

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 02/05/2026



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

MARCIO AUGUSTO RIBEIRO SANCHES

**Valorização do bagaço de malte usando ultrassom e peróxido de
hidrogênio: um estudo visando sua estabilização, processamento e
conversão em produtos de valor agregado**

São José do Rio Preto - SP
2024

MARCIO AUGUSTO RIBEIRO SANCHES

Valorização do bagaço de malte usando ultrassom e peróxido de hidrogênio: um estudo visando sua estabilização, processamento e conversão em produtos de valor agregado

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES e FAPESP

Orientador: Dr. Javier Telis Romero
Coorientador: Dr. Tiago Carregari Polachini
Coorientador: Dr. Pedro Esteves Duarte Augusto

São José do Rio Preto - SP
2024

S211v

Sanches, Marcio Augusto Ribeiro

Valorização do bagaço de malte usando ultrassom e peróxido de hidrogênio: um estudo visando sua estabilização, processamento e conversão em produtos de valor agregado / Marcio Augusto Ribeiro Sanches. -- São José do Rio Preto, 2024

194 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Javier Telis Romero

Coorientador: Tiago Carregari Polachini

1. Brewer's spent grain (BSG). 2. Subproduto agroindustrial. 3. Estabilização. 4. Pré-tratamento. 5. Tecnologias não convencionais. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

MARCIO AUGUSTO RIBEIRO SANCHES

Valorização do bagaço de malte usando ultrassom e peróxido de hidrogênio: um estudo visando sua estabilização, processamento e conversão em produtos de valor agregado

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES e FAPESP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Javier Telis Romero
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Campus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Roger Darros Barbosa
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr^a. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
USP – Universidade de São Paulo – Campus de Pirassununga

Prof. Dr^a. Márcia Cristina Teixeira Ribeiro Vidigal
UFV – Universidade Federal de Viçosa – Campus de Viçosa

Prof. Dr. Jefferson Luiz Gomes Corrêa
UFLA – Universidade Federal de Lavras

São José do Rio Preto - SP
02 de maio de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força, fé e por me cercar de pessoas especiais, que me dão força, me apoiam e acreditam em mim.

À minha família, em especial aos meus pais, Marcio e Luciane, minha gratidão pelo exemplo de união, caráter, simplicidade e amor que sempre demonstraram. Agradeço por todo o apoio e incentivo, que foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui. À minha irmã, Marcela, meu sincero agradecimento por estar sempre ao meu lado, independentemente das circunstâncias. Amo muito vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Javier Telis Romero, por ser não apenas um excelente professor e orientador, mas também por ser um grande amigo ao longo de toda essa trajetória. Você é uma inspiração tanto como profissional quanto como ser humano, e espero um dia poder ser um orientador como você tem sido para mim.

Aos meus coorientadores, Dr. Tiago e Dr. Pedro, minha sincera gratidão pelos ensinamentos e pelo constante apoio desde o início dessa jornada. Agradeço também pela confiança, amizade e motivação que sempre me proporcionaram.

Agradeço a todos os meus amigos pelo apoio e pela presença constante ao longo desta jornada. Em especial, aos amigos da graduação e que continuam ao meu lado, agora também nas pós-graduações espalhadas pelo país: Callebe, Karolyna (mulatta), Eulália e Noadia. Onze anos de amizade significam muito mais do que apenas tempo; são laços que construímos juntos e que guardarei com carinho para sempre.

Aos meus amigos da Unesp/Ibilce, em especial, a Mari, André, Maria Júlia, Carol, Cleberyanne, Rodrigo, Micael, Bianca, Maria Fernanda, Oneide, Marcelo e Adilson, por bons momentos dentro e fora da universidade. Saibam que cada gesto de amizade foi fundamental e será sempre lembrado com carinho.

Aos alunos de iniciação científica (Vitor, Gustavo, Thamires, Nathalia, Beatriz e Emanuelle) que tive oportunidade de coorientar. Apreendi muito com vocês.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA-UNESP) por toda dedicação, empenho, conhecimentos transmitidos e por contribuírem para a nossa formação como profissionais, e principalmente, como pessoas. Em especial, agradeço ao professor Dr. Roger, pela oportunidade de acompanhá-lo nas disciplinas de Operações Unitárias III e Laboratório de Engenharia de Processos, por todos os ensinamentos e pela experiência única na minha carreira como docente. Agradeço também a professora Dra. Andrea, pelo apoio e incentivo constantes, tanto no mestrado quanto no doutorado. Sou profundamente grato por sua amizade e pela energia positiva que sempre me transmitiu.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão pelo apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

(FAPESP), por meio do projeto “Emprego do ultrassom de potência para intensificação da conversão de resíduos da indústria cervejeira em produtos de valor agregado”, Processo nº 2022/05272-8. Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela bolsa de doutorado, cujo Código Financeiro é 001. Esses recursos foram fundamentais para viabilizar este estudo e contribuíram para o seu desenvolvimento e conclusão.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) e a todos que de alguma forma contribuíram com esse trabalho.

RESUMO

O bagaço de malte (BSG) é um coproduto que representa a maior parte dos resíduos gerados pela indústria cervejeira, totalizando cerca de 85%. A fim de maximizar o aproveitamento dessa biomassa e promover a economia circular, é fundamental abordar os desafios que permeiam desde sua estabilização inicial até o uso final desse recurso. Entre esses desafios, destaca-se a necessidade de aprimorar as etapas de pré-tratamento para viabilizar a conversão do BSG em produtos de valor agregado. Nesse contexto, a presente tese de doutorado tem como objetivo geral avaliar os diversos processos envolvidos desde a estabilização até os pré-tratamentos utilizando peróxido de hidrogênio alcalino (AHP) e/ou ultrassom de alta intensidade (US), visando melhorar a extração de proteínas e aumentar a acessibilidade do BSG pré-tratado para facilitar sua sacarificação subsequente. Inicialmente, foram investigadas as propriedades de sorção de água do BSG, com o intuito de preparar e estabilizar a biomassa para as etapas seguintes. Em seguida, analisou-se o efeito do processamento com diferentes concentrações de AHP (1–8%) e BSG (2–8%), submetidos a diferentes tempos de processamento (0–12 h), na composição química, morfologia, cristalinidade, modificações de grupos funcionais e comportamento reológico das suspensões de BSG ao longo do processamento. Posteriormente, avaliou-se a extração de proteínas do BSG utilizando ultrassom (1200 W) e peróxido de hidrogênio alcalino (3%), bem como seu impacto no rendimento da extração, propriedades estruturais (morfologia por SEM; estruturas secundárias por FTIR e tamanho dos cristais por DRX do concentrado proteico) e tecnofuncionais (capacidade de retenção de água e de óleo, capacidade de formação e estabilidade da emulsão e de espuma e cor instrumental). Em relação as propriedades de adsorção de água do BSG obtido do processo cervejeiro à base de malte de cevada (“Lager” – BSGL) e de trigo (“Weiss” – BSGW), o aumento da umidade relativa e a redução da temperatura levaram a um aumento na umidade de equilíbrio dos BSGs. As propriedades de ligação à água foram ligeiramente prejudicadas pelos maiores teores de proteína observados em BSGW. O modelo GAB foi eficaz na descrição das isotermas de adsorção, fornecendo informações sobre a umidade da monocamada em uma ampla faixa de temperatura. As análises termodinâmicas evidenciaram que os processos de

adsorção foram impulsionados pela entalpia e não ocorreram espontaneamente. Uma umidade relativa de 40% foi identificada como ideal para o armazenamento dos BSGs. No que diz respeito ao processamento com AHP, observou-se que o aumento da concentração de AHP e o tempo de processamento melhoraram a remoção de proteínas, lignina e extrativos do BSG, resultando em mudanças morfológicas que indicam um aumento da acessibilidade do material. Além disso, as suspensões de BSG apresentaram comportamento não newtoniano, com aumento da resistência ao fluxo devido ao incremento da concentração de AHP, BSG e, principalmente, tempo de processamento, o que estão relacionadas com as mudanças estruturais das partículas. Por sua vez, as diferentes estratégias envolvendo ultrassom e AHP demonstraram melhorias no rendimento de extração e impactaram positivamente as propriedades estruturais e tecnofuncionais dos concentrados proteicos. A utilização dessas abordagens promissoras mostra-se como uma maneira eficaz de intensificar a extração de proteínas e aumentar a acessibilidade do BSG pré-tratado, podendo facilitar sua subsequente sacarificação. Em conclusão, o uso de AHP e/ou US apresenta-se como uma abordagem promissora para melhorar a extração de proteínas e aumentar a acessibilidade do BSG pré-tratado, contribuindo para sua utilização eficiente e agregando valor a esse coproduto da indústria cervejeira.

Palavras-chave: Conservação, Armazenamento, Proteínas, Açúcares, Biorrefinaria, Biomassa lignocelulósica, Pré-tratamento.

ABSTRACT

Brewer's spent grain (BSG) is a co-product that represents the majority of waste generated by the brewing industry, totaling around 85%. In order to maximize the use of this biomass and promote the circular economy, it is essential to address the challenges that permeate from its initial stabilization to the final use of this resource. Among these challenges, the need to improve the pre-treatment steps to enable the conversion of BSG into value-added products stands out. In this context, the general aim of this doctoral thesis is to evaluate the various processes involved, from stabilization to pre-treatments using alkaline hydrogen peroxide (AHP) and/or high-intensity ultrasound (US), aiming to improve protein extraction and increase the accessibility of pretreated BSG to facilitate its subsequent saccharification. Initially, the water sorption properties of BSG were investigated, with the aim of preparing and stabilizing the biomass for the following steps. Next, the effect of processing with different concentrations of AHP (1–8%) and BSG (2–8%), subjected to different processing times (0–12 h), on the chemical composition, morphology, crystallinity, functional group modifications, and rheological behavior of BSG suspensions throughout the processing was analyzed. Subsequently, the extraction of proteins from BSG was evaluated using ultrasound (1200 W) and alkaline hydrogen peroxide (3%), as well as their impact on extraction yield, structural properties (morphology by SEM; secondary structures by FTIR and size of crystals by XRD of the protein concentrate) and techno-functional (water and oil holding capacity, emulsion capacity and stability, foam capacity and stability, instrumental color). Regarding the water adsorption properties of BSG obtained from the brewing process based on barley malt ("Lager" – BSGL) and wheat ("Weiss" – BSGW), the increase in relative humidity and the reduction in temperature led to an increase in the equilibrium moisture of BSGs. The water-binding properties were slightly impaired by the higher protein contents observed in BSGW. The GAB model was effective in describing the adsorption isotherms, providing information about the monolayer moisture over a wide temperature range. Thermodynamic analyses showed that the adsorption processes were driven by enthalpy and did not occur spontaneously. An environment with relative humidity of 40% was identified as ideal for the storage of BSGs. With regard to alkaline processing with hydrogen

peroxide (AHP), it was observed that increasing AHP concentration and processing time improved the removal of proteins, lignin, and extractives from BSG, resulting in morphological changes that indicate increased accessibility of the material. Furthermore, the BSG suspensions showed non-Newtonian behavior, with increased resistance to flow due to the increase in the concentration of AHP, BSG, and, mainly, processing time, which are related to the structural changes of the particles. In turn, the different strategies involving ultrasound and AHP demonstrated improvements in extraction yield and positively impacted the structural and techno-functional properties of protein concentrates. The use of these promising approaches proves to be an effective way to intensify protein extraction and increase the accessibility of pretreated BSG, which can facilitate its subsequent saccharification. In conclusion, the use of alkaline hydrogen peroxide (AHP) and/or high intensity ultrasound (US) presents itself as a promising approach to improve protein extraction and increase the accessibility of pretreated BSG, contributing to its utilization efficient and adding value to this co-product of the brewing industry.

Keywords: Conservation, Storage, Proteins, Sugars, Biorefinery, Lignocellulosic biomass, Pre-treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Organização dos capítulos da tese de doutorado	25
 Capítulo I - Além da alimentação animal: novas fronteiras na conversão do bagaço de malte em produtos de valor agregado	
Figura 1. Fluxograma do processamento industrial de cerveja	29
Figura 2. Estrutura do material lignocelulósico antes e após a realização do pré-tratamento	35
Figura 3. Classificação dos biocombustíveis	45
 Capítulo II - Water sorption properties of brewer's spent grain: A study aimed at its stabilization for further conversion into value-added products	
Figure 1. Water adsorption isotherms of BSGs with the fitted GAB model at temperatures that simulate storage and drying conditions (points are experimental data; vertical bars are the standard deviation)	74
Figure 2. Residual plot distributions for GAB equation in all temperatures	77
Figure 3. X_m values for BSGL and BSGW as a function of temperature	78
Figure 4. Adsorption surface area (ASA) of BSGs as a function of temperature (points are experimental data; vertical bars are the standard deviation)	80
Figure 5. Spreading pressure as a function of water activity at different temperatures for BSGL and BSGW (points are experimental data; vertical bars are the standard deviation)	81

Figure 6. Net isosteric heat of sorption of BSGs as a function of equilibrium moisture content (points are experimental data; vertical bars are the standard deviation) 82

Figure 7. Change in enthalpy and entropy of BSGs as a function of equilibrium moisture contents (points are experimental data; vertical bars are the standard deviation) 84

Figure 8. Linear relationship between differential enthalpy and differential entropy values for BSGL and BSGW 86

Capítulo III - Valorization of brewer's spent grains (BSG) through alkaline hydrogen peroxide processing: effect on composition, structure and rheological properties

Figure 1. Optical microscopy images at 4× and 10× magnification for untreated BSG (a and b), T1 (c and d), T2 (e and f), T3 (g and h), T4 (i and j) 117

Figure 2. XRD diffraction a) and FTIR b) profiles of unprocessed BSG and after processing 119

Figure 3. Rheograms of alkaline BSG suspensions as a function of processing time 123

Figure 4. Rheological parameters of alkaline BSG suspensions as a function of processing time 124

Figure 5. Rheograms of alkaline BSG suspensions as a function of temperature 129

Capítulo IV - Extraction of proteins from brewer's spent grain using ultrasound and alkaline hydrogen peroxide: impact on extraction yield, structural and techno-functional properties

Figure 1. Protein content (a) and extraction yield (b) of protein fractions 162

Figure 2. Scanning electron microscopy images of the BSG raw material and residues after the different extraction processes	164
Figure 3. Scanning electron microscopy images of protein fractions	166
Figure 4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (a), secondary structure (b), and XRD diffraction of protein fractions (c).	169
Figure 5. Techno-functional properties of protein fractions	173

LISTA DE TABELAS

Capítulo I - Além da alimentação animal: novas fronteiras na conversão do bagaço de malte em produtos de valor agregado

Tabela 1. Composição química de diferentes bagaços de malte (BSG)	30
--	----

Capítulo II - Water sorption properties of brewer's spent grain: A study aimed at its stabilization for further conversion into value-added products

Table 1. Mathematical models fitted to the water adsorption isotherms data of the BSGs samples	68
---	----

Table 2. Chemical composition of BSGL and BSGW (in g/100 g dry basis)	72
--	----

Table S1. Experimental data on equilibrium moisture content of BSGs versus water activity at the temperatures studied (average $\pm$ standard deviation)	89
---	----

Table S2. Fitting parameters of the proposed models fitted to the adsorption data	92
--	----

Capítulo III - Valorization of brewer's spent grains (BSG) through alkaline hydrogen peroxide processing: effect on composition, structure and rheological properties

Table 1. Pretreatment conditions selected to evaluate the effects of alkaline hydrogen peroxide concentration (X_{AHP} , %), BSG	
--	--

concentration (X_{BSG} , %), and pretreatment time (h) on the chemical composition of pretreated BSG 108

Table 2. Chemical composition of untreated BSG and after pretreatments (g / 100g db) 113

Table S1. Suspensions processed for 0 hours 141

Table S2. Suspensions processed for 1 hours 143

Table S3. Suspensions processed for 4 hours 145

Table S4. Suspensions processed for 6 hours 147

Table S5. Suspensions processed for 8 hours 149

Table S6. Suspensions processed for 12 hours 151

Capítulo IV - Extraction of proteins from brewer's spent grain using ultrasound and alkaline hydrogen peroxide: impact on extraction yield, structural and techno-functional properties

Table 1. Color parameters of BSG protein concentrate 176

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	18
2. OBJETIVOS	23
2.1. objetivo geral	23
2.2. objetivos específicos	23
3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	24
Capítulo I - Além da alimentação animal: novas fronteiras na conversão do bagaço de malte em produtos de valor agregado	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. GERAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE	28
3. CARACTERÍSTICAS DO BAGAÇO DE MALTE	29
4. PRINCIPAIS DESAFIOS ENCONTRADOS PARA PRESERVAR O BSG	32
5. PRÉ-TRATAMENTO DO BSG	34
6. POTENCIAIS APLICAÇÕES PARA O BAGAÇO DE MALTE (BSG)	37
6.1. Alimentação animal	37
6.2. Inclusão do BSG em alimentos	38
6.3. Potencial bioativo	40
6.4. Proteínas	42
6.5. Produção de bioetanol	44
6.6. Outras aplicações biotecnológicas	46
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	47
8. REFERÊNCIAS	47

Capítulo II - Water sorption properties of brewer's spent grain: A study aimed at its stabilization for further conversion into value-added products	63
1. INTRODUCTION	64
2. MATERIAL AND METHODS	66
2.1. Raw material and sample preparation	66
2.2. Chemical composition of brewer's spent grains (BSGs)	66
2.3. Determination of the sorption isotherms	67
2.4. Adsorption surface area (ASA), Spreading pressure (Φ) and Thermodynamic properties	69
3. RESULTS AND DISCUSSION	71
3.1. Chemical composition	71
3.2. Water sorption isotherms	73
3.4. Adsorption surface area (ASA)	79
3.5. Spreading pressure (Φ)	81
3.6. Thermodynamic properties	81
3.6.1. Net isosteric heat of adsorption (q_{st})	81
3.6.2. Differential enthalpy and entropy	83
3.6.3. Enthalpy-entropy compensation theory	85
4. CONCLUSIONS	87
5. SUPPLEMENTARY MATERIAL	89
6. REFERENCES	95
Capítulo III - Valorization of brewer's spent grains (BSG) through alkaline hydrogen peroxide processing: effect on composition, structure and rheological properties	105

1. INTRODUCTION	106
2. MATERIAL AND METHODS	108
2.1. Raw material and sample preparation	108
2.2. Alkaline hydrogen peroxide (AHP) processing	108
2.3. Characterization of BSG before, during and after processing	108
2.3.1. Chemical composition	109
2.3.2. BSG structure: particle morphology	109
2.3.3. Particle crystallinity: X-ray diffraction	110
2.3.4. Functional groups: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	110
2.4. Rheology of BSG particle suspensions	110
3. RESULTS AND DISCUSSION	111
3.1. Characterization of unprocessed and processed BSG	111
3.1.1. Chemical composition	111
3.1.1.1. Effect of AHP concentration	112
3.1.1.2. Effect of BSG concentration	114
3.1.1.3. Influence of processing time	115
3.1.2. Structural characterization	115
3.1.2.1. BSG structure: particle morphology	115
3.1.2.2. Particle crystallinity: X-ray diffraction	118
3.1.2.3. Functional groups: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	120
3.2. Flow behavior	122
3.2.1. Effect of AHP and BSG concentrations	125

3.2.2. Effect of processing time	127
3.2.3. Temperature dependence	128
4. CONCLUSIONS	131
5. REFERENCES	132
6. SUPPLEMENTARY MATERIAL	141
Capítulo IV - Extraction of proteins from brewer's spent grain using ultrasound and alkaline hydrogen peroxide: impact on extraction yield, structural and techno-functional properties	153
1. INTRODUCTION	154
2. MATERIAL AND METHODS	156
2.1. Raw material and sample preparation	156
2.2. Chemical composition and amino acid profile of BSG	156
2.3. Extraction of proteins from BSG	157
2.4. Characterization of protein concentrate	158
2.4.1. Protein content and extraction yield	158
2.4.2. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and protein secondary structure	158
2.4.3. X-ray diffraction pattern (XRD)	158
2.4.4. Microstructure by scanning electron microscopy (SEM)	158
2.4.5. Techno-functional Properties	159
2.4.5.1. Water holding capacity (WHC) and oil holding capacity (OHC)	159
2.4.5.2. Foaming Properties	159
2.4.5.3. Emulsion Properties	160
2.4.5.4. Instrumental color	160

2.5. Statistical analysis	160
3. RESULTS AND DISCUSSION	161
3.1. Chemical composition and amino acid profile of BSG	161
3.2. Influence of processing on protein extraction	162
3.2.1. Protein content and yield	162
3.2.2. BSG matrix disruption	163
3.3. Characterization of BSG protein concentrate	166
3.3.1. Microstructure by scanning electron microscopy (SEM)	166
3.3.2. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and protein secondary structure	168
3.3.3. X-ray diffraction pattern (XRD)	170
3.3.4. Techno-functional properties of protein concentrate	171
3.3.4.1. Water holding capacity (WHC) and oil holding capacity (OHC)	171
3.3.4.2. Foaming capacity (FC) and stability (FS)	174
3.3.4.3. Emulsion capacity (EC) and stability (ES)	175
3.3.4.4. Instrumental color	176
4. CONCLUSIONS	177
5. REFERENCES	179
4. CONCLUSÃO GERAL	189
APÊNDICE A - SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	191

1. INTRODUÇÃO GERAL

O bagaço de malte (BSG) é um resíduo agroindustrial de grande potencial e necessidade de tratamento, uma vez que representa 85% do total de resíduos gerado na indústria cervejeira (Borel et al., 2018). Ele é constituído pela parte sólida de casca e do endosperma amiláceo residual dos grãos de malte obtidos após a filtração do mosto (Mello and Mali, 2014). O BSG é um coproduto rico, principalmente em celulose (15-25%; base seca - bs), hemicelulose (20-40; bs), proteínas (15-25%; bs), lignina (10-20; bs) e compostos bioativos com atividade antioxidante (Agrawal et al., 2023) – fato que o caracteriza como fonte de compostos de interesse comercial. Enquanto a fração proteica vem apresentando grande interesse como ingrediente de fonte vegetal de inúmeras funcionalidades e aplicabilidades, o resíduo fibroso representa um matéria-prima viável para produção de etanol de segunda geração.

Embora o BSG seja um material rico em frações de interesse industrial, são necessárias abordagens adequadas para estabilizá-lo antes do seu tratamento e uso. Revisões sobre o assunto relataram que os principais desafios para o correto aproveitamento do BSG são a composição e a alta umidade. Esses fatores o tornam suscetível ao crescimento e deterioração microbiana, além de elevam os custos de transporte do BSG úmido e/ou os custos de secagem (Pabbathi et al., 2022). Dessa forma, os estudos devem ser inicialmente direcionados para otimizar essas etapas.

Para tanto, algumas informações são necessárias para o correto dimensionamento dos equipamentos e processos de secagem, bem como para escolher a melhores condições de armazenamento e prever a estabilidade do coproduto. As isotermas de sorção de água relacionam a umidade de equilíbrio do produto (X_{eq}) e sua correspondente atividade de água (a_w), em cada temperatura, fornecendo informações sobre a disponibilidade e interações entre as moléculas de água e os componentes da matriz sólida (Freitas et al., 2016). Além das isotermas, as propriedades termodinâmicas resultantes também se mostram relevantes para projetar os secadores, determinar a energia necessária no processo de secagem, avaliar a microestrutura do alimento, estudar a água

adsorvida e fenômenos físicos que ocorrem na superfície do alimento (Corrêa et al., 2017).

Após a estabilização do BSG, o próximo desafio é superar o caráter recalcitrante da biomassa lignocelulósica do BSG que impede a extração de compostos ou sua própria despolimerização. Devido à complexa matriz de lignocelulose, formada principalmente por uma estrutura espessa de hemicelulose e lignina que envolve as moléculas de celulose (Saravanan et al., 2022), o acesso dos reagentes e/ou enzimas é dificultado. Nesse sentido, etapas adequadas e eficientes de pré-tratamento são exigidas para possibilitar o melhor aproveitamento do resíduo com menor impacto ambiental.

Na literatura, os métodos de pré-tratamento para melhorar a acessibilidade do material lignocelulósico podem ser categorizados em quatro grupos: métodos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos (Kumar et al., 2020). Atualmente, estes métodos são combinados de forma a melhorar e intensificar o rendimento e produtividade (Hassan et al., 2018).

O peróxido de hidrogênio alcalino (AHP) é um método químico que tem despertado interesse como pré-tratamento de diversas biomassas lignocelulósicas. Além de ser capaz de sacarificar diferentes biomassas (Ho et al., 2019), o pré-tratamento com AHP pode promover o aumento da solubilidade de proteínas (Yoshida and Prudencio, 2020). No entanto, antes de explorar a conversão do BSG em produtos de valor agregado, é essencial realizar estudos para avaliar o impacto do tempo de processamento alcalino com peróxido de hidrogênio (AHP) na composição química, estrutura do BSG e propriedades reológicas das suspensões resultantes. Essa análise prévia é fundamental para entender o efeito do AHP no aproveitamento do BSG.

A atuação do AHP pode ser ainda mais intensificada pela utilização de tecnologias combinadas. O ultrassom de potência (US), por exemplo, é um pré-tratamento físico emergente que vem sendo usado para reduzir o tamanho de partícula da biomassa e aumentar área de superfície de contato do material (Kumari and Singh, 2018). Por consistirem em ondas sonoras em uma frequência acima de 20 kHz e intensidades acima de 1 W/cm² (Bhargava et al., 2021), sua energia é suficiente para romper ligações intermoleculares. Esse efeito é capaz de alterar propriedades estruturais e favorecer reações químicas (Villamielet et al. 2017), intensificando a quebra das ligações éteres entre a hemicelulose e a

lignina e atuando como intensificador de reações secundárias ocorrendo simultaneamente.

Dessa forma, o pré-tratamento combinado com AHP e US pode facilitar a penetração de reagentes e/ou enzimas na estrutura do BSG e, assim, melhorar a extração de proteínas e/ou a hidrólise enzimática do BSG para liberação de açúcares fermentescíveis. No entanto, é importante salientar que, no que diz respeito às proteínas, embora essas técnicas combinadas possam aumentar o rendimento da extração, ainda existem incertezas sobre os efeitos delas nas propriedades estruturais e tecnológico-funcionais das proteínas extraídas.

4. CONCLUSÃO GERAL

O bagaço de malte (BSG) apresenta um vasto potencial devido a sua composição rica principalmente em proteínas, celulose, hemicelulose e compostos bioativos. Embora tenha sido explorado em várias aplicações promissoras, como na obtenção de proteínas vegetais e produção de bioetanol, ainda há desafios a serem superados, especialmente em relação ao gerenciamento pós-geração e etapas de pré-tratamento eficientes. A otimização das etapas de secagem, armazenamento e pré-tratamento é essencial para o seu aproveitamento, garantindo a viabilidade desses processos e a maximização dos rendimentos dos produtos.

Em relação as propriedades de adsorção de água do BSG obtido do processo cervejeiro à base de malte de cevada (“Lager” – BSGL) e de trigo (“Weiss” – BSGW), os resultados mostraram comportamentos distintos em temperaturas específicas, com mudanças significativas em temperaturas de secagem. O aumento da umidade relativa e a redução da temperatura levaram a um aumento na umidade de equilíbrio. As propriedades de ligação à água foram ligeiramente prejudicadas pelos maiores teores de proteína observados em BSGW. O modelo GAB foi eficaz na descrição das isotermas de adsorção, fornecendo informações sobre a umidade da monocamada em uma ampla faixa de temperatura. As análises termodinâmicas evidenciaram que os processos de adsorção foram impulsionados pela entalpia e não ocorreram espontaneamente. Uma umidade relativa de 40% foi identificada como ideal para o armazenamento dos BSGs.

Por sua vez, o processamento alcalino com peróxido de hidrogênio (AHP) afetou a composição química, estrutura e propriedades reológicas do BSG. A concentração de AHP e o tempo de processamento melhorou a remoção de proteínas, lignina e extrativos do BSG, aumentando a celulose e hemicelulose no material pré-tratado. Mudanças morfológicas foram observadas, incluindo afinamento das paredes celulares e redução do tamanho das partículas. As suspensões de BSG apresentaram comportamento não newtoniano, com aumento da resistência ao fluxo devido ao incremento da concentração de AHP, BSG e, principalmente, tempo de processamento.

As diferentes estratégias com ultrassom (US) e/ou peróxido de hidrogênio alcalino (AHP) melhoraram o rendimento de extração e afetaram as propriedades estruturais e tecno-funcionais dos concentrados proteicos. A utilização de AHP (EAHP) ou US (EUS), e sua combinação (EAHPUS), resultou em uma matriz BSG mais acessível e em um melhor rendimento de extração proteica em comparação com o método convencional (EC). As mudanças observadas em EAHP, EUS e EAHPUS indicaram alterações nas estruturas secundárias das proteínas, com um aumento perceptível em estruturas parcialmente desordenadas e desordenadas. Além disso, houve um aprimoramento das propriedades tecno-funcionais, destacando-se a capacidade e estabilidade de emulsão e espuma, sendo atribuídas ao aumento da flexibilidade e desdobramento das proteínas.

Portanto, o peróxido de hidrogênio alcalino (AHP) e/ou ultrassom de alta intensidade (US) são abordagens promissoras para melhorar a extração de proteínas e aumentar a acessibilidade do BSG pré-tratado para facilitar sua sacarificação subsequente. Esses avanços não apenas contribuem para a estabilização e aproveitamento sustentável do BSG, mas também viabilizam futuras aplicações alimentícias e/ou em biorrefinarias, impulsionando a conversão do BSG em produtos de valor agregado.

REFERÊNCIAS

VILELA, C. A. A., ARTUR, P. O. Drying of *Curcuma longa* L. in different shapes. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 2, p. 387–394, 2008.

AGRAWAL, D., GOPALIYA, D., WILLOUGHBY, N., KHARE, S. K., & KUMAR, V. (2023). Recycling potential of brewer's spent grains for circular biorefineries. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 40, 100748.

BHARGAVA, N., MOR, R. S., KUMAR, K., & SHARANAGAT, V. S. Advances in application of ultrasound in food processing: A review. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 70, p. 105293, 2021.

BOREL, L. D., LIRA, T. S., RIBEIRO, J. A., ATAIDE, C. H., & BARROZO, M. A. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388–395, 2018.

CABRERA, E., MUÑOZ, M. J., MARTÍN, R., CARO, I., CURBELO, C., & DÍAZ, A. B. Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 1–7, 2014.

CHIELLE, D. P., BERTUOL, D. A., MEILI, L., TANABE, E. H., & DOTTO, G. L. Spouted bed drying of papaya seeds for oil production. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 852–860, 2016.

CORREA, P. C., BAPTESTINI, F. M., VANEGAS, J. D., LEITE, R., BOTELHO, F. M., & OLIVEIRA, G. H. D. Kinetics of water sorption of damaged bean grains: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 8, p. 556–561, 2017.

FREITAS, M. L. F., POLACHINI, T. C., DE SOUZA, A. C., & TELIS-ROMERO, J. Sorption isotherms and thermodynamic properties of grated Parmesan cheese. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 250–259, 2016.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. **Chemosphere**, v. 264, p. 128523, 2021.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310–318, 2018.

HO, M. C.; ONG, V. Z.; WU, T. Y. Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 75–86, 2019.

KUMAR, B., BHARDWAJ, N., AGRAWAL, K., CHATURVEDI, V., & VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p. 106244, 2020.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 877–891, 2018.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MORENO, Á. H., AGUIRRE, Á. J., MAQUEDA, R. H., JIMÉNEZ, G. J., & MIÑO, C. T. Effect of temperature on the microwave drying process and the viability of amaranth seeds. **Biosystems Engineering**, v. 215, p. 49–66, 2022.

PABBATHI, N. P. P., VELIDANDI, A., POGULA, S., GANDAM, P. K., BAADHE, R. R., SHARMA, M., GUPTA, V. K. Brewer's spent grains-based biorefineries: A critical review. **Fuel**, v. 317, p. 123435, 2022.

POLACHINI, T. C., MULET, A., TELIS-ROMERO, J., & CARCEL, J. A. Acoustic fields of acid suspensions containing cassava bagasse: Influence of physical properties on acoustic attenuation. **Applied Acoustics**, v. 177, p. 107922, 2021.

ROSA, D. P., CANTÚ-LOZANO, D., LUNA-SOLANO, G., POLACHINI, T. C., & TELIS-ROMERO, J. Mathematical modeling of orange seed drying kinetics. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, n. 3, p. 291–300, 2015.

SARAVANAN, A., KUMAR, P. S., JEEVANANTHAM, S., KARISHMA, S., & VO, D. V. N. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126203, 2022.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A., HOLMES, M., POVEY, M., SALAZAR, J., CHÁVEZ, J., TURÓ, A., & BENEDITO, J. **Ultrasound in food processing: Recent advances**. Ed. John Wiley & Sons, 544p., 2017.

WOLF, M.; PAULINO, A. T. Full-factorial central composite rotational design for the immobilization of lactase in natural polysaccharide-based hydrogels and hydrolysis of lactose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 986–997, 2019.

YOSHIDA, B. Y.; PRUDENCIO, S. H. Alkaline hydrogen peroxide improves physical, chemical, and techno-functional properties of okara. **Food Chemistry**, v. 323, p. 126776, 2020.