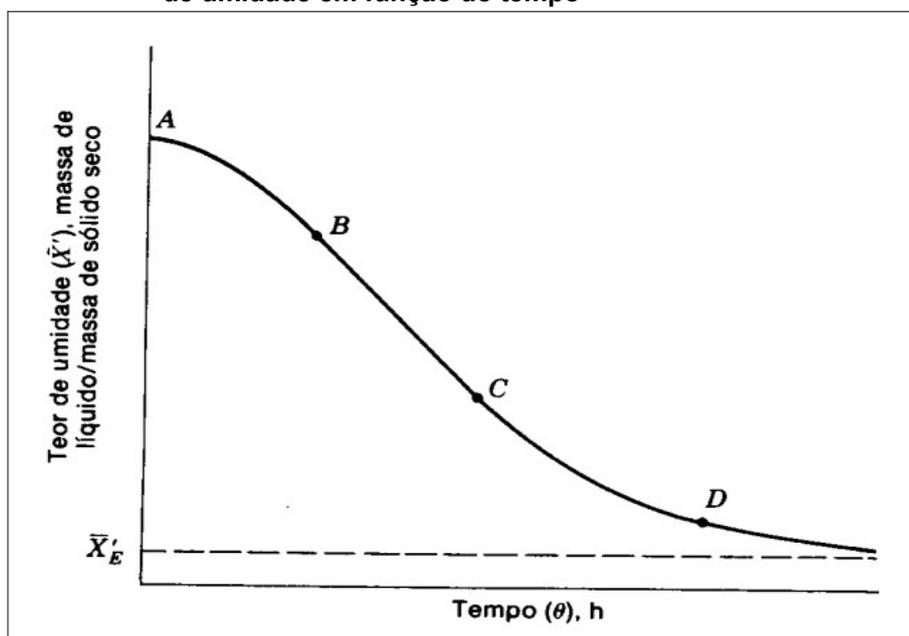
Podem ser classificadas em solúveis em água e insolúveis em água, neste último caso, necessitam de um tratamento alcalino ou o uso de enzimas xilanolíticas para sua extração (COURTIN; DELCOUR, 2002; GRUPPEN; HAMMER; VORAGEM, 1992).

4.10 SECAGEM

A transferência de um líquido encontrado em um sólido úmido para uma fase gasosa não saturada é conhecida como secagem e este processo mantém sempre o mesmo comportamento quando submetido a um gás com temperatura e umidade fixas (FOUST, 1980).

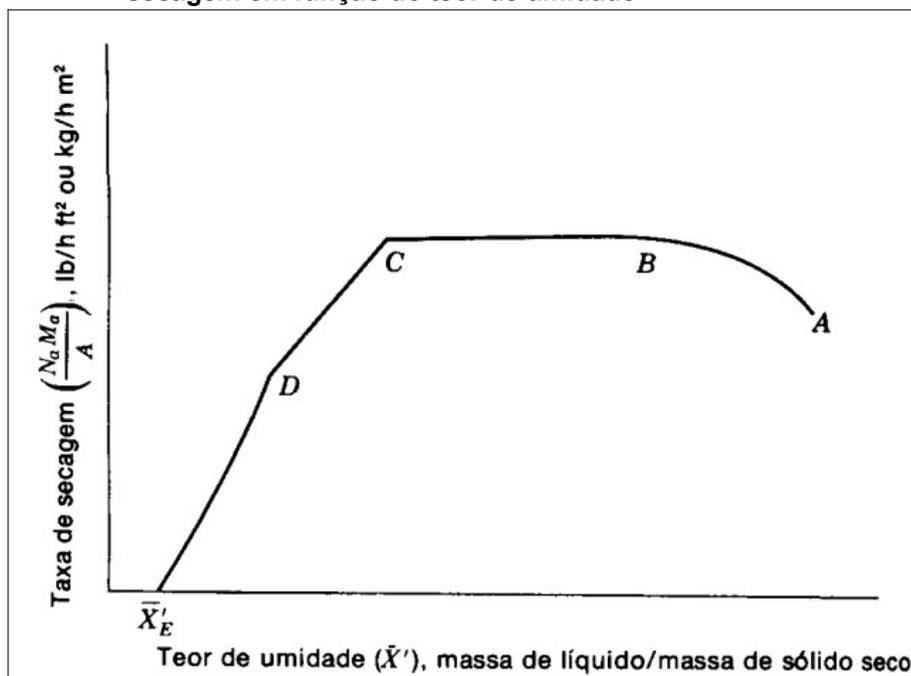
Inicialmente, quando o sólido úmido entra em contato com o meio secante ele tende a atingir a temperatura do meio a que foi submetido, ou seja, a temperatura da sua superfície tende a alcançar a temperatura de bulbo úmido do meio secante, e isso é conhecido como regime não permanente. Após atingir o regime permanente, a taxa de secagem e a temperatura permanecem constantes. Esse período da secagem é conhecido como período de secagem a taxa constante e termina quando o sólido atinge o teor de umidade crítico. O teor de umidade crítico é o ponto em que o movimento do líquido para a superfície do sólido torna-se insuficiente para substituir o líquido que está sendo evaporado, sendo dependente da estrutura porosa do sólido, da espessura da amostra e da velocidade de secagem. Nesse ponto, a taxa de secagem irá diminuir e a temperatura do sólido irá aumentar, trata-se do período de taxa decrescente, podendo ser mais duradouro que o período a taxa constante, e ocorre até chegar ao teor de umidade de equilíbrio, no qual a taxa de secagem se aproxima de zero. O sólido ainda irá apresentar umidade, mas a mesma estará em equilíbrio com o vapor contido no meio de secagem (FOUST, 1980). A Figura 4 e a Figura 5 mostram curvas típicas de secagem, uma na base do teor de umidade contra o tempo e a outra da taxa de secagem em função do teor de umidade.

Figura 5 - Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo



Fonte: Foust (1980).

Figura 6 - Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade



Fonte: Foust (1980).

Nas Figuras 5 e 6, o segmento AB consiste no regime não permanente, em que a temperatura do sólido tende a atingir a temperatura de bulbo úmido do meio secante. O segmento BC apresenta o período a taxa constante, no qual toda a superfície do sólido está saturada de água e a secagem acontece como uma evaporação de uma massa de líquido livre, sem influência direta do sólido no processo. No ponto C o teor de umidade é o mínimo para suprir toda a superfície com a película do líquido a ser evaporado. Entre os pontos C e D a superfície fica mais pobre em líquido, pois a velocidade de transferência do líquido do interior do sólido para a superfície é menor que a velocidade de transferência da massa da superfície para o meio secante. No ponto D não há mais nenhuma área superficial do sólido saturada com líquido, e a partir daí a secagem se torna muito mais lenta, pois ela passa a ocorrer por difusão do vapor das partes mais internas do sólido para sua superfície, que então se difunde para a corrente gasosa. Em teores de umidade abaixo do ponto D, toda a evaporação ocorre do interior do sólido até atingir o teor de umidade de equilíbrio (X'_E) (FOUST, 1980).

Segundo Foust (1980) os materiais são divididos em duas classes principais considerando seu comportamento no processo de secagem: a primeira é constituída por sólidos granulados ou cristalinos que retêm a umidade nos interstícios entre as

partículas ou em poros superficiais rasos e abertos, geralmente são materiais inorgânicos. Caracterizado por um movimento da umidade relativamente livre, apresenta uma fase de período a taxa constante longa e os teores de umidade de equilíbrio são usualmente muito próximos de zero.

A segunda classe é representada por sólidos orgânicos que são amorfos, fibrosos ou gelatinosos, como ovos, sangue animal, cereais, amido, extrato de soja e de café solúvel, entre outros. Nesses materiais a água faz parte da estrutura do sólido ou é retida no interior das fibras e poros internos delgados, o movimento da umidade é lento e ocorre pela difusão do líquido através do sólido, o que acaba controlando a velocidade secagem. Apresenta período a taxa constante reduzido e a taxa decrescente mais longo, com teores de umidade de equilíbrio elevados (FOUST, 1980).

4.11 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática tem como um de seus objetivos tentar explicar e/ou resolver problemas do cotidiano dos seres humanos de maneira matemática, fazendo uso de suas teorias e conceitos. No processo de secagem, geralmente, se faz uso de modelos empíricos, semi-empíricos e analíticos (ARAÚJO, 2002; BURAK, 1992; DOMENICO, CONRAD; 2015).

Os modelos empíricos de secagem relacionam somente o teor de umidade e o tempo de secagem com os dados obtidos experimentalmente para várias temperaturas, não levando em consideração os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros, como resistência interna à transferência de massa e calor. Um exemplo é o modelo de Wang e Singh (BOERI, 2012; KEEY, 1972).

Os modelos semi-empíricos são derivados da segunda Lei de Fick, sendo fáceis de utilizar, pois fazem uma conexão entre a teoria e a aplicação, porém não consideram toda a complexidade do sistema. Entre os modelos semi-empíricos, o modelo de Dois Termos, o de Henderson e Pabis, o de Lewis, o de Page e o de Page Modificado, têm sido amplamente usados (PANCHARIYA et al., 2002; OZDEMIR; DEVRES, 1999; BOERI, 2012).

Em relação aos modelos analíticos ou teóricos, o modelo da difusão é o mais utilizado. Este modelo considera como mecanismo principal a difusão baseada na segunda Lei de Fick, o qual descreve que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK et al., 2002).

4.12 TRATAMENTO QUÍMICO DAS HEMICELULOSES

O tratamento químico e/ou físico-químico da biomassa lignocelulósica é muito utilizado como um pré-tratamento para a hidrólise enzimática, tendo como objetivo aumentar a acessibilidade da enzima no substrato. Dentre os mais utilizados estão: a hidrólise com ácido diluído, a hidrólise alcalina, a explosão de vapor e a autohidrólise (SANTIAGO, 2013).

A hidrólise ácida consiste na adição de algum ácido mineral diluído sob diferentes condições de tempo e temperatura no material. Geralmente se utiliza H_2SO_4 (ácido sulfúrico) ou HCl (ácido clorídrico) em temperaturas variando de 120 a 200°C. Nesse tratamento, as ligações éter entre os açúcares existentes na cadeia polimérica formada pela hemicelulose e celulose são rompidas, liberando os monômeros como glicose, xilose e arabinose, ou seja, os açúcares redutores (AGUILAR et al., 2002; PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000). A conversão da hemicelulose ocorre mais facilmente quando comparada a celulose e pode chegar a 85% (BRETHAUER; WYMAN, 2010).

Os resíduos agroindustriais podem ser ótimas matérias-primas para obtenção de açúcares fermentescíveis. No caso do bagaço de malte 30% é formado por hemiceluloses, principalmente arabinoxilanas, fibras que são parcialmente solúveis em água: aproximadamente 75% das arabinoxilanas se encontram na forma insolúvel em água (MEUSER, SUCKOW; 1986). Então, é necessário um tratamento com ácido para sua solubilização.

Em meio ácido o tratamento tem como objetivo hidrolisar polissacarídeos. Entretanto, quando o material é submetido a um tempo elevado de reação, são produzidos compostos como o ácido acético e os açúcares podem ser degradados a furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Como resultado, tem-se um baixo rendimento na recuperação dos monossacarídeos, além de que tais produtos inibem o crescimento

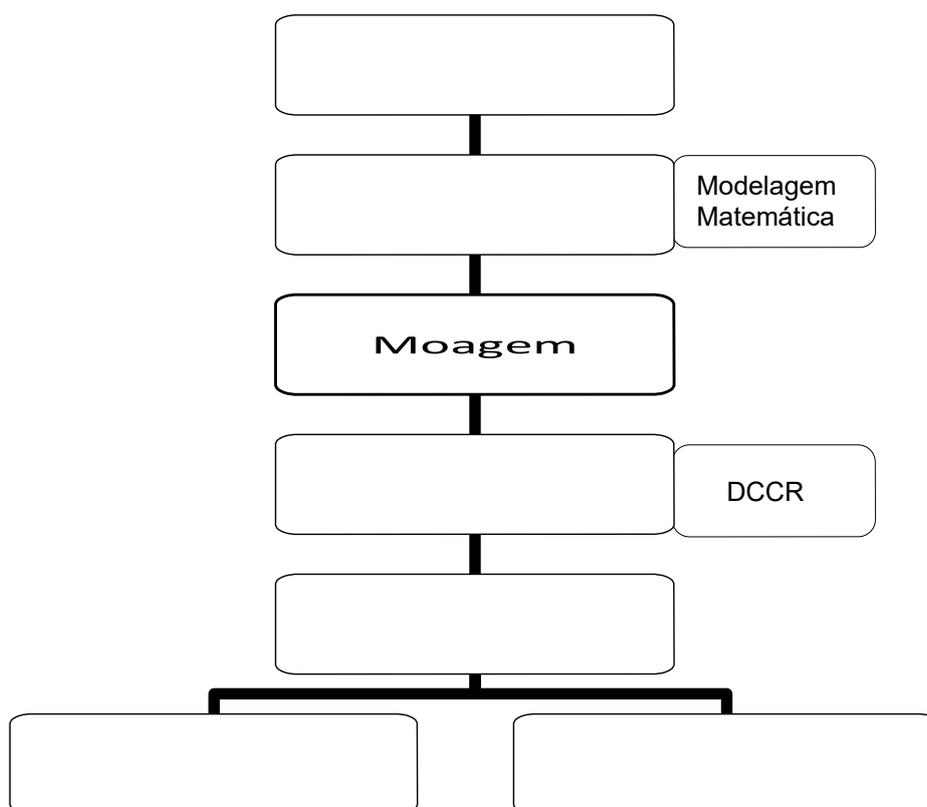
de microrganismos nos casos em que a fermentação é desejável. Para evitar que isso ocorra, a utilização de ácido diluído pode ser uma alternativa (RODRIGUES, 2007; MUSSATO; ROBERTO, 2004; PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000).

Em seu estudo, Dragone (2007) utilizou ácido sulfúrico para tratar bagaço de malte em autoclave e obteve uma eficiência maior que 76% na recuperação dos monômeros, obtendo hidrolisados com concentrações máximas de 13,21 e 8,21 g/L de xilose e arabinose, respectivamente. O bagaço de cana-de-açúcar também foi submetido a uma hidrólise com ácido sulfúrico no estudo de Morais e Broetto (2012), chegando a uma concentração de açúcares redutores até 22 vezes maior quando comparada a amostra tratada somente com água destilada, os melhores resultados foram atingidos com uma concentração de 7,0% de H_2SO_4 e para o tempo de permanência na autoclave de 45 minutos. Dessa forma, pode-se dizer que tais estudos têm demonstrado a eficiência deste pré-tratamento em diversos subprodutos agroindustriais, principalmente em relação à sua fração hemicelulósica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia seguida neste trabalho foi feita conforme as etapas apresentadas no fluxograma a seguir (Figura 7):

Figura 7 – Representação esquemática do trabalho proposto para hidrólise de hemiceluloses em bagaço de malte



Fonte: Autoria própria (2019).

5.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O bagaço de malte foi disponibilizado por uma indústria cervejeira localizada na região oeste do Estado do Paraná. A amostra foi coletada na etapa de filtração do mosto, armazenada em embalagem hermeticamente fechada e mantida em temperatura de congelamento até a secagem e realização do tratamento químico. Os reagentes utilizados no presente trabalho foram de grau analítico (PA), ou seja,

com um grau de pureza que não interfere no resultado das análises, cedidos pela própria universidade.

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Medianeira.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Secagem do bagaço de malte

O bagaço de malte foi seco em forno com circulação de ar, durante 14 horas a 60°C. Após secagem a amostra foi submetida à moagem.

5.2.2 Moagem do bagaço de malte

Nesta etapa, o bagaço de malte seco foi moído em um moinho de facas. A farinha obtida foi armazenada em temperatura de congelamento.

5.2.3 Modelagem matemática da cinética de secagem

Para modelar matematicamente o processo de secagem do bagaço de malte, foram retiradas amostras de aproximadamente 100 gramas do produto para a análise, a qual foi realizada em triplicata.

As amostras foram levadas para o forno com circulação de ar, a 60°C até obterem peso constante. Em intervalos de 10 minutos registrou-se o peso com uma balança semi-analitica com precisão de $\pm 0,01$ g até atingir duas horas. Após atingir duas horas, as pesagens procederam-se a cada 30 minutos, totalizando 8 horas.

Para a modelagem matemática, foram utilizados três modelos adaptados que relacionam a razão de umidade do produto, adimensional, com o tempo de secagem do bagaço de malte, partindo das condições em que o teor de água de equilíbrio do produto em base seca é zero.

A razão de umidade (RU) do bagaço de malte durante a secagem a 60°C foi determinada por meio da equação 1:

$$RU = \frac{M - M_e}{M_i - M_e} \quad (1)$$

Em que:

RU = razão de umidade do produto, adimensional;

M = teor de água do produto, decimal (b.s.);

M_e = teor de água de equilíbrio do produto, decimal (b.s.);

M_i = teor de água inicial do produto, decimal (b.s.).

O modelo de Page (1949), é dado pela equação (2):

$$RU = \exp(-k t^n) \quad (2)$$

Em que:

RU = Razão de umidade do produto;

k = constante de secagem;

n = coeficiente do modelo;

t = tempo.

O modelo de Midilli et al. (2002), é dado pela equação (3):

$$RU = \exp(-k t^n) + bt \quad (3)$$

Em que:

RU = Razão de umidade do produto;

k = constante de secagem;

n = coeficiente do modelo;

b = coeficiente do modelo;

t = tempo.

O modelo de Wang e Sing (1978), é dado pela equação (4):

$$RU = 1 + at + bt^2 \quad (4)$$

Em que:

RU = Razão de umidade do produto;

a = coeficiente do modelo;

b = coeficiente do modelo;

t = tempo

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de generalização foram obtidos por regressão não linear (Quasi-Newton), critério de convergência de 0,0001, com o auxílio do software apropriado. Para avaliar a eficiência do ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos propostos foram utilizados: coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrático médio ($REQM$), dada pela equação abaixo:

$$REQM = \left\{ \frac{\sum_{n=1}^N (RU_{calc} - RU_{exp})^2}{N} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Em que:

RU_{calc} = razão de umidade estimada pelo modelo;

RU_{exp} = razão de umidade experimental;

N = número de observações durante o experimento.

5.2.4 Tratamento químico do bagaço de malte

O bagaço de malte foi submetido ao tratamento químico em diferentes condições operacionais (Tabela 1), para avaliar a influência das seguintes variáveis: concentração de ácido sulfúrico e tempo de residência do material no reator (autoclave), na obtenção de Açúcares Redutores e Índice de Absorção de Água. Para os experimentos foi adotada a razão bagaço de malte: solução ácida de 2,5:50 (p/v), os quais foram acondicionados em frascos de Erlenmeyer devidamente fechados e autoclavados a 120°C. Todas as análises foram realizadas em triplicata, seguindo a metodologia utilizada por Pinheiro et al. (2010).

Tabela 1 - Condições operacionais do tratamento químico do bagaço de malte

Variáveis independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo (min)	5	13,1	32,5	51,9	60
Conc. Ácido (M)	0,2	0,5	1,1	1,7	2

Fonte: Autorial própria (2019).

5.2.5 Planejamento experimental

Como o presente estudo apresentou duas variáveis independentes, foi feito um delineamento composto central rotacional (DCCR), totalizando 11 ensaios, com quatro ensaios nos pontos axiais e três repetições no ponto central, os resultados foram analisados utilizando o software Statística 7.0 (Statsoft, USA). Os níveis utilizados e os ensaios experimentais encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz do delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliação do processo de hidrólise ácida do bagaço de malte, sob diferentes condições operacionais

Níveis codificados das variáveis	Níveis originais das variáveis
----------------------------------	--------------------------------

1	-1	-1	13,1	0,5
2	1	-1	51,9	0,5
3	-1	1	13,1	1,7
4	1	1	51,9	1,7
5	-1,41	0	5	1,1
6	1,41	0	60	1,1
7	0	-1,41	32,5	0,2
8	0	1,41	32,5	2
9	0	0	32,5	1,1
10	0	0	32,5	1,1
11	0	0	32,5	1,1

Fonte: Autoria própria (2019).

Os hidrolisados foram separados do resíduo sólido por filtração e caracterizados quanto à concentração de açúcares redutores e índice de absorção de água, respectivamente.

5.2.6 Determinação de açúcares redutores (AR)

Os açúcares redutores foram determinados pelo método colorimétrico de Somogyi-Nelson (NELSON, 1944), utilizando glicose como padrão. Após a filtração, os hidrolisados foram transferidos para um balão volumétrico e uma diluição na proporção 1:25 foi obtida para cada ensaio, seguindo para a quantificação dos açúcares redutores.

5.2.7 Determinação do índice de absorção de água (IAA)

O IAA foi determinado segundo a metodologia de Anderson et al. (1969), com algumas modificações. Foram pesados 0,5 gramas de amostra e adicionados 6 mL de água destilada em um tubo de centrifuga previamente tarado. Em seguida, os tubos foram mantidos sob agitação por 30 minutos e levados a centrífuga por 10 minutos a 3000 rpm. O líquido sobrenadante foi cuidadosamente colocado em uma placa de Petri tarada anteriormente, pesado e levado para secar em estufa a 105°C.

O material remanescente no tubo foi pesado. Após a secagem, a placa de petri com o resíduo de evaporação foi pesado.

O IAA foi calculado conforme a equação 6.

$$IAA = \frac{PRC}{PA - PRE} \quad (6)$$

Em que:

PRC = peso do resíduo de centrifugação (g);

PA = peso da amostra (g) (base seca);

PRE = peso do resíduo de evaporação (g).

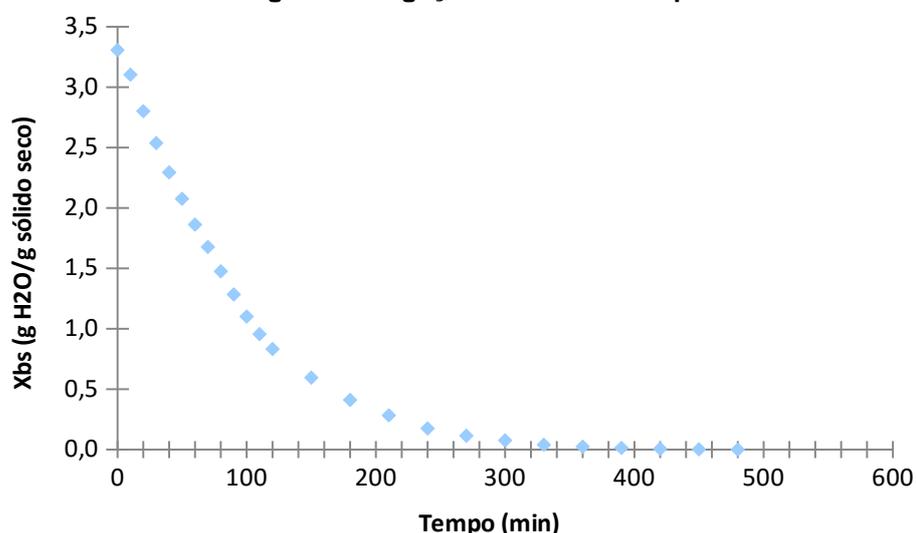
6 RESULTADOS

A seguir são apresentadas todas as respostas dos experimentos realizados nas etapas anteriores deste estudo. Para cada análise, foram feitas discussões relevantes para auxiliar no entendimento e interpretação dos resultados encontrados.

6.1 CINÉTICA DE SECAGEM DO BAGAÇO DE MALTE

Para a modelagem matemática foram utilizados os dados coletados durante a secagem da amostra a temperatura de 60°C durante 8 horas. A Figura 8 expressa a redução da umidade da amostra em relação ao tempo no decorrer da operação para a condição estabelecida.

Figura 8 - Curva de secagem do bagaço de malte na temperatura de 60°C



Fonte: Autoria própria (2019).

Foi observado na Figura 8 o período a taxa constante mais curto, em contrapartida, o período a taxa decrescente mostrou-se longo. Esse comportamento é descrito por Foust et al. (1982) para sólidos orgânicos, em que a secagem ocorre

de acordo com a difusão da água no interior do sólido, que é relativamente lenta, e deste para a corrente gasosa. Outros trabalhos, como o de Batista (2016) e Boffo et al., (2014) envolvendo secagem de bagaço de malte, relataram comportamento similar nas curvas de secagem, nas quais não foi detectado período a taxa constante ou o mesmo foi muito curto, sendo que a operação de secagem ocorreu somente em período a taxa decrescente.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Page, Midilli e Wang e Singh. A Tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio ($REQM$) e os valores encontrados para os parâmetros dos modelos.

Tabela 3 - Coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio ($REQM$) e coeficientes dos modelos aplicados para o ajuste dos dados experimentais da secagem do bagaço de malte a 60°C

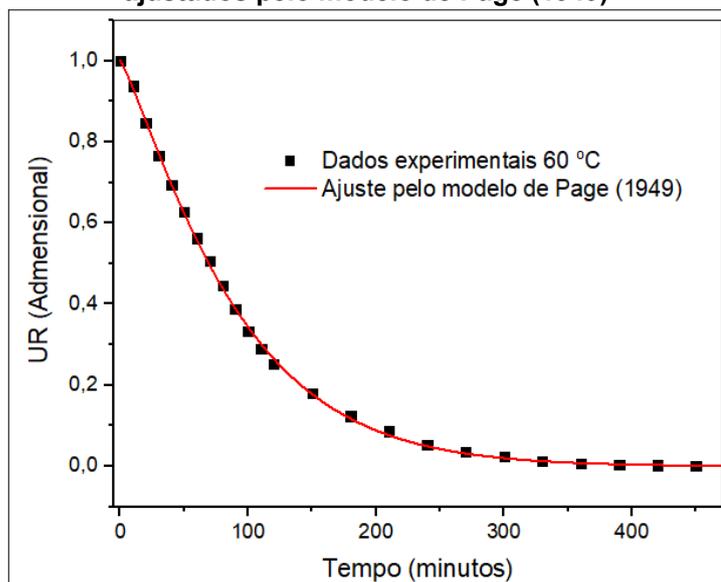
Modelo	$REQM$	R^2	K	a	b	n
Page	0.006	0,999	0,00465	-		118,094
Midilli et al.	0.007	0,999	0,00469	100,133	$1,671 \cdot 10^{-5}$	117,938
Wang e Singh	0.075	0,946	-	-0,006	$1,024 \cdot 10^{-5}$	-

Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme a Tabela 3, o modelo de Page e o modelo de Midilli, apresentaram coeficientes de determinação (R^2) acima 99%. Segundo Madamba, Driscoll e Buckle (1996), quando isso ocorre, os dados experimentais se ajustam muito bem aos modelos que representam o fenômeno de secagem. Enquanto isso o modelo de Wang e Singh apresentou R^2 superior a 94%. Modelos com $R^2 \geq 0,90$ são considerados satisfatórios para a descrição da curva de secagem nas condições experimentais em que foram avaliados (MOHAPATA; RAO, 2005). Em relação ao $REQM$, os menores valores foram alcançados para os modelos de Page e de Midilli, variando no intervalo $0,00 \leq REQM \leq 0,01$, já o modelo de Wang e Singh apresentou $REQM$ acima de 0,07. Segundo Chai et al. (2007), menores valores de $REQM$ estão relacionados a maior acurácia nas predições, ou seja, pode-se dizer que quanto menor $REQM$, maior é a aproximação dos valores originados pelos modelos com os valores obtidos no experimento nas condições de estudo.

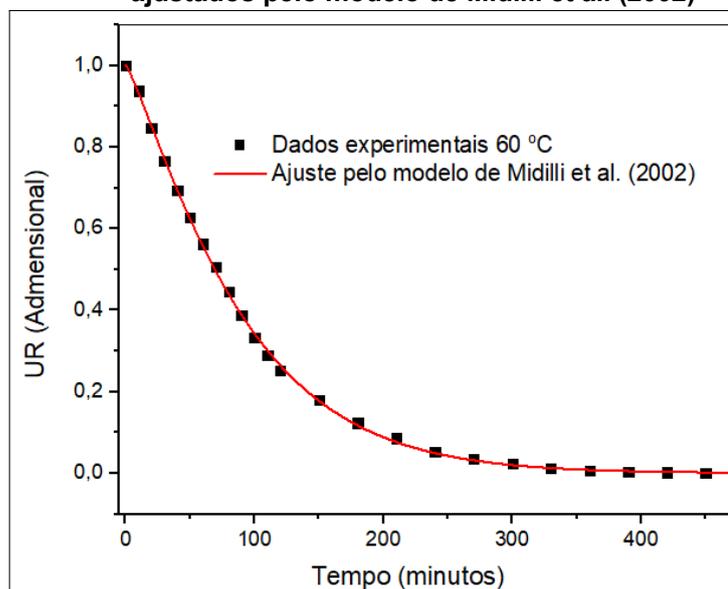
As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os dados experimentais da cinética de secagem ajustados aos três modelos estudados.

Figura 9 - Dados experimentais da cinética de secagem do bagaço de malte ajustados pelo modelo de Page (1949)



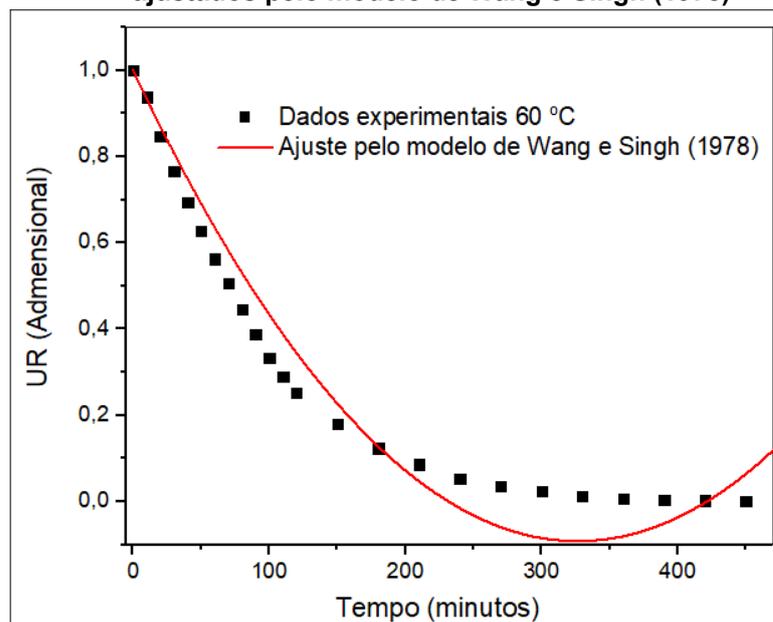
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 - Dados experimentais da cinética de secagem do bagaço de malte ajustados pelo modelo de Midilli et al. (2002)



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 11 - Dados experimentais da cinética de secagem do bagaço de malte ajustados pelo modelo de Wang e Singh (1978)



Fonte: Autoria própria (2019).

Considerando as Figuras 9, 10 e 11 e os valores de R^2 e $REQM$ é possível verificar que os modelos de Page e o modelo de Midilli, são os mais adequados para descrever os dados experimentais da secagem do bagaço de malte nas condições de estudo quando comparados ao modelo de Wang e Singh. Batista (2016) estudou o processo de secagem do resíduo de malte cervejeiro, tendo como um de seus objetivos modelar matematicamente o fenômeno de secagem convectiva, dentre os modelos utilizados no trabalho, o modelo de Page seguido pelo modelo de Midilli foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Outro estudo também encontrou o modelo de Page o que melhor descreveu a cinética de secagem do resíduo de goiaba (CABRAL FILHA et al., 2016).

6.2 AÇÚCARES REDUTORES (AR)

O tratamento do bagaço de malte com ácido sulfúrico diluído foi proposto para recuperar os açúcares da fração hemicelulósica. As faixas de valores das variáveis independentes foram selecionadas de acordo com o trabalho de Pinheiro et al. (2010). A análise dos resultados do tratamento do bagaço de malte foi feita

através de métodos estatísticos de acordo com um delineamento composto central rotacional (DCCR) que incluiu quatro ensaios nas condições axiais e três repetições no ponto central. Foi realizada a análise de efeitos e a possibilidade de obter um modelo estatisticamente significativo e preditivo para esta resposta. A Tabela 4 apresenta as condições dos ensaios variando a concentração de ácido sulfúrico e tempo de permanência no reator, e também apresenta a quantificação dos açúcares redutores para cada um deles.

Tabela 4 - Matriz do delineamento para a resposta AR

Ensaio	Tempo (minutos)	Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L)	AR (mg de AR.100 g de bagaço de malte ⁻¹)*
1	-1	-1	47,02 ± 1,78
2	1	-1	43,59 ± 1,02
3	-1	1	42,15 ± 0,82
4	1	1	34,17 ± 1,24
5	-1,41	0	44,11 ± 1,25
6	1,41	0	40,24 ± 2,66
7	0	-1,41	45,21 ± 0,82
8	0	1,41	39,65 ± 0,85
9	0	0	43,45 ± 1,09
10	0	0	43,30 ± 0,32
11	0	0	41,58 ± 0,70
Controle**	0	0	5,51 ± 0,44

* AR para cada ensaio ±desvio padrão, n= 3.

** ensaio sem tratamento químico, tratamento em autoclave com água destilada.

Fonte: Aatoria própria (2019).

Os teores de açúcares redutores encontrados no extrato aquoso do bagaço de malte nas condições de estudo estabelecidas variaram de 34 a 47 mg de AR/ 100 g de bagaço de malte, sendo o menor valor encontrado no ensaio 4 e o maior no ensaio 1. Observando tais pontos isoladamente, nota-se que o maior resultado foi atingido quando ambas variáveis independentes estavam em condições mais brandas (nível -1) e o contrário ocorreu quando as duas estavam em condições mais drásticas (nível +1), que acarretou em uma baixa recuperação de AR. O mesmo pode ser observado em outros ensaios, uma maior recuperação de açúcares é obtida quando o bagaço é tratado a uma menor concentração de H₂SO₄ e/ou menor tempo de permanência no reator. Isso pode acontecer devido à conversão desses

açúcares em furfural e hidroximetilfurfural (HMF), pois maiores concentrações de ácido fazem com que a hidrólise da hemicelulose e celulose ocorra mais rapidamente, e por consequência, requerem um menor tempo no reator. Também é possível que a hidrólise ocorra de forma lenta, até que a concentração máxima de açúcares seja obtida e a partir daí, inicia-se a sua degradação (RODRIGUES, 2007; PALMQVIST; HAHN-HÄGERDAL, 2000).

Com base na análise estatística da hidrólise ácida do bagaço de malte foi gerado um modelo matemático. A equação 7 descreve a determinação de açúcares redutores em função do tempo do tratamento e da concentração do ácido, o modelo reparametrizado contém apenas os termos estatisticamente significativos.

$$AR = 42,22 - 4,23t - 5,52a \quad (7)$$

Em que:

t : tempo de permanência no reator;

a : concentração de ácido sulfúrico.

Através da análise de variância (Tabela 5) foi possível dizer que o modelo foi estatisticamente significativo ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$), com um $F_{calc} > F_{tab}$ e um R^2 de 83,80%. O valor de R^2 sugere que esse modelo é adequado para quantificar AR em função da concentração do ácido utilizado e do tempo de permanência no reator.

Tabela 5 - ANOVA para a resposta Açúcares Redutores

Fonte de variação	SQ	GL	QM	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	p -valor	R^2
Regressão	97,12	2	48,56	20,70	4,46	0,005	0,838
Resíduos	18,76	8	2,34				
Total	115,89	10	50,91				

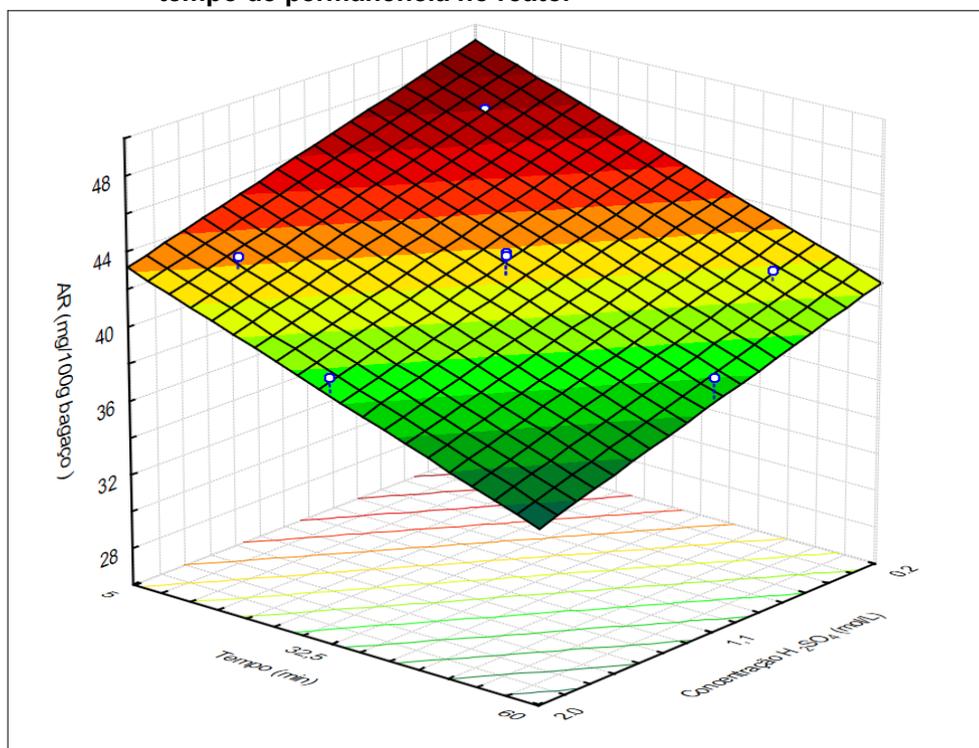
SQ= soma de quadrados; GL= graus de liberdade; QM= quadrado médio; R^2 = coeficiente de variação.

Fonte: Autoria própria (2019).

As Figuras 12 e 13 apresentam a superfície de resposta e a curva de contorno gerada pelo modelo, as quais demonstram as condições da hidrólise ácida

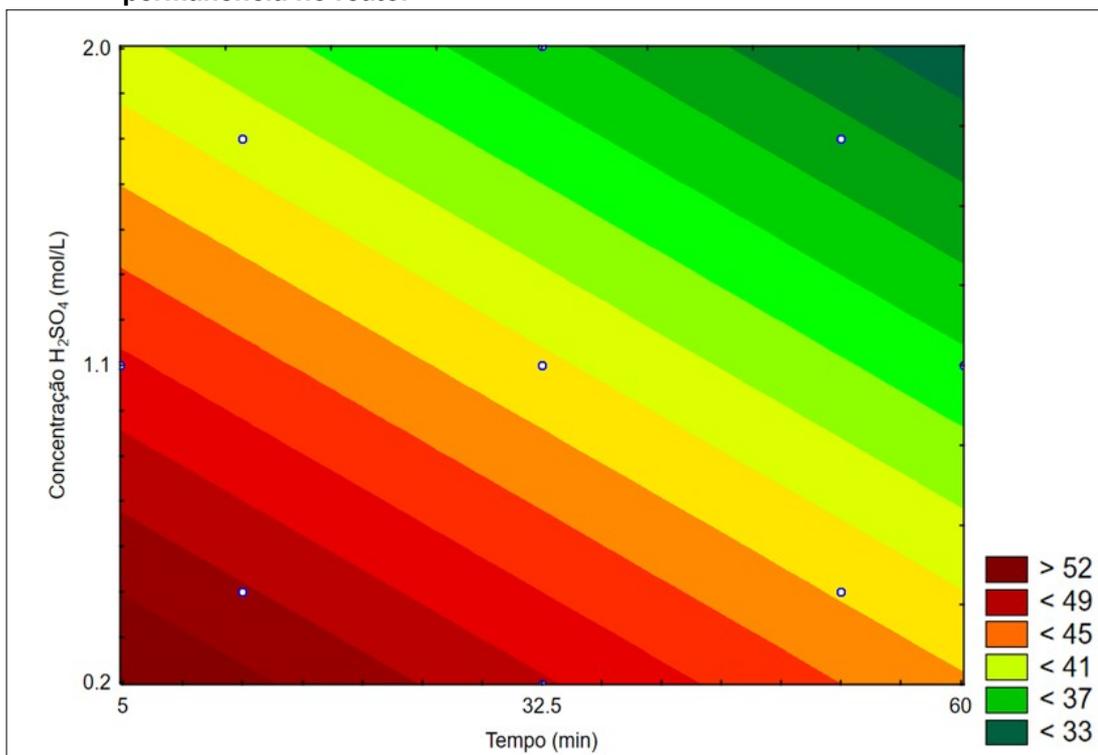
que resultaram em uma maior obtenção de açúcares. É possível verificar que para o tempo de permanência no reator a faixa ótima é de até 13 minutos e para concentração do ácido é de até 0,5 M, sendo um resultado positivo, pois menores valores nas duas variáveis significam um menor gasto energético e menor custo de operação do processo. Valores superiores à faixa ótima de estudo demonstram valores decrescentes na obtenção de açúcares, o que pode ser atribuído à sua degradação em furfural e HMF.

Figura 12 - Superfície de resposta de AR em função da concentração do ácido e do tempo de permanência no reator



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 13 - Curva de contorno para AR em função da concentração de ácido e do tempo de permanência no reator



Fonte: Autoria própria (2019).

6.3 ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (IAA)

Os resultados do índice de absorção de água foram analisados da mesma forma que AR, sendo as faixas de valores das variáveis independentes (tempo de permanência no reator e concentração do ácido sulfúrico) selecionadas de acordo com o trabalho de Pinheiro et al. (2010). A análise estatística foi feita por meio de um delineamento composto central rotacional (DCCR) incluindo quatro ensaios nas condições axiais e três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios. Foi realizada a análise de efeitos e a possibilidade de obter um modelo estatisticamente significativo e preditivo para esta resposta. A Tabela 6 apresenta os valores utilizados no planejamento e as respostas para IAA.

Tabela 6 - Matriz do delineamento para a resposta IAA

Ensaio	Tempo (min)	Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L)	IAA (g.g ⁻¹)*
1	-1	-1	2,85 ± 0,03
2	1	-1	4,57 ± 0,07
3	-1	1	6,83 ± 0,08
4	1	1	6,18 ± 0,21
5	-1,41	0	4,61 ± 0,05
6	1,41	0	4,64 ± 0,07
7	0	-1,41	3,61 ± 0,07
8	0	1,41	4,91 ± 0,17
9	0	0	6,93 ± 0,29
10	0	0	6,78 ± 0,02
11	0	0	6,84 ± 0,17
Controle**	0	0	6,95 ± 0,02

* IAA para cada ensaio ± desvio padrão, n= 3.

** ensaio sem tratamento químico, tratamento em autoclave com água destilada.

Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nos resultados observados na Tabela 6, verificou-se que houve uma variação de 2,85 a 6,93 g /g amostra para o IAA, sendo que em todos os ensaios os valores ficaram abaixo da amostra controle. Nesse caso são preferíveis respostas que apresentem baixos valores de IAA, pois provavelmente parte das fibras insolúveis são solubilizadas. Parte da diminuição dessa capacidade de absorver água é consequência da hidrólise ácida, onde ocorre a quebra das cadeias de arabinosilanas liberando os resíduos de açúcares. Possivelmente houve um aumento na concentração de fibras solúveis e do índice de solubilidade total (IST), explicando também o aumento da presença de AR em extratos obtidos das amostras. Isso é observado no trabalho de Steinmacher (2010), no qual o bagaço de malte foi submetido a uma hidrólise enzimática em extrusor. As amostras apresentaram uma diminuição na capacidade de retenção de água e um aumento do índice de solubilidade total quando tratadas com enzimas. Também foi observado um aumento das fibras alimentares solúveis e diminuição das fibras alimentares insolúveis com o aumento da concentração das enzimas.

Com base na análise estatística da hidrólise ácida do bagaço de malte se obteve-se um modelo matemático. A equação 8 descreve a determinação do índice de absorção de água em função das variáveis codificadas, sendo que o modelo

reparametrizado contém apenas os termos estatisticamente significativos, tendo a forma:

$$IAA = 6,85 - 0,95t^2 + 0,93a - 1,13a^2 \quad (8)$$

Em que:

t : tempo;

a : concentração de ácido sulfúrico.

Através da análise de variância (Tabela 7) foi possível dizer que o modelo foi estatisticamente significativo ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$), com um $F_{calc} > F_{tab}$ e um R^2 de 79,05%. O valor de R^2 sugere que esse modelo é adequado para quantificar o IAA em função da concentração do ácido utilizado e do tempo de permanência no reator.

Tabela 7 - ANOVA para o Índice de absorção de água (IAA)

Fonte de variação	SQ	GL	QM	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	p -valor	R^2
Regressão	19.087	3	6.362	10.262	4.35	0.005	0.79
Resíduos	4.340	7	0.62				
Total	23.427	10	6.982				

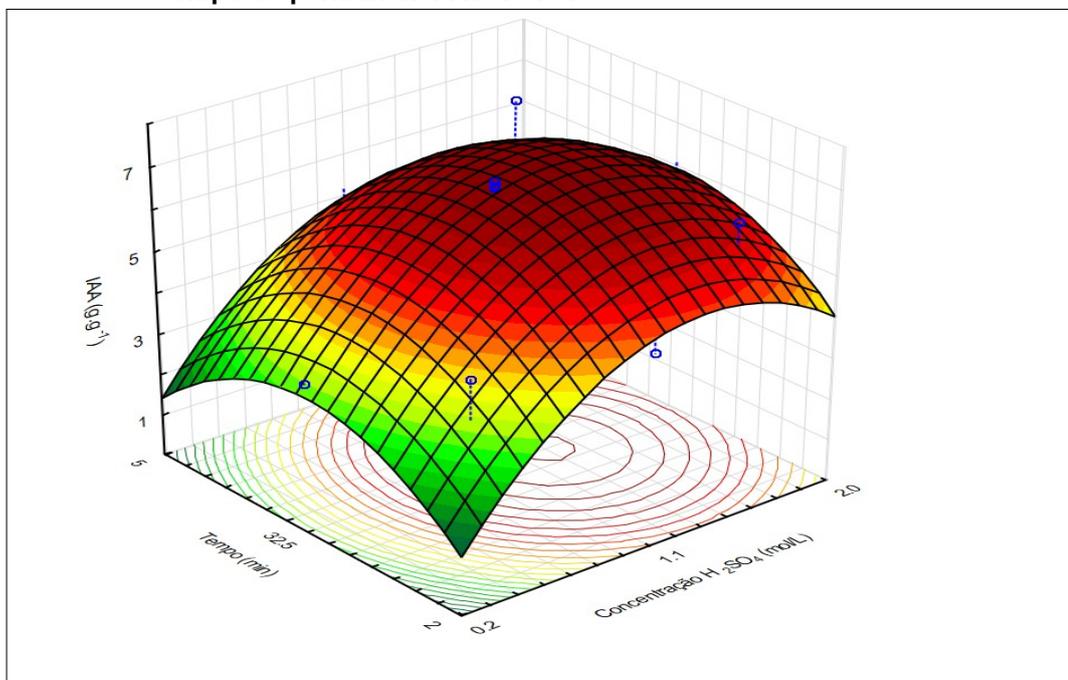
SQ= soma de quadrados; GL= graus de liberdade; QM= quadrado médio; R^2 = coeficiente de variação.

Fonte: Autoria própria (2019).

As Figuras 14 e 15 apresentam a superfície de resposta e a curva de contorno gerada pelo modelo, respectivamente, as quais demonstram as condições da hidrólise ácida que resultaram em um menor índice de absorção de água. Como explicado anteriormente, são preferíveis as faixas de estudo que atingiram baixos valores de IAA. A faixa ótima para obtenção de um baixo índice de absorção de água ocorre em concentrações baixas de ácido sulfúrico, entre 0,2 e 0,5 M, já a variável tempo de permanência na autoclave apresentou uma melhor resposta conforme se aproximava dos pontos axiais, ou seja, quanto menor o tempo de permanência no reator, ou maior, resultou em um baixo IAA, o que não foi observado nos pontos centrais do DCCR. Com base nisso, melhores respostas podem ser obtidas quando a amostra é submetida a menores concentrações de

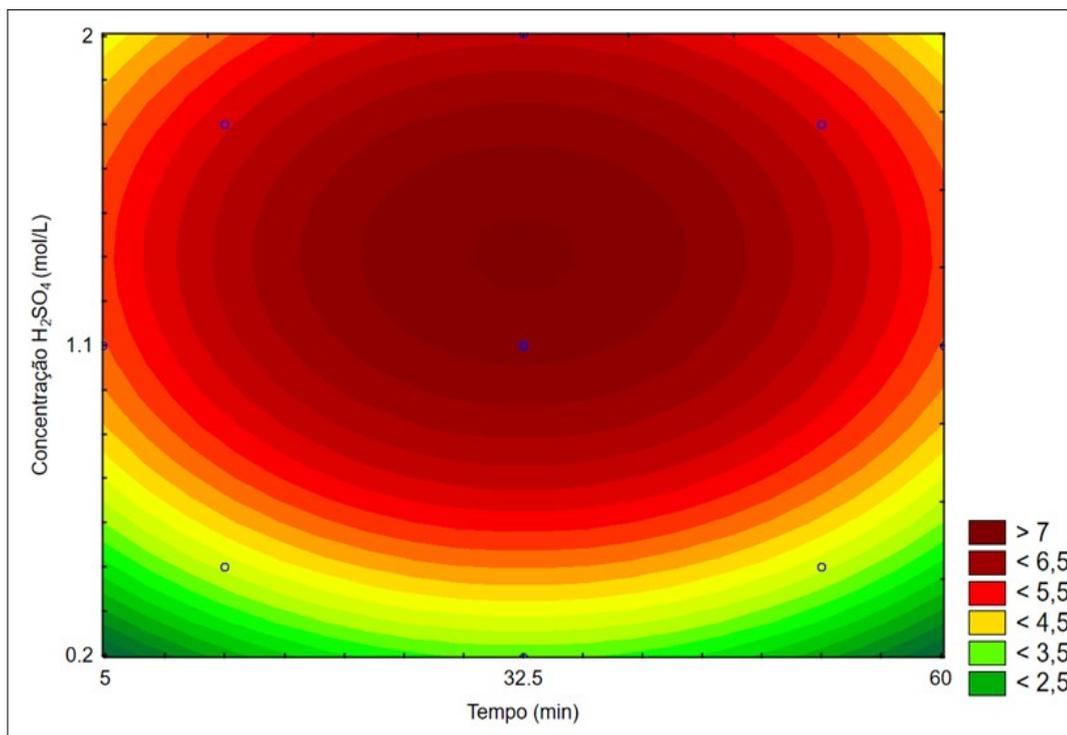
ácido e baixo tempo de tratamento, tendo como consequência um menor custo com o processo.

Figura 14 - Superfície de resposta para IAA em função da concentração de ácido e do tempo de permanência no reator



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 15 - Curva de contorno para IAA em função da concentração de ácido e do tempo de permanência no reator



Fonte: Autoria própria (2019).

7 CONCLUSÃO

Com base neste estudo, foi concluído que:

- A curva de secagem do bagaço de malte apresentou um período à taxa constante muito pequeno, sugerindo que o processo de secagem do bagaço de malte ocorreu no período à taxa decrescente.

- Os modelos de Page e Midilli, respectivamente, apresentaram os melhores ajustes para descrever a razão de umidade (RU) em função do tempo de secagem, ambos com $R^2= 0,99$ e $REQM$ abaixo de 0,01.

- Dentro das condições experimentais estudadas, as maiores quantificações de AR ocorreram em baixas concentrações de H_2SO_4 ($< 0,5M$) e em um tempo de permanência no reator abaixo de 13 minutos, chegando a 47 mg de AR/100 g de bagaço de malte, sendo que no ensaio controle foi obtido 5,51 mg de AR/100 g de bagaço de malte.

- Em relação ao IAA, menores valores foram atingidos para baixas concentrações de ácido e de tempo. O menor resultado foi 2,85 g/g amostra utilizando a concentração de 0,5 M de ácido sulfúrico e 5 minutos de permanência na autoclave. No ensaio controle, o valor encontrado foi de 6,95 g/g amostra.

- Por fim, a hidrólise ácida da hemicelulose do bagaço de malte em autoclave apresentou melhores resultados quando submetida a condições mais brandas de concentração de ácido e de tempo no reator, o que é visto de maneira positiva, pois garante um menor custo no processo.

REFERÊNCIAS

AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁZQUEZ, M.; Kinect study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 309-318, 2002.

ANDERSON, R. A.; CONWAY, H. F.; PFEIFER, V. F.; GRIFFIN JUNIOR, L. Gelatinization of Corn Grits by Roll-and Extrusion-Cooking. **Cereal Science Today**. v.14, n.1, p. 4-12, 1969.

AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia Industrial**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. v.4.

AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. Série biotecnologia. 2ª ed. Editora Edgard Blünch Ltda, v. 5, 1983.

ARAÚJO, J. L. **Cálculo, Tecnologias e Modelagem Matemática: as discussões dos alunos**. 2002. 173 f. Tese (Doutorado em Educação Matemática). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.

ASCHERI, D. P. R.; BURGER, M. C. DE M.; MALHEIROS, L. V.; OLIVEIRA, V. N. **Curvas de secagem e caracterização de hidrolisados de bagaço de cevada**. UNUCET/ UEG. 2007.

BATISTA, E. A. **Estudo do processo de secagem do resíduo de malte gerado na produção de cerveja**. 2016. 48 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Curso Superior de Química Industrial. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2016.

BOERI, C. N. **Secagem convectiva de produtos alimentares: otimização e controle**. 2012. 358 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade de Aveiro. Portugal, 2012.

BOFFO, E.V.; SILVA, G.M.C. da; KLAGENBOECH, R.; TONEL, J.J. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem da mistura de bagaço de malte e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). **COBEQ - XX Congresso de Engenharia Química**, Florianópolis, 19 a 22 de outubro de 2014.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 04 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 04 jun. 2009.

BRETHAUER, S.; WYMAN, C. E. Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4862-4874, jul. 2010.

BURAK, D. **Modelagem Matemática: ações e interações no processo de ensino-aprendizagem**. 1992. 459 f. Tese (Doutorado em Educação). Faculdade de Educação, Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP. Campinas, 1992.

CABRAL FILHA, M. C. S.; ARAÚJO, S. C.; SILVA, G. M. S.; CANUTO, M. F. C. S.; MARTINS, G. M. V. Cinética de secagem do resíduo da goiaba (*Psidium guajava* L.) em camada fina. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 4, p. 99-104, 2016.

CARVALHO, L. G. Dossiê Técnico: Produção de Cerveja. Rio de Janeiro, REDETEC. Rede Tecnológica do Rio de Janeiro, 54 p., 2007.

CHAI, X.; HUANG, Y.; YUAN, X. Accuracy and uncertainty of spatial patterns of soil organic matter. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v.50. p,1141-1148, 2007.

COURTIN, C. M; DELCOUR, J. A. Arabinoxylans and endoxylanases in wheat flour bread-making. **Journal of Cereal Science**, v. 35, p. 225-243, 2002.

DOMENICO, C. N. B. Di; CONRAD, T. M. Simulação de Processos de Secagem Através dos Modelos Matemáticos Exponencial e de Page. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**. v. 11, n. 20, p.134-146, mai. 2015.

DRAGONE, S. I. M.; ROBERTO, I. C.; LIMA, U. A. (Coord.) Bagaço de malte de cerveja. **Matéria prima dos alimentos**. São Paulo: Blücher, 2010.

DRAGONE, Solange Inês Mussato. **Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos**. 2007. 175f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

FERREIRA-FILHO, E. X. The xylan-degrading enzyme system. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 27, p. 1093-1109, jun. 1994.

FLEMING, M.; KAWAKAMI, K. Studies of the fine structure of β -D-glucans of barley extracted at different temperatures. **Carbohydrate Research**. v. 57. p. 15–23. 1977.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L. ANDERSEN; L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, p. 401-411,1980.

FUJITA, A. H.; FIGUEROA, M. O. R. Composição centesimal e teor de β -glucanas em cereais e derivados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.23, n.2, p. 116-120, mai./ago. 2003.

GROVER, C. Rise and Fall of US Barley. **The drunk alchemist**. Brew Talk: Science, history, homebrew recipes. 27 mai. 2014. Disponível em: <http://drunkalchemist.blogspot.pt/2014/05/rise-and-fall-of-us-barley.html>. Acesso em: 15 jun. 2019.

GRUPPEN, H; HAMER, R. J; VORAGEN, A. G. J. Water- unextractable cell wall material from wheat flour. I. Extraction of polymers with alkali. **Journal of Cereal Science**, v. 16, p. 41-51, 1992.

HOUGH, J.S. **The biotechnology of malting and brewing**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores IBGE**: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola Estatística da Produção Agrícola. Dez. 2008. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2018_dez.pdf>. Acesso em: 25 mai. 2019.

ISHII, T. Review- Structure and functions of feruloylated polysaccharides. **Plant Science**, v. 127, p. 111-127. 1997.

IZYDORCZYK, M. S.; BILIADERIS, C. G. Arabinoxylans: technology and nutritionally functional plant polysaccharides. **Functional food carbohydrates**. p. 249–290, 2007.

IZYDORCZYK, M. S.; BILIADERIS, C. G.; Cereal arabinoxylans: advances in structure and physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v.28, p.33-48, 1995.

KEEY, R.B. **Drying: Principles and practice**. New York: Pergamon Press, p. 358, 1972.

KENT, N. L. **Tecnologia de los cereales**. Zaragoza: Imprenta Libreria General. 1971.

KRAWCZYK, H.; PERSSON, T.; ANDERSSON, A.; JONSSON, A.-S. Isolation of hemicelluloses from barley husks. **Food and Bioproducts Processing**. v. 86. p.31-36. 2008.

KULKARNI, N.; SHENDYE, A.; R. A. O, M. Molecular and biotechnological aspects of xylanases. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, p.411-456, 1999.

KUNZE, W. **Technology Brewing and Malting**. 2 ed. Berlim: VLB Berlin. 1999.

LIMA, Urgel de Almeida. **Matérias-primas dos alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 424, 2010.

MADAMBÁ, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**. v. 29. p. 75-97. 1996.

MARTINS, S. M. **Como fabricar cerveja**. 2. ed. São Paulo: Ícone, 1991.

MATTOS, C. **Desenvolvimento de um pão fonte de fibras a partir do bagaço de malte**. 2010. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MEUSER, F. SUCKOW, P. Non-starch polysaccharides. In: Blanshard J. M. V. Frazier, P. J. Galliard T(Ed.). **Chemistry and Physics of baking**. London: The Royal Society of Chemistry, p.46-61, 1986.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; VAPAR, Z. A new model for single layer drying. **Drying Technology**. v. 20. n. 7. p. 1503-1513. 2002.

MINELLA, E. **Cevada brasileira: situação e perspectivas**. Embrapa Trigo, 1999.

MOHAPATA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.

MORAIS, A. P. da S.; BROETTO, F. Pré-hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização físico-química. **Energia na Agricultura**, v 27, n. 4, p. 1-12, out./dez. 2012.

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

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes - A review. **Bioresource Technology**, v.3, p.1-10, 2004.

NELSON, N. A photometric adaptation of somogyi method for determination of glucose. **Journal of Biological Chemistry**. p.136-175. 1944.

OZDEMIR, M.; DEVRES, Y. O. The thin layer drying characteristics of halzenuts during roasting. **Journal of Food Engineering**. v.42. n.4. p.225-233.1999.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layer.** Thesis (Master of Science). Purdue University, 1949.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: Inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v. 74, ed . 1, p. 25–33, ago. 2000.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A.L. Thinlayer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**. v.52, n.4, p.349–357, 2002.

PARK, K.J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa L.*). **Journal of Food Engineering**, v.51, n.3, p.193-199, 2002.

PINHEIRO, F. G. C.; COSTA, A. G.; MORAIS, J. P. S.; SANTOS, A. B.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Pré-tratamento termoquímico do bagaço da cana-de-açúcar para a Produção de açúcares fermentescíveis. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais.** EMBRAPA. Fortaleza, 2010.

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

REINOLD, Matthias Rembert. A Microcervejaria e seus equipamentos. **Revista beer life.** ano 02, n.06, 2009.

RODRIGUES, F. de A. **Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana.** 2007. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–845, 2008.

SANTIAGO, B. L. S. **Avaliação do tratamento alcalino do bagaço de malte e seu efeito sobre a bioconversão das frações açucaradas em etanol.** 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

SANTOS, I. J.; COUTO, S. C.; ANDRADE, E.T. Cinética de secagem em camada fina do malte verde de cevada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais.** v.3, n.1, p.53-59, 2001.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e Refrigerantes**. CETESB, São Paulo, 2005.

SANTOS, M.; JIMÉNEZ, J. J.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C., DEL NOZAL, M.J. Variability of brewers' spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, p. 17–21, 2003.

SCHONE, R. A.; ZAMBOM, M. A.; NUNES, R. V. FERNANDES, T.; FRANK, R.; OLIVEIRA, T. M. M. de; CASTAGNARA, D. D. Secagem de resíduo de cervejaria em camadas de diferentes espessuras. **Scientia Agraria Paranaensis**. v. 15, n. 2, abr./jun., p. 127-131, 2016.

SILVA, R. C. de O. da; SILVA, K. M. C. da; LIMA, F. R. B. de; SILVA, C. G. M. da. Fibras: uma escolha saudável em benefício da saúde. **IX JEPEX – Jornada de ensino, pesquisa e extensão**. Recife, 19 a 23 de outubro de 2009. Disponível em: <<http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/trabalhos.htm>>. Acesso em: 24 jun. 2019.

STEINMACHER, N. C. **Xilanases e extrusão reativa na modificação de bagaço de malte para emprego em panificação**. 2010. 99 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Centro Educacional de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

TAVERNARI, F. C.; CARVALHO, T. A.; ASSIS, A. P.; LIMA, H. J. D. Polissacarídeo não-amiláceo solúvel na dieta de suínos e aves. **Revista Eletrônica Nutritime**. v.5, n.5, p.673-689, set./out. 2008.

VENTURINI FILHO, Waldemar Gastoni. **Bebidas Alcoólicas: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. p 461. v. 1.

VIEIRA, A. A.; BRAZ, J. M. Bagaço de cevada na alimentação animal. **Revista Eletrônica Nutritime**. v. 6, n. 3, p. 973-979, mai./jun. 2009.

WANG, C. Y.; SINGH, R.P. A single layer drying equation for rough rice. **ASAE Paper**. p. 78 – 3001. ASAE. St. Joseph. MI. 1978.

WOODWARD, J. R.; FINCHER, G. B.; STONE, B. A. Watersoluble (1 → 3), (1 → 4)-β-D glucans from barley (*Hordeum vulgare*) endosperm. II. Fine structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 3, p. 207–225, 1983.

