

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

VINÍCIUS SERRANO DE ALMEIDA MELLO

**Determinação da composição do bagaço do malte de cevada e estudo das suas
potenciais aplicações**

**LORENA
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mello, Vinícius Serrano de Almeida

Determinação da composição do bagaço do malte de cevada e estudo das suas potenciais aplicações / Vinícius Serrano de Almeida Mello; orientador João Batista de Almeida e Silva. - Lorena, 2014.
80 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2014
Orientador: João Batista de Almeida e Silva

1. Resíduos agroindustriais. 2. Indústria cervejeira. 3. Bagaço de malte de cevada . I. Título. II. Silva, João Batista de Almeida e, orient.

DEDICATÓRIA

A meus pais pelo amor incondicional, à minha irmã pela amizade de sempre, aos professores que passaram pelo meu caminho e aos meus amigos de colégio, faculdade, viagens e vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças sempre que necessário para continuar e por me permitir enxergar as oportunidades que a vida colocou no meu caminho.

Agradeço, sobretudo, aos meus pais Ricardo e Renata por terem me escolhido para fornecer seu amor incondicional em todas as horas de nossa existência, por nunca medirem esforços e apoio para eu alcançar meus objetivos e por acreditarem em mim quando nem mesmo eu acreditava.

Agradeço imensamente à minha irmã Calissa pela amizade dedicada em todos esses anos e pelas palavras de incentivo sempre sensatas e cheias de carinho.

Agradeço às minhas avós Lúcia e Mafalda por estarem sempre presentes e a todos os meus familiares que estiveram presentes em todas as fases de minha vida.

Agradeço a todos os professores com os quais eu tive a oportunidade de aprender algo que me agregasse conhecimento desde a infância até a fase adulta.

Agradeço ao Programa Ciência sem fronteiras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por permitirem a possibilidade da realização deste trabalho e pelo melhor ano de toda a minha vida.

Agradeço ao Prof. Chema por viabilizar a elaboração deste trabalho, ao Prof. Ignacio Igartuburu por me orientar na execução das análises na Espanha, ao Prof. Ignacio de Ory por me orientar na escolha das disciplinas na Espanha, à Sandra por toda a ajuda sempre pontual e a todos os meus companheiros de laboratório pelo ótimo período que passamos juntos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. João Batista de Almeida e Silva por aceitar o desafio de me orientar na condução dos trabalhos no Brasil.

Agradeço aos meus amigos Helbert, Ana Laura, Tamiris, Monica, Aline, Laura, Michel, Rodolfo, Cláudio e Pedro pela amizade imutável de sempre.

Agradeço aos meus amigos Guilherme, Roberta, Rafael, Marília, Júlia, Bruna H. Bruna R., Ana Paula, Luana, Bruno, Mariana, e a todos os outros amigos que fizeram da faculdade a melhor época de nossas vidas.

Por fim, agradeço aos meus amigos Jéssica, Bruno, Andrew, Manú, Lucas, Naiana, Isabela, Ana Beatriz, Damian, Vincent, José, Rogério, Cíntia, Priscila, Samuel, Amanda e a todos aqueles que fizeram de 2012/2013 os meus 50 anos em 1.

*“Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace el camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante no hay camino
sino estelas en la mar”.*

(Antônio Machado)

RESUMO

MELLO, V. S. A. **Determinação da composição do malte de cevada e estudo das suas potenciais aplicações.** Lorena, 2014. 82f. Trabalho de conclusão de curso, Escola de Engenharia de Lorena.

Este trabalho teve como objetivo a realização de caracterização físico-química do bagaço de malte de cevada e a realização de um estudo de suas potenciais aplicações baseado na revisão bibliográfica encontrada para resíduos agroindustriais em geral.

O bagaço de malte de cevada é considerado um resíduo agroindustrial proveniente de cervejarias, produzido em grande quantidade na proporção de 350 kg para cada 1000 litros de cerveja produzida. A amostra foi retirada de uma unidade da cervejaria do grupo “Mahou-San Miguel” localizada em Málaga, Espanha, sendo as análises realizadas em laboratório na Universidade de Cádiz, Espanha.

A caracterização física foi realizada em termos de pH e umidade, sendo o resíduo obtido um produto ácido e úmido. A caracterização química foi realizada em termos de matéria orgânica (proteínas, lipídios, açúcares e fibras), sendo o material analisado um material essencialmente fibroso (47% da matéria seca) e proteico (32% da matéria seca).

O estudo das suas potenciais aplicações foi realizado a partir da estratégia adotada em literatura para resíduos agroindustriais para obtenção de energia, alimentação humana, fertilizantes, alimentação ganadeira e obtenção de produtos químicos. O caráter fibroso de sua composição viabiliza a produção de furfural, bioetanol e alimento humano e animal. O caráter proteico favorece sua utilização como fonte de nitrogenados para fertilizantes e reforça sua utilização como alimento humano e animal. A alta umidade encontrada é um obstáculo para o transporte e estabilidade oxidativa para todas as aplicações e dificulta sua utilização para obtenção de energia devido a seu baixo poder calorífico.

Economicamente, a utilização como alimento ganadeiro foi a mais viável enquanto que estrategicamente a utilização como fonte de nitrogenados para fertilizantes se mostrou mais interessante. Por fim, sua utilização como fonte de matéria-prima para a obtenção de bioetanol de segunda geração merece especial atenção e desenvolvimento devido ao panorama energético mundial e a necessidade crescente por combustíveis limpos.

Palavras-chave: Resíduo úmido de cervejaria, Biomassa, Energia, Alimentação humana e animal, Fertilizantes, Furfural, Malte de cevada.

ABSTRACT

MELLO, V.S.A. **Determination of crushed malt barley composition and study of its potential uses.** Lorena, 2014. 82f. Graduation conclusion work, Lorena Engineering School.

This work aimed to do a physical-chemical characterization for residual coming from beer industries and elaborate a study about its potential uses based in literature review for agro industrial residues in general.

The crushed malt barley is considerate an agro industrial residue coming from beer industries, produced in large scale in proportion for 350kg for each 1000 liters of beer produced. The sample came from a site of “Mahou San-Miguel” group located in Malaga, Spain, and the characterization was done in laboratory in University of Cádiz, Spain.

The physical characterization was done studying its humidity and pH and the residual obtained was acid and wet. The chemical characterization was done in terms of its organic composition (proteins, lipids, sugar en fibers), and the material obtained was essentially fibrous (47% of dry material) and protein (32% of dry material).

The study of its main uses was done in base of one strategy adopted in literature which proposes five different uses for agro industrial residues: obtaining energy, human food, fertilizers, animal food for cattle and production of chemical products. Its fibrous character enables the production of furfural, bioetanol and as human and animal food. Its protein character enables its use as nitrogenous source as fertilizer and reinforces its use as human and animal food. The high humidity founded is an obstacle for transport and oxidation stability for all uses and difficult the use as energy once it have a low calorific power.

Economically, the use as an animal food was considerate the most viable destiny while strategically the use as fertilizer was the most interesting. Lastly, the use as source for obtain second generation bioetanol deserves special attention and developing because of the current energetic worldwide scenario and the crescent demand for clean combustibles.

Key-words: Wet Residual from Brewery, Biomass, Energy, Human and animal food, Fertilizers, Furfural, Barley malt.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - GRÁFICO DE BARRAS: POTÊNCIA INSTALADA (MW) POR MATÉRIA PRIMA (BIOMASSA)	18
FIGURA 2 – GRÁFICO: PRODUÇÃO BRASILEIRA DE AÇÚCAR, EM MILHÕES DE TONELADAS.	22
FIGURA 3 – GRÁFICO: PRODUÇÃO BRASILEIRA DE BIOETANOL, EM BILHÕES DE LITROS.....	22
FIGURA 4 - ESTRUTURA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.	23
FIGURA 5- ESQUEMA SIMPLIFICADO DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	25
FIGURA 6 - MOLÉCULA ESTRUTURAL DO FURFURAL.	27
FIGURA 7 - SISTEMA DE PRODUÇÃO DE GADO DE CORTE NO BRASIL.	29
FIGURA 8 - CONSUMO DE FERTILIZANTE POR REGIÕES DO BRASIL.	30
FIGURA 9 - ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA PRODUÇÃO DE CERVEJA.	34
FIGURA 10 - CEVADA, MATÉRIA PRIMA PARA A PRODUÇÃO DO MALTE CERVEJEIRO.	34
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO CERVEJEIRO.....	38
FIGURA 12 - RESÍDUO ÚMIDO DE CERVEJARIA (RUC).....	38
FIGURA 13 - GRÁFICO: PRODUÇÃO DE CERVEJAS POR REGIÃO NO BRASIL.	39
FIGURA 14 - PRESENÇA DO GRUPO MAHOU-SAN MIGUEL NA ESPANHA.....	40
FIGURA 15 - PRESENÇA MUNDIAL DO GRUPO MAHOU-SAN MIGUEL.	40
FIGURA 16- FORNO À VÁCUO.....	44
FIGURA 17 - LIOFILIZADOR VIRTIS.	45
FIGURA 18 - ESTERILIZADOR À PRESSÃO RAYPA.....	46
FIGURA 19 - EXTRATOR SOXHLET	49
FIGURA 20 - CONCENTRADOR DE SOLUÇÕES.....	49
FIGURA 21 - ULTRASSOM UTILIZADO NA EXTRAÇÃO COM BUTANOL.....	53
FIGURA 22 - CROMATÓGRAFO GASOSO UTILIZADO PARA ANÁLISE QUALITATIVA DOS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA AMOSTRA.....	55
FIGURA 23 – GRÁFICO: CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO FENOL-SULFÚRICO	62
FIGURA 24 - GRÁFICO DA CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO SOMOGY-NELSON.....	64
FIGURA 25- CROMATOGRAMA DE ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 1)	78
FIGURA 26 - CROMATROGRAMA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 2)	79
FIGURA 27 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 3)	80
FIGURA 28 - CROMATOGRAMA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM BUTANOL.....	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- PODER CALORÍFICO SUPERIOR PARA DIFERENTES FONTES DE ENERGIA	20
TABELA 2 - POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL (EM L/TON) DE BIOMASSA.	24
TABELA 3 - MAIORES PRODUTORES DE CERVEJA EM 2011.	33
TABELA 4 - MAIORES CONSUMIDORES DE CERVEJA EM 2011.	33
TABELA 5 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO.	41
TABELA 6 - SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NA INVESTIGAÇÃO	41
TABELA 7 - ATIVIDADES REALIZADAS X CONDIÇÕES DA AMOSTRA	43
TABELA 8 - REAGENTES NECESSÁRIOS PARA PREPARAÇÃO DE 1L DE REAGENTE SOMOGY. ...	51
TABELA 9 - REAGENTES NECESSÁRIOS PARA PREPARAÇÃO DE 1L DE REAGENTE NELSON....	51
TABELA 10- DENOMINAÇÃO DAS ATIVIDADES REALIZADAS.	59
TABELA 11 - CRONOGRAMA.	59
TABELA 12 - VALORES DE PH ENCONTRADOS PARA A AMOSTRA DE BAGAÇO DE CEVADA ESTUDADA	60
TABELA 13 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A UMIDADE DO BAGAÇO DE MALTE DE CEVADA UTILIZADO	60
TABELA 14 - % DE LIGNINA ENCONTRADA NO BAGAÇO DE CEVADA UTILIZADO	61
TABELA 15 - % DE PROTEÍNAS PRESENTES NA AMOSTRA DE BAGAÇO DE CEVADA ESTUDADA	61
TABELA 16- DADOS DA CALIBRAÇÃO PELO MÉTODO FENOL-SULFÚRICO	62
TABELA 17 - % DE AÇÚCARES TOTAIS NA AMOSTRA	63
TABELA 18 - DADOS DE CALIBRAÇÃO PARA O MÉTODO SOMOGY-NELSON.....	64
TABELA 19 - % DE AÇÚCARES REDUTORES NA AMOSTRA.....	65
TABELA 20 - % DE LIPÍDIOS EXTRAÍDOS POR SOLVENTES	65
TABELA 21- ANÁLISE QUALITATIVA DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA AMOSTRA	66
TABELA 22 - % DE MATERIAL FIBROSO (ISOLADAMENTE) NA AMOSTRA	67
TABELA 23 - % DE CADA COMPONENTE ISOLADAMENTE NO BAGAÇO DE MALTE DE CEVADA	67
TABELA 24 - CENÁRIO ENERGÉTICO PARA O RUC (ANUAL) COM 20% DE UMIDADE.....	68
TABELA 25 - CENÁRIO PRODUTIVO DE BIOETANOL A PARTIR DO RUC (ANUAL)	69
TABELA 26 - CENÁRIO PRODUTIVO DO FURFURAL A PARTIR DO RUC OBTIDO (ANUAL)	69
TABELA 27 - CENÁRIO DA APLICAÇÃO DO RUC OBTIDO DESTINADO À ALIMENTAÇÃO PECUÁRIA.....	70

TABELA 28 - CENÁRIO POTENCIAL PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS NITROGENADOS COMO FERTILIZANTES.....	71
TABELA 29 - CENÁRIO POTENCIAL PARA A PRODUÇÃO DE ALIMENTOS DESTINADOS AO CONSUMO HUMANO A PARTIR DO RUC OBTIDO	71
TABELA 30 - ANÁLISE QUALITATIVA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 1)	78
TABELA 31 - ANÁLISE QUALITATIVA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 2)	79
TABELA 32- ANÁLISE QUALITATIVA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 3).....	80
TABELA 33- ANÁLISE QUALITATIVA DO ÓLEO EXTRAÍDO COM BUTANOL	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVAS	13
1.2. OBJETIVO GERAL	14
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. ANÁLISE DE AMOSTRAS ORGÂNICAS: CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA.....	15
2.2. POTENCIAIS APLICAÇÕES DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	17
2.2.1. Obtenção de energia elétrica/vapor	17
2.2.2. Obtenção de biocombustível (bioetanol)	21
2.2.3. Obtenção de produtos químicos	26
2.2.4. Alimentação pecuária	27
2.2.5. Devolução à produção agrícola	29
2.2.6. Alimentação humana	31
2.3. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: PRODUÇÃO E CONSUMO	32
2.4. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: MATÉRIAS-PRIMAS	33
2.5. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: PROCESSO INDUSTRIAL	35
2.6. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: O SUBPRODUTO	36
2.7. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: MERCADO	38
2.8. O GRUPO MAHUL-SAN MIGUEL	39
3. METODOLOGIA	40
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PRODUTO	42
3.3. DETERMINAÇÃO DO pH	43
3.4. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE	43
3.5. LIOFILIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	44
3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA	45
3.7. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO PROTEICO.....	46
3.7.1. Digestão.....	47
3.7.2. Destilação	47
3.7.3. Titulação.....	47

3.8.	EXTRAÇÃO DE AÇÚCARES	48
3.9.	DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES TOTAIS	50
3.9.1.	<i>Preparação dos reagentes</i>	50
3.9.2.	<i>Procedimento</i>	50
3.9.3.	<i>Calibração</i>	50
3.10.	DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES REDUTORES	50
3.10.1.	<i>Preparação dos reagentes</i>	51
3.10.2.	<i>Procedimento</i>	52
3.10.3.	<i>Calibração</i>	52
3.11.	DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS	53
3.11.1.	<i>Extração dos lipídios com hexano</i>	53
3.11.2.	<i>Extração dos lipídios com butanol</i>	53
3.11.3.	<i>Metilação de lipídios</i>	53
3.11.4.	<i>Análise qualitativa de lipídios</i>	54
3.12.	ANÁLISE DE FIBRA ALIMENTAR PELO MÉTODO SOUTHGATE MODIFICADO	55
3.12.1.	<i>Extração com etanol a 70%</i>	55
3.12.2.	<i>Extração com água</i>	55
3.12.3.	<i>Tratamento dos extratos aquosos</i>	56
3.12.4.	<i>Tratamento do resíduo solúvel em água</i>	56
3.12.5.	<i>Tratamento do resíduo após a digestão de Takadiastasa</i>	57
3.12.6.	<i>Tratamento do resíduo após hidrólise ácida</i>	57
3.12.7.	<i>Tratamento dos resíduos após hidrólise a 72%</i>	57
3.13.	DETERMINAÇÃO DE PERFIL DO RESÍDUO	58
3.14.	ESTUDO DAS POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA O RESÍDUO	58
3.15.	CRONOGRAMA	58
4.	RESULTADOS	60
4.1.	DETERMINAÇÃO DO pH	60
4.2.	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE	60
4.3.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA	60
4.4.	DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO PROTEICO	61
4.5.	DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES TOTAIS PELO MÉTODO FENOL- SULFÚRICO	61
4.5.1.	<i>Calibração</i>	61

4.5.2. <i>Determinação da composição de açúcares totais</i>	62
4.6. DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES PELO MÉTODO SOMOGY-NELSON	63
4.6.1. <i>Calibração</i>	63
<i>Fonte: o próprio autor</i>	64
4.6.2. <i>Determinação da composição de açúcares redutores</i>	64
4.7. EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS COM SOLVENTES	65
4.7.1. <i>Análise quantitativa</i>	65
4.7.1. <i>Análise qualitativa</i>	65
4.8. ANÁLISE DE FIBRA ALIMENTAR PELO MÉTODO DE SOUTHGATE MODIFICADO	66
4.9. DETERMINAÇÃO DO PERFIL DO RESÍDUO	67
4.10. ESTUDO DAS POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA O BAGAÇO DE MALTE DE CEVADA	68
4.10.1. <i>Obtenção de energia na forma de vapor</i>	68
4.10.2. <i>Obtenção de bioetanol</i>	68
4.10.3. <i>Obtenção de produtos químicos</i>	69
4.10.4. <i>Alimentação pecuária</i>	70
4.10.5. <i>Devolução à produção agrícola</i>	70
4.10.6. <i>Alimentação humana</i>	71
5. CONCLUSÃO	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICE I – CROMATOGRAMAS	78

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVAS

O interesse pela utilização econômica e racional de subprodutos de origem industrial, agrária e ganadeira vem adquirindo nos últimos anos importância considerável em função de sua potencial utilização devido a vários fatores.

A grande produção de resíduos gerados normalmente através da atividade humana é um dos principais problemas mundiais da atualidade, uma vez que estes resíduos provocam degradações progressivas em nosso meio que podem ser irreversíveis em casos mais graves. Por isso, é necessário o desenvolvimento de processos que permitam a eliminação controlada dos mesmos, o encontro de meios de recirculação destes resíduos dentro da própria indústria ou ainda meios que possibilitem sua transformação em produtos comercializáveis de forma a se obter ganho econômico.

No entanto, apesar das potenciais vantagens econômicas, sociais e ambientais, o nível de pesquisa e desenvolvimento na área ainda é relativamente baixo devido à existência de riscos técnicos e econômicos por parte dos agentes interessados, sendo necessário estudo prévio de viabilidade de implantação de qualquer indústria ou processo que possa transformar este resíduo, além de um estudo detalhado da composição do mesmo que possa direcionar sua utilização priorizando alternativas que utilizem seus componentes presentes em maior proporção.

Ainda que resíduos possam ser provenientes de qualquer atividade, desde o ponto de vista de sua utilização industrial, os mais importantes a serem investigados são os que possuem origem animal ou vegetal, denominados biomassa residual. Biomassa é a matéria orgânica não fóssil sobre a qual a radiação solar reduziu hidrogênio e carbono mediante processo fotossintético de forma a possibilitar um aproveitamento do tipo químico-industrial e energético. Devido aos processos de conversão a que é submetida, a biomassa origina uma série de materiais que são considerados resíduos, uma vez que necessitam de incorporação de valor econômico. Estes materiais, por sua vez, se dividem em resíduos industriais, urbanos e agrícolas.

Os resíduos industriais são aqueles resíduos procedentes de setores da indústria que geram grande quantidade de dejetos orgânicos e cuja eliminação representa um custo

adicional para a indústria. Geralmente, devido à alta demanda bioquímica do processo, essa eliminação resulta cara e dificultosa.

Os resíduos urbanos são aqueles resíduos procedentes da atividade humana nos núcleos urbanos de população, podendo ser divididos em resíduos sólidos urbanos e águas residuais. Seu tratamento e eliminação constituem um problema crescente na atualidade, principalmente devido ao crescimento populacional.

Por fim, os resíduos agrícolas são aqueles resíduos que tem sua origem nas atividades agropecuárias e cujo destino mais apropriado requer estudos mais detalhados.

A partir destas informações, para se encontrar uma aplicação adequada para estes tipos de resíduos (em se tratando de resíduos industriais e agrícolas), deve-se primeiro conhecer a composição média destes resíduos em termos de proteínas, lipídios, água, fibras, açúcares, etc., bem como suas características físico-químicas (pH, umidade, etc.), sendo ambas podendo ser determinadas em laboratório a partir de metodologia específica. Assim, tendo sua composição conhecida, é possível realizar um estudo de viabilidade de suas potenciais aplicações baseando-se principalmente nos componentes presentes em maior proporção na amostra considerada para estudo.

1.2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é realizar um estudo das potenciais aplicações para o bagaço de malte de cevada liberado em grandes quantidades em cervejarias (e cujo destino principal atualmente não garante lucro considerável para a indústria) após determinar a composição e características físico-químicas utilizando amostra de resíduo industrial, com o fim de proporcionar alternativas para aumentar o lucro de indústrias que liberam grande quantidade de resíduos de biomassa vegetal e animal, associado ao aumento da sustentabilidade das mesmas devido ao maior reaproveitamento de material e a menor geração de resíduos.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar caracterização física do bagaço de malte de cevada utilizando resíduo proveniente de cervejaria do grupo “Mahou-San Miguel” localizada em Málaga, Espanha em termos de pH e umidade.

- Realizar caracterização química do bagaço do malte de cevada utilizando resíduo proveniente de cervejaria do grupo “Mahou-San Miguel” localizada em Málaga, Espanha, em termos de proteínas, fibras (celulose, lignina, hemicelulose, etc.), lipídios e açúcares totais e redutores.
- Determinar um perfil do resíduo de malte que possa ser utilizado como referencial para estudo de viabilidade de aplicação.
- Avaliar viabilidade de implantação de processos baseados nas potenciais aplicações de resíduos agroindustriais encontradas na literatura para o bagaço de malte de cevada em escala industrial para cervejarias, considerando resultados de amostra obtidos na Cervejaria de origem do material analisado (“Mahou” San Miguel) aplicados ao cenário brasileiro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ANÁLISE DE AMOSTRAS ORGÂNICAS: CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA

Os subprodutos agrícolas são compostos formados majoritariamente de água e matéria orgânica, uma vez que são considerados biomassa residual (Lipinski, 1981). Constituindo a parte orgânica, encontramos proteínas, lipídios, açúcares e fibras (representadas por lignina, celulose, hemicelulose, etc.).

A caracterização da biomassa é quem determina a escolha do processo de conversão e as dificuldades de processamento subsequentes que possam surgir. Para se caracterizar biomassa devem-se conhecer suas propriedades físicas e sua composição química. As propriedades físicas caracterizam energeticamente o material e são principalmente o teor de umidade, massa específica, pH e densidade. A densidade e a umidade definem a logística a ser tratada para o material como transporte e armazenamento e podem ser obtidas através da razão entre a massa específica da biomassa pela massa específica da água (sendo a massa específica a razão entre a massa contínua da biomassa, em kg, pelo volume que a mesma ocupa no espaço, em m³) e pela determinação do teor de água presente na amostra quando a mesma é seca em forno ou estufa, respectivamente.

As propriedades químicas são relacionadas principalmente à composição orgânica e inorgânica (teor de cinzas) do material. Em geral, a biomassa é um hidrocarboneto que

possui átomos de oxigênio em sua estrutura, diferenciando-a dos combustíveis fósseis. A celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da biomassa vegetal, além de proteína, lipídios, glicídios, etc.

Para a geração de energia, por exemplo, não é recomendável que o subproduto apresente altos teores de umidade, uma vez que o teor de umidade é inversamente proporcional ao poder calorífico da biomassa, propriedade fundamental quando se fala em geração de energia. Para esta aplicação, também é recomendável um baixo teor de cinzas na matéria-prima considerada. O teor de cinzas é a porcentagem de resíduo inorgânico que permanece após a queima da matéria orgânica. Assim, uma vez que não se queimam estas cinzas não gerarão energia e permanecerão no local exigindo um sistema próprio para sua retirada. Além disto, o produto pode se comportar como material abrasivo e causar corrosão em equipamentos metálicos.

Por outro lado, um subproduto que apresente um maior teor de proteínas em sua composição pode ser mais bem aproveitado como alimento na indústria pecuária ou até mesmo na alimentação humana.

Para a análise da composição de estes subprodutos, vários métodos são propostos em literatura, envolvendo a amostra úmida e a amostra isenta de umidade.

Para a amostra úmida geralmente são realizados os testes de umidade e de pH, enquanto que para a amostra isenta de umidade (amostra liofilizada), são realizados os testes de proteínas, lipídios, açúcares e fibras a fim de eliminar possível interferência da água nos resultados, ter maior facilidade na aplicação dos métodos e prolongar o tempo de vida útil da amostra para análise.

A amostra isenta de umidade utilizada para análise de proteínas, lipídios, açúcares e fibras é chamada de amostra liofilizada em razão da técnica empregada para retirada da umidade, conhecida como liofilização. A liofilização é um processo de desidratação de alimentos que, além de evitar que seus nutrientes saiam junto com a água, diminui bastante sua massa e seu volume, facilitando o armazenamento e o transporte.

Alimentos liofilizados também têm seus prazos de validade aumentados sem perder características de aroma e sabor. O processo é composto de duas etapas: Em um primeiro momento, o alimento ou subproduto agroindustrial é resfriado até temperaturas abaixo de 0°C para que a água contida nela seja solidificada. Geralmente é utilizado nitrogênio líquido para o resfriamento. Em uma segunda etapa, realizada em câmaras especiais ou em aparelhos de liofilização sob baixíssima pressão (menores do que 0,006 atm. ou até mesmo sob vácuo), a temperatura do alimento ou subproduto é elevada, de modo com que a água

sólida seja sublimada. Assim, a água sai do alimento sem romper suas estruturas moleculares, evitando perda dos demais componentes presentes.

Uma vez liofilizada e garantida a não perda dos componentes, o subproduto ou alimento pode ser armazenado por tempo suficiente para que as análises sejam efetuadas de acordo com os métodos mais adequados propostos em literatura.

2.2. POTENCIAIS APLICAÇÕES DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A utilização de resíduos, sobretudo os agroindustriais, representa riscos técnicos e econômicos e necessita de estudos prévios de viabilidade. Pensando nisso, Lipinski (1981) expôs duas possíveis estratégias para o aproveitamento da biomassa residual. Uma delas consiste em desenvolver a partir desta biomassa derivados que possam ser introduzidos em cadeias de produção e mercados já existentes. Outra delas, mais arriscada, consiste no desenvolvimento de novas tecnologias de aproveitamento do próprio resíduo como tal. Assim, baseando-se nas estratégias expostas por Lipinski, hoje se pode considerar cinco derivações das mesmas a serem abordadas para a utilização de biomassa residual: obtenção de energia, obtenção de produtos químicos, utilização em alimentação pecuária, devolução à produção agrícola e utilização em alimentação humana.

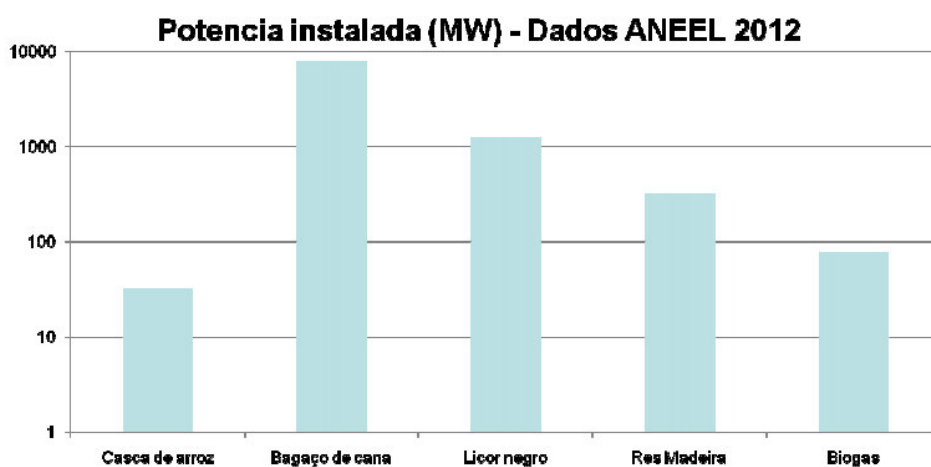
2.2.1. Obtenção de energia elétrica/vapor

A dependência excessiva da indústria energética atual pelo petróleo e seus derivados associada à diminuição das reservas existentes tem levado a busca de fontes alternativas de energia: solar, eólica, nuclear, proveniente de fontes renováveis, etc. Ocupando um lugar entre as potenciais fontes renováveis de energia, encontra-se a biomassa residual, com a grande vantagem de constituir-se em uma fonte de energia limpa acarretando em uma diminuição das emissões de dióxido de enxofre e de gases de efeito estufa para o ambiente.

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), pode-se obter energia através de resíduos de cana-de-açúcar, florestais, agrícolas, através do óleo de palma das regiões norte e nordeste, do biogás proveniente de tratamento de efluentes líquidos gerados na criação de suínos, de líquidos domésticos e comerciais e de sólidos urbanos em aterros sanitários.

Atualmente, o processo mais rentável é através da cogeração de energia em indústria sucroalcooleira, de papel e celulose, beneficiamento de arroz, etc., através da combustão direta e de fermentação no caso das usinas de cana-de-açúcar para a produção do etanol anidro. A figura 1 apresenta as matérias-primas utilizadas para a obtenção de energia elétrica frente à potência instalada, em MW, para o ano de 2012, segundo a (ANEEL).

Figura 1 - Gráfico de barras: Potência instalada (MW) por matéria prima (biomassa)



Fonte: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2012

Como é possível de ser observado no gráfico, a maior parte da energia produzida a partir de biomassa no Brasil é a partir cogeração da indústria sucroalcooleira. A cogeração corresponde à geração simultânea de energia térmica e mecânica a partir de uma mesma fonte primária de energia, de forma que a energia mecânica pode ser utilizada sob a forma de trabalho ou transformada em energia elétrica através de gerador de eletricidade.

Geralmente, o mercado potencial de cogeração de energia corresponde aos setores industriais que utilizam grandes quantidades de vapor no processo, tais como açúcar/álcool, alimentos/bebidas, papel/celulose, têxtil, químico e petroquímico.

Segundo o contador Paulo Lucas Dantas Filho, do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo (USP), a produção de energia elétrica através do bagaço de cana-de-açúcar é plenamente viável do ponto de vista econômico para as usinas. Além das vantagens ambientais, cria-se uma fonte de renda bastante significativa para os produtores de açúcar e álcool já que o excedente da produção é comercializado.

O processo de produção de energia elétrica a partir do bagaço de cana-de-açúcar é totalmente automatizado e inserido dentro da linha de produção das usinas. Após a planta ser colhida e levada até a usina, ela passa por três moendas. O produto da primeira

moagem vai para a produção de açúcar, na chamada "moagem de 1ª linha". Já na segunda e na terceira moagens o que é produzido é o álcool combustível. Depois, o que resta da cana é o bagaço, levado por uma esteira até a caldeira que irá realizar a queima. Após passar pelas turbinas e geradores, o vapor produzido na queima gera a energia elétrica. Parte desta energia elétrica é consumida na forma de vapor dentro do próprio processo da usina e o excedente é comercializado pela usina.

Com relação ao possível dano ambiental causado pela fumaça produzida na queima do bagaço, Dantas afirma que a fuligem produzida é retida em filtros. "Não sobra nada da cana, eles aproveitam tudo. A própria fuligem acaba se tornando adubo para plantios futuros", completa.

Embora seja um processo cujo investimento inicial para a produção de energia seja bastante alto (em torno de R\$ 1,4 milhões por MW produzido, sendo que normalmente as usinas produzem cerca de 40 e 50 MW), trata-se de um investimento viável uma vez que o tempo de retorno do capital aplicado está entre 5 e 7 anos, segundo Dantas.

Para ser utilizada como fonte de energia através de combustão direta, a biomassa em questão deve obedecer algumas características que a tornem um bom combustível, tais como facilidade de secagem (uma vez que quanto maior a umidade da amostra menor é o seu poder calorífico já que o processo de evaporação da umidade consome energia de combustão), alto poder calorífico, isto é, alta quantidade de energia liberada na oxidação do combustível (por unidade de massa ou volume), baixa temperatura de ignição, elevado teor de voláteis (parte da biomassa que evapora como um gás sob aquecimento), alta taxa de combustão e baixa energia de ativação. Tais características são dependentes tanto das características físico-químicas da biomassa em si quanto do forno que irá realizar a combustão.

Farinhaque (1981), ao estudar o poder calorífico liberado na combustão da madeira com diferentes umidades, verificou que a sua utilização como combustível só era viável com no máximo 25% de umidade em sua composição. A umidade também é um fator limitante em termos de estabilidade oxidativa e custo, uma vez que amostras com alto teor de umidade tem seu tempo de armazenamento prejudicado devido à proliferação de fungos e à degradação do material e tem um custo de transporte elevado.

Por estas questões, para ser viável sua utilização como combustível, deve-se considerar a utilização do resíduo agroindustrial dentro da própria indústria onde é produzido em um período mínimo determinado para garantir sua não degradação ou contaminação por microrganismos, além da instalação de uma unidade de secagem ou

prensa que seja capaz de reduzir sua umidade significativamente antes de ser utilizado como combustível. Partindo-se destas concepções, é possível obter ganhos significativos quando se faz um estudo de viabilidade para posterior implantação.

Um exemplo de sucesso pôde ser observado em João Pessoa/PB, em 2011. Partindo-se de um estudo prévio de composição do bagaço de malte de cevada de uma cervejaria local, Cordeiro (2011) determinou o poder calorífico superior (PCS) de amostras de bagaço de malte de cevada com diferentes umidades para ser utilizado como fonte de combustível para uma caldeira para geração de vapor operando exclusivamente com o bagaço de malte produzido dentro da empresa. O PCS corresponde ao poder calorífico de uma amostra relativo a seu peso seco, isto é, já isento de umidade. Os valores encontrados em seu estudo encontram-se na tabela 1 abaixo, onde são comparados ao poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar (mais utilizado para este fim atualmente) com as mesmas umidades e ao poder calorífico dos principais combustíveis fósseis utilizados atualmente.

Tabela 1- Poder calorífico superior para diferentes fontes de energia

Material	Umidade	PCS (Kcal/kg)
Bagaço de malta de cevada	20%	4697
	50%	2656
Bagaço de cana-de-açúcar	20%	3641
	50%	2275
Gás Natural	-	11898
Coque	-	6640
GLP	-	11920

Fonte: Cordeiro (2011)

Como é possível de ser observado na tabela, comparando-se os poderes caloríficos dos bagaços de cana-de-açúcar e de malte de cevada (considerando-se a mesma umidade), o malte de cevada apresenta PCS superior ao da cana-de-açúcar, biomassa mais utilizada atualmente com este fim em âmbito nacional. Quando comparado aos combustíveis fósseis, porém, apresentam menor PCS. A vantagem do bagaço frente aos combustíveis fósseis está no fato de o bagaço ser uma fonte limpa e renovável de combustível, diferentemente dos combustíveis fósseis.

Baseando-se nos dados de PCS e no fato de a indústria cervejeira utilizar grande quantidade de vapor, sobretudo nas salas de cozimento, envase e para fins de limpeza e higienização, Cordeiro (2011) promoveu a instalação de uma caldeira alimentada exclusivamente por bagaço de malte de cevada produzido diretamente da indústria para

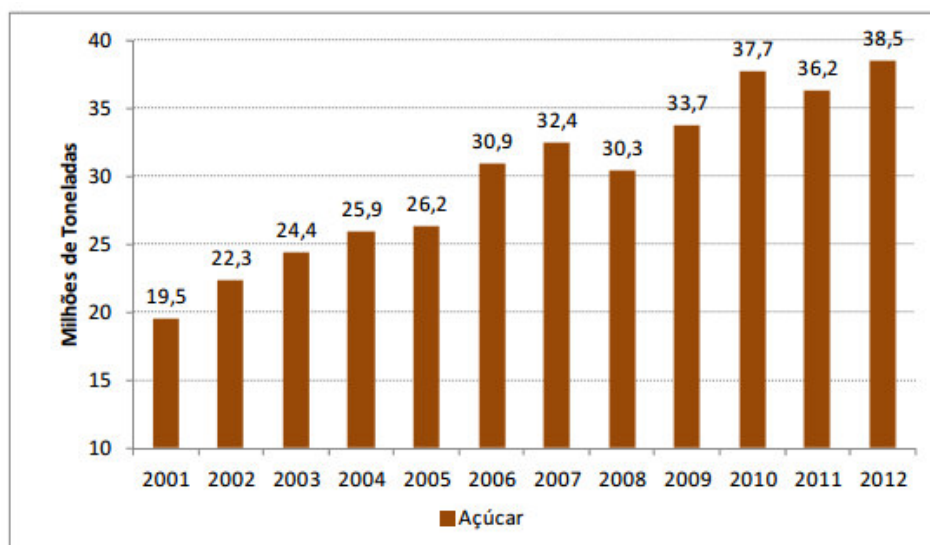
alimentar o vapor da sala de cozimento (maior consumidora de vapor), de forma que 60% do vapor utilizado na indústria fosse proveniente de caldeira alimentada com gás natural e 40% fosse proveniente da caldeira alimentada com o bagaço do malte. Dessa maneira, foi possível reduzir os gastos com gás natural em média em 50%, correspondendo a uma economia de R\$ 3.903.410,00 ao ano para a cervejaria estudada, cuja capacidade produtiva na época de estudo era em média 2,5E+5 Hl/mês. A economia gerada pela redução do consumo de gás natural pode ser convertida em créditos de carbono para a empresa, uma vez que a diminuição do consumo de gás natural corresponde a uma diminuição nas emissões de gases de efeito estufa.

2.2.2. Obtenção de biocombustível (bioetanol)

Ainda no cenário de redução da dependência por combustíveis fósseis, além da obtenção de energia por combustão, pode-se considerar também a utilização da biomassa para a produção de energia na forma de biocombustível (ex. bioetanol) a partir de fermentação por microrganismos. Biocombustíveis são combustíveis gerados a partir de matéria-prima de origem biológica, não fóssil, e geralmente produzidos a partir de uma ou mais plantas. Sua importância atual está no fato de eles poderem substituir os combustíveis fósseis cuja queima é responsável por aproximadamente 73% de CO₂ produzido. Os mais conhecidos atualmente são o biodiesel e o bioetanol, sendo o bioetanol o mais utilizado em veículos, podendo ser incorporado diretamente ou misturado à gasolina.

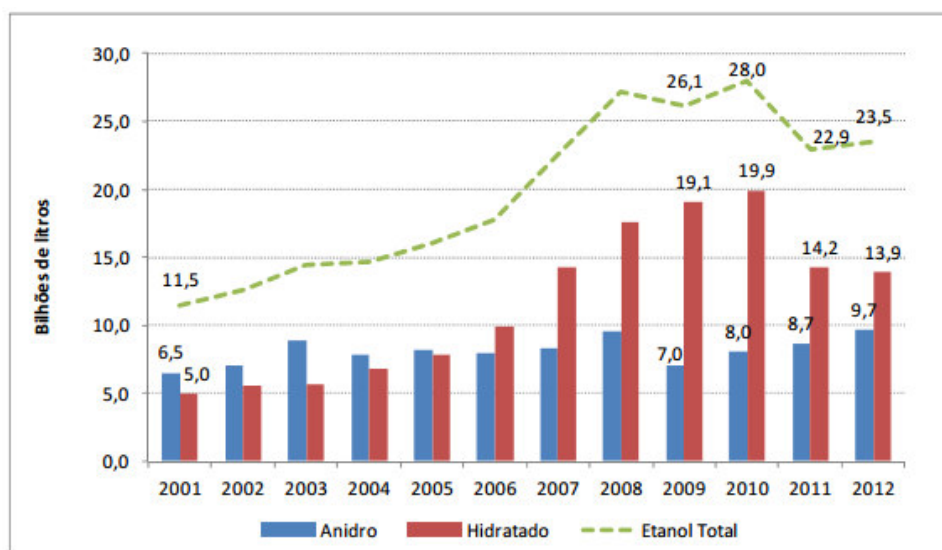
A utilização do álcool como combustível foi impulsionada com a crise mundial do petróleo na década de 70, onde se começou a buscar alternativas para diminuir a dependência do petróleo como combustível, culminando com a criação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), sendo o Brasil pioneiro nesta tecnologia. Atualmente os maiores produtores de etanol combustível são os Estados Unidos (a partir do milho) e o Brasil (a partir da cana-de-açúcar). No entanto, devido a crescente demanda por alimento motivada pelo aumento populacional, o interesse para a produção de etanol combustível a partir de outras fontes de biomassa tem aumentado significativamente, sobretudo no que diz respeito a materiais lignocelulósicos, correspondente ao chamado etanol de segunda geração. As figuras 2 e 3 abaixo representam a produção brasileira de açúcar e bioetanol até o ano de 2012.

Figura 2 – Gráfico: Produção brasileira de açúcar, em milhões de toneladas.



Fonte: MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento)

Figura 3 – Gráfico: Produção brasileira de bioetanol, em bilhões de litros.



Fonte: MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento)

Analisando os dados dos gráficos, é possível observar uma tendência de crescimento na produção de açúcar e uma diminuição na produção de bioetanol. Sabe-se que as usinas de cana-de-açúcar atualmente trabalham em função da demanda e da safra do açúcar, ora priorizando a produção de cana-de-açúcar, ora priorizando a produção de bioetanol.

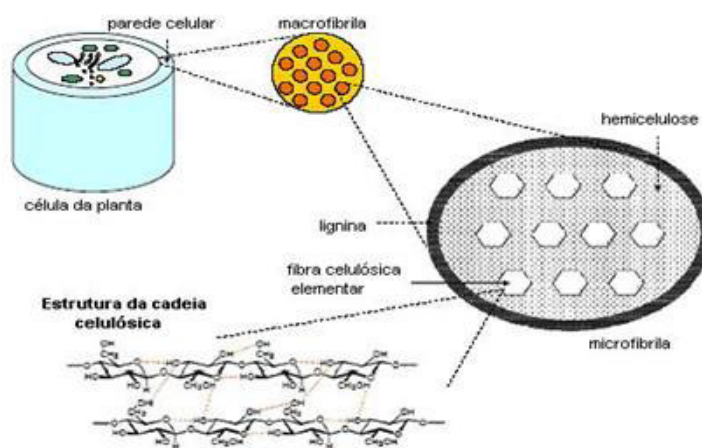
A diminuição na produção de bioetanol até o ano de 2012 está relacionada ao endividamento das usinas, à perda de competitividade diante da gasolina e a problemas climáticos que afetaram os usineiros e que hoje culmina na pior crise do setor na história. Desde 2007, 58 usinas já fecharam suas portas somente na região Centro-Sul do país,

sendo 12 somente neste ano, segundo o Ceise (Centro Nacional das Indústrias do Setor Sucroenergético e Biocombustíveis). O açúcar, por outro lado, embora tenha sofrido aumento produtivo até 2012, atualmente enfrenta uma queda significativa em função da crise do setor e à competição com países como a China, por exemplo.

Dessa maneira, o investimento em produção de bioetanol de segunda geração a partir de materiais lignocelulósicos seria uma alternativa para ajudar a tirar o setor da crise, uma vez que aumentaria a demanda de bioetanol no mercado de combustíveis e, conseqüentemente, sua competitividade frente à gasolina. Além disto, a introdução de bioetanol proveniente de outra fonte que não a cana-de-açúcar poderia aumentar a participação do Brasil no mercado mundial do açúcar e diminuir o problema da competição do bioetanol por alimento devido ao aumento populacional.

Os materiais lignocelulósicos são materiais formados por três biopolímeros diferentes: celulose, lignina e hemicelulose. A celulose corresponde a um polímero de glicose cristalino de estrutura bem organizada. A hemicelulose corresponde a uma complexa estrutura de carboidratos como pentoses, hexoses e açúcares ácidos. A lignina, por sua vez, consiste em um heteropolímero amorfo cuja função é dar estrutura à planta, protegendo-a contra microrganismos. Os três polímeros apresentam-se associados na matéria-prima, conforme a figura abaixo.

Figura 4 - Estrutura de materiais lignocelulósicos.



Fonte: UOL educação

Através da literatura, pôde-se encontrar a capacidade produtiva de bioetanol, em L/ton de subproduto, para diferentes matérias-primas, incluindo resíduos lignocelulósicos, possíveis se serem observados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Potencial de produção de bioetanol (em L/ton) de biomassa.

Material	Potencial de produção de bioetanol (L/ton)
Cana-de-açúcar	70
Milho	360
Beterraba	110
Cevada	250
Resíduos lignocelulósicos	280

Fonte: Autor

A partir da análise dos dados da Tabela 2 podemos observar um alto potencial de produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos, sendo maior inclusive que o potencial da cana-de-açúcar, biomassa mais utilizada no Brasil para este fim. Os materiais lignocelulósicos correspondem aos biopolímeros mais abundantes do planeta, cuja produção estimada é entre 10-50 bilhões de toneladas/ano. Por esta razão, devem ser levados em consideração neste estudo. Além disto, estudos com outras fontes de biomassa cuja composição também é rica em materiais lignocelulósicos já vêm sendo realizados (ex. madeira, papel reciclado, etc.).

Para a produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos, é preciso primeiro promover a separação de seus componentes. Segundo a literatura, a produção de bioetanol combustível a partir de biomassa de materiais lignocelulósicos somente é possível mediante pré-tratamento e hidrólise da matéria-prima.

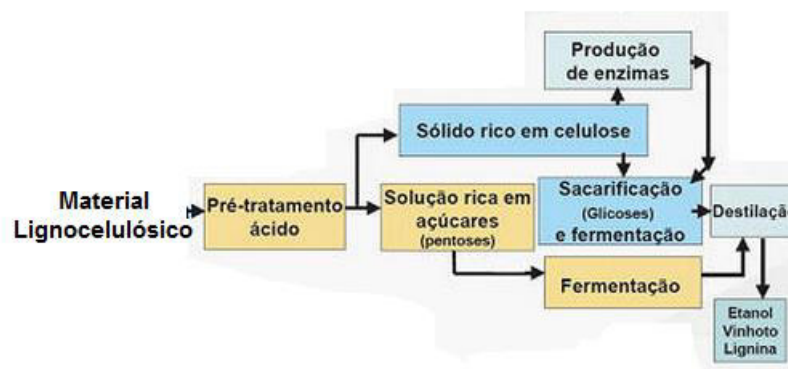
O objetivo do pré-tratamento é romper a matriz de celulose e lignina interligadas por cadeias de hemicelulose, diminuindo a porção cristalina e aumentando a porção amorfa da celulose. Dessa forma, a estrutura do material se adequa para a próxima etapa do processo, a hidrólise enzimática.

Embora mais eficaz, a hidrólise enzimática consiste em um método caro que requer estudos para aumentar a eficiência catalítica e a estabilidade das enzimas à temperatura, ao pH e à presença de inibidores gerados como subprodutos da hidrólise. Uma vez separadas em seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina), cada um deles tem seu respectivo destino: A lignina é liberada ou degradada, enquanto a hemicelulose é hidrolisada em sua maioria e a celulose liberada é submetida à hidrólise com enzimas específicas. A hidrólise da celulose fornece uma solução açucarada contendo tanto glicose como pentoses resultantes da hidrólise inicial da hemicelulose.

A próxima etapa consiste na introdução de microrganismos para realizar a conversão da glicose e das pentoses provenientes da hidrólise. Para a fermentação da glicose é utilizado o *Saccharomyces cerevisiae* e para a fermentação das pentoses (xilose)

são utilizadas leveduras como *Pichia stipitis*. A Figura 5 abaixo representa um esquema simplificado da produção do bioetanol a partir de material lignocelulósico.

Figura 5- Esquema simplificado da produção de bioetanol a partir de material lignocelulósico.



Fonte: Autor

Para promover a separação do material lignocelulósico, vários processos vêm sendo desenvolvidos e propostos, sendo físicos, químicos, físico-químicos ou biológicos.

O objetivo dos métodos físicos é reduzir o tamanho final da matéria-prima, sendo a pirólise o método físico mais estudado atualmente. O problema, porém, é que a celulose sofre decomposição rapidamente quando submetida a temperaturas maiores que 300°C.

O método físico-químico mais utilizado atualmente é a autohidrólise ou explosão a vapor, onde o material é primeiramente submetido à alta pressão seguida por rápida redução, ocasionando reações de autohidrólise, convertendo a hemicelulose e a lignina em moléculas solúveis.

Os pré-tratamentos químicos utilizam agentes químicos como ozônio, ácidos, bases, etc. Os ácidos inorgânicos tais como o H₂SO₄ e o HCl concentrados garantem uma boa eficiência na decomposição, mas necessitam de reatores resistentes a corrosão. Como alternativa, pode-se utilizar ácido diluído a altas temperaturas.

Atualmente, pesquisas relacionadas a este tema têm sido elaboradas em diferentes âmbitos. Garcia (2011), em sua tese de doutorado pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) verificou que o hidrolisado hemicelulósico de bagaço de malte obtido por hidrólise com ácido diluído apresenta nutrientes essenciais ao metabolismo da *Picchi stipitis*, uma vez que a levedura foi capaz de crescer e produzir etanol sem suplemento adicional, tendo o processo tido seu rendimento aumentado com a introdução de suplemento. Garcia concluiu em seu estudo que cerca de 650 milhões de litros de bioetanol poderiam ser produzidos no país a partir do bagaço de malte de acordo com a conversão alcançada em seu estudo.

Além disto, atualmente, a Raízen, *join adventure* da Shell no Brasil, no final de 2013 deu início à construção de sua primeira planta industrial para a produção de bioetanol de segunda geração em Piracicaba/SP, sendo que sua operação está prevista para iniciar no final deste ano, na safra 2014/2015, utilizando o excedente do bagaço de cana-de-açúcar produzido na própria empresa. O processo que será utilizado pela empresa é um processo desenvolvido e testado por dois anos em parceria com a empresa canadense Iogen Energy, com experiência no desenvolvimento de combustíveis lignocelulósicos. O desenvolvimento deste processo permite à empresa um aproveitamento maior da matéria-prima, a capacidade de produção entre as entressafras e o reforço de seu caráter sustentável.

2.2.3. Obtenção de produtos químicos

Os resíduos agrícolas e agroindustriais são matérias-primas relativamente baratas e podem servir para a obtenção de produtos químicos com o auxílio da biotecnologia. A composição química da biomassa residual somada à crescente disponibilidade de técnicas de separação cada vez mais eficazes fornecem alternativas para a obtenção de uma variedade limpa de produtos químicos desde o metano, mais simples, a outros mais complexos como furfural, adesivos, herbicidas e fungicidas naturais (Lipinski, 1981).

O furfural, de fórmula molecular $C_5H_4O_2$, consiste em um óleo límpido e incolor que quando exposto ao oxigênio do ar sofre oxidação tornando-se castanho-avermelhado. Com uma produção anual de cerca de 250.000 ton/ano, é utilizado diretamente como solvente ou como material de partida para a preparação de outros solventes orgânicos como o álcool furfurílico, que apresenta uma série de aplicações na indústria química, sendo material de partida para a obtenção de resinas e como intermediário na produção de fragrâncias e vitamina C.

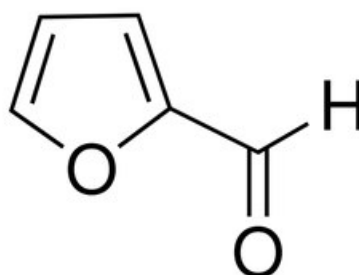
O furfural também pode ser utilizado para a produção de furfurilamina, matéria-prima para a obtenção de pesticidas, herbicida e reguladores do crescimento de plantas.

A vantagem do furfural é que sua origem é a partir de biomassa vegetal rica em hemicelulose. No Brasil, o furfural é obtido principalmente a partir de sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e farelo de trigo. No mundo, a China é o principal produtor de furfural, sendo o bagaço de cana e o sabugo de milho responsáveis por cerca de 98% de todo o furfural produzido mundialmente (sabugo de milho, no caso da

China). Aproximadamente 10% de resíduos de produção agropecuária podem ser convertidos em furfural a partir da reação com ácido sulfúrico diluído.

Em se tratando de mercado, de acordo com pesquisa elaborada pelo Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (Sebrae) em 2005, o Brasil possui uma capacidade produtiva de cerca de 20.000 ton/ano com um custo de investimento para a comercialização de cerca de USD 45.000.000,00 de dólares com o preço de comercialização sugerido de USD1.400,00/ton. Atualmente, o Brasil importa grande parte do furfural da China em tambores de 240L a um preço de US\$ 3,00/kg, sendo a empresa Ipiranga responsável pela distribuição do produto no país.

Figura 6 - Molécula estrutural do furfural.



Fonte: <www.sigmaldrich.com>

2.2.4. Alimentação pecuária

Os ruminantes (ovinos, bovinos, caprinos, etc.) possuem seu sistema digestivo constituído por rúmen, retículo, omaso, abomaso e intestinos delgado e grosso. O rúmen, o retículo e o omaso funcionam como câmaras fermentativas onde os alimentos mais grosseiros (tais como a porção fibrosa de plantas e subprodutos diversos), são digeridos e metabolizados originando alimentos com teor nutritivo elevado tais como leite e carne. Assim, esses animais exercem papel fundamental no aproveitamento de resíduos e de subprodutos agroindustriais em sua alimentação, reciclando-os e diminuindo a demanda por alimentos mais nobres (como os cereais, por exemplo) destinados à alimentação humana.

Considerando a nutrição animal, os alimentos podem possuir um alto teor de nutrientes (concentrados) ou baixo teor de nutrientes (volumosos), além dos suprimentos nutricionais a base de vitaminas e minerais. Os alimentos volumosos apresentam mais de 18% de fibra na matéria seca, enquanto os alimentos concentrados apresentam 16% ou

menos de fibra na matéria seca, mas ao mesmo tempo 20% ou mais de proteínas. Vacas leiteiras necessitam de no mínimo 17% de fibra na matéria seca de seus alimentos para que seja produzido um teor normal de gordura no leite. No entanto, os alimentos concentrados proteicos são os mais utilizados na alimentação do gado em geral, sobretudo os de origem vegetal (que normalmente apresentam entre 30 e 50% de proteínas na matéria seca). Normalmente, a quantidade usual de alimentos volumosos representa de 50 a 70% da matéria seca total da dieta, enquanto o concentrado é usado na proporção de 30 a 50%. Entre os alimentos volumosos estão o feno, palha, pastos e raízes, enquanto que entre os concentrados estão o farelo de soja e o caroço de algodão, entre outros.

O caroço de algodão possui teores elevados de energia na forma de óleo, proteína e fibra de qualidade, o que o torna bastante popular na dieta de ruminantes. No entanto, dietas com altos teores de gordura tendem a comprometer o microrganismo dos ruminantes e, dessa forma, a disponibilidade de nutrientes para o animal. No Brasil, Mato Grosso e Bahia são responsáveis por 82% da produção nacional de algodão, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

A soja pode ser utilizada na alimentação animal na forma de semente, casca ou farelo, sendo a semente uma rica fonte de proteína e energia e com um perfil nutricional suficiente para atender às necessidades nutricionais dos ruminantes. No entanto, devido a este elevado potencial nutricional, os subprodutos da soja tem sido cada vez mais objetos de atenção para estudos voltados para a produção de alimentos para a produção humana, devido ao crescimento populacional e à crescente demanda por alimentos. Sendo assim, a utilização maciça de resíduos de soja na alimentação de ruminantes tende a competir com esta tendência. No Brasil, a soja é cultivada principalmente no Centro-Oeste e Sul do país.

Na criação intensiva de ruminantes, é sabido que os gastos com alimentação representam um custo importante na produção, podendo representar até 60% do custo total para o gado leiteiro (Rodriguez et al, 2009). Em geral, um animal adulto consome cerca de 2,5% a 3% do seu peso vivo em matéria seca diariamente. Assim, considerando o peso médio de 400 kg, um boi come por dia entre 10 e 12 kg de matéria seca, segundo o médico veterinário do Departamento Técnico da Coopercitrus, André Maldonado Barcelos. O Brasil é dono do segundo maior rebanho do mundo com cerca de 200 milhões de cabeças, sendo líder nas exportações com presença em mais de 180 países, segundo o MAPA. Assim, a busca por alimentos alternativos e que apresentem baixo valor comercial, como é o caso dos subprodutos agrícolas, caracteriza uma maneira de reduzir os gastos associados à alimentação. Porém, devem-se levar em consideração os riscos de contaminação química

e biológica a que estão sujeitos os produtos agrícolas, como traços de pesticidas, etc., uma vez que esta contaminação pode atingir a cadeia alimentar pelos animais até alcançar o homem.

Portanto, dentre os vários fatores a serem considerados na escolha de um subproduto a ser utilizado na alimentação de ruminantes, Carvalho (1992) ressalta: quantidade disponível, proximidade entre fonte produtora e local de consumo, características nutricionais, custos de transporte, condicionamento e armazenagem. A figura 7 abaixo apresenta uma distribuição da criação dos gados de corte no Brasil, o que facilita os estudos de proximidade entre a fonte produtora do resíduo agroindustrial e o local de consumo. Pela figura, é possível observar uma maior concentração na região Centro-Sul do país.

Figura 7 - Sistema de produção de gado de corte no Brasil.



Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)

2.2.5. Devolução à produção agrícola

A utilização de biomassa residual como adubo é uma das práticas realizadas mais antigamente na humanidade. Assim, uma vez que os resíduos agroindustriais são ricos em matéria orgânica, podem ser utilizados para corrigir o solo em sua composição. Parte dos resíduos pode ser utilizada diretamente e o resto pode ser transformado mediante tratamento adequado (Lipinski, 1981).

Adubo ou fertilizante é um produto mineral ou orgânico, natural ou sintético, capaz de fornecer um ou mais nutrientes vegetais.

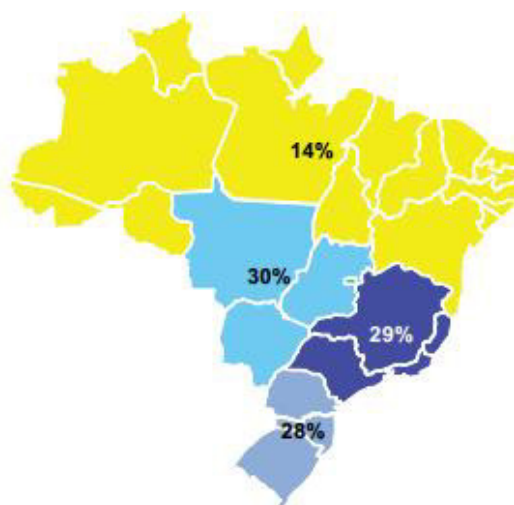
Sob o ponto de vista químico, os fertilizantes podem ser minerais ou orgânicos. Fertilizantes minerais são aqueles constituídos de compostos inorgânicos ou de compostos orgânicos sintéticos ou artificiais. Fertilizantes orgânicos são aqueles constituídos de compostos orgânicos de origem natural, vegetal ou animal.

A qualidade de um fertilizante é dependente do número de nutrientes necessários que o mesmo contém. Normalmente, os principais elementos químicos de um bom fertilizante são o nitrogênio, o fósforo e o potássio. O nitrogênio se apresenta principalmente na forma de amoníaco (NH_4^+), nítrica (CO_3^-), amídica (NH_2), e proteica $(\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{CO} - \text{NH} - \text{R} - \text{COOH})_n$. O fósforo se apresenta principalmente na forma de fosfatos, (PO_4^{3-}). O potássio, por sua vez, apresenta-se unicamente na forma iônica (K^+), tanto no cloreto de potássio quanto sulfato de potássio (KCl e K_2SO_4 , respectivamente).

O agronegócio é o maior negócio da economia brasileira e mundial e segundo o relatório anual de Perspectivas Agrícolas 2010-2019 o Brasil terá a maior produção agrícola do mundo na próxima década e será o principal fornecedor mundial de produtos agropecuários.

Atualmente, a cultura que mais consome fertilizantes no Brasil é a soja, responsável por 35% do total. Outras culturas, tais como o milho, cana-de-açúcar, algodão e café totalizam 77% das vendas de fertilizantes do mercado brasileiro. A figura 8 representa a representatividade por segmentação por Estado, notando-se grande representatividade da região Centro-Sul.

Figura 8 - Consumo de fertilizante por Regiões do Brasil



Fonte: Escola Superior de Propaganda e Marketing (ESPM)

Como mencionado anteriormente, a formulação de fertilizantes é uma combinação básica dos três elementos químicos considerados macronutrientes para as plantas: nitrogênio, fósforo e potássio e é realizada de acordo com a cultura a ser aplicada, tipo e origem do solo, condições físico-químicas da terra, região geográfica e produtividade requerida.

Considerando a biomassa residual, os elementos considerados macronutrientes estariam representados pelo teor de cinzas (fósforo e potássio) e pelo conteúdo proteico da parte orgânica. Como o teor de cinzas de biomassa vegetal geralmente é bastante pequeno, o mais interessante para esta aplicação seria o conteúdo proteico presente no resíduo que poderia servir como fonte de nitrogênio para a formulação de fertilizantes.

Atualmente, o Brasil importa compostos nitrogenados principalmente da Rússia e da Ucrânia, na forma de ureia, cerca de 2520 mil toneladas/ano. Considerando as importações de todos os macros nutrientes, o Brasil possui uma dependência de 68% de fertilizantes, podendo ser considerado um entrave para o crescimento de produtividade e produções, isto sem considerar as variações constantes no mercado internacional. Sendo assim, alternativas que possibilitem a redução da dependência brasileira por macros nutrientes para a formulação de fertilizantes, tais como a utilização de resíduos agroindustriais como fonte de matéria-prima de nitrogenados, podem ser viáveis de acordo com o teor de proteínas presentes no mesmo.

2.2.6. Alimentação humana

Para esta utilização em potencial, deve-se levar em consideração o crescimento populacional observado atualmente associado a uma deficiente distribuição alimentícia, incapaz de suprir uma demanda cada vez maior. Segundo relatório da Organização das Nações Unidas, a população mundial chegou a 7,2 bilhões em julho/2013 e deverá atingir 10,9 bilhões em 2100. Somente nos países em desenvolvimento, a população deve crescer de 5,9 bilhões em 2013 para 8,2 bilhões em 2050 e 9,6 bilhões em 2100. No Brasil, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população cresceu 0,9%. Atualmente, o Brasil tem 201,03 milhões de habitantes, cerca de 1,79 milhões a mais que o registrado em 2012.

Os dados reportados pela ONU refletem uma das preocupações da Conferência das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável (CNUDS), a Rio+20, realizada em 2012 no Rio de Janeiro. Segundo a CNUDS, embora a produção de alimentos ainda esteja

subindo de maneira constante e de forma superior ao crescimento populacional, cerca de 925 milhões de pessoas passam fome no mundo e cerca de 95% da diversidade de culturas foi perdida nos campos desde os anos 1900. Assim, a CNDUS propôs aos governos e organizações internacionais metas a serem cumpridas para o ano de 2030. Dentre elas, incluem-se zero degradação da terra e aumento de 20% na eficiência da cadeia de produção de alimentos.

Atualmente, existem muitas polêmicas a respeito da competitividade por áreas utilizadas para plantio destinado à produção de alimentos e plantio destinado à produção de biocombustíveis. Dessa maneira, a biomassa residual entraria como uma alternativa tanto para aumentar a produção de biocombustíveis a partir de materiais lignocelulósicos para a produção de etanol de segunda geração quanto para a própria produção de alimentos dependendo do seu teor nutricional em termos de proteínas, lipídios, fibras e açúcares, componentes essenciais na alimentação humana presentes nos resíduos agroindustriais. Dessa maneira, ambas as alternativas diminuiriam de certa forma a concorrência por áreas de plantio para os dois diferentes destinos.

2.3. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: PRODUÇÃO E CONSUMO

A indústria cervejeira é uma das indústrias mais antigas do mundo. Estima-se que o homem começou a utilizar bebidas fermentadas há 30 mil anos, sendo que a produção da cerveja deve ter se iniciado por volta de 8000 a.C. A bebida foi desenvolvida paralelamente aos processos de fermentação de cereais e difundiu-se lado a lado com culturas de milho, centeio e cevada nas antigas sociedades estáveis. Dentre os povos bárbaros que ocuparam a Europa durante o Império Romano, os de origem germânica destacaram-se na arte de fabricar cerveja. Com a Revolução Industrial, o modo de produção e distribuição sofreu mudanças decisivas, estabelecendo-se fábricas cada vez maiores na Inglaterra, Alemanha e Império Austro-Húngaro. No Brasil, a cerveja foi introduzida com a vinda da família real ao país em 1808. Nesta época, a cerveja consumida era importada de países europeus, até que em 1888 foi fundada no Rio de Janeiro a “Manufatura de Cerveja Brahma Villigier e Cia” e pouco depois, em 1891, a Companhia Antártica Paulista em São Paulo. Hoje, ambas as empresas se fundiram originando a Ambev, maior cervejeira do Brasil (Aquarone et al, 2001).

Atualmente, embora o Brasil não seja um dos maiores países consumidores da bebida, é um dos maiores produtores, como é possível observar nas Tabelas 1 e 2. A

Alemanha é o único país configurando entre os principais produtores e consumidores de cerveja em 2011. A tabela 3 apresenta os maiores produtores, enquanto a tabela 4 apresenta os maiores consumidores.

Tabela 3 - Maiores produtores de cerveja em 2011

Maiores produtores de cerveja em 2011		
Posição	País	Produção (l)
1	China	48,9 bilhões
2	Estados Unidos	22,5 bilhões
3	Brasil	13,3 bilhões
4	Rússia	9,8 bilhões
5	Alemanha	9,5 bilhões

Fonte: Barth-Hass Group

Tabela 4 - Maiores consumidores de cerveja em 2011

Maiores consumidores de cerveja em 2011		
Posição	País	Consumo (litros per capita)
1	República Tcheca	143
2	Áustria	108
3	Alemanha	107
4	Irlanda	94
5	Polônia	89

Fonte: Barth-Hass Group

2.4. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: MATÉRIAS-PRIMAS

Em relação às matérias primas para obtenção de cerveja, a antiga lei de pureza da cerveja publicada em 1516 na Bavária – região meridional da Alemanha – estabelece que esta bebida deve ser produzida exclusivamente com malte, lúpulo e água, sem qualquer aditivo. Atualmente, exceto pela Alemanha, os demais países produtores fabricam suas cervejas utilizando estas matérias-primas juntamente com adjuntos ao malte por razões econômicas. A levedura cervejeira não é considerada matéria-prima uma vez que atua somente como agente de transformação bioquímica dos ingredientes utilizados na produção (Aquarone et al, 2001).

O malte é obtido através da cevada, uma vez que a mesma apresenta menores dificuldades técnicas no processo de maltagem e apresenta características desejáveis em um cereal destinado a produção de cerveja (alto teor de amido, baixo teor de proteínas,

fácil germinação, etc.). Os adjuntos podem ser definidos genericamente como produtos ou materiais que fornecem carboidratos para o mosto cervejeiro, desde que permitidos por lei, podendo substituir o malte na produção. O lúpulo é o ingrediente responsável por conferir aroma e amargor, possuindo também ação antisséptica e contribuindo para a estabilidade do sabor e da espuma da cerveja. Por fim, a água a ser utilizada no processo de produção da cerveja não deve apenas satisfazer os requisitos de uma água potável, mas deve apresentar características específicas para assegurar um pH desejável da mistura de malte e adjunto durante a mosturação, promover a extração dos princípios amargos e aromáticos do lúpulo, permitir uma fermentação asséptica e desenvolver cor, aroma e sabor característicos do tipo de cerveja a ser fabricada.

As leveduras utilizadas na produção de cerveja pertencem à espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Nas cervejarias, entretanto, é feita uma classificação empírica baseada no comportamento da levedura cervejeira durante a fermentação. Assim, se durante o processo fermentativo a levedura sobe para a superfície do mosto, ela é denominada levedura de “alta fermentação”; se ao final do processo fermentativo a mesma decanta no fundo do fermentador, é denominada levedura de “baixa fermentação”. Esta classificação é importante, pois diferencia diferentes tipos de cervejas fabricadas. A figura 9 apresenta em conjunto as espécies envolvidas na fabricação da cerveja.



Fonte: <www.comofazercerveja.com.br>

Figura 10 - Cevada, matéria prima para a produção do malte



Fonte: <www.comofazercerveja.com.br>

2.5. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: PROCESSO INDUSTRIAL

O processamento industrial de cerveja pode ser dividido em três fases distintas: produção do mosto, fermentação e acabamento ou pós-tratamento (Aquarone, 2001).

O processo de produção do mosto inicia-se com o recebimento do malte, que é pesado em balanças apropriadas e enviados a moagem. A moagem é realizada por diferentes tipos de moinho dependendo das condições em que o malte é recebido, e pode ser realizada a seco ou por via úmida com o objetivo de tornar a casca do malte mais maleável.

Após a moagem do malte, inicia-se a etapa de mosturação com a finalidade de recuperar, no mosto, a maior quantidade possível de extrato a partir do malte ou da mistura do mesmo com adjuntos. A mosturação pode ser realizada por cocção, onde o malte é misturado com água quente no interior de um tanque (mosturador) e submetido à fervuras, ou por infusão de duas massas, utilizado quando há adjuntos na preparação, onde são utilizados dois tanques para a produção do mosto cervejeiro, um para o adjunto e outro para o malte.

Após a mosturação, o mosto é filtrado para separação da parte sólida insolúvel na massa, fervido com a adição do lúpulo para conferência de estabilidade biológica, bioquímica e coloidal e desenvolvimento de cor, aroma, sabor e concentração do extrato. Esta parte sólida separada por filtração ao final da mosturação é o subproduto, ou seja, o bagaço. Ao fim, o mosto é resfriado para atingir condições adequadas de fermentação.

A fermentação alcoólica tem início com a adição do fermento ao mosto cervejeiro e é realizada geralmente em processo descontínuo. Nesta fermentação, o tipo de levedura determina o tipo de fermentação, alta ou baixa, influenciando também na temperatura necessária ao processo. A fermentação pode ser dividida em duas etapas: a primeira, caracterizada por grande atividade metabólica da levedura, durante a qual quase todo extrato fermentável é convertido em álcool e gás carbônico, e a segunda, denominada maturação, mais lenta, com o objetivo de clarificar o produto, saturar a cerveja com gás carbônico, melhorar o odor e o sabor da bebida, etc.

O pós-tratamento da cerveja visa condicionar o produto de forma a deixá-lo adequado para o consumo após a fermentação e envolve diversas operações como carbonatação, modificação de sabor e aroma, padronização da cor, estabilização contra turbidez, clarificação, etc.

2.6. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: O SUBPRODUTO

O bagaço do malte de cevada é o subproduto da indústria cervejeira resultante do processo de prensado e filtração do mosto obtido através da sacarificação do grão de cereal (cevada e adjuntos). Este resíduo, também denominado resíduo úmido de cervejaria (RUC), pode ser comercializado sob a forma úmida, prensada ou seca. A forma úmida, embora apresente um transporte mais caro, representa um custo industrial menor e por isso é mais frequentemente utilizada (Rodriguez et al, 2009).

Este resíduo de cervejarias é produzido em grandes proporções por indústrias cervejeiras ao redor do mundo. Segundo Stokes (1977), para cada 1000 litros de cerveja produzidos, 350 kg de resíduo de cervejaria úmido são obtidos. O valor nutricional do RUC está intimamente relacionado o tipo de fabricação de cerveja e aos diferentes processos utilizados pela fábrica, embora geralmente apresentem composições bem próximas. Segundo a classificação internacional de alimentos, o RUC é considerado um produto proteico, uma vez que possui teores de fibra bruta menores que 18% e de proteínas maiores que 20%. O tipo de proteína de um alimento está diretamente ligado com sua degradabilidade no aparelho digestivo (considerando o aparelho digestivo dos ruminantes, principal responsável pelo consumo deste subproduto atualmente). De um lado, albuminas e globulinas, de baixo peso molecular, são solubilizadas rapidamente no aparelho digestivo e, portanto, de fácil degradabilidade. Por outro lado, porém, prolaminas e glutelinas, de maior peso molecular, são mais dificilmente degradáveis pelo aparelho digestivo. As proteínas presentes no RUC são majoritariamente prolaminas e glutelinas, de baixa degradabilidade. Além disso, a maior parte das frações solúveis da proteína da cevada é retirada durante o processo fermentativo do malte, fazendo com que haja uma espécie de seletividade das proteínas menos degradáveis do alimento. Somando-se os dois fatos, segundo Scartelli (1995), aproximadamente 45% da proteína do resíduo de cervejaria não é degradada pelo aparelho digestivo dos ruminantes. Assim, estas proteínas não degradadas estarão presentes nos alimentos derivados de ruminantes, como a carne, leite, queijo, etc., fazendo com que estes sejam importantes fontes de proteínas na alimentação humana, por exemplo.

O RUC possui valor energético considerável, constitui-se em fonte rica de vitaminas, sobretudo do complexo B (Vilela, 1995), apresentando variações em teor de cálcio (0,29-0,79%) devido à diferença de água utilizada nos diferente processos e em teor de cobre (23 ppm) proveniente de algum processo de contaminação durante a estocagem.

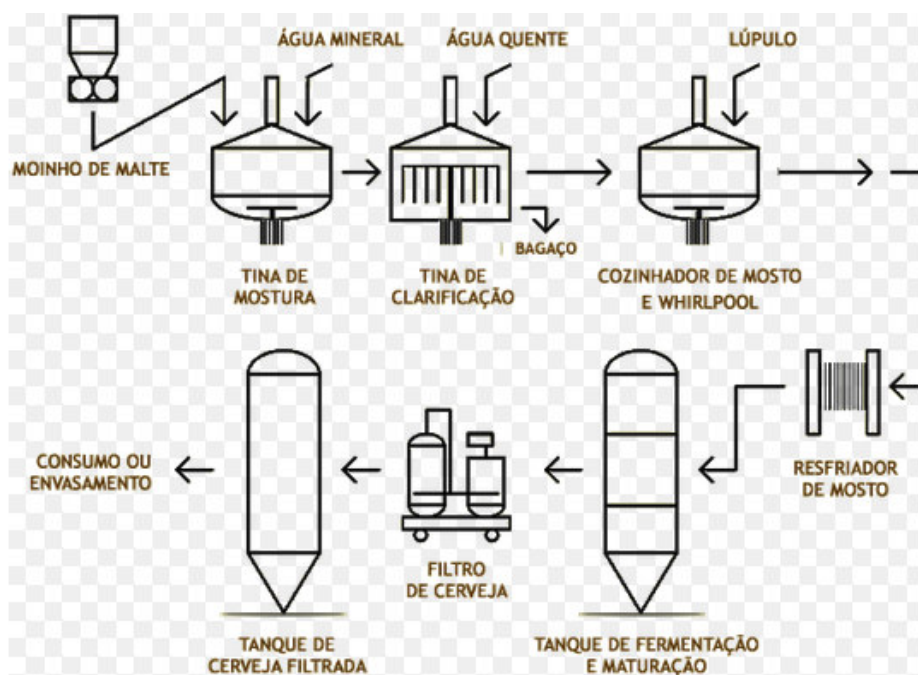
Diversos estudos já foram realizados utilizando o bagaço de cevada na alimentação de ruminantes. Murdock (1981) avaliou o teor nutritivo do RUC para vacas em lactação em substituição ao farelo de soja e à própria cevada e não encontrou diferença significativa na produção do leite. Davis (1983), porém, observou aumento considerável quando substituiu parcialmente o milho e o farelo de soja por RUC na proporção de até 30%, não havendo grandes diferenças associadas à gordura presente no leite.

O bagaço de cevada é um alimento palatável e geralmente tem boa aceitação por bovinos leiteiros. No entanto, o RUC pode diminuir a palatabilidade da dieta total e de seu consumo se utilizado em proporções acima de 50% da matéria seca ingerida (para bovinos adultos, recomenda-se inclusão de 20 a 35% ou até 15 kg/animal/dia). Além desta limitação, o RUC apresenta outras limitações devido a seu alto teor de umidade. Sua elevada quantidade de água resulta em dificuldades no transporte e no armazenamento, encarecendo-os. Por isso, pesquisadores norte-americanos acreditam que a utilização deste resíduo somente seja econômica até um raio de aproximadamente 100 milhas (160 km) das indústrias onde o RUC é gerado. Além do transporte e armazenamento, a conservação constitui outra importante limitação do uso do RUC como alimento para ruminantes em função do desenvolvimento de fungos e leveduras que podem ocasionar a perda funcional do material. Devido a isto, segundo Johnson e Huber (1987), o período de armazenamento não deverá ultrapassar 10 dias.

No Brasil, o resíduo de cervejaria é comercializado em forma úmida e armazenado em condições aeróbicas por períodos entre 20 e 30 dias no valor de cerca de R\$ 0,10/kg. Como meios de tentar retardar sua contaminação por microrganismos, algumas fazendas adicionam sal comum (cloreto de sódio, NaCl), podendo ser adicionado também formato de cálcio, sulfato de potássio, fosfato de silício, ácido fórmico e ácido clorídrico. Para que a conservação tenha maior eficácia, Schneider (1995) sugere a ensilagem do material com aditivos, que permitirão um bom tempo de estocagem do material ao agirem em conjunto com os produtos provenientes da fermentação aeróbica. Aronovich (1999) obteve sucesso ao ensilar o RUC com níveis crescentes de milho desintegrado com palha e sabugo.

A figura 11 apresenta o fluxograma simplificado do processo cervejeiro, destacando o ponto de aparição do RUC.

Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo cervejeiro com identificação do bagaço



Fonte: <www.dortmund.com.br/fabricacao>

Figura 12 - Resíduo Úmido de Cervejaria (RUC)



Fonte: <www.comofazercerveja.com.br>

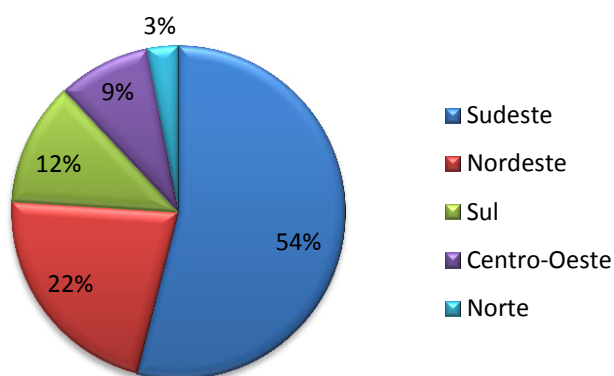
2.7. INDÚSTRIA CERVEJEIRA: MERCADO

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, a CervBrasil, a indústria cervejeira está diretamente conectada com o progresso do país. Atualmente, o setor cervejeiro responde por 2% do PIB brasileiro, empregando 2,7 milhões de pessoas a cada ano e recolhendo mais de R\$ 21 bilhões em tributos em todo o país.

Atualmente, o setor possui 53 fábricas em todo o país e foi responsável pela produção de cerca de 13,5 bilhões de litros em 2013, segundo a CervBrasil, acarretando na produção de cerca de 4,7 milhões de toneladas de resíduo úmido de cervejaria (RUC) de acordo com a proporção estimada por Stokes (1977).

De todo o mercado cervejeiro brasileiro, 98,6% é dominado por 4 cervejarias: Ambev (68%), Petrópolis (11,3%), Brasil Kirin (10,7%) Heineken (8,6%). Quanto à produção por Estado, a maioria está representada pela Região Sudeste (54%), seguida pela região Sul, conforme possível de visualizar na figura 13.

Figura 13 - Gráfico: Produção de cervejas por região no Brasil.



Fonte: Adaptada pelo autor através de “O Estadão”

2.8. O GRUPO MAHUL-SAN MIGUEL

O grupo Mahul-San Miguel é uma companhia produtora de cerveja de origem espanhola fundada em 2000 quando a companhia centenária Mahou adquiriu a espanhola San Miguel, consistindo em uma empresa 100% familiar líder da indústria cervejeira na Espanha, responsável por 75% da cerveja espanhola que é consumida mundialmente. Com nove pontos presenciais na Espanha nas cidades de Málaga, Burgos, Lleida, Alovera, Beteta, Córdoba, Candelaria, Villares e Granada e uma unidade em Bhiwadi, na Índia, a empresa vem crescendo anualmente com produtos presentes em mais de 15 países. A unidade de Málaga, de onde a amostra de bagaço de malte de cevada foi retirada para estudo, é responsável pela produção de 2,2 milhões de Hl de cerveja anualmente em uma área de 60.000 m², operando desde 1966.

As figuras 14 e 15 abaixo representam as presenças nacional e internacional do grupo “Mahou-San Miguel”.

Figura 14 - Presença do Grupo Mahou-San Miguel na Espanha



Fonte: <www.mahou-sanmiguel.com/en-GB/the-company/work-centres.html>

Figura 15 - Presença Mundial do Grupo Mahou-San Miguel



Fonte: <www.mahou-sanmiguel.com/en-GB/the-company/international-presence.html>

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização do estudo considerado neste trabalho os materiais utilizados foram divididos em dois grupos apresentados em duas tabelas distintas para melhor compreensão do tema.

O primeiro grupo, representado pela Tabela 5 abaixo, representa os materiais estruturais: vidrarias de laboratório, maquinarias responsáveis pela determinação dos principais parâmetros de interesse e demais equipamentos analíticos.

O segundo grupo, representado pela Tabela 6, apresenta todas as substâncias (produtos químicos) utilizados nas determinações de interesse, juntamente com a origem dos mesmos e fórmula química.

Não foram considerados neste trabalho a determinação de propriedades físicas tais como a determinação da densidade e da massa específica, apenas a determinação da umidade e do pH.

Tabela 5 - Equipamentos utilizados na investigação

EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA INVESTIGAÇÃO	
1	Potenciômetro IKA
2	Forno à vazio BINDER
3	Liofilizador VIRTIS
4	Esterilizador RAYPA
5	Espectrofotômetro Cary 50
6	Bloco calefator
7	Cromatógrafo gasoso VARIAN CP 380
8	Ultrasom VWR
9	Concentrador de soluções IKA
10	Centrífuga P-Selecta
11	Agitador magnético
12	Manta aquecedora

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 6 - Substâncias utilizadas na investigação

PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS			
	REAGENTE	ORIGEM	FÓRMULA QUÍMICA
1	Amostra de bagaço de cerveja	Cervejaria "Mahou-San Miguel", Málaga	-
2	Água destilada	Universidad de Cádiz	H ₂ O
3	Nitrogênio líquido	Universidad de Cádiz	N ₂

4	Ácido sulfúrico 96,5% 1,84 kg/l	Panreac	H ₂ SO ₄
5	Hidróxido de sódio sólido	Panreac	NaOH
6	Sulfato de potássio 98%	Panreac	K ₂ SO ₄
7	Sulfato de cobre pentahidratado puro	Panreac	CuSO ₄ .5H ₂ O
8	Fenolftaleína	Universidad de Cádiz	
9	Zinco em grãos		Zn
10	Vermelho de metilo	Universidad de Cádiz	
11	Hexano	Prolabo	C ₆ H ₁₄
12	Etanol absoluto	Panreac	CH ₃ CH ₂ OH
13	Butanol anidro	Panreac	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH
14	Fenol puro	Panreac	C ₆ H ₆ O
15	Ácido acético glacial 99,5%	Panreac	CH ₃ COOH
16	Acetato de sódio anidro 99%	Panreac	CH ₃ COONa
17	Carbonato de sódio anidro 99,5%	Panreac	Na ₂ CO ₃
18	Hidrogenocarbonato de sódio 99%	Panreac	NaHCO ₃
19	Tartrato sódico potássico 99%	Sigma	C ₄ H ₄ KNaO ₆
20	Sulfato sódico decahidratado 99%	Panreac	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O
21	Molibdato de amônio	Panreac	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O
22	Arseniato dissódico heptahidratado puro	Panreac	Na ₂ HAsO ₄ .7H ₂ O
23	Glicose anidra	Panreac	C ₆ H ₁₂ O ₆
24	Heptadecanoato de metilo	Fluka	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
25	Metanol em HCl	Supelco	
26	Takadiastasa	Fluka	

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO PRODUTO

A amostra do subproduto cervejeiro objeto do presente estudo foi entregue ao laboratório de investigação em forma úmida, sob a qual permaneceu conservada em refrigerador até sua utilização de fato. Uma parte da amostra total permaneceu úmida com o intuito de proceder a determinação de sua umidade total e de seu pH. Uma outra parte, porém, submeteu-se a liofilização para que fossem realizadas as demais análises necessárias. A Tabela 7 relaciona as atividades realizadas no estudo com a condição da amostra utilizada para tal atividade.

Tabela 7 - Atividades realizadas x Condições da amostra

ATIVIDADE REALIZADA x CONDIÇÃO DA AMOSTRA		
	Amostra úmida	Amostra liofilizada
Determinação do pH	X	
Determinação da umidade total	X	
Liofilização	X	
Determinação do teor de lignina		X
Determinação do conteúdo proteico		X
Extração de açúcares		X
Determinação de açúcares redutores		X
Determinação de açúcares totais		X
Determinação de lipídios		X
Análise de fibra alimentaria		X

Fonte: Elaborada pelo autor

3.3. DETERMINAÇÃO DO pH

O pH foi determinado segundo os métodos oficiais de análise de água e solo de 1974 do Ministério da Agricultura da Espanha. Três amostras de aproximadamente 4g do subproduto úmido foram introduzidas em erlenmeyers de 250 ml. Em seguida, foram adicionados 100ml de água destilada em cada um deles e procedeu-se agitação vigorosa com auxílio de agitador magnético durante 30 (trinta) minutos, deixando-os descansar por mais 30 (trinta) minutos antes de se proceder a leitura. O pH das soluções foi medido com o auxílio de um potenciômetro IKA anteriormente calibrado com soluções tampões previamente preparadas e efetuou-se a média dos três valores obtidos, sendo adotado o valor encontrado como o valor para o pH final da amostra. Deve-se ter em consideração que as suspensões obtidas devem ser agitadas imediatamente antes da introdução dos eletrodos, mas não durante a leitura.

3.4. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Para determinar a umidade total da amostra do subproduto, foram seguidos os métodos de análise de fertilizantes de 1974 do Ministério da Agricultura da Espanha. Foram pesados seis amostras (úmidas) de 2g com precisão de mg em uma balança previamente tarada que em seguida foram secadas com auxílio de um forno à vácuo (Figura 16) a 45°C até que o peso permanecesse constante, procurando-se não introduzir

outras amostras no forno durante a última fase do secado. Para garantir que o peso ao final da fase de secado seja constante, é necessário que após a pesagem final se volte a introduzir as amostras no interior no forno por mais 5 ou 10 minutos a fim de garantir uma não variação no peso final e, assim, uma melhor precisão nos resultados. Ao final, se determina a perda de peso (expressa em porcentagem) para cada amostra, e a umidade total global é o valor obtido pela média dos valores. A umidade pode ser determinada fazendo-se uso da Equação (1) abaixo:

$$\%Umidade = [(Pf - Ps)/Pf] * 100 \quad (1)$$

Onde:

- Pf: peso da amostra fresca (úmida)
- Ps: peso da amostra seca

Figura 16- Forno à vácuo. 1 – Válvula de vácuo; 2 – Controle de vácuo; 3 – Controle de temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor

3.5. LIOFILIZAÇÃO DA AMOSTRA

A liofilização da amostra foi efetuada em um liofilizador durante tempo necessário para que a secagem fosse efetuada por completo e se prosseguisse com o restante das análises. Para esta etapa se pesa determinada quantidade de amostra em um recipiente de vidro próprio para liofilização previamente tarado e se trata com quantidade suficiente de nitrogênio líquido para se efetuar seu congelamento completo. Deve-se tomar cuidado de pesar quantidade de amostra apenas suficiente para preencher pouco mais que a metade do recipiente para não causar-lhe danos durante o processo de liofilização.

A figura 17 apresenta o aparelho de liofilização VIRTIS utilizado em esta etapa, destacando seus sistemas de operação. Após ligar o vácuo, se introduz o recipiente e se ativa o vácuo no mesmo girando a válvula de ativação. Como há muita vibração no sistema em funcionamento, se introduz um papel qualquer abaixo do recipiente como forma de protegê-lo ao longo do processo.

Figura 17 - Liofilizador VIRTIS (1 – Botão de vácuo; 2 – Válvula de vácuo; 3 – Controle de temperatura; 4 – Papel de segurança)



Fonte: Elaborada pelo autor

3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA

O conteúdo de lignina na amostra se realizou segundo método proposto por Schwanninger em seu estudo realizado em 2002. É realizada uma primeira hidrólise com adição de ácido sulfúrico a 72% v/v a determinada quantidade de amostra (aproximadamente 300mg). O sistema então segue hidrolisando por aproximadamente duas horas, a temperatura ambiente. Depois, é feita uma segunda hidrólise diluindo o ácido a 3%, sendo esta realizada em um esterilizador a 120°C, também durante duas horas. Ao final, o resíduo insolúvel em ácido se filtra por meio de uma filtração comum e o sólido restante corresponde à lignina. Deve-se anotar o peso do papel de filtro utilizado antes de proceder-se a filtração para efeito de cálculo. O procedimento foi realizado em triplicata e o valor final encontrado para o conteúdo de lignina na amostra foi obtido a partir da média entre os experimentos. Para determinar a porcentagem de lignina na amostra utiliza-se a equação (2) abaixo.

$$\%Lignina = [(P - F)/M] * 100 \quad (2)$$

Onde:

- P: Peso do papel de filtro e da lignina em conjunto
- F: Peso do papel de filtro
- M: Massa de amostra tratada

A figura 18 apresenta o esterilizador a pressão utilizado para a realização da segunda hidrólise. As amostras foram introduzidas no interior do equipamento após verificação do nível de água contido no interior, e tapadas com algodão para evitar contaminação.

Figura 18 - Esterilizador à pressão Raypa



Fonte: Elaborada pelo autor

3.7. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO PROTEICO

Para determinação do teor de proteínas na amostra foi utilizado o Método Kjeldhal para determinação de proteínas em amostras sólidas. O procedimento consta de três fases diferentes: digestão, destilação e titulação. É feita uma dissolução em meio básico, separando-se o nitrogênio em forma de amoníaco gasoso que é recolhido sob ácido sulfúrico previamente fatorado com dissolução de hidróxido de sódio de concentração adequada. A quantidade de proteína é então determinada a partir da quantidade de amoníaco recolhido no processo.

O método é realizado em três fases distintas: digestão, destilação e titulação.

3.7.1. Digestão

Ao fundo de um balão Kjeldhal de 100ml se introduz uma quantidade entre 0,1 e 0,2g de amostra liofilizada pesadas com precisão de mg, 1,5g de sulfato de potássio (K_2SO_4), 0,1g de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) para atuar como catalisador e 5ml de ácido sulfúrico concentrado. A mistura então é aquecida lentamente até carbonização total da massa e desaparecimento de espumas, evitando a aderência de partículas nas paredes do balão para que a reação de proceda mais rapidamente e para que não haja perda de massa. Quando a solução permanecer transparente (ou ligeiramente verde devido a presença do catalisador, podendo inclusive permanecer algum traço de precipitado), a mesma é deixada em ebulição por aproximadamente uma hora. Ao final de este tempo, se deixa esfriar a temperatura ambiente antes de seguir com o procedimento de destilação.

3.7.2. Destilação

Após o resfriamento da amostra proveniente da digestão, se adicionam 25ml de água destilada lentamente, alguns grãos de zinco (deve ser adicionado em grãos e não em pó para a reação não se processar de forma violenta) e de duas a três gotas de fenolftaleína. Após reação total dos grãos de zinco (até o seu desaparecimento do meio reacional), o balão Kjeldhal é introduzido na estrutura de destilação Kjeldhal. Já após montada a estrutura para destilação Kjeldhal, a solução é alcalinizada através da adição de 15 a 20ml de solução de hidróxido de sódio 30% m/v preparada anteriormente e se procede com a destilação sobre um volume conhecido de solução 0,1N de ácido sulfúrico (H_2SO_4) previamente fatorada que contém algumas gotas do indicador vermelho de metilo. Após recolhimento da quantidade desejada, prosseguiu-se com a fatoração.

3.7.3. Titulação

A solução recolhida da etapa da destilação é titulada com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N previamente fatorado com biftalato de potássio até o ponto de equivalência do indicador vermelho de metilo. Todos os procedimentos para determinação do teor de proteínas foram realizados em cinco quantidades diferentes de amostra e o valor total foi obtido pela média dos valores encontrados através da expressão (3):

$$\%Proteínas = \left[1,4 * \left(\frac{6,25}{m} \right) \right] * [(NaVa) - (NbVb)] * 100 \quad (3)$$

Onde:

- m: massa, em gramas, da amostra pesada.
- Na: normalidade verdadeira da solução de ácido sulfúrico
- Nb: normalidade verdadeira da solução de hidróxido de sódio
- Va: volume de ácido sulfúrico adicionado na destilação
- Vb: volume de hidróxido de sódio consumido durante titulação
- 6,25: fator de conversão de nitrogênio orgânico em proteínas

3.8. EXTRAÇÃO DE AÇÚCARES

A Extração dos açúcares presentes na amostra serve para determinar a quantidade de açúcares totais e de açúcares redutores. Para este estudo, determinada quantidade de amostra liofilizada entre 10 e 20g são introduzidas em um cartucho de papel colocado em um equipamento de extração contínua Soxhlet (Figura 19) utilizando hexano como solvente. A extração continua por 24h e o líquido correspondente a mistura de hexano com o extrato é levado a um concentrador de soluções (Figura 20). O produto desta primeira concentração corresponde aos lipídios presentes na amostra e o mesmo é mantido armazenado sob refrigeração até realização do estudo de lipídios da amostra.

Uma vez livre de lipídios, se prossegue a extração no mesmo equipamento Soxhlet durante aproximadamente 10h utilizando etanol 70% como solvente. A mistura de extrato e etanol é levada a um concentrador de soluções, onde o resíduo seco obtido corresponde aos açúcares presentes na amostra. Sob este resíduo se adicionam 200 ml de água destilada e agita com auxílio de agitador magnético durante 3 horas. Após agitação, se realiza uma filtração sobre papel Whatman GFA e se introduz o filtrado em um balão volumétrico de 250ml, completando seu volume com água destilada. Este líquido com os açúcares presentes na amostra é utilizado para determinação dos açúcares totais e redutores. O resíduo contido no cartucho de papel livre de lipídios e açúcares é deixado secar ao ar ambiente e armazenado para realização dos estudos correspondentes às fibras alimentares.

A figura 19 representa uma estrutura de extração Soxhlet com todos os seus componentes enquanto a figura 20 representa um concentrador de soluções, destacando seus componentes e sistema.

Figura 19 - Extrator Soxhlet (1 – Balão com solvente e extrato; 2 – Cartucho de papel com a amostra sólida; 3 – Manta aquecedora; 4 – Câmara de extração; 5 – Sifão; 6 – Condensador)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 20 - – Concentrador de soluções (1 – Amostra a concentrar; 2 – Coletor de solvente; 3 – Sistema de aquecimento; 4 – Sistema de agitação; 5 – Válvulas de vácuo; 6 – Refrigerante)



Fonte: Elaborada pelo autor

3.9. DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES TOTAIS

3.9.1. Preparação dos reagentes

- Reagente 1: Dissolução de fenol a 5% (p/v) em água destilada
- Reagente 2: Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado ($d=1,84$ mg/L, 95-98%)

3.9.2. Procedimento

Os açúcares produzem cromóforos em presença de fenol em meio ácido concentrado com um máximo de absorvância a 490nm. Assim, em um tubo de ensaio se misturam 0,5ml de amostra líquida açucarada proveniente da extração com 1ml do reagente 1. Em seguida, são adicionados 2,5ml do reagente 2 diretamente sobre a superfície de dissolução, notando-se grande desprendimento de cor laranja e um aumento de temperatura. Após resfriamento, a leitura é realizada em um espectrofotômetro previamente calibrado com soluções padrões de glicose no comprimento de onda desejado (490nm).

3.9.3. Calibração

São preparadas amostras de glicose de concentração 300, 200, 100, 50, 20 e 10mg/L e em cada uma destas amostras é realizado o procedimento descrito em 2.9.2 em duplicata. Os valores de absorvância em 490nm são as medias obtidas entre as duas espécies analisadas de cada concentração. Os dados obtidos são então ajustados pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se uma reta de calibração concentração de glicose (mg/L) x absorvância a 490nm.

Para a realização da leitura no espectrofotômetro, é necessário a realização de dois brancos. Em um deles, o branco de amostra, se introduz água destilada em lugar da amostra (glicose ou amostra do subproduto). Em outro, o branco reativo, se introduz água em lugar do fenol (reagente 1), mantendo-se a amostra (glicose ou amostra do subproduto).

3.10. DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES REDUTORES

3.10.1. Preparação dos reagentes

- Reagente 1: Reagente de Somogy
- Reagente 2: Reagente Nelson

Os reagentes necessários para preparação de 1l de reagente Somogy e suas quantidades estão listados na Tabela 8 e os reagentes e quantidades necessárias para preparação de 1l de reagente de Nelson estão listados na Tabela 9. Os procedimentos necessários para a preparação estão descritos junto a cada uma de estas tabelas.

Tabela 8 - Reagentes necessários para preparação de 1l de reagente Somogy

Reagentes necessários para preparação de 1l de reagente Somogy		
Reagente	Fórmula química	Quantidade (g)
Sulfato de cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	24
Hidrogeno carbonato de sódio	NaHCO_3	16
Tartarato de sódio e potássio	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$	12
Sulfato de sódio decahidratado	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	180

Fonte: Elaborada pelo autor

O carbonato de sódio e o tartarato são dissolvidos em 250ml de água destilada y sobre eles é adicionado lentamente o sulfato de cobre previamente dissolvido em 50ml de água destilada. Uma vez efetuada a mistura, é adicionado o bicarbonato.

O sulfato de sódio é dissolvido em 500ml de água quente e é levado a ebulição com o objetivo de expulsar o ar. Uma vez frio, se mistura com a dissolução anterior e se completa o volume até 1l. Durante os primeiros dias se sedimentará uma pequena quantidade de óxido de cobre II com algumas impurezas. Transcorrido este tempo, a solução é filtrada obtendo-se um líquido azul celeste que é armazenado em um frasco de cor escura para evitar o contato com a luz.

Tabela 9 - Reagentes necessários para preparação de 1l de reagente Nelson.

Reagentes necessários para preparação de 1l de reagente Nelson		
Reagente	Fórmula química	Quantidade (g)
Molibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
Ácido sulfúrico concentrado	H_2SO_4	42

Arseniato dissódico heptahidratado	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6
------------------------------------	------------------------------------------------------	---

Fonte: Elaborada pelo autor

Se dissolve o molibdato de amônio em 900ml de água destilada y se adiciona o ácido sulfúrico concentrado sob agitação constante. O arseniato dissódico se dissolve em 50ml de água destilada e se misturam ambas as dissoluções completando o volume até 1l. A mistura é conservada em um recipiente escuro em estufa durante 48horas a 37°C. Após este tempo, o reagente está pronto para ser utilizado.

3.10.2. Procedimento

Para a determinação dos açúcares redutores é seguido o método de redução incompleta que consiste na determinação da quantidade de óxido de cobre II formada a partir do reagente cúprico alcalino adicionado em excesso à dissolução do açúcar cuja concentração desejamos conhecer. Uma vez que o óxido de cobre II se reoxida com o ar, a solução é saturada com dissolução de sulfato de sódio que inibe quase que totalmente o processo.

Para a determinação, 1ml da dissolução de açúcar extraído é introduzido em um tubo de ensaio sobre o qual 1ml de reagente de Somogy é adicionado. A mistura é introduzida em água em ebulição durante 10 minutos e logo em água fria por 5 minutos. Após, 1ml de reagente Nelson é adicionado à mistura e a mesma é agitada até que se cesse o desprendimento de gases. Como a coloração azul obtida é muita intensa para que seja realizada a leitura em espectrofotômetro, a mistura é diluída em 10ml de água destilada, sendo esta diluição levada em consideração para realização dos cálculos posteriores. A coloração obtida então é estável durante duas horas, sobre as quais deverão ser realizadas a leitura de absorbância a 610nm. Os dados obtidos assim devem se relacionar com a concentração de açúcar através da reta de calibração.

3.10.3. Calibração

Para a construção da reta de calibração correspondente aos açúcares redutores são utilizados os mesmos padrões de glicose preparados para a calibração dos açúcares totais descritos em 2.9.3. Assim, aplica-se o procedimento detalhado em 2.10.2 nestas amostras de glicose e obtém-se a reta de calibração corresponde aos açúcares redutores.

3.11. DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS

3.11.1. Extração dos lipídios com hexano

A extração dos lipídios contidos na amostra do subproduto estudado, utilizando hexano como solvente, deve ser realizada conforme procedimento descrito em 2.8.

3.11.2. Extração dos lipídios com butanol

Para a extração de lipídios utilizando butanol como solvente, cerca de 2g de amostra são adicionadas a 20ml de butanol saturado em água durante 30 minutos em um aparelho de ultrassom (Figura 21). A operação é repetida mais duas vezes e os extratos reunidos de cada uma das operações separados do sólido por decantação são submetidos a centrifugação durante 15 minutos. Após, a mistura dos extratos é separada por decantação e concentrada em um concentrador de soluções, sendo a massa total de extrato concentrado pesada ao final do procedimento.

O procedimento é realizado com duas massas de amostras diferentes com o intuito de realizar uma média dos valores encontrados.

Figura 21 - Ultrassom utilizado na extração com butanol



Fonte: Elaborada pelo autor

3.11.3. Metilação de lipídios

Para a realização da metilação de lipídios se depositam entre 10 e 20mg do extrato de lipídio (mais ou menos uma gota) em um tubo próprio de hidrólise, com tampão de rosca provido de membrana de teflon de 25 ml de capacidade e se adicionam 2 ml de

dissolução de HCl em metanol 1,75M e quantidades pré-determinadas de padrão de hexadecanoato de metila (C17:0) previamente preparado. Uma vez que a metilação é realizada em triplicata ou duplicata, geralmente se adiciona quantidades diferentes de padrão em cada amostra e/ou se deixa uma ausente de padrão para avaliar o comportamento durante a cromatografia. Geralmente se trabalha com concentrações de 50 e 100 μ L de este padrão. O tubo então é submetido a uma corrente de argônio durante 2 minutos para manter o meio inerte, fechando-o hermeticamente imediatamente após transcorridos este tempo. Uma vez fechado, o tubo é introduzido em um bloco calefator a 80°C durante um período entre 18 e 24h para que ocorra a hidrólise. Uma vez fria, o conteúdo do tubo é levado a um concentrador de soluções para eliminar restos de dissolvente. Seguindo, realiza-se uma mini extração com a adição de 3 ml de hexano e 1 ml de água destilada. A mistura é submetida a uma corrente de argônio para que seque e redissolvida em 200 μ L de hexano.

3.11.4. Análise qualitativa de lipídios

Os ésteres metilados dos ácidos graxos obtidos do procedimento anterior são analisados por técnica GC-MS nas condições pré-determinadas abaixo:

- Coluna Supelco Wax 10M, 30ms0, 53 μ m de D.I.
- Temperatura do injetor: 200EC
- Temperatura do detector: 250 EC
- Programa de 100 a 240 EC a 4EC/min
- Portador: Helio 1 ml/min
- Quantidade de amostra injetada: 2 μ L

Os resultados obtidos pela análise são apresentados diretamente pelo programa através de gráficos de cromatografia. A partir dos gráficos obtidos, podem-se determinar os ácidos graxos presentes na amostra a partir de uma comparação com comportamentos semelhantes de padrões contidos na biblioteca do programa inserido no cromatógrafo. Ao final, a quantificação é realizada através da normalização de áreas por integração utilizando-se padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos SIGMA 37H8395. A figura 22

apresenta o aparelho de cromatografia gasosa utilizado para a realização da análise qualitativa dos ácidos graxos presentes na amostra.

Figura 22 - Cromatógrafo gasoso utilizado para análise qualitativa dos ácidos graxos presentes na amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor

3.12. ANÁLISE DE FIBRA ALIMENTAR PELO MÉTODO SOUTHGATE MODIFICADO

3.12.1. Extração com etanol a 70%

Para a análise de fibras alimentares do bagaço de malte de cevada, são pesados aproximadamente 2g de bagaço isento de lipídios que em seguida são suspensos em 25ml de etanol 70% em um balão de fundo redondo de 100ml. Provido de um recipiente de refluxo, o mesmo é levado a ebulição durante aproximadamente 15 minutos. Após, faz-se a filtração a vácuo com a mistura ainda quente. A operação é repetida mais duas vezes para garantir a eficiência da extração com etanol, sendo o resíduo final lavado com éter etílico e posto a secar durante uma noite em temperatura ambiente. O objetivo desta extração é extrair os açúcares livres da amostra que não formam parte da parede celular, assim como diferentes espécies de polifenóis, taninos e clorofilas.

3.12.2. Extração com água

Cerca de 0,4 g do resíduo anterior se depositam em tubo de centrífuga e se extraem com água destilada a 80°C durante 30 minutos em um banho termostático. Após, o sistema é centrifugado a 4000 r.p.m. durante 45 minutos. O sobrenadante é separado do resíduo por

simples decantação. A extração é repetida mais duas vezes e os sobrenadantes são reunidos. Os resíduos de todas as extrações são pesados e denominados de Resíduo I. O objetivo deste procedimento é extrair substâncias solúveis em água, como proteínas, amido e outros polissacarídeos solúveis.

3.12.3. Tratamento dos extratos aquosos

Os extratos reunidos são tratados com 4 volumes de etanol absoluto e centrifugados a 4000 r.p.m. durante meia hora. São descartados os sobrenadantes residuais que contém as proteínas que não precipitam com etanol e é mantido o precipitado branco obtido, o qual é secado e pesado, correspondendo ao Resíduo II. Neste resíduo estão contidos tanto o amido solúvel quanto as substâncias que formam a fibra alimentar solúvel. O extrato é redissolvido com 5 ml de água quente e deixado esfriar até 40°C, quando são adicionados 0,2ml de solução tampão de acetato 2M (pH=4,5), 3ml de dissolução Takadiastasa (Fluka) a 5% (p/v) e algumas gotas de tolueno. A amostra é incubada a 37°C durante 18h em um tubo de hidrólise. Posteriormente, são adicionados 4 volumes de etanol absoluto e a mistura é centrifugada a 4000 r.p.m. durante meia hora. Os sobrenadantes são separados e neles se medem os açúcares redutores. O amido solúvel vem expresso em forma de glicose.

O resíduo da digestão é tratado com 5 ml de ácido sulfúrico 5% (p/v) durante duas horas e meia a 100°C em um banho de água fervendo. Dessa forma, é obtido um pequeno resíduo correspondente às impurezas (Resíduo III). No sobrenadante se encontram as gomas, mucilagens e substâncias pécicas (GMP) hidrolisadas em forma de seus correspondentes monossacarídeos (hexosas, pentosas, etc.), que são determinadas pela seguinte expressão (4) abaixo:

$$GMP = \text{Resíduo II} - \text{Resíduo III} - \text{Amido solúvel} \quad (4)$$

3.12.4. Tratamento do resíduo solúvel em água

Ao resíduo I é adicionada água quente, mantendo-o em banho termostático a 100°C durante 10 minutos. Após esfriar, são adicionados 2 ml de tampão acetato 2M (pH=4,5), 5ml de dissolução de Takadiastasa (Fluka) a 5% e algumas gotas de tolueno. A mistura é incubada a 37°C durante 18h em um tubo de hidrólise. São adicionados 4 volumes de etanol absoluto e a mistura é centrifugada a 4000 r.p.m. Após centrifugação, a mistura é decantada e o resíduo é lavado com 3ml de etanol a 80% (V/V) por nova suspensão e

centrifugação a 4000 r.p.m. durante 15 minutos. A operação é repetida por mais duas vezes e os sobrenadantes são reunidos e levados a um volume conhecido, medindo neles os açúcares redutores. O amido insolúvel vem expresso como glicose.

3.12.5. Tratamento do resíduo após a digestão de Takadiastasa

Ao resíduo anterior são adicionados 10 ml de ácido sulfúrico a 5% (v/v) e a mistura é aquecida durante 2h30min em um banho termostático a 100°C. Após deixar esfriar se adiciona um mesmo volume de etanol absoluto e se centrifuga a 4000 r.p.m. durante meia hora. Os sobrenadantes são separados por decantação e o resíduo é lavado duas vezes com etanol 50% (v/v) por nova suspensão e centrifugado a 4000 r.p.m. durante meia hora. Os sobrenadantes reunidos contém hexosas, pentosas e ácidos úricos provenientes de polissacarídeos hidrolisados de hemicelulose.

3.12.6. Tratamento do resíduo após hidrólise ácida

O resíduo proveniente da hidrólise ácida é lavado uma vez com etanol absoluto e duas vezes com éter etílico, sendo deixado em um dessecador por 12 horas. Posteriormente, a amostra é pesada (Resíduo IV) e as hemiceluloses são calculadas pela seguinte expressão:

$$\text{Hemiceluloses} = \text{Resíduo I} - \text{Resíduo IV} - \text{Amido solúvel (5)}$$

Posteriormente, o resíduo é tratado com 5 ml de ácido sulfúrico a 72% (p/p) a frio. O mesmo é mantido durante 24h a 4°C, sendo agitado ocasionalmente para solubilizar a celulose. Logo, são adicionados cerca de 50 ml de água destilada e o sistema é filtrado a vácuo. Nos sobrenadantes estão as hexosas provenientes a hidrólise da celulose.

3.12.7. Tratamento dos resíduos após hidrólise a 72%

O resíduo é lavado uma vez com etanol absoluto e três vezes com éter dietílico. O sistema é seco em dessecador por algumas horas e ao final a massa seca é pesada, correspondendo ao Resíduo V. Assim, a celulose é calculada pela seguinte expressão:

$$\text{Celulose} = \text{Resíduo IV} - \text{Resíduo V} \quad (6)$$

O Resíduo V contém lignina e substâncias inorgânicas. Para sua quantificação o mesmo é adicionado a um cadinho e incinerado a 525°C por 3 horas. Após esfriar, se pesa a quantidade de cinzas (Resíduo VI). A lignina pode ser calculada pela seguinte expressão e o resultado pode ser comparado com a metodologia específica para o cálculo da lignina conforme expresso no item 3.6 deste estudo.

$$\text{Lignina} = \text{Resíduo V} - \text{Resíduo VI} \quad (7)$$

3.13. DETERMINAÇÃO DE PERFIL DO RESÍDUO

A determinação do perfil de composição para o bagaço de malta de cevada será realizada a partir da caracterização obtida após os testes realizados em laboratório comparativamente aos dados geralmente encontrados na literatura. Os dados encontrados, após serem comparados com o esperado por literatura, serão estipulados como a média de composição encontrada em resíduos industriais provenientes do malte de cervejarias.

3.14. ESTUDO DAS POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA O RESÍDUO

Uma vez obtido o perfil do resíduo analisado, um estudo de potenciais aplicações será elaborado baseado na pesquisa em literatura considerando as potenciais aplicações descritas no item 1 deste trabalho, priorizando as aplicações mais viáveis de acordo com o perfil determinado anteriormente no estudo para o resíduo, considerando o mercado cervejeiro brasileiro atual e o potencial mercado destinado a cada proposta do item 1 do presente trabalho.

3.15. CRONOGRAMA

As atividades a serem realizadas foram denominadas segundo as letras do alfabeto para melhor compreensão do cronograma e estão dispostas na tabela 10 de “A” a “L” e foram distribuídas ao longo de 36 semanas entre os meses de maio de 2013 e janeiro de 2014 e pode ser observadas na tabela 8 correspondendo ao cronograma de fato. Através dele, pode-se detectar as atividades mais dependentes do tempo: revisão bibliográfica,

análise das estratégias propostas e elaboração do projeto de engenharia. A determinação da composição ocupa menos tempo e pressupõe fácil disponibilidade da amostra e maquinário e equipamentos envolvidos.

Tabela 10- Denominação das atividades realizadas

Denominação das atividades realizadas	
Atividades	Denominação
Revisão bibliográfica	A
Determinação do pH	B
Determinação da umidade	C
Liofilização da amostra	D
Determinação do teor de lignina	E
Determinação do conteúdo proteico	F
Extração de açúcares	G
Determinação do teor de açúcares redutores	H
Determinação de açúcares totais	I
Determinação do teor de lipídios	J
Determinação do perfil do resíduo	K
Estudo das potenciais aplicações	L

Fonte: Elaborada pelo autor

A tabela 11 representa o cronograma do estudo realizado, em semanas, a partir da revisão bibliográfica do estudo, evoluindo para a parte laboratorial ao longo de algumas semanas, concluindo com as duas atividades finais realizadas ao longo de um tempo mais estendido para possibilitar as conclusões mais adequadas ao estudo feito.

Tabela 11 - Cronograma

		Cronograma																																													
		mai/13				jun/13				jul/13				ago/13				set/13				out/13				nov/13				dez/13				jan/14													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36										
A		■	■	■	■																																										
B						■																																									
C							■																																								
D								■																																							
E									■																																						
F										■																																					
G											■																																				
H												■																																			
I													■																																		
J														■																																	
K															■																																
L																																															

Fonte: Elaborado pelo autor

4. RESULTADOS

4.1. DETERMINAÇÃO DO pH

Os resultados obtidos para o pH do resíduo estão na Tabela 12 abaixo. O valor médio encontrado foi 4,72, caracterizando o RUC como ácido, estando o resultado de acordo com o encontrado na literatura em estudos semelhantes realizados.

Tabela 12 - Valores de pH encontrados para a amostra de bagaço de cevada estudada

Valores de pH encontrados		
Amostra	Massa (g)	pH
1	4,0089	4,74
2	4,0047	4,7
3	4,0105	4,71
pH médio = 4,72		

4.2. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Os resultados obtidos para a umidade da amostra de bagaço de cevada úmida utilizada para três amostras de massas distintas estão apresentados na tabela 13 abaixo. A umidade média encontrada foi 77,61%, estando coerente com valores encontrados na literatura (entre 70% e 80%).

Tabela 13 - Resultados obtidos para a umidade do bagaço de malte de cevada utilizado

Umidade do bagaço de cevada estudado							
Amostra	Pf (g)	Ps (g)	h (%)	Amostra	Pf (g)	Ps (g)	h (%)
1	2,0059	0,4455	77,79	4	2,045	0,4593	77,54
2	2,0069	0,4507	77,54	5	2,033	0,4598	77,38
3	2,0068	0,4564	77,26	6	2,0196	0,4555	77,45
Umidade média (%) = 77,61							

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA

Os resultados obtidos para o teor de lignina encontram-se na tabela 14 abaixo e o valor médio obtido foi de 14,64%. O conteúdo de lignina encontrado é parte da composição da matéria orgânica da amostra estudada e representa parte da matéria fibrosa da amostra.

Tabela 14 - % de Lignina encontrada no bagaço de cevada utilizado

Conteúdo de lignina no bagaço de cevada estudado				
Amostra	Massa (mg)	P (g)	F (g)	%Lignina
1	303,5	1,5842	1,5396	14,695
2	307,9	1,6297	1,5838	14,907
3	302,2	1,4387	1,3954	14,328
%Lignina =14,64				

4.4. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO PROTEICO

Após os processos de digestão, destilação e titulação pelo método Kjeldhal para determinação de proteínas em amostras sólidas descrito no item 3.7, os resultados encontrados para o conteúdo proteico, em porcentagem, são apresentados na tabela 15 abaixo. Os resultados encontrados (média de 32,06%) estão de acordo com a literatura (~30%) e justificam o fato de o bagaço de malte de cevada poder ser considerado como uma rica fonte de proteínas na utilização como alimento bovino.

Tabela 15 - % de Proteínas presentes na amostra de bagaço de cevada estudada

Conteúdo proteico da amostra de bagaço de cevada utilizada						
Amostra	Massa(m), em g	Na	Va, em mL	Nb	Vb, em mL	%Proteínas
1	0,1508	0,098	25	0,099	19,6	29,57
2	0,1484	0,098	25	0,099	19,7	29,46
3	0,1014	0,098	25	0,099	20,8	33,72
4	0,1473	0,098	25	0,094	20	33,86
5	0,1553	0,098	25	0,094	19,7	33,70
%Proteínas = 32,06						

4.5. DETERMINAÇÃO DOS AÇÚCARES TOTAIS PELO MÉTODO FENOL-SULFÚRICO

4.5.1. Calibração

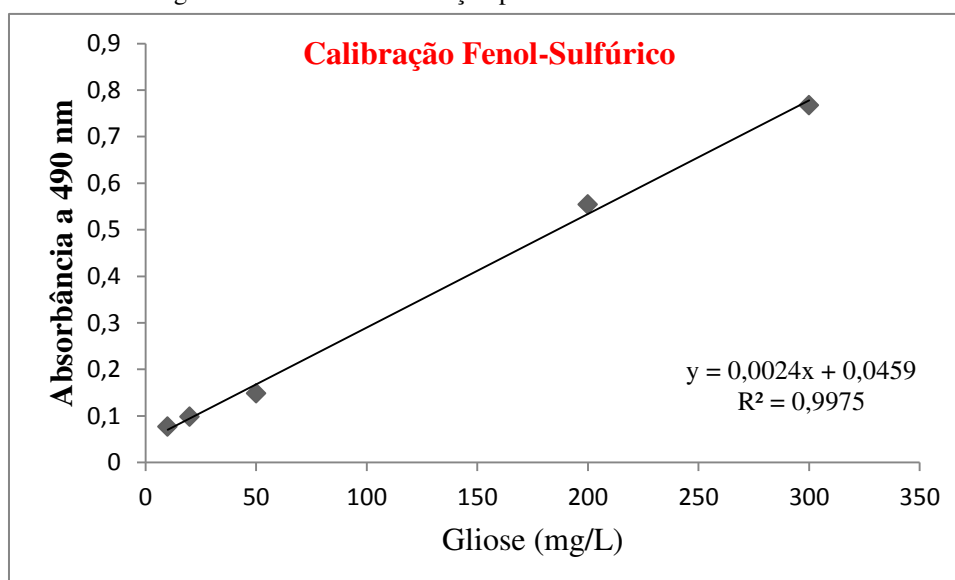
A tabela 16 representa os valores de absorvância dos padrões de glicose a 490nm. Os valores obtidos para a concentração de 100 mg/L foram desconsiderados pelo ajuste do método dos mínimos quadrados. O valor de absorvância obtido para o branco foi de 0,0541 e para cada um dos valores de absorvância dos padrões de glicose encontrados foi subtraído este valor. A figura 23 representa a reta de calibração acompanhada com a

equação que relaciona a absorvância e a concentração, incluindo o coeficiente de correlação.

Tabela 16- Dados da calibração pelo método FENOL-SULFÚRICO

Calibração FENOL-SULFÚRICO			
Concentração (mg/L)	Abs (1)	Abs (2)	Abs (média)
300	0,6729	0,8613	0,7671
200	0,5984	0,5097	0,55405
50	0,1911	0,1055	0,1483
20	0,0969	0,0994	0,09815
10	0,0768	0,0768	0,0768

Figura 23 – Gráfico: Calibração pelo método Fenol-Sulfúrico



Fonte: O próprio autor

Assim, a partir do gráfico e dos dados linearizados foi obtida a reta de calibração através da equação (8) cuja equação vem identificada abaixo, onde A é a absorvância e C é a concentração, em mg/L, do açúcar total na amostra.

$$A = 0,0024 * C + 0,0459 \quad (8)$$

4.5.2. Determinação da composição de açúcares totais

Depois de obtidas a reta e a equação de calibração, pôde ser realizada a leitura da absorvância da amostra com auxílio do espectrofotômetro e, portanto, determinar a

concentração de açúcares nela presente. Através da concentração obtida e do volume de amostra diluída utilizada, foram realizados os cálculos relativos à massa da amostra introduzida inicialmente no equipamento Soxhlet, obtendo-se a porcentagem de açúcares totais presentes na amostra.

A tabela 17 apresenta os valores obtidos de absorvância a 490nm para diferentes amostras, para o branco reativo e para o branco da amostra, já subtraídos do valor da leitura zero. Como o valor encontrado para o branco da amostra foi mais elevado, aos valores lidos para a absorvância das amostras foi subtraído o valor do branco da amostra e os resultados finais são os que estão identificados na tabela 17.

A porcentagem média de açúcares totais encontrada foi de aproximadamente 1,37%.

Tabela 17 - % de açúcares totais na amostra

Tabela 17 - % de açúcares totais na amostra					
% de açúcares totais na amostra					
massa inicial (mg)	11933,8	Abs (branco reativo)	0,0686	Abs (branco da amostra)	0,245
Amostra	Abs(490nm)	C (mg/L)	V (ml)	M(250ml) (mg)	% Açúcares totais
1	1,6473	667,2500	250	166,8125	1,3978
2	1,6021	648,4167	250	162,1041	1,3584
3	1,4725	594,4167	250	148,6041	1,2452
4	1,6339	661,6667	250	165,4166	1,3861
5	1,5863	641,8333	250	160,4583	1,3446
6	1,7630	715,4583	250	178,8645	1,4988
% de açúcares totais na amostra = 1,3718					

4.6. DETERMINAÇÃO DE AÇÚCARES REDUTORES PELO MÉTODO SOMOGY-NELSON

4.6.1. Calibração

A tabela 18 representa os valores de absorvância dos padrões de glicose a 610nm. O valor de absorvância obtido para o branco foi de 0,0432 e para cada um dos valores de absorvância dos padrões de glicose encontrados foi subtraído este valor. A figura 24 representa a reta de calibração acompanhada com a equação que relaciona a absorvância e a concentração, acompanhada com o coeficiente de correlação.

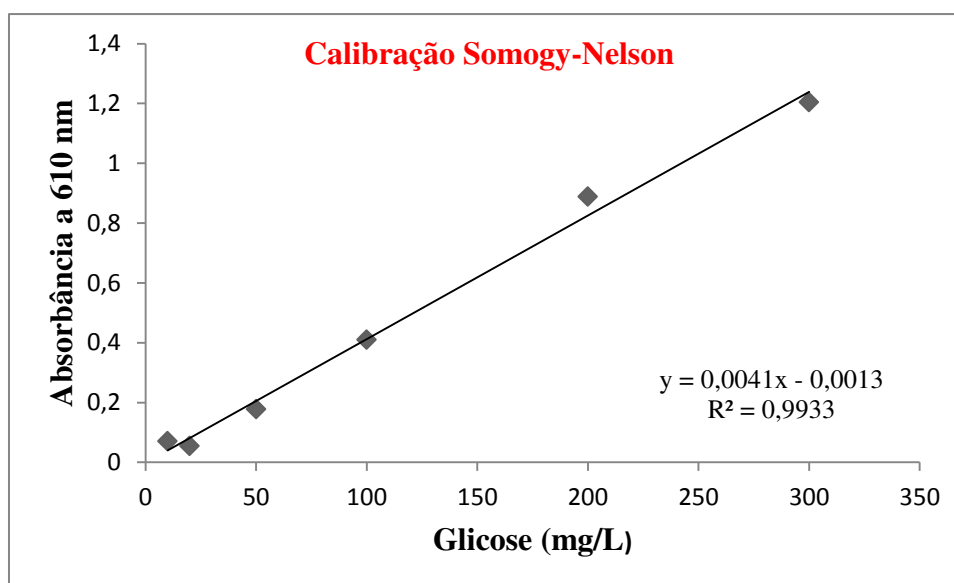
Assim, a partir do gráfico e dos dados linearizados foi obtida a reta de calibração cuja equação (9) vem identificada abaixo, onde A é a absorvância e C é a concentração, em mg/L, do açúcar total na amostra.

$$A = 0,0041 * C - 0,0013 \quad (9)$$

Tabela 18 - Dados de calibração para o método Somogy-Nelson

Calibração SOMOGY-NELSON			
Concentração (mg/L)	Abs (1)	Abs (2)	Abs
300	1,2025	1,2056	1,2041
200	0,8952	0,881	0,8881
100	0,4598	0,3598	0,4098
50	0,1235	0,2323	0,1779
20	0,0527	0,0555	0,0541
10	0,0435	0,0971	0,0703

Figura 24 - Gráfico da calibração pelo método Somogy-Nelson



Fonte: o próprio autor

4.6.2. Determinação da composição de açúcares redutores

Depois de obtidas a reta e a equação de calibração, pôde ser realizada a leitura da absorbância da amostra com auxílio do espectrofotômetro e, portanto, determinar a concentração de açúcares nela presente. Através da concentração determinada e do volume de amostra inicialmente diluída, foram realizados os cálculos relativos à massa da amostra introduzida inicialmente no equipamento Soxhlet, obtendo-se a porcentagem de açúcares totais presentes na amostra.

A tabela 19 apresenta os valores obtidos de absorbância a 610nm para diferentes amostras e para o branco da amostra, já subtraídos do valor da leitura zero. Como houve necessidade de diluir a amostra em 15 ml de água destilada para melhor visualização da coloração característica do método Somogy-Nelson, a tabela apresenta a concentração obtida a partir da equação da reta de calibração utilizada como ponto de partida para o cálculo da porcentagem de açúcares redutores presentes na amostra.

Tabela 19 - % de açúcares redutores na amostra

% de açúcares redutores na amostra						
massa inicial (mg)	11933,8	Abs (branco reativo)			0,0432	
Amostra	Abs(610nm)	C (mg/L)	C real (mg/L) (ml)	V (ml)	M(250ml) (mg)	% Açúcares totais
1	0,3194	78,2195	117,3293	250	29,3323	0,2458
2	0,3276	80,2195	120,3293	250	30,0823	0,2521
3	0,2897	70,9756	106,4634	250	26,6159	0,2230
4	0,2874	70,4146	105,6220	250	26,4055	0,2213
5	0,3469	84,9268	127,3902	250	31,8476	0,2669
6	0,3621	88,6341	132,9512	250	33,2378	0,2785
% de açúcares redutores na amostra = 0,25%						

4.7. EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS COM SOLVENTES

4.7.1. Análise quantitativa

Os resultados da extração de lipídios da amostra utilizando-se hexano e butanol como solventes estão representados na Tabela 20 abaixo. Pelos resultados, pode-se verificar que as quantidades extraídas estão próximas tanto para as amostras quanto para os diferentes tipos de solvente utilizados, garantindo uma boa realização do procedimento. Pode-se verificar também maior eficiência de extração do butanol comparativamente ao hexano.

Tabela 20 - % de lipídios extraídos por solventes

Extração de lipídios por solventes			
Hexano			
Amostra	M_{amostra} (g)	M_{extraída} (g)	% Lipídios
1	19,9046	1,8798	9,44
2	11,9338	1,2587	10,55
3	10,6677	1,1499	10,78
% lipídios (hexano) = 10,25%			
Butanol			
Amostra	M_{amostra} (g)	M_{extraída} (g)	% Lipídios
1	2,0045	0,2648	13,21
2	2,0453	0,2865	14,01
3	2,0012	0,2617	13,08
% lipídios (butanol) = 13,43%			
% Media de Lipídios na amostra = 11,84%			

4.7.1. Análise qualitativa

A tabela 21 abaixo apresenta os resultados qualitativos em relação aos principais tipos de ácidos graxos encontrados na amostra, obtidos a partir de técnicas de cromatografia. Para esta análise, foram utilizadas três amostras de lipídios extraídos com hexano e uma amostra de lipídios extraída com butanol. As tabelas com os resultados específicos para cada uma das amostras, assim como seus cromatogramas correspondentes, encontram-se no APÊNDICE I deste estudo.

Tabela 21- Análise Qualitativa de Ácidos Graxos presentes na amostra

Ácido Graxo		% na amostra
C16:0	Ácido palmítico	17,83
C18:0	Ácido esteárico	1,57
C18:1	Ácido oleico	11,4
C18:2	Ácido linoleico	36,34
C18:3	Ácido linolênico	3,8
	Outros ácidos	29,06

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a maior parte dos lipídios presentes na amostra correspondem ao ácido palmítico (C16:0, cuja estrutura química apresenta 16 átomos de carbono e sem insaturações) e ao ácido linoleico (C18:2, cuja estrutura química apresenta 18 átomos de carbono e 2 insaturações).

4.8. ANÁLISE DE FIBRA ALIMENTAR PELO MÉTODO DE SOUTHGATE MODIFICADO

A tabela 22 abaixo apresenta os valores encontrados para cada um dos resíduos conforme procedimento descrito no item 3.12 deste estudo, bem como a porcentagem de cada componente individual correspondente ao material fibroso do bagaço de malte de cevada estudado (hemicelulose, celulose, lignina, amido solúvel e insolúvel e GMP). É possível observar que os valores encontrados para a lignina são bem próximos aos valores encontrados quando utilizamos o procedimento específico para a determinação do teor de lignina conforme descrito no item 3.6.

Tabela 22 - % de material fibroso (isoladamente) na amostra

Resíduos							
Amostra	m _{inicial} (g)	Res. I	Res. II	Res. III	Res. IV	Res. V	Res. VI
1	0,4009	0,3778	0,2565	0,2149	0,2664	0,0711	0,0149
2	0,4007	0,3838	0,2435	0,2079	0,2542	0,0744	0,010
3	0,4007	0,3704	0,2546	0,2179	0,2556	0,0715	0,0184
Composição da fibra alimentar							
Amostra	% Hemicelulose	% Celulose	% Lignina	% Amido Solúvel	% Amido Insolúvel	% GMP	
1	27,09	48,71	14,05	4,86	0,69	5,5	
2	31,63	44,87	16,1	4,76	0,7	4,12	
3	27,79	45,94	13,27	4,92	0,85	4,48	
% Média	28,84	46,51	14,47	4,85	0,75	4,70	

4.9. DETERMINAÇÃO DO PERFIL DO RESÍDUO

Após a quantificação dos principais componentes presentes no bagaço de malte de cevada isoladamente, foi possível a determinação de um perfil de composição do material estudado (apresentado em tabela a seguir). O resultado deste perfil permite um estudo mais embasado de potenciais aplicações para o material considerando a distribuição em porcentagem de cada componente. Na tabela 23 abaixo são apresentados os dados referentes à massa úmida e à massa seca, bem como os dados detalhados da massa seca, apresentando tanto a % referente ao total da amostra (considerando somatório entre massa seca e massa úmida) bem como a % referente ao total da massa seca da amostra.

Tabela 23 - % de cada componente isoladamente no bagaço de malte de cevada

Componente	%			
		Componente	% do total	% da matéria seca
Água	77,61			
Matéria seca	22,39	Proteína	7,18	32,07
		Celulose	4,15	18,54
		Lignina	3,28	14,65
		Lipídios	2,65	11,84
		Hemicelulose	2,57	11,48
		GMP	0,42	1,88
		Açúcares totais	0,31	1,38
		Açúcares redutores	0,06	0,27
		Outros	1,78	7,95

4.10. ESTUDO DAS POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA O BAGAÇO DE MALTE DE CEVADA

4.10.1. Obtenção de energia na forma de vapor

De acordo com a literatura, para ser utilizado como energia na forma de vapor, as características mais importantes do bagaço do malte de cevada para serem avaliadas são a umidade, densidade, poder calorífico, teor de voláteis e teor de cinzas. No presente estudo foi determinada a umidade (77,61%) e é possível garantir um teor de cinzas menor que 1,78%.

A tabela abaixo apresenta os dados relacionados à produção anual de cerveja e de RUC (considerando cenário brasileiro atual), bem como os dados relacionados ao potencial energético do RUC gerado e a demanda necessária de energia na forma de vapor para abastecer toda a produção nacional, considerando 20% de umidade, valor ideal que viabilizaria sua utilização para obtenção de energia.

Analisando os dados da tabela abaixo, pode-se verificar que a quantidade de RUC gerado atualmente é capaz de fornecer apenas cerca de 0,8% de toda a demanda de vapor necessária para suprir a produção atual brasileira.

Tabela 24 - Cenário energético para o RUC (anual) com 20% de umidade

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	13,5*10 ⁹ Hl/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	4,7*10 ⁷ ton/ano
Quantidade Potencial de energia (vapor) (kcal) para o RUC gerado (considerando PCS do RUC 4697 Kcal/kg)	2,2*10 ¹¹ kcal/ano
Quantidade necessária de energia (vapor) (kcal) para atender a demanda da produção atual (considerando 87 MJ para cada Hl de cerveja produzida, de acordo com a literatura)	2,8*10 ¹⁴ kcal/ano

4.10.2. Obtenção de bioetanol

A partir do perfil determinado para o bagaço de malte de cevada em 4.9, pode-se observar que os materiais lignocelulósicos representam cerca de 10% da massa total do subproduto cervejeiro e cerca de 40% da massa seca do mesmo. A tabela abaixo apresenta os dados de produção cervejeira e de RUC considerando o cenário atual, bem como os

dados potenciais de geração de bioetanol por quantidade de RUC produzido (considerando apenas o percentual de materiais lignocelulósicos) e o valor da produção anual de bioetanol proveniente da cana-de-açúcar, principal fonte de matéria prima hoje empregada.

A partir da análise dos dados, pode-se verificar que o RUC produzido anualmente no Brasil tem um potencial para produzir cerca de 5% do bioetanol produzido atualmente pela cana-de-açúcar.

Tabela 25 - Cenário produtivo de bioetanol a partir do RUC (anual)

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	13,5*10 ⁹ Hl/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	4,7*10 ⁷ ton/ano
Quantidade de materiais lignocelulósicos total do RUC produzido no Brasil atualmente	4,7*10 ⁶ ton/ano
Quantidade potencial de litros de bioetanol para o RUC gerado (considerando 250L/ton de RUC de acordo com a literatura)	1,2*10 ⁹ litros
Quantidade de etanol produzida atualmente a partir da cana de açúcar	23,5*10 ⁹ litros

4.10.3. Obtenção de produtos químicos

Para a obtenção de compostos químicos, de acordo com a literatura, o mais vantajoso de ser obtido através de biomassa residual é o furfural, cuja produção é realizada a partir de materiais hemicelulósicos. Segundo a literatura, cerca de 10% da biomassa residual pode ser convertida em furfural. Coincidentemente, a porcentagem encontrada de materiais lignocelulósicos em todo o RUC foi de 10%. A tabela abaixo apresenta os dados referentes à produção anual de cerveja e de RUC considerando o panorama atual, bem como os dados referentes à produção de furfural a partir do RUC obtido.

Tabela 26 - Cenário produtivo do furfural a partir do RUC obtido (anual)

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	13,5*10 ⁹ Hl/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	4,7*10 ⁷ ton/ano
Quantidade de materiais lignocelulósicos total do RUC produzido no Brasil atualmente	4,7*10 ⁶ ton/ano
Quantidade potencial de produção de furfural a partir do RUC obtido	4,7*10 ⁶ ton/ano
Quantidade de furfural produzida no Brasil atualmente	20.000 ton/ano
Faturamento potencial a partir da produção de furfural proveniente do RUC obtido	R\$ 6,6 bilhões/ano

4.10.4. Alimentação pecuária

Para a alimentação pecuária, deve ser considerada apenas a matéria seca do RUC. Através da literatura, o gado necessita de alimentos volumosos (compostos majoritariamente por celulose) e de concentrados (compostos majoritariamente por proteínas). A partir do perfil do RUC analisado, o mesmo pode ser considerado um alimento concentrado devido ao seu alto teor de proteínas (cerca de 32%), embora também possa ser incorporado como um alimento volumoso devido ao teor de celulose apresentado (cerca de 12%).

A tabela abaixo apresenta um panorama da situação atual considerando os dados relativos ao mercado cervejeiro atual, bem como os dados referentes à demanda alimentar de bovinos e o potencial faturamento com a venda integral do RUC a criadores.

A partir dos dados da tabela, é possível verificar que a produção de RUC é capaz de fornecer cerca de 1% da quantidade de alimento necessária para abastecer todo o cultivo atual existente no Brasil.

Tabela 27 - Cenário da aplicação do RUC obtido destinado à alimentação pecuária

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	13,5*10 ⁹ HI/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	4,7*10 ⁷ ton/ano
Quantidade de matéria seca do RUC produzido no Brasil atualmente	1,05*10 ⁷ ton/ano
Quantidade de cabeças de gado criadas no Brasil atualmente	200 milhões
Quantidade de matéria seca necessária de alimento ingerido por cabeça	8,03*10 ⁸ ton/ano
Faturamento potencial com a venda de RUC para criadores de gado	R\$ 0,5 bilhão

4.10.5. Devolução à produção agrícola

Para serem utilizados como fertilizantes devem ser levados em consideração os compostos inorgânicos com fósforo e potássio em sua composição (componentes detectados a partir do teor de cinzas), em como os componentes orgânicos nitrogenados (no caso, as proteínas). Como o teor de cinzas presente na amostra estudada corresponde a uma porcentagem insignificante do total, serão considerados apenas os compostos nitrogenados na forma de proteínas, os quais representam 32% da matéria seca e cerca de 7% do total.

A tabela abaixo apresenta um panorama da comercialização do RUC obtido considerando o mercado cervejeiro atual, contendo os dados referentes ao conteúdo

proteico do material e a capacidade produtiva para a obtenção de fertilizantes nitrogenados. A partir dos dados da tabela, é possível observar que o potencial de fornecimento de materiais nitrogenados como fertilizantes derivados do resíduo de cervejarias é 36% maior que todo o material nitrogenado importado pelo Brasil de países como a Rússia e Ucrânia.

Tabela 28 - Cenário potencial para a produção de materiais nitrogenados como fertilizantes (anual)

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	$13,5 \cdot 10^9$ HI/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	$4,7 \cdot 10^7$ ton/ano
Quantidade potencial de material nitrogenado a ser produzido a partir do RUC obtido	$3,4 \cdot 10^6$ ton/ano
Quantidade de material nitrogenado importado pelo Brasil atualmente	$2,5 \cdot 10^6$ ton/ano

4.10.6. Alimentação humana

Para ser utilizado como alimentação humana, desconsiderando a parte inorgânica (insignificante no material estudado), a parte orgânica que interessa é composta pelas proteínas, açúcares, lipídios e material fibroso.

A tabela abaixo apresenta o potencial do RUC para a obtenção de quantidades diferentes de cada nutriente isoladamente, considerando o panorama cervejeiro brasileiro atual.

Tabela 29 - Cenário potencial para a produção de alimentos destinados ao consumo humano a partir do RUC obtido

Quantidade de cerveja produzida no Brasil atualmente	$13,5 \cdot 10^9$ HI/ano
Quantidade de RUC produzido no Brasil atualmente (considerando fator 0,35kg de RUC/l de cerveja produzido)	$4,7 \cdot 10^7$ ton/ano
Quantidade potencial de proteínas obtidas a partir do RUC obtido	$3,4 \cdot 10^6$ ton/ano
Quantidade potencial de material fibroso a partir do RUC obtido	$4,9 \cdot 10^6$ ton/ano
Quantidade potencial de gorduras a partir do RUC obtido	$1,25 \cdot 10^6$ ton/ano
Quantidade potencial de açúcares a partir do RUC obtido	$1,46 \cdot 10^5$ ton/ano

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões foram obtidas:

- O bagaço do malte de cevada é composto majoritariamente de água e matéria orgânica, sendo que a água representa 77,61% e a matéria orgânica representa aproximadamente 22,39% de todo o material.
- Considerando apenas a matéria orgânica, a maior parte da matéria seca é composta por fibras (46,55%), seguida de proteínas (32,07%), lipídios (11,48%) e açúcares (0,31%), caracterizando o bagaço do malte de cevada como um material fibroso e proteico.
- A maior parte dos lipídios presentes no bagaço de malte de cevada corresponde ao ácido palmítico (cerca de 18% do total de lipídios).
- O aproveitamento do bagaço do malte de cevada para a obtenção de energia na forma de vapor dentro da própria cervejaria somente é viável para micro cervejarias ou outras cervejarias de pequeno porte desde que o RUC apresente baixa umidade, conforme demonstrado em literatura. Para o ambiente brasileiro das cervejarias de grande porte, porém, o processo é dificultado devido à alta umidade apresentada pela amostra, representando um alto custo de instalação para a produção de apenas 0,8% de todo o vapor utilizado anualmente, acarretando um baixo custo benefício. Além disto, esta aplicação requer um estudo mais detalhado, como a determinação do teor de cinzas, de voláteis e do poder calorífico inferior para a amostra considerada.
- O bagaço do malte de cevada tem potencial para produzir cerca de 5% do total de bioetanol produzido atualmente no Brasil pela cana-de-açúcar. Embora comparativamente a quantidade seja pouca, a necessidade crescente por biocombustíveis somada ao alto teor de materiais lignocelulósicos na matéria seca residual (~47%) e à proximidade do mercado consumidor (A maior parte das usinas de bioetanol no país está localizada na região na Região Sudeste, região responsável também pela maior produção de cerveja no Brasil), viabiliza sua utilização como matéria-prima para a obtenção de bioetanol de segunda geração.
- A abertura de uma unidade industrial da Raízen ao final do ano de 2014 para a produção de bioetanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar

demonstra que os estudos na área já estão avançados, reforçando a viabilização da produção de bioetanol a partir do bagaço do malte de cevada.

- A incorporação de bioetanol proveniente do bagaço do malte de cevada à matriz energética atual pode aumentar a competitividade do produto frente à gasolina e aliviar uma das maiores crises da história do setor, considerando a manutenção prolongada da mesma.
- A quantidade de material hemicelulósico presente na matéria seca (~47%) do RUC permite uma capacidade de produção para o furfural cerca de 200 vezes maior que a capacidade brasileira atual e a incorporação de cerca de R\$ 6 bilhões ao setor industrial brasileiro anualmente. Considerando esta análise juntamente ao fato de o furfural ser matéria-prima para a produção de pesticidas agrícolas e à previsão de crescimento do Brasil no mercado agroindustrial, a produção de furfural a partir de bagaço de malte de cevada é extremamente viável.
- O bagaço de malte de cevada pode ser utilizado para a alimentação animal tanto como alimento concentrado devido ao seu alto teor de proteínas (32% da matéria seca) quanto como alimento volumoso devido ao seu alto teor de fibras (47% da matéria seca), representando um ganho de R\$ 0,5 bilhão para as cervejarias anualmente. Além disto, a maior parte da criação bovina encontra-se na região Centro-Sul enquanto a maior parte das cervejarias encontra-se localizada na região Sudeste, eliminando parte dos problemas com a estabilidade oxidativa do produto. Tais fatos somados viabilizam a utilização do bagaço do malte de cevada para a utilização como ração para o gado.
- O bagaço de malte de cevada produzido anualmente no Brasil tem capacidade de produzir 36% mais produtos nitrogenados utilizados como fertilizantes do que a quantidade importada pelo Brasil anualmente. Somado a isto, a grande dependência brasileira por fertilizantes russos e ucranianos não é condizente com a realidade agroindustrial crescente brasileira, viabilizando a utilização do resíduo como fonte de materiais nitrogenados na forma de proteínas.
- O resíduo de cervejarias pode ser utilizado como suplemento alimentar em proteínas, gorduras, açúcares e fibras devido à sua carga orgânica. Além disto, o

aumento populacional e a concorrência de áreas agricultáveis para a produção de alimentos e de biocombustíveis viabilizam a utilização do resíduo como suplemento alimentar.

- Economicamente, a aplicação mais viável encontrada é a utilização do resíduo úmido de cervejaria na alimentação de ruminantes devido aos baixos custos relacionados à não necessidade de processamento do material, à proximidade entre fornecedor e mercado consumidor e a incorporação de lucro considerável para a indústria cervejeira brasileira, terceira maior do mundo no setor.
- Estrategicamente, a utilização do resíduo cervejeiro como fonte de nitrogenados para fertilizantes aparece como uma das suas principais potenciais aplicações devido ao grande potencial produtivo do mesmo associado a um mercado em franca expansão e a um custo relativamente baixo de implantação.
- Embora apresente um custo alto de instalação e possua uma capacidade relativamente baixa frente ao potencial da cana-de-açúcar, a utilização do resíduo cervejeiro para a obtenção de bioetanol de segunda geração é um cenário estratégico para o Brasil no atual cenário energético mundial e deve ser estudada com mais profundidade a fim de desenvolver um processo viável.
- O maior problema para a utilização do resíduo cervejeiro é a sua alta umidade (77,61%), inviabilizando o transporte a longas distâncias em termos de custo e de estabilidade oxidativa para qualquer aplicação potencial e inviabilizando sua utilização para utilização como energia devido a seu baixo poder calorífico resultante desta alta umidade. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de alternativas capazes de desenvolver processos economicamente viáveis para a eliminação de umidade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANAEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Disponível em < http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>. Acesso em 29 set. 2013>

ALVAREZ, Roberto. **Métodos de identificação, análise e solução de problemas: uma análise comparativa**. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP1997_T1109.PDF>. Acesso em 29 set. 2013.

AQUARONE, Eugênio et al. **Biotecnologia industrial: Biotecnologia na produção de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001.

BRAZ, Jamil. **Bagaco de cevada na dieta de suínos em crescimento**. 2008. 37 f. Tese (Mestrado) – Instituto de Zootecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

JÚNIOR, Cícero et al. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais**. 2. ed. Brasília: Technopolitik, 2009.

LIPINSKI, E.S. Chemical from biomass: Petrochemical substitution options. *Science*, Nova York, AAAS, v.212, n. 4502, Jun., 1981.

LÓPEZ SASTRE, J.A. et al. **La utilización de los residuos de la industria vitivinícola em Castilla y León**. Valladolid: Secretario de publicaciones, Universidad de Valladolid, 1994.

OUSSAMA, Agouiz. **Estudio preliminar del bagazo de cerveza**. 2008. 84 f. Tese (Mestrado) – Departamento de Química Orgânica, Faculdade de Ciências, Universidade de Cádiz, Puerto Real, 2008.

RODRIGUEZ, Norberto et al. **Utilização de subprodutos da agroindústria na alimentação de ruminantes: Experiência Brasileira**. Disponível em <

http://www.abz.org.br/files.php?file=documentos/Norberto_CYTED_903400804.pdf>.

Acesso em 25 set. 2013.

SCHMIDELL, Willibaldo et al. **Biotecnologia industrial: Engenharia bioquímica**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001.

GARCIA, Daniely. **Estudo da produção de etanol pela levedura *Pichia stipitis* a partir do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de malte**. 2012. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Bioquímica) – Departamento de Engenharia Bioquímica, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

CORDEIRO, Luana. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. 2011. 120f. Tese (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO (ENEGEP), XXVIII, 2008, Rio de Janeiro/RJ. **Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação**. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2008, 9 p.

FERREIRA, G. **Cerveja fica mais cara e produção cai no Brasil**. O Estadão, São Paulo, 10 Set. 2014. Disponível em: < <http://economia.estadao.com.br/noticias/negocios,cerveja-fica-mais-cara-e-producao-cai-no-brasil,1558068>>. Acesso em 18 Out. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA. Disponível em: < <http://cervbrasil.org.br/>> Acesso em: 18 Out. 2014.

TAVARES, M.F et al. **O mercado de fertilizantes no Brasil e as influências mundiais**. Disponível em: < <http://www2.espm.br/sites/default/files/fertilizantes.pdf>>. Acesso em 15 Out. 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO: MAPA. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em 15 Out. 2014.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS: ANDA. Disponível em: <www.anda.org.br>. Acesso em 10 Out. 2014.

RIBEIRO, P et al. **Furfural: da biomassa ao laboratório de química orgânica.** Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000500033>. Acesso em: 01 Out. 2014.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS: SEBRAE. Disponível em: <www.sebrae.com.br>. Acesso em: 20 Set. 2014.

CENTRO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DO SETOR SUCROENERGÉTICO E BIOCOMBUSTÍVEIS: CEISE. Disponível em: <www.ceisebr.com>. Acesso em 20 Set. 2014.

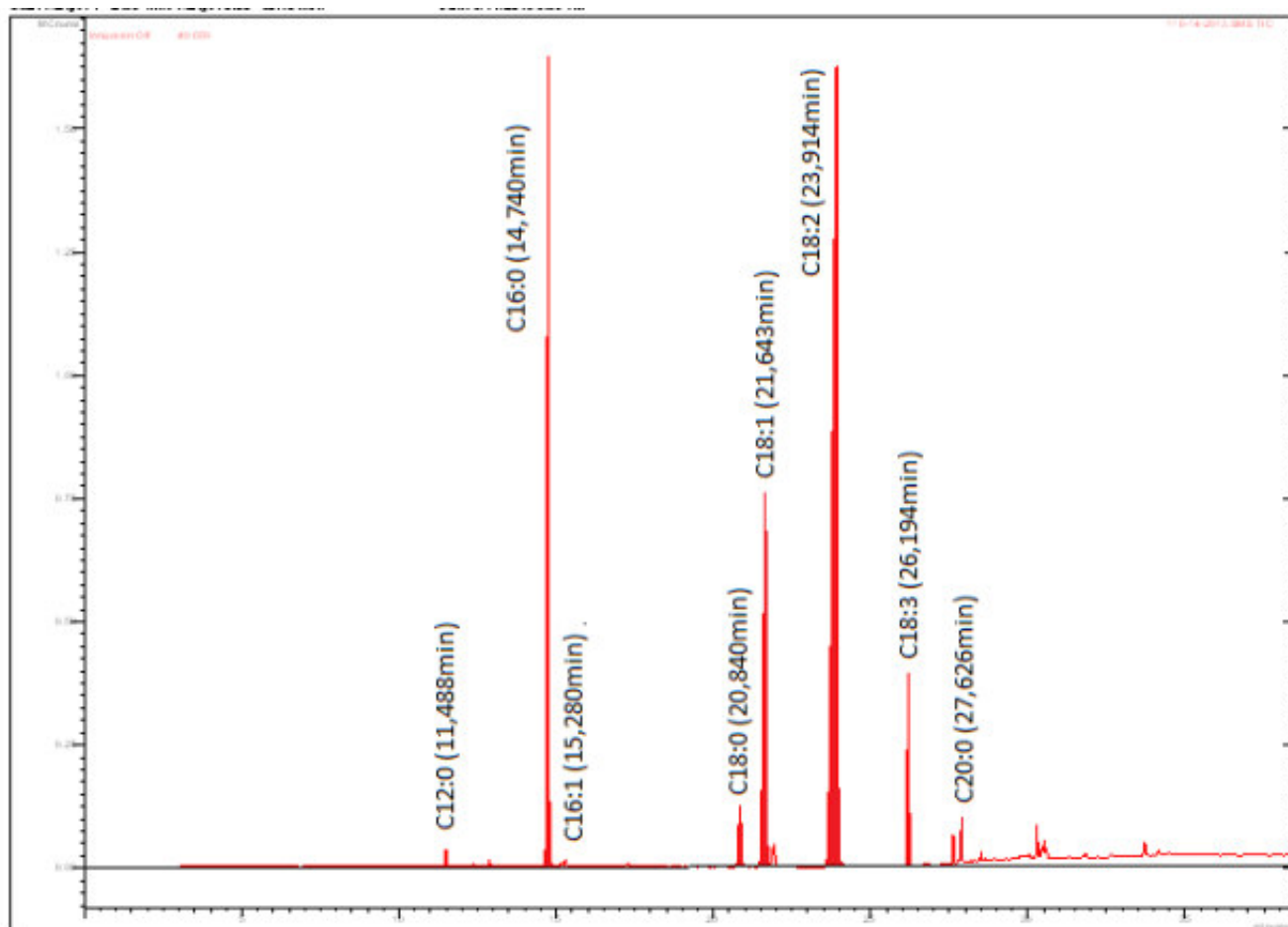
APÊNDICE I – CROMATOGRAMAS

• ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 1)

Tabela 30 - Análise qualitativa do óleo extraído com hexano (Amostra 1)

Óleo extraído de hexano - Amostra 1						
Padrão:	1mM	Volume de padrão	50µL	Massa (mg)	16	
Ácido graxo	Éster	Tr (min)	Área	RF	Concentração (mg/L)	%
C12:0	Laurato de metila	11,488	8,34E+04	1,52039764	0,0475	0,29707
C16:0	Palmitato de metila	14,74	5,73E+06	1,00247977	2,1535	13,4593
C16:1	Palmitoleato de metila	15,28	4,73E+04	1,15811488	0,0205	0,12833
C18:0	Estearato de metila	20,84	7,26E+05	0,77956582	0,2123	1,3269
C18:1	Oleato de metila	21,643	5,13E+06	0,87716075	1,687	10,5436
C18:2	Linoleato de metila	23,914	1,72E+07	0,972204	6,2544	39,0902
C18:3	Linolenato de metila	26,194	1,42E+06	1,12520101	0,6003	3,7517
C20:0	Araquidato de metilo	27,626	1,47E+05	0,55108	0,0303	0,18942
Padrão:	Heptadecanoato de metila	17,265	3,79E+04	1	0,0142	

Figura 25- Cromatograma de óleo extraído com hexano (Amostra 1)



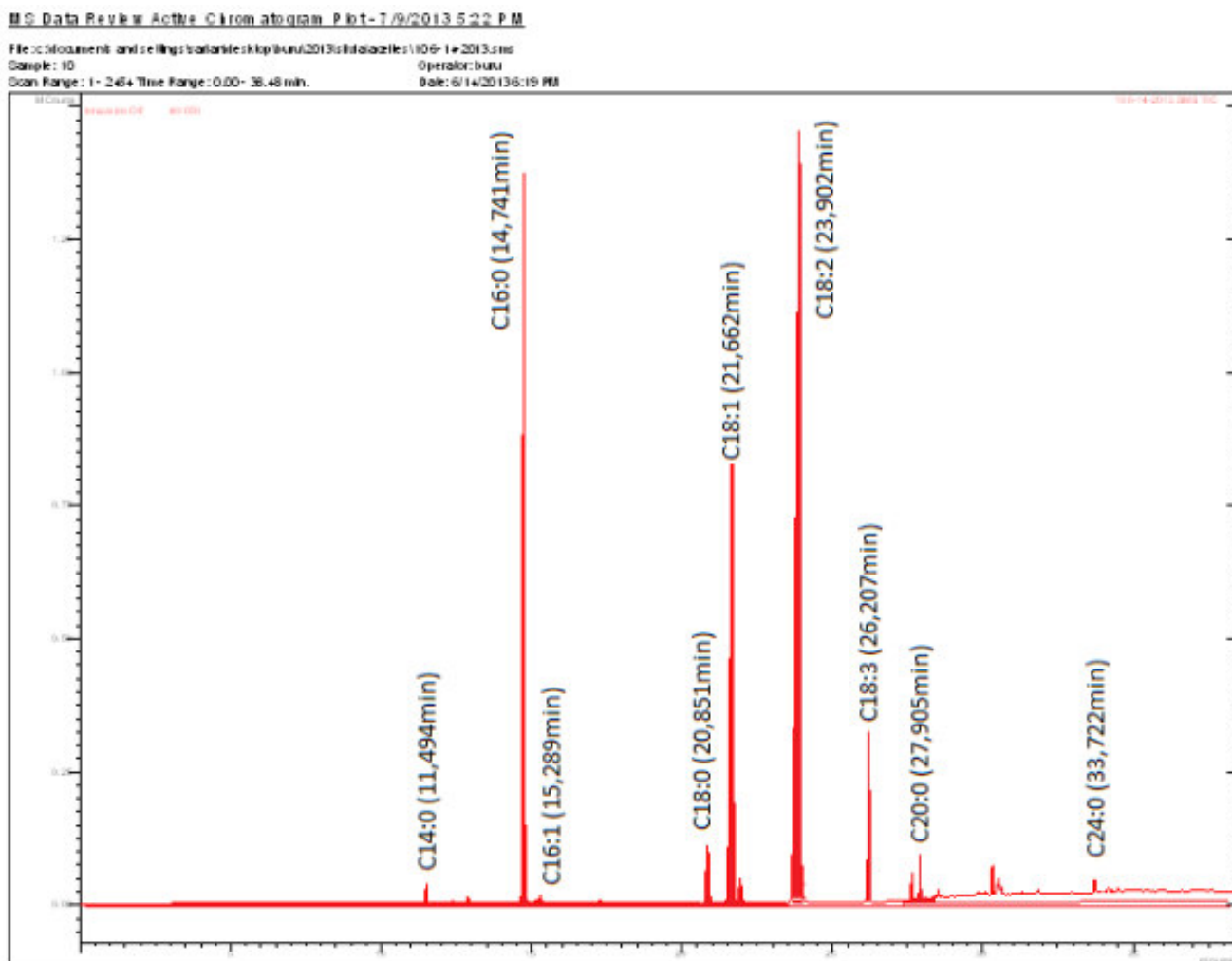
Fonte: O próprio autor

- ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 2)

Tabela 31 - Análise qualitativa do óleo extraído com hexano (Amostra 2)

Óleo extraído de hexano - Amostra 2						
Padrão:	1mM	Volume de padrão	100µL	Massa (mg)	12,5	
Ácido graxo	Éster	Tr (min)	Área	RF	Concentração (mg/L)	%
C14:0	Miristato de metila	11,494	7,08E+04	1,16840906	0,04000115	0,32001
C16:0	Palmitato de metila	14,471	4,82E+06	1,00247977	2,33594544	18,6876
C16:1	Palmitoleato de metila	15,289	5,44E+04	1,15811488	0,03044157	0,24353
C18:0	Estearato de metila	20,851	6,53E+05	0,77956582	0,24627207	1,97018
C18:1	Oleato de metila	21,662	5,89E+06	0,87716075	2,49766693	19,9813
C18:2	Linoleato de metila	23,902	1,72E+07	0,972204	4,69999614	37,6
C18:3	Linolenato de metila	26,207	1,42E+06	1,12520101	0,60380003	4,8304
C20:0	Araquidato de metila	27,905	2,15E+05	0,55108	0,05719904	0,45759
C24:0	Lignocerato de metila	33,722	1,03E+05	0,00025035	1,25E-05	0,0001
Padrão:	Heptadecanoato de metila	17,265	5,87E+04	1	0,0284	

Figura 26 - Cromatograma do óleo extraído com hexano (Amostra 2)



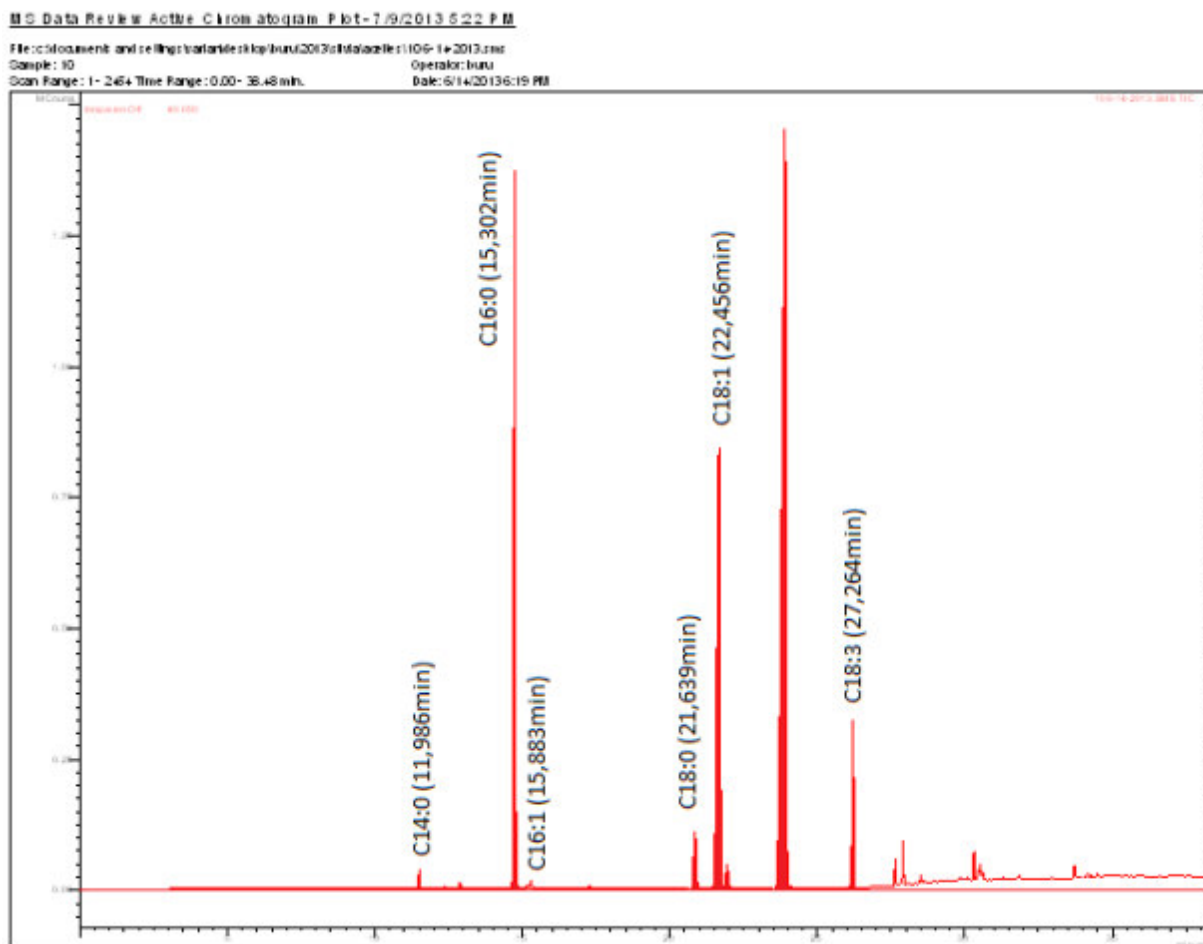
Fonte: o próprio autor

- **ÓLEO EXTRAÍDO COM HEXANO (AMOSTRA 3)**

Tabela 32- Análise qualitativa do óleo extraído com hexano (Amostra 3)

Óleo extraído de hexano - Amostra 3						
Padrão:	10mM	Volume de padrão	20µL	Massa (mg)	8,5	
Ácido graxo	Éster	Tr (min)	Área	RF	Concentração (mg/L)	%
C14:0	Miristato de metila	11,986	6,04E+04	1,16840906	0,02957778	0,34797
C16:0	Palmitato de metila	15,302	4,00E+06	1,00247977	1,68349862	19,8059
C16:1	Palmitoleato de metila	15,883	2,47E+04	1,15811488	0,01200675	0,14126
C18:0	Estearato de metila	21,639	3,68E+05	0,77956582	0,12047268	1,41733
C18:1	Oleato de metila	22,456	1,58E+06	0,87716075	0,58237562	6,85148
C18:2	Linoleato de metila	24,772	6,88E+06	0,972204	2,80576982	33,0091
C18:3	Linolenato de metila	27,264	5,06E+05	1,12520101	0,23885032	2,81
Padrão:	Heptadecanoato de metila	17,976	1,35E+05	1	0,0568	

Figura 27 - Cromatograma do óleo extraído com hexano (Amostra 3)



Fonte: o próprio autor

