

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LEANDRO PIFFER

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO COMO CARGA EM
ESPUMA DE POLIURETANO**

Porto Alegre
2024

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO COMO CARGA EM ESPUMA DE POLIURETANO

LEANDRO PIFFER

BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Abril, 2024



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO COMO CARGA EM ESPUMA DE POLIURETANO

LEANDRO PIFFER

BACHAREL EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a) MARCUS SEFERIN.

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Abril, 2024

Ficha Catalográfica

P627a Piffer, Leandro

Avaliação da utilização do bagaço de malte cervejeiro como carga em espuma de poliuretano / Leandro Piffer. – 2024. 138.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Seferin.

1. bagaço de malte. 2. compósitos. 3. espumas de PU. 4. resíduos.
I. Seferin, Marcus. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO BAGAÇO DE MALTE CERVEJEIRO COMO CARGA EM ESPUMA DE POLIURETANO

CANDIDATO: LEANDRO PIFFER

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARCUS SEFERIN - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFÓ CARONE - PPG EM TECNOLOGIA DE
MATERIAIS E PROCESSOS INDUSTRIAIS - UNIVERSIDADE FEEVALE**

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

*Meu país é pobre demais para
prescindir de pesquisas.
(Gandhi)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda a minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado coragem, força e resiliência para completar essa etapa.

À minha esposa Soeli, pelo apoio e amor ao longo de nossa jornada juntos.

À minha filha Camila e meu genro Dráusio pelo incentivo e apoio especial, sempre acreditando no meu potencial.

Ao meu neto Pedro pelo carinho especial com o vovô.

Ao professor Marcus Seferin por acreditar neste trabalho, pela orientação e por me guiar na direção certa.

À professora Rosane Ligabue pela colaboração e disposição em ensinar e ajudar.

Ao meu amigo Vinícius Demétrio da Silva pela colaboração e ajuda decisivas para a conclusão deste trabalho.

Ao meu amigo Leonardo Moreira dos Santos pelo auxílio com os ensaios e nas horas difíceis.

Aos meus amigos do Laboratório de Química Industrial, Wesley, Tiago, Bruno, Eduardo, Gabriel, Gabriella e Jéssica, pela ajuda, compreensão, convivência e bons momentos.

A todos os professores, colegas e colaboradores do PGETEMA que, de alguma forma ou outra, participaram da realização deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS.....	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	14
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivos Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Formação do Bagaço de Malte.....	24
3.2. Composição do Bagaço de Malte	25
3.3. Destinação do resíduo de Bagaço de Malte.....	30
3.4. Métodos de conservação do Bagaço de Malte	32
3.5. Aplicações alimentares do BSG	34
3.6. Métodos de extração de proteínas a partir do BSG	39
3.6.1. Aplicações das proteínas do BSG na indústria alimentícia	42
3.7. Potencial do uso do BSG na Bioeconomia Circular	44
3.7.1. Biorrefinaria para a valorização do BSG	44
3.7.2. Transição para a Bioeconomia Circular da Indústria Cervejeira	50
3.8. Poliuretano Expandido	52
3.8.1. Reagentes usados na síntese de Poliuretanos	53
3.8.2. Processo de fabricação de espumas de Poliuretano	57
3.9. Poliuretano hidrofílico	59
3.10. Adição de Cargas em Espumas de Poliuretano	60
3.10.1. Efeitos nas propriedades de espumas de PU com a adição de cargas ..	61

	10
3.10.1.1. Propriedades da reação	62
3.10.1.2. Alterações na estrutura celular	63
3.10.1.3. Efeitos nas propriedades térmicas	65
3.10.1.4. Efeitos nas propriedades mecânicas	67
4. MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1. Caracterização do bagaço de malte	70
4.1.1. Determinação do teor de umidade	70
4.1.2. Determinação do teor de proteínas	70
4.1.3. Determinação do teor de extrativos (óleos/gorduras)	71
4.1.4. Determinação do teor de fibras brutas	72
4.1.5. Determinação do teor de cinzas	73
4.1.6. Avaliação da estrutura química do bagaço de malte	74
4.1.7. Análise da morfologia do bagaço de malte	74
4.2. Espuma de poliuretano.....	74
4.2.1. Preparo das espumas de poliuretano	74
4.2.2. Caracterização da estrutura química das espumas de poliuretano	76
4.2.3. Caracterização da morfologia das espumas de poliuretano	76
4.2.4. Determinação da densidade aparente e absorção de água das espumas de PU	76
4.2.5. Propriedades térmicas das espumas de poliuretano	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1. Propriedades do Bagaço de Malte.....	78
5.2. Propriedades das espumas de PU.....	83
6. CONCLUSÕES	92
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXOS	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Visão geral do processo de produção de cerveja, com destaque para a fase de mosturação. Adaptado de Lynch, Steffen, e Arendt (2016).....	25
Figura 3.2. Representação esquemática da parede celular lignificada da planta. Adaptado de Lynch, Steffen, e Arendt (2016).	26
Figura 3.3. Estrutura do arabinoxilano ilustrando os três componentes: espinha dorsal de xilose da cadeia principal (a); resíduos de arabinose (b); e ácido ferúlico (c). Os locais de ataque por enzimas xilanolíticas envolvidas em sua degradação são indicados. Adaptado de Lynch, Steffen e Arendt (2016).	27
Figura 3.4. Monômeros de lignina: (a) álcool p-cumárico; (b) álcool coniferílico; (c) álcool sinapílico; (d) estrutura de dilignol ligado β -O-4. Adaptado de Lynch, Steffen e Arendt (2016).	28
Figura 3.5. O esquema geral das rotas tecnológicas para uma biorrefinaria na valorização do BSG e dos possíveis produtos de valor agregado gerados. Adaptado de Sganzerla et al. (2021).....	45
Figura 3.6. Esquema geral relacionado com o tema científico da geração e valorização de BSG através da implementação de uma biorrefinaria. Adaptado de Sganzerla et al. (2021).	46
Figura 3.7. Gestão de resíduos de BSG através da digestão anaeróbica como possível rota tecnológica integrada para implementação em uma biorrefinaria. Adaptado de Sganzerla et al. (2021).....	51
Figura 3.8. Típico gráfico carga compressiva versus deformação para espumas PU sob compressão. Fonte: Adaptado de Gu et al. (2012).....	68
Figura 5.1. Espectro de FTIR do bagaço de malte.....	80
Figura 5.2. Imagens de MEV do bagaço de malte.	81
Figura 5.3 – Curva TGA/DTG do bagaço de malte.	82
Figura 5.4. Curva de DSC do BSG.....	83
Figura 5.5. Espectros de FTIR das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte: (a) PU Puro, (b) PU + 0,5% de BSG, (c) PU + 1,0% de BSG, (d) PU + 2,0% de BSG, (e) PU + 5,0% de BSG e (f) PU + 10,0% de BSG.....	84

Figura 5.6. Micrografias das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte: (a) PU Puro, (b) PU + 0,5% de BSG, (c) PU + 1,0% de BSG, (d) PU + 2,0% de BSG, (e) PU + 5,0% de BSG e (f) PU + 10,0% de BSG.....	85
Figura 5.7. Diâmetro médio das células das espumas de PU puro e com os diferentes teores de bagaço de malte.....	85
Figura 5.8. Densidade aparente das espumas de PU puro e com diferentes teores de bagaço de malte.....	86
Figura 5.9. Absorção de água das espumas de PU puro e com diferentes teores de bagaço malte ao longo do tempo de imersão.....	87
Figura 5.10. Curva TGA das amostras analisadas.....	88
Figura 5.11. Curva DTG das amostras analisadas.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição aproximada do bagaço de malte.	26
Tabela 3.2. Conteúdo de aminoácidos* e minerais do BSG derivado de 100% malte de cevada.....	29
Tabela 3.3. Resumo dos métodos de extração de proteínas.	40
Tabela 4.1. Formulação utilizada para a preparação das espumas de PU.....	75
Tabela 5.1. Composição do bagaço de malte analisado (porcentagem em base seca).	78
Tabela 5.2. Composição do bagaço de malte observado na literatura (porcentagem em base seca).....	79
Tabela 5.3. Etapas de decomposição das amostras analisadas no ensaio de TGA/DTG.	90

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_c	Entalpia de cristalização	J/g
ΔH_m	Entalpia de fusão	J/g
m/V	Relação massa/volume	---
M_{TE}	Massa do tubo de ebulição do equipamento Tecnal modelo TE-044-8/50	
M_E	Massa de óleos/extrativos que ficou no tubo de ebulição após o ensaio	
M_A	Massa inicial da amostra de BSG	
p/p	Relação peso/peso	---
p/V	Relação peso/volume	---
t	tempo	min
T	Temperatura	°C, K
T_c	Temperatura de cristalização	°C, K
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C, K
T_m	Temperatura de fusão	°C, K
W0	massa da amostra no cadinho antes do ensaio de determinação de fibras	g
W1	massa da amostra no cadinho após a determinação de fibras	g
W2	massa final da amostra no cadinho após a determinação de cinzas	g

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AX	Arabinosilanos
BAL	Bactérias ácido-láticas
BSG	Bagaço de Malte (do inglês <i>Brewer's Spent Grain</i>)
BSGP	Proteínas do BSG
BSGPH	Hidrolisados de proteínas do BSG
DBTDL	Dibutil-dilaureato de estanho
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H ₁₂ MDI	MDI hidrogenado
HDI	Disiocianato de hexametileno
IPDI	Disiocianato de isoforona
LabCEMM	Laboratório central de microscopia e microanálise
MDI	Disiocianato de difenilmetano
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
NDI	Disiocianato de 1,5-naftaleno
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo
PIR	Poliisocianurato
PU	Poliuretano
TDI	Diisocianato de tolueno
TG	Termogravimetria
UATR	Acessório de refletância atenuada universal
UFC/g	Unidade formadora de colônias por grama
XDI	Diisocianato de xileno

RESUMO

PIFFER, Leandro. **Avaliação da utilização de bagaço de malte cervejeiro como carga em espuma de poliuretano.** Porto Alegre. 2024. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os resíduos agroindustriais, como os da industrialização de alimentos, são abundantes e prejudicam o ecossistema se descartados incorretamente devido ao alto teor de matéria orgânica. A indústria cervejeira na União Europeia, por exemplo, gera cerca de 3,4 milhões de toneladas de resíduos anuais, dos quais 85% são bagaço de malte (BSG). No Brasil, o BSG somou 2,8 milhões de toneladas em 2018. Recentemente, cresceu o interesse em usar materiais lignocelulósicos, como o BSG, em compósitos poliméricos devido às suas propriedades de baixo custo, leveza, resistência, além de serem biodegradáveis e não poluentes. Especificamente, sua incorporação em espumas de poliuretano (PU) é atraente pelas propriedades vantajosas do PU, incluindo boa adesão, custo acessível e rápida polimerização. Este estudo avalia o uso do BSG como carga em espumas de PU, caracterizando o BSG, sintetizando espumas de PU com diferentes quantidades de BSG e analisando suas propriedades, como densidade aparente, absorção de água, decomposição térmica e composição química. A caracterização do BSG incluiu a determinação de umidade, proteínas, extrativos, fibras brutas e cinzas. As espumas de PU foram examinadas através de FTIR, MEV, TGA e DSC para avaliar estrutura, morfologia e propriedades térmicas, além da densidade aparente e absorção de água. O BSG apresentou alta concentração de fibras brutas, ultrapassando 75%, e estabilidade térmica até cerca de 200°C, indicando sua viabilidade como reforço estrutural em compósitos poliméricos. A análise por FTIR mostrou que a adição de BSG às espumas de PU não alterou significativamente a estrutura química do material. A MEV indicou que essa adição reduziu o tamanho das células das espumas de PU e aumentou o número de células rompidas. Observou-se também um aumento na densidade aparente e na absorção de água, proporcionais à quantidade de BSG incorporado à espuma. Estudos térmicos realizados por TGA e DSC mostraram que a inclusão do BSG não alterou significativamente a estabilidade térmica ou o comportamento das espumas de PU com o aumento da temperatura.

Palavras-Chaves: Bagaço de malte, compósitos, espumas de PU, resíduos.

ABSTRACT

PIFFER, Leandro. **Evaluation of the use of brewer's spent grain as filler in polyurethane foam.** Porto Alegre. 2024. Master Tesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Agro-industrial waste, such as that from food processing, is abundant and harmful to the ecosystem if improperly disposed of due to its high organic matter content. The brewing industry in the European Union, for example, generates about 3.4 million tons of waste annually, 85% of which is brewers' spent grain (BSG). In Brazil, BSG amounted to 2.8 million tons in 2018. Recently, there has been growing interest in using lignocellulosic materials, such as BSG, in polymer composites due to their low cost, light weight, strength, biodegradability, and non-polluting properties. Specifically, incorporating BSG into polyurethane (PU) foams is attractive due to the advantageous properties of PU, including good adhesion, affordability, and rapid polymerization. This study evaluates the use of BSG as filler in PU foams by characterizing BSG, synthesizing PU foams with different amounts of BSG, and analyzing their properties, such as apparent density, water absorption, thermal decomposition, and chemical composition. The characterization of BSG included the determination of moisture, proteins, extractives, crude fibers, and ash. The PU foams were examined using FTIR, SEM, TGA, and DSC to evaluate their structure, morphology, and thermal properties, as well as the apparent density and water absorption of the samples. BSG showed a high concentration of crude fibers, exceeding 75%, and thermal stability up to about 200°C, indicating its viability as a structural reinforcement in polymer composites. FTIR analysis revealed that adding BSG to PU foams did not significantly alter the material's chemical structure. SEM indicated that this addition reduced the cell size of the PU foams and increased the number of broken cells. An increase in apparent density and water absorption proportional to the amount of BSG incorporated into the foam was also observed. Thermal studies using TGA and DSC showed that the inclusion of BSG did not significantly change the thermal stability or behavior of the PU foams with increasing temperature.

Key-words: Brewer's spent grain, composites, PU foams, waste

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos agroindustriais são produzidos em grandes quantidades, em todo o mundo, a partir do beneficiamento e industrialização de alimentos. O descarte desses resíduos no meio ambiente resulta em uma série de transtornos para o ecossistema, devido à sua rica composição em matéria orgânica.

Como Cherubin et al. (2018) relataram, os resíduos de culturas agroindustriais foram cerca de 3,331 bilhões de toneladas no ano 2003 em todo o mundo, e o aumento desses resíduos foi de 50% até o ano de 2013, chegando a 5,010 bilhões de toneladas. Portanto, é de vital importância fazer um uso razoável dessa enorme quantidade de resíduos.

De acordo com as estatísticas, com o rápido desenvolvimento da indústria cervejeira, a União Europeia produz cerca de 3,4 milhões de toneladas de resíduos cervejeiros por ano, dos quais o bagaço de malte (*BSG-Brewer's Spent Grain*) representa cerca de 85% do total desse resíduo (Stojceska, 2019). Em 2018, foram gerados 2,8 milhões de BSG no Brasil, de acordo com Sganzerla et al. (2021). Após a etapa de mosturação, a parte sólida dos grãos de malte (BSG) é separada da parte líquida (mosto cervejeiro) na tina de filtração ou através de outro sistema de filtração adotado pela cervejaria. Para a produção de 100 L de cerveja são produzidos aproximadamente 20 kg de bagaço de malte, dependendo do estilo de cerveja fabricado pela cervejaria. Atualmente, a maior parte do bagaço de malte produzido ainda é destinado a alimentação animal (Massardi et al., 2020).

Nos últimos anos, a economia circular vem desempenhando um papel essencial na reintrodução de materiais na cadeia produtiva, sendo uma forma solidária para alcançar o crescimento econômico e alterar a economia linear baseada em

recursos fósseis. A economia circular também visa a criação de valor econômico, social e ambiental. A reutilização de produtos derivados de processos industriais convencionais como matéria-prima em rotas tecnológicas inovadoras leva a uma nova abordagem para o desenvolvimento de biorrefinarias na economia circular (Sganzerla et al., 2021).

Em uma biorrefinaria, a valorização do BSG pode ser maximizada, contribuindo para benefícios ambientais, econômicos e sociais, uma vez que as emissões de gases de efeito estufa e os custos são evitados, e os empregos são gerados. Na transição para uma economia circular, a indústria cervejeira deve reduzir, reutilizar, reciclar e recuperar materiais, com a perspectiva de alcançar o desenvolvimento sustentável com a geração de produtos de valor agregado. Finalmente, foi comprovado que o BSG pode ser uma matéria-prima econômica e viável para produzir uma gama de produtos de base biológica e bioenergia (Sganzerla et al., 2021).

Diversos estudos têm revelado que o BSG é um subproduto promissor da indústria de bebidas. A composição principal do bagaço de malte contém grandes quantidades de celulose (12 a 25%), hemicelulose (20 a 25%) e lignina (12 a 28%) (Lynch et al., 2016; Steiner, Procopio, e Becker, 2015). Além disso, vários componentes constituintes do BSG, como arabinosilanos, proteínas na forma de hidrolisados e compostos fenólicos, têm ganhado cada vez mais atenção por seus potenciais benefícios à saúde.

Nos últimos anos, a recuperação da proteína do BSG tem recebido muita atenção (Lynch, Steffen, e Arendt, 2016). Celus, Brijs e Delcour (2006) relataram que a BSGP (proteína presente no BSG) era composta principalmente por hordeínas e glutelinas. Eles também destacaram que as hordeínas pertencem às proteínas de armazenamento e as glutelinas são as proteínas estruturais da cevada. Além disso, as composições de aminoácidos da BSGP foram estudadas e relatadas por vários pesquisadores (Connolly et al., 2013; Aliyu e Bala, 2011; Kissell, Prentice e Lindsay, 1979).

Além disso, o hidrolisado de BSGP (BSGPH) é um potencial componente funcional, que pode ser aplicado na indústria alimentícia. Muitas fontes na literatura sugeriram que os BSGPH possuem ação antioxidante, anti-inflamatória e enzima conversora de angiotensina, atividades inibitórias, entre outras (Connolly, O'Keefe Piggott, Nongonierma, e FitzGerald, 2015; Connolly, O'keefe, Nongonierma, Piggott e FitzGerald, 2017; McCarthy et al., 2013b; Zong, Li, Zhang, Luo e Liu, 2012a).

Nos últimos anos, a utilização de materiais lignocelulósicos para reforçar ou incorporar em compósitos com base polimérica, visando a substituição, total ou parcial, de materiais sintéticos, tem despertado significativo interesse. Isso se deve às vantagens notáveis desses materiais vegetais, incluindo custo acessível, menor densidade, boa resistência mecânica, reduzida abrasão aos equipamentos de processamento e, não menos importante, sua origem de fontes renováveis de matéria-prima, amplamente disponíveis globalmente (Li et al., 2008; Furlan et al., 2012). Além disso, por serem biodegradáveis e isentos de toxicidade ou poluentes, o descarte dos materiais lignocelulósicos geralmente não representa uma ameaça ao meio ambiente. Por ter as características acima e possuir uma elevada quantidade de celulose e lignina em sua composição, o BSG surge como uma excelente alternativa.

A aplicação desses materiais em espumas de poliuretano (PU) emerge como uma alternativa viável, considerando as propriedades favoráveis desse polímero expansível. Quando utilizado como matriz em compósitos poliméricos, o PU destaca-se por sua baixa viscosidade, excelente capacidade de adesão a diversas superfícies, custo relativamente baixo e tempos de reação de polimerização breves (Husic et al., 2005).

Atualmente, o PU expandido corresponde cerca de um terço do mercado de produtos derivados desse polímero (Garrison e Kessler, 2016), oferecendo vantagens como um amplo espectro de densidades possíveis, fácil adesão a revestimentos e elevada versatilidade para a produção de peças com formatos complexos (Sachse et al., 2014). Outros benefícios incluem custo reduzido e propriedades térmicas e acústicas favoráveis. As espumas de PU são categorizadas, com base no nível de

formação de ligações cruzadas, em flexíveis, semi-rígidas e rígidas, sendo cada tipo mais adequado para determinadas aplicações. No contexto de espumas rígidas, as principais aplicações incluem o setor da construção, por exemplo, isolamento, pisos e revestimentos exteriores e utensílios domésticos (por exemplo, portas e molduras para equipamentos de refrigeração) (Lee, 2006).

A mudança para polióis derivados de fontes biológicas ou polióis de fontes renováveis, em detrimento dos obtidos a partir do petróleo, como o polietileno glicol, é motivada por vários fatores, incluindo o aquecimento global e a diminuição dos recursos petroquímicos (Pauzi et al., 2014). Nesse contexto, óleos vegetais provenientes da canola, girassol, soja, mamona, entre outros, estão sendo explorados como matérias-primas alternativas para a fabricação de poliuretano (Yuan e Shi., 2009; Xu et al., 2015).

Pesquisas recentes sugerem que é possível desenvolver poliuretanos hidrofílicos com propriedades de superabsorção. Estes polímeros reticulados são capazes de absorver e manter quantidades substanciais de água ou soluções aquosas, chegando a centenas de vezes o seu peso. Graças a essa habilidade de absorção, os polímeros superabsorventes são úteis em uma variedade de produtos, incluindo fraldas descartáveis, produtos de higiene feminina, substratos para agricultura e horticultura, almofadas absorventes, embalagens para alimentos, neve artificial, sistemas de liberação controlada de medicamentos e fitas para bloqueio de água (Kikuchi e Okano, 2002; Ghorbani et al., 2018; Bashari et al., 2018; Mignon et al., 2019; Behera e Mahanwar, 2020). Além disso, esses polímeros têm aplicações ambientais significativas, como no combate à desertificação, tratamento de águas residuais e na contenção de derramamentos de óleo (Ghorbani et al., 2018; Wei et al., 2016; Rosa e Casquilho, 2012; Sinha e Chakma, 2019).

Este estudo está inserido dentro deste contexto devido à possibilidade de se desenvolver espumas de poliuretano de caráter hidrofílico a partir de polióis derivados de óleo da mamona. À estas espumas, serão agregadas diferentes quantidades de bagaço de malte como carga, com o objetivo de se utilizar tais espumas em

hidroponia como base para o crescimento de produtos hortifrutigranjeiros, contando com os nutrientes encontrados no bagaço de malte.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo avaliar a incorporação de diferentes porcentagens de bagaço de malte cervejeiro em espumas de poliuretano de caráter hidrofílico, produzidas com óleo de mamona, como fonte de poliól.

2.1. Objetivos Específicos

- Determinar a composição química, os principais grupos orgânicos e estabilidade térmica do bagaço de malte;
- Sintetizar espumas de poliuretano utilizando como fonte de poliól o óleo de mamona e variando a quantidade de bagaço de malte a ser incorporada como carga;
- Analisar a estrutura química e a morfologia dos compósitos de poliuretano com as diferentes quantidades de bagaço de malte;
- Determinar a densidade aparente e a absorção de água das amostras de espumas em função das quantidades de bagaço de malte adicionado;
- Investigar a estabilidade térmica das espumas de poliuretano em função das adições de bagaço de malte.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Formação do Bagaço de Malte

O bagaço de malte (BSG – *Brewer's Spent Grains*) é um resíduo formado no processo de mosturação da indústria de produção de cerveja. O processo de mosturação, também chamado de brassagem, consiste em se obter o mosto cervejeiro, rico em açúcares, através da maceração dos grãos maltados que compõem a receita da cerveja, após a sua moagem. É no processo de mosturação que ocorre o processamento de substâncias de alto peso molecular ainda insolúveis, como, por exemplo, o amido, uma parte de proteínas e uma pequena parcela de hemicelulose, por decomposição enzimática, transformando-as na forma solúvel em água e, conseqüentemente, dissolvendo-as. A soma de todas as substâncias que foram dissolvidas ou solubilizadas caracteriza-se pelo nome de Extrato. O processo de mosturação é formado pelas etapas de Maceração, Filtração (*lautering*), Fervura e Resfriamento. É no processo de filtração que o mosto líquido rico em açúcares fermentáveis é separado dos grãos do malte. Ao final deste processo obtém-se como resíduo de “bagaço de malte”. Para cada 100 litros de cerveja produzida, são formados, aproximadamente, 20 Kg de bagaço de malte. A figura 3.1 mostra o processo de produção de cerveja, com destaque para a fase de Mosturação.

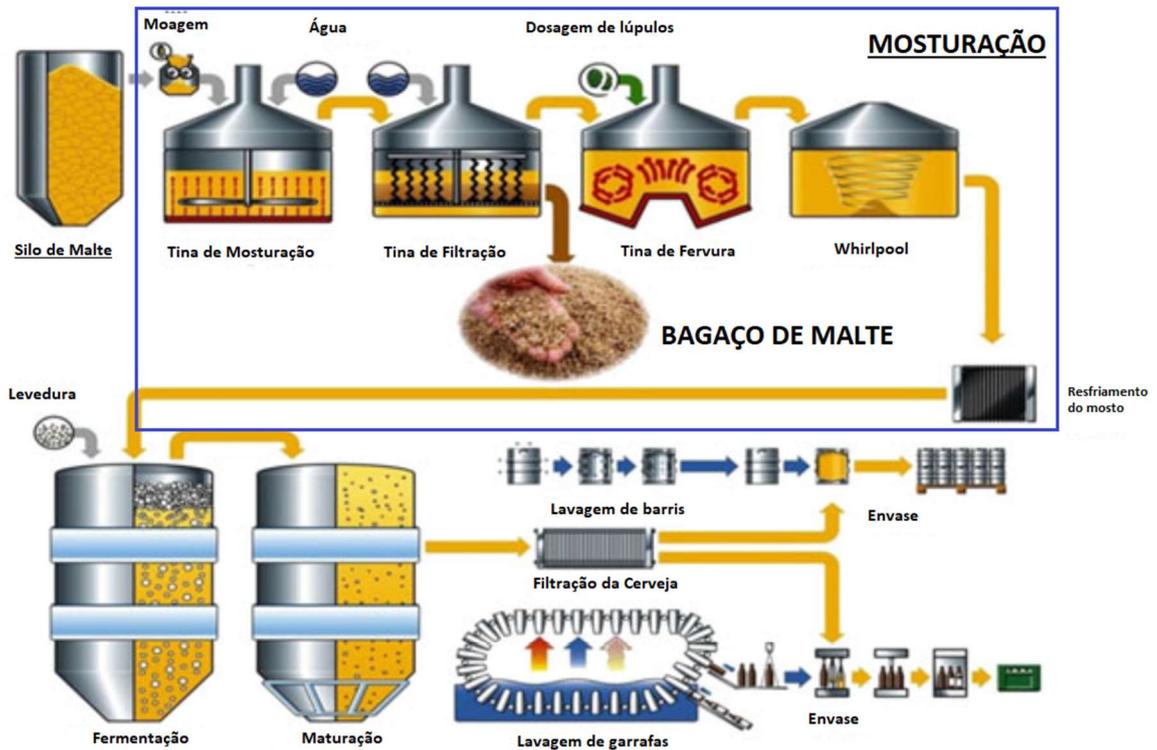


Figura 3.1. Visão geral do processo de produção de cerveja, com destaque para a fase de mosturação. Adaptado de Lynch, Steffen, e Arendt (2016).

3.2. Composição do Bagaço de Malte

O bagaço de malte é essencialmente um material lignocelulósico, composto principalmente por fibras (hemicelulose e celulose), proteínas e lignina conforme é mostrado na tabela 3.1. A estrutura típica do material lignocelulósico é ilustrada na figura 3.2. As fibras compõem aproximadamente metade do peso seco do BSG, enquanto as proteínas podem representar até 30% desse peso. Esse teor significativo de fibras e proteínas confere ao BSG um valor como matéria-prima muito interessante, tanto em aplicações alimentares quanto não alimentares (Forssell et al., 2008; Mendis e Simsek, 2014).

Tabela 3.1. Composição aproximada do bagaço de malte.

Componente	Quantidade média (%)
Hemicelulose	20 – 25
Celulose	12 – 25
Proteínas	19 – 30
Lignina	12 – 28
Lipídios	10
Cinzas	2 – 5

Fonte: Lynch et al., 2016; Steiner, Procopio, e Becker, 2015

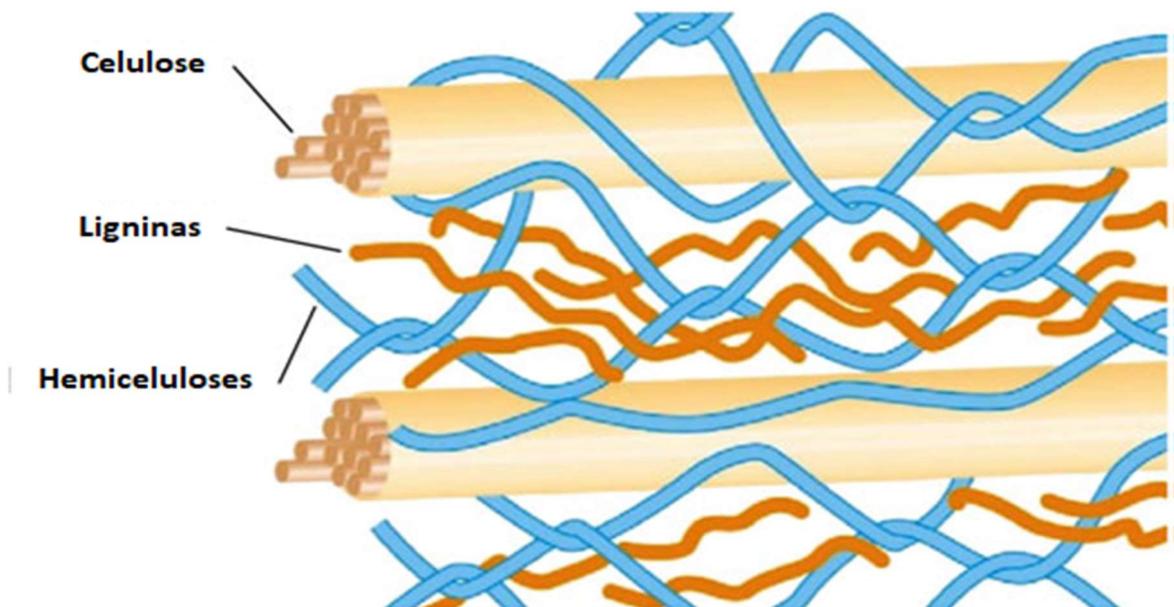


Figura 3.2. Representação esquemática da parede celular lignificada da planta. Adaptado de Lynch, Steffen, e Arendt (2016).

A hemicelulose, em sua maior parte constituída de arabinoxilano (AX), configura-se como o elemento preponderante no BSG, podendo chegar a compor até 40% do peso seco. O arabinoxilano (AX), destacado como o principal polissacarídeo não celulósico em cereais e gramíneas, é sugerido estar conectado às fibrilas de celulose por meio de ligações de hidrogênio (Mandalari et al., 2005). A estrutura primordial do arabinoxilano (AX) é formada por resíduos de xilose interligados por ligações β -(1,4), que podem ser submetidos a substituições por resíduos de arabinose, além de a possibilidade de esterificação do ácido ferúlico no resíduo de

arabinose, conforme ilustrado na figura 3.3 (Mendis e Simsek, 2014). Pontes de ácido diferúlico podem entrelaçar cadeias de arabinoxilano (AX) (Mandalari et al., 2005). Porém, recentemente, a investigação de Coelho et al. (2016) revelou que o arabinoxilano (AX) do BSG, em sua maioria, contém resíduos de arabinose ligados nas extremidades e que grupos adicionais de substituição podem estar presentes, tais como hexose, ácido urônico, ácido urônico metilado e grupos acetila.

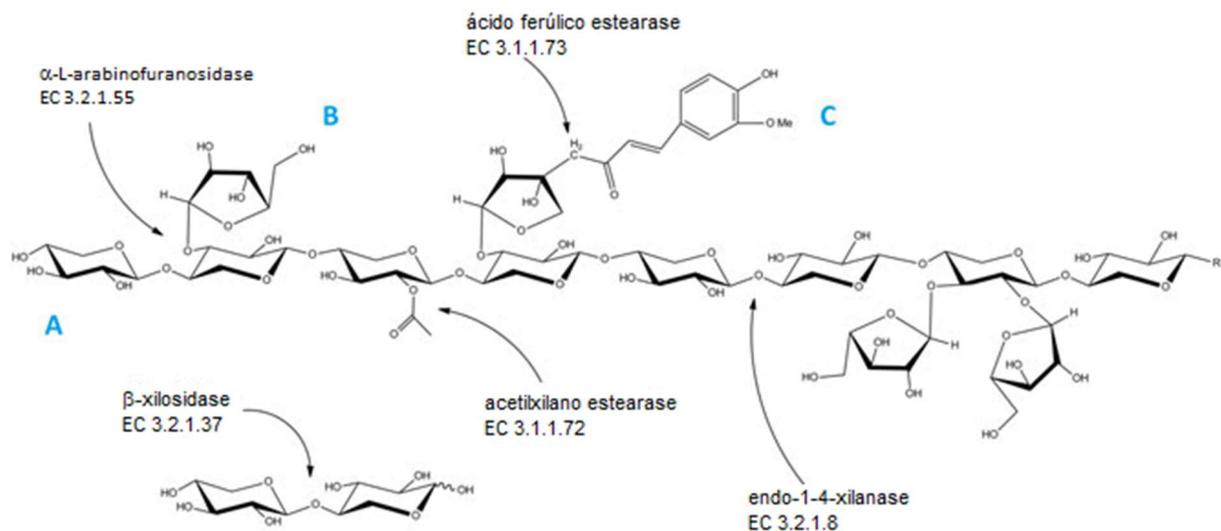


Figura 3.3. Estrutura do arabinoxilano ilustrando os três componentes: espinha dorsal de xilose da cadeia principal (a); resíduos de arabinose (b); e ácido ferúlico (c). Os locais de ataque por enzimas xilanólíticas envolvidas em sua degradação são indicados. Adaptado de Lynch, Steffen e Arendt (2016).

A presença da celulose – composta de resíduos de glicose conectados por ligações β -(1,4) – é também substancial no BSG. Pode haver também níveis baixos de (1-3,1-4)- β -D-glicano e amido. Quanto aos monossacarídeos mais notáveis no BSG, estes consistem em xilose, glicose e arabinose, enquanto pequenas quantidades de ramnose e galactose também foram identificadas (Forssell et al. 2008; Mandalari et al. 2005).

Outro componente de relevância no BSG se manifesta na forma de ligninas, representando cerca de 10-28% do peso seco total. As ligninas, são macromoléculas polifenólicas com uma estrutura intrincada, e exercem um papel crucial na manutenção da rigidez e integridade estrutural das paredes celulares das plantas (Mussatto, 2014; Mussatto e Teixeira, 2010). A complexa formação da lignina advém de três

monômeros distintos - álcool *p*-cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico - que se entrelaçam em uma estrutura em rede, amplamente ramificada, por meio de reações de condensação induzidas por radicais (conforme representado na figura 3.4) (Niemi et al., 2013).

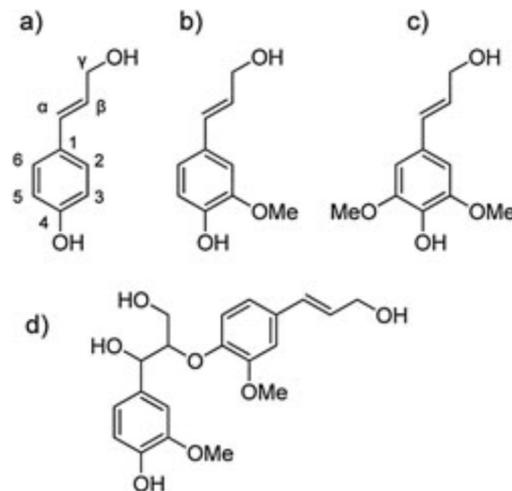


Figura 3.4. Monômeros de lignina: (a) álcool *p*-cumárico; (b) álcool coniferílico; (c) álcool sinapílico; (d) estrutura de dilignol ligado β -O-4. Adaptado de Lynch, Steffen e Arendt (2016).

Quanto à quantidade de proteínas presente no BSG, esta varia consideravelmente, geralmente mantendo-se em torno de 20% do peso seco. As proteínas mais proeminentes incluem hordeínas, glutelinas, globulinas e albuminas (Celus et al., 2006). Os aminoácidos essenciais compõem cerca de 30% do conteúdo total de proteínas, com a lisina em maior abundância (14,3%) (Waters et al., 2012). Tal fato possui importância relevante, dado que a lisina costuma ser deficitária em produtos alimentícios baseados em cereais (Blandino et al., 2003). Além desses aspectos, o BSG também engloba uma gama de minerais, em que silício, fósforo, cálcio e magnésio se sobressaem como os mais proeminentes (Meneses et al., 2013). A tabela 3.2 apresenta o conteúdo de aminoácidos e minerais do BSG derivado exclusivamente de malte de cevada (Waters et al., 2012).

Tabela 3.2. Conteúdo de aminoácidos* e minerais do BSG derivado de 100% malte de cevada.

Aminoácidos não essenciais	BSG	Malte	Cevada	Aminoácidos essenciais	BSG	Malte	Cevada
Histidina	26,27	1,90	1,59	Lisina	14,31	3,69	2,52
Ácido glutâmico	16,59	0,75	0,85	Leucina	6,12	0,29	0,30
Ácido aspártico	4,81	0,17	0,19	Fenilalanina	4,64	0,21	0,30
Valina	4,61	0,24	0,23	Isoleucina	3,31	0,17	0,17
Arginina	4,51	0,23	0,21	Treonina	0,71	0,02	0,01
Alanina	4,12	0,23	0,22	Triptofano	0,14	n.d.	0,01
Serina	3,77	0,07	0,12	Metionina	n.d.	n.d.	0,01
Tirosina	2,57	0,14	0,14				
Glicina	1,74	0,06	0,08				
Aspargina	1,47	0,33	0,23				
Glutamina	0,07	n.d.	n.d.				
Conteúdo de minerais (%p/p)							
Fósforo	0,46	0,27	0,24	Cálcio	0,22	0,05	0,06
Magnésio	0,24	0,09	0,08	Silício	0,14	0,06	0,05

*Expresso como porcentagem de proteína total

Fonte: Waters et al. (2012)

Os métodos tradicionais empregados para a análise da composição química do BSG são intrincados e morosos, razão pela qual se faz necessário o desenvolvimento de novas abordagens que sejam tanto expeditas quanto precisas. Nesse contexto, destaca-se uma técnica de grande potencial, igualmente acessível e largamente adotada, conhecida como espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Esta técnica é empregada para caracterizar a composição química, conferindo informações qualitativas e quantitativas em amostras complexas. No caso do BSG, a determinação da presença de celulose, hemicelulose e lignina foi investigada por meio dessa metodologia (Amirvaresi et al., 2021; Castro e Colpini, 2021). Em contrapartida, a termogravimetria (TG) emerge como um método moderno e ágil, capaz de oferecer medidas precisas e rápidas. A TG é empregada para analisar a composição e o teor de umidade do material, monitorando de modo contínuo a variação na massa conforme a temperatura é incrementada ou reduzida (Rego et al., 2019).

A técnica de microscopia de espalhamento Raman, por sua vez, possibilita a elucidação da quantidade e distribuição de celulose, hemicelulose e lignina em nível

submicroscópico. Todavia, é válido ressaltar que as técnicas espectroscópicas podem apresentar um desafio em termos de determinação precisa dos picos associados aos componentes de interesse, devido à natureza intrincada do espectro fundamental (Krasznai et al., 2017).

3.3. Destinação do resíduo de Bagaço de Malte

Diversos estudos abordam alternativas para o aproveitamento e reciclagem do BSG, indicando que resíduos resultantes do processamento do malte poderiam ser comercializados para terceiros, gerando ganhos financeiros. Essa perspectiva é respaldada pelo fato de que esses resíduos são uma fonte valiosa de nutrientes (Rosa e Beloborodko, 2015; Fakoya e Van Der Poll, 2013). O conhecimento atual na área pode ser resumido em onze principais categorias de estratégias identificadas na literatura para a destinação e reciclagem do BSG: alimentação animal, consumo humano, compostagem, geração de biogás, produção de substratos para cogumelos, produção de enzimas, fabricação de absorventes, uso em concreto e materiais cerâmicos, produção de papel, tijolos, bioetanol, xilitol, substituição de madeira e uso como antioxidante.

A aplicação como ração animal é uma das opções mais comuns para o BSG e seus resíduos associados (Vendruscolo et al., 2021; Mussato et al., 2006). Ele é considerado um excelente componente para ração de bovinos, caprinos, suínos e até mesmo peixes (Kaur e Saxena, 2004). Geralmente, o BSG é utilizado na forma úmida ou seca (Öztürk et al., 2012). Embora não haja evidências de que a ração animal possa ser completamente constituída de BSG, proporções variadas são sugeridas, como 30% para ração de peixes, 40% para ração bovina e 15% para alimentação de suínos (Vieira e Braz, 2009; Kaur e Saxena, 2004). Essa abordagem não apenas beneficia o meio ambiente, dando uma finalidade nobre aos resíduos, mas também reduz em até 45% os custos para os produtores de ração animal (Aliyu e Bala, 2011).

Quanto ao uso humano, estudos destacam que o BSG pode ser empregado como substituto da carne em linguiças e na produção de biscoitos (Campos et al., 2021; Rosa e Beloborodko, 2015). Biscoitos podem ser uma alternativa viável do ponto de vista ambiental e econômico, com diferentes proporções de partículas de

BSG sendo testadas para obter melhores resultados sensoriais (Öztürk et al., 2012). Parcerias entre cervejarias e panificadoras podem gerar retorno financeiro para ambos os setores. Além disso, outros produtos alimentícios, como pães, aperitivos e flocos, também podem ser explorados, devido à presença de fibras no BSG (Mussato, Dragone e Roberto, 2006; Stojceska et al., 2008).

A compostagem é uma opção interessante, aproveitando o BSG como fonte rica em nitrogênio e matéria orgânica para enriquecer o solo. Além disso, o BSG pode ser utilizado para o crescimento de culturas como a alface (Yoo et al., 2021). No entanto, a compostagem requer a mistura do BSG com outros materiais e água para ser eficaz (Vendruscolo et al., 2021; Acácio et al., 2011).

O BSG também pode ser usado na produção de biogás, trazendo benefícios no contexto das mudanças climáticas (Rosa e Beloborodko, 2015). Cerca de 58% a 65% de metano podem ser gerados a partir do BSG por meio da digestão anaeróbica. Essa alternativa pode ser combinada com outros resíduos para aumentar a produção de biogás e reduzir o tempo necessário para o processo (Acacio et al., 2011). O biogás pode até ser utilizado para geração de energia nas próprias cervejarias (Zanker e Kepplinger, 2002), reduzindo custos e impactos ambientais.

A produção de substratos para cogumelos é outra opção explorada, com sucesso na proporção de 70% de BSG no substrato. No entanto, os maiores benefícios financeiros são para os produtores de cogumelos (Wang et al., 2001).

A utilização de BSG para produzir absorventes de metais pesados em soluções aquosas é outra alternativa, mostrando resultados semelhantes ao carvão ativado (Su et al., 2021; Vendruscolo et al., 2021). Além disso, o BSG pode ser aplicado na fabricação de materiais como concreto, cerâmica e tijolos, reduzindo o consumo de combustíveis e matérias-primas naturais (Palomino et al., 2016; Russ et al., 2005).

O BSG também pode ser utilizado na produção de bioetanol, gerando rendimentos significativos após tratamento por explosão a vapor em alta temperatura e pressão (Kavalopoulos et al., 2021; Lima et al., 2014). A substituição parcial de madeira em painéis aglomerados e o uso como antioxidante para produtos cosméticos

e alimentos também são alternativas viáveis (Barbu et al., 2021; Almendinger et al., 2020; Codina-Torrella et al., 2021).

Resumindo, a literatura destaca a importância de estratégias sustentáveis e econômicas para o aproveitamento e gestão dos resíduos do BSG, permitindo que cervejarias minimizem os impactos do descarte desses materiais.

3.4. Métodos de conservação do Bagaço de Malte

O BSG gerado no processo de produção de cerveja apresenta teores elevados de umidade, situando-se entre 70% e 80%. Esse nível de umidade elevado levanta duas questões distintas. Primeiramente, o transporte de BSG em estado úmido pode ser oneroso, sendo esse o principal motivo que justifica sua destinação a agricultores locais como ração para o gado. Contudo, frequentemente a oferta supera a demanda nesse cenário (Mussatto, 2014). Em segundo lugar, a rica concentração de polissacarídeos e proteínas, aliada à alta umidade do BSG, o torna suscetível ao desenvolvimento e deterioração microbiana. Esse fator se coloca como uma área potencialmente problemática que pode limitar sua exploração bem-sucedida. Após 30 dias de armazenamento em temperatura ambiente, foram identificados oito gêneros fúngicos diferentes, incluindo *Aspergillus*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* e *Rhizopus* (Mussatto et al., 2006). Robertson et al. (2010) demonstraram que, enquanto o BSG na cervejaria pode ser considerado microbiologicamente estável e dentro dos limites aceitáveis para uso alimentar, a proliferação de bactérias e fungos indica que a microflora é propensa a mudanças rápidas. Assim, é necessário estabilizar e armazenar adequadamente esse material pós-produção, caso haja planos de uso posterior. Para prolongar o tempo de armazenamento, o teor de umidade deve ser reduzido para aproximadamente 10%.

Vários métodos foram avaliados em termos de adequação para preservar o BSG. Soluções ácidas, como ácido láctico, acético, fórmico e benzóico, têm sido utilizadas para preservar o BSG, destacando-se os ácidos benzóico e fórmico como particularmente eficazes. No entanto, o uso desses produtos químicos pode contrariar a preferência dos consumidores por ingredientes alimentares mais naturais (Mussatto et al., 2006). Embora atualmente não existam regulamentações específicas que

abordem a preservação do BSG para uso em alimentos humanos, algumas diretrizes estão em vigor em alguns países para as melhores práticas na preservação e utilização como ração animal. Por exemplo, na Alemanha, o *Bavarian State Research Center for Agriculture* sugere que uma mistura de benzoato, propionato e sorbato em uma concentração de 0,2-0,3% (p/p) pode ser usada para prolongar a estabilidade aeróbica do BSG por 4-5 dias.

Diversos métodos físicos de preservação foram investigados, incluindo secagem em estufa, liofilização, congelamento e uso de vapor superaquecido. Bartolomé et al. (2002) analisaram diferentes abordagens para a preservação do BSG, incluindo congelamento, secagem em estufa e liofilização. Enquanto nem a secagem em estufa nem a liofilização resultaram em alterações na composição, observou-se que o congelamento afetou o teor de arabinose. A liofilização não era considerada economicamente viável. A secagem em estufa era vista como o método mais adequado para preservar o BSG, mas precisava ser conduzida a temperaturas inferiores a 60 °C, já que temperaturas mais elevadas poderiam gerar sabores indesejados. Um inconveniente da secagem em estufa era o risco de aumento da temperatura dos grãos próximo à saída do secador, resultando em torrefação ou queima dos grãos secos (Mussatto et al., 2006). Esse método também consumia grande quantidade de energia. Uma abordagem de secagem alternativa envolvia o uso de vapor superaquecido, que se mostrou vantajoso por requerer menor consumo de energia que a secagem em estufa, além de melhorar a eficiência da secagem e aumentar a recuperação de compostos orgânicos valiosos (Tang et al., 2005). A velocidade do vapor através da amostra e a temperatura eram fatores cruciais na secagem do BSG, enquanto apenas temperaturas muito elevadas (180°C) afetaram a gelatinização do amido. Porém, o equipamento utilizado nesses estudos consistia em um gerador de vapor personalizado, construído especificamente para esse propósito, o que poderia limitar a adoção mais ampla dessa tecnologia.

Robertson et al. (2010) compararam diferentes métodos de armazenamento do BSG, incluindo material fresco a 20°C, resfriado a 4°C, autoclavado a 120°C por 1 hora e armazenado congelado, em termos de proliferação microbiana e alterações nos polissacarídeos e componentes de ácido fenólico. De maneira similar aos achados anteriores, o BSG fresco apresentou baixos níveis de bactérias aeróbicas

mesofílicas e termofílicas (102-103 UFC/g). Sob armazenamento a 4°C por 16 dias, o número de bactérias aeróbicas permaneceu abaixo de 105 UFC/g, enquanto nas amostras congeladas ou autoclavadas não houve indícios de atividade microbiana. A 20°C, a população microbiana aumentou mil vezes, chegando a aproximadamente 106 UFC/g no quinto dia. O BSG armazenado congelado não apresentou mudanças na composição, mas a autoclavagem resultou na solubilização de polissacarídeos e compostos fenólicos associados. Além disso, foi observada perda de açúcares nas amostras armazenadas a 4°C e 20°C, devido à atividade microbiana hidrolítica e enzimática endógena remanescente, que seria especialmente ativa durante o resfriamento pós-produção do BSG. No geral, a autoclavagem foi considerada eficaz para a estabilidade de longo prazo do BSG, porém poderia resultar em modificações composicionais.

3.5. Aplicações alimentares do BSG

Devido ao conteúdo relativamente elevado de fibras e proteínas, bem como aos benefícios à saúde associados ao BSG e/ou de seus componentes, têm sido realizadas pesquisas sobre a viabilidade de incorporar o BSG na fabricação de vários produtos alimentares destinados à dieta humana. O BSG tem sido predominantemente utilizado na produção de itens de panificação, como pão, biscoitos, bolachas, muffins, bolos, waffles, panquecas, tortilhas, snacks, rosquinhas e brownies (Mussatto, 2014).

Geralmente, o BSG é seco após ser retirado da cervejaria e, em muitos casos, é moído para converter em uma forma mais adequada para a aplicação em produtos alimentares. Isso é feito para reduzir o tamanho das partículas, o que é crucial não apenas para a aceitação pelo consumidor (em sua forma original, é granuloso demais), mas também para facilitar a análise. Alguns estudos também empregaram a peneiração após a moagem para separar certos componentes do BSG ou para analisar o efeito de várias frações em um determinado produto. Por exemplo, Özvural et al. (2009) separaram o BSG moído em frações finas (<212 µm), médias (212-425 µm) e grossas (425-850 µm) usando peneiras para aplicação na produção de salsichas tipo Frankfurt.

A cocção por extrusão é outro método aplicado ao BSG para facilitar sua incorporação em diversos produtos alimentares assados ou snacks (Ainsworth et al., 2009; Stojceska et al., 2009). A extrusão também pode ser empregada para reduzir o teor de umidade do BSG antes de seu uso, como demonstrado por Ainsworth et al. (2009). Apesar da expectativa de que os snacks extrusados apresentem uma estrutura "inchada", níveis crescentes de BSG demonstraram reduzir a expansão durante a cocção por extrusão. Isso pode estar relacionado à redução nos níveis de amido, uma vez que este é o principal componente responsável pelo desenvolvimento da massa dentro do cilindro do extrusor e pela expansão subsequente na saída do molde.

Para a produção de pão, Steinmacher et al. (2012) utilizaram um processo inovador de hidrólise do BSG que envolveu a aplicação de enzimas celulase e protease durante o processo de extrusão, chamado de extrusão reativa. O material extrusado foi posteriormente seco e moído para uso na fabricação de pão. Comparado com a extrusão na ausência de enzimas, a extrusão reativa modificou com sucesso o BSG, conforme evidenciado pelo aumento do índice de solubilidade e dos açúcares redutores, e pela diminuição da capacidade de retenção de água.

A maioria dos estudos examinou a aplicação do BSG em produtos em níveis entre 10% e 40% em peso seco. Geralmente, observa-se que a incorporação do BSG leva a um aumento nos níveis de fibra e proteína e a uma diminuição nos níveis de amido nesses produtos, correlacionando-se com o nível de BSG adicionado como ingrediente. Stojceska e Ainsworth (2008) aumentaram os níveis de fibra no pão de trigo em 4% e 9% com a adição de 10% (p/p) e 30% de BSG, respectivamente. Os níveis de proteína não apresentaram alterações significativas em relação ao grupo controle. Na produção de palitos de pão, Ktenioudaki et al. (2012) mais que dobraram o teor de fibra dietética com a adição de 15% de BSG, e embora esse nível de BSG não tenha aumentado significativamente o teor de proteína, o uso de níveis mais altos de BSG (35%) aumentou o teor de proteína em cerca de 4%. Também foi constatada uma diminuição no teor de amido em relação aos níveis de BSG incluídos.

Apesar de quantidades elevadas de BSG (>20%) terem um impacto positivo maior nos níveis de fibra e proteína de um produto, a adição de tais quantidades geralmente tem um efeito negativo na estrutura final do produto, textura, volume e cor, e, conseqüentemente, nas características sensoriais e na aceitação pelo consumidor. Sabe-se que a adição de fibras geralmente resulta em produtos mais escuros, com menor volume, maior dureza e estrutura mais densa (Ktenioudaki et al., 2015).

Em geral, os consumidores associam atributos físicos específicos, como cor, tamanho e forma, a certos produtos, e a divergência dessa norma pode resultar na rejeição de um alimento antes mesmo de ser experimentado em termos de sabor, aroma ou textura (Waters et al., 2012). Como era de se esperar, a inclusão de BSG também influencia as propriedades reológicas da massa. Ktenioudaki et al. (2013) demonstraram que a inclusão de BSG na massa de trigo aumentou o tempo de desenvolvimento da massa e levou a uma diminuição na altura da massa no reofrentômetro, o que estava relacionado à menor extensibilidade da massa, impedindo a expansão. Acredita-se que as fibras no BSG possam interferir na formação da rede de glúten e causar uma ruptura física na matriz de glúten-proteína, além de restringir a água para o desenvolvimento do glúten. Seria de se esperar pães de baixo volume e estrutura densa a partir de uma massa assim. De fato, Waters et al. (2012) demonstraram que a substituição crescente de BSG na massa de trigo resultou em um volume específico reduzido nos pães finais, postulando também que isso se deve a um efeito de diluição do glúten. Os pães também apresentaram maior dureza devido ao teor de fibras que afeta o desenvolvimento da massa. A fermentação do BSG, em um sistema de massa azeda, antes do uso na fabricação de pão, também foi testada por Waters et al. (2012) e, em níveis baixos de inclusão, mostrou-se resultar em um pão mais macio em comparação com o mesmo nível de BSG não fermentado. Na avaliação sensorial, os pães contendo 10% de BSG ou BSG fermentado foram igualmente aceitos, com um nível percebido menor de doçura nos pães contendo BSG fermentado. Auxílios tecnológicos também foram usados na preparação de pães contendo BSG. Ktenioudaki et al. (2015) demonstraram que o uso de xilanase ou condicionador de massa melhorou o volume específico e a textura dos pães contendo BSG quando adicionados tanto à massa azeda quanto à massa não

fermentada contendo BSG. Ambos os tratamentos também reduziram a firmeza e diminuíram a taxa de envelhecimento. Além disso, devido à solubilização do material da parede celular, ambos os tratamentos aumentaram a quantidade de fibra solúvel presente nos pães.

O BSG também foi estudado como ingrediente para aumentar o teor de fibras em produtos alimentares que não são de panificação, como salsichas tipo Frankfurt. O teor total de fibras dietéticas e a capacidade de retenção de água aumentaram com o aumento das adições de BSG como substituto de gordura; no entanto, a aparência e a textura também foram modificadas, em parte devido à remoção de gordura (Özvural et al., 2009).

Os ácidos fenólicos são os principais compostos antioxidantes presentes nos cereais e, com até 8 mg de ácidos hidroxicinâmicos por grama de matéria seca do BSG, seu potencial para aumentar a capacidade antioxidante em produtos alimentares tem sido investigado; no entanto, os resultados não são conclusivos (Xiros e Christakopoulos, 2012). Na preparação de um produto extrusado, Ainsworth et al. (2007) constataram que a inclusão do BSG não levou a aumento de compostos fenólicos totais ou capacidade antioxidante, um resultado que também foi encontrado em estudos subsequentes (Stojceska et al., 2008; Stojceska et al., 2009). Ktenioudaki et al. (2015), de maneira semelhante, constataram que, em pães de trigo contendo BSG, o teor de fenóis totais dos extratos ligados não variou entre as amostras de pão, embora o teor de fenóis totais da farinha de BSG tenha sido maior do que o da farinha de trigo. Além disso, a atividade antioxidante dos extratos fenólicos livres foi alta para o BSG usado como massa azeda em pães. Isso pode ser atribuído à produção de certas enzimas por bactérias ácido-lácticas (BAL), que podem liberar compostos fenólicos livres do BSG (Szwajgier et al., 2010). O BSG também pode servir como fonte de compostos fenólicos para extração e aplicação em produtos alimentares. Com o objetivo de aumentar o teor de fenóis e a atividade antioxidante de diversos sucos de frutas comerciais e smoothies, McCarthy et al. (2013) adicionaram extratos fenólicos do BSG a esses produtos em níveis de 2,5% e 10% (v/v). Os resultados indicaram que os extratos fenólicos do BSG não aumentaram significativamente o teor de fenóis totais ou a atividade antioxidante dos sucos e

smoothies, uma vez que os extratos apresentaram um teor total de fenóis semelhante ao dos sucos de frutas e menor do que o dos smoothies. Os autores concluíram sugerindo que os benefícios da suplementação com BSG podem ser mais evidentes em um sistema alimentar com teor relativamente baixo de polifenóis naturais.

Os hidrolisados de proteínas do BSG também são de importância potencial ao considerar a incorporação em produtos alimentares, principalmente em relação às suas propriedades tecno-funcionais. A hidrólise de proteínas altera o peso molecular, a carga e a exposição de grupos hidrofóbicos e cadeias laterais de aminoácidos, o que altera a solubilidade, viscosidade, propriedades sensoriais e comportamento emulsificante e de formação de espuma (Celus et al., 2007). Celus et al. (2007) ainda examinaram as propriedades funcionais dos hidrolisados de proteínas do BSG preparados com diferentes proteases comerciais em diferentes tempos e concentrações de hidrólise. Os resultados indicaram que o tipo de enzima usada é um fator-chave na determinação das capacidades emulsificantes e de formação de espuma dos hidrolisados resultantes. As capacidades emulsificantes e de formação de espuma diminuíram com o aumento do grau de hidrólise, e frações de alto peso molecular mostraram as melhores propriedades emulsificantes e de formação de espuma.

Um pequeno obstáculo no uso do BSG em produtos alimentares é o alto teor de ácido fítico nesse material; no entanto, isso pode ser superado por meio da fermentação do BSG, uma vez que algumas bactérias ácido-lácticas (BAL) e leveduras associadas a cereais têm demonstrado possuir atividade de fitase (Arendt et al., 2011). A fermentação em massa azeda demonstrou efetivamente reduzir o teor de ácido fítico e aumentar a solubilidade de minerais. O uso de BSG em massa azeda resultou em uma redução de 30% no teor de ácido fítico em pães de BSG (Ktenioudaki et al., 2015).

Em conclusão, o BSG representa um material econômico para a fortificação natural (por meio do aumento do teor de fibras e proteínas) de produtos alimentares. Porém, a aplicação em produtos em níveis baixos (<15%) é

recomendada para evitar alterações no sabor, textura e cor do produto final (Mussatto, 2014).

3.6. Métodos de extração de proteínas a partir do BSG

Uma maneira de agregar valor ao BSG é através da desconstrução, separação e recuperação de seus componentes valiosos, tais como proteínas e fibras. A separação e recuperação de proteínas do BSG têm recebido considerável atenção nos últimos anos, impulsionada pela crescente demanda por proteínas tanto em ingredientes alimentares quanto em rações para animais (Qin et al., 2018). Diversos estudos foram conduzidos para extrair proteínas do BSG utilizando métodos tradicionais, como a extração alcalina de proteínas seguida por precipitação ácida (Connolly et al., 2017, 2013; Vieira et al., 2014). Recentemente, métodos enzimáticos que empregam proteases têm sido explorados para a produção de hidrolisados de proteínas a partir do BSG (Treimo et al., 2008).

Em linhas gerais, os procedimentos empregados para a extração de proteínas do resíduo de grãos de malte abrangem principalmente a utilização de precipitação ácida solúvel em álcali, extração com solventes orgânicos e a aplicação de ultrassom, entre outras técnicas (Diptee et al., 1989; Tang et al., 2010; Wen et al., 2018b, c, 2019b; Zhang et al., 2018). A diversidade de métodos de extração de proteínas do BSG pode ser encontrada na Tabela 3.3.

Connolly et al. (2013) conduziram um estudo em que as proteínas do BSG, tanto da variedade pálida como da torrada, foram obtidas mediante o método contínuo de precipitação ácida solúvel em álcali (utilizando NaOH a 110 mM e ajuste de pH a 3,8). A análise da composição de aminoácidos revelou que as BSGP (proteínas extraídas do BSG) apresentavam um alto teor de glutamina/ácido glutâmico, valina e leucina, enquanto os aminoácidos contendo enxofre, como cisteína e metionina, estavam em níveis mais baixos. Interessantemente, a composição de aminoácidos das BSGP assemelhava-se à da cevada germinada, sugerindo que as BSGP possuem valor nutricional comparável ao das proteínas da cevada.

Tabela 3.3. Resumo dos métodos de extração de proteínas.

Matéria-prima	Método de extração	Condições	Rendimento da extração	Análise estrutural	Referências
BSG	Precipitação com etanol	Substrato: extrator = 1:20 (m/v); T = 27, 45, 60, 75, 90, 100°C; Tempo de precipitação com etanol = 16 horas	49%	Análise de aminoácidos; Eletroforese em SDS	(Ervin et al., 1989)
BSG	Extração assistida por ultrassom e tratamento de ultrafiltração	Substrato: extrator = 1:10 (m/v); t = 1 hora; Membranas de MWCO: 5, 30 kDa	20,09 ± 1,40%	Não estudado	(Tang et al., 2009)
BSG claro e escuro	Precipitação ácida solúvel em álcali	Substrato: extrator = 1:20 (m/v); Tempo de precipitação em solução de HCl = 15 minutos	96,58 ± 0,86 e 49,03 ± 2,65 mg/g BSG base seca	Análise de aminoácidos; Eletroforese em SDS; Distribuição de peso molecular; Ensaio de atividades antioxidantes	(Connolly et al., 2013)
BSG	Extração com Álcali	Substrato: extrator = 1:2 (p/v); Temperatura ambiente, durante a noite	79–83%	Análise da composição química	(Vieira et al., 2014)
BSG	Extração alcalina, ácida, hidrotérmica e suas combinações	Substrato: extrator alcalino = 1:20 (p/v); T = 50 °C; Ácido diluído: BSG = 16,15:1 (p/p); Condição de pré-tratamento hidrotérmico: razão sólido-líquido de 2,5% (p/v); T (35–135 °C)	95%	Análise de aminoácidos; Análise da composição química	(Qin et al., 2018)
BSG	Extração assistida por ultrassom	Tempo de extração = 81,4 minutos; Potência ultrassônica = 88,2 W/100 mL; Razão sólido-líquido = 2,0 g/100	104,2 mg/g BSG	Não estudado	(Tang et al., 2010)
BSG	Extração com solução salina	BSG: extrator = 2,5:100 (p/p); T = 90 °C; t = 95 minutos	60%	Não estudado	(Diptee et al., 1989)

Fonte: Wen et al. (2019)

Além disso, este achado é congruente com o estudo de Treimo et al. (2008), que também destacou que as BSGP exibem um equilíbrio notável de aminoácidos semelhante ao encontrado na cevada, com níveis elevados de glutamina/glutamato, valina e leucina. Adicionalmente, Vieira et al. (2014) inovaram ao empregar um reagente reciclável na extração contínua de proteínas e arabinoxilanos, o que resultou em um aumento significativo no teor total de proteína, atingindo de 82% a 85%. Esse

método promissor não apenas melhora o rendimento, mas também reduz o consumo de energia e a utilização de reagentes químicos. Além disso, diversos métodos de pré-tratamento, como tratamento alcalino, ácido, hidrotérmico e suas combinações, têm sido utilizados para auxiliar na extração de proteínas do BSG. Qin et al. (2018), por exemplo, avaliaram o impacto desses pré-tratamentos na taxa de extração de BSGP e constataram que o pré-tratamento contínuo com alcalino e ácido diluído resultou na maior taxa de extração de proteína (95%), seguido pelo pré-tratamento com ácido diluído (90%) e pré-tratamento hidrotérmico (64% a 66%). Notavelmente, o pré-tratamento hidrotérmico se destaca por ser ambientalmente amigável, de baixa temperatura e livre de aditivos químicos em comparação com a extração química. Outra abordagem de destaque é a extração por ultrassom, uma técnica de processamento físico não térmico que pode substancialmente melhorar o rendimento e as propriedades das proteínas (Fukase et al., 1994; Kadam et al., 2015; Karki et al., 2010; Vilku et al., 2008; Zhuet al., 2009). Por exemplo, Tang et al. (2010) investigaram os efeitos da potência ultrassônica, tempo de extração e relação sólido-líquido na obtenção do máximo rendimento de proteína do BSG, alcançando 104,2 mg/g de BSG com uma potência ultrassônica de 88,2 W/100 mL, tempo de extração de 81,4 min e relação sólido-líquido de 2,0 g/100 mL.

Contudo, é importante observar que esses métodos de extração apresentam tanto vantagens quanto desvantagens. O método de dissolução alcalina e precipitação ácida (Cortés-Ruiz et al., 2008; Liu et al., 2011) é amplamente utilizado na extração de proteínas vegetais, devido à sua alta taxa de extração, facilidade de operação e custos reduzidos. No entanto, o uso de altas concentrações de álcali pode afetar as propriedades nutricionais das proteínas devido à reação de Maillard. Por sua vez, o método de extração com solventes orgânicos (Diptee et al., 1989; Ervin et al., 1989; Vieira et al., 2014) é adequado para proteínas insolúveis em água, álcali, ácido e soluções salinas diluídas, mas requer operações em baixas temperaturas para evitar desnaturação da proteína.

Adicionalmente, técnicas de extração inovadoras, como a extração assistida por ultrassom (Chandrapala et al., 2013; De-Song et al., 2010; Tang et al., 2010; Wen et al., 2018c; Wen et al., 2019a), bem como a combinação de vários métodos de extração (Qin et al., 2018), têm como objetivo aumentar a eficiência da extração de

proteínas e reduzir o consumo de energia. Entretanto, é importante notar que a pesquisa sobre esses métodos de extração ainda está em estágios iniciais, e o entendimento do mecanismo subjacente não é totalmente esclarecido.

De fato, as propriedades físico-químicas e a composição de aminoácidos da proteína extraída dependem substancialmente das condições de extração. Connolly et al. (2013) demonstraram que a alta temperatura de extração pode resultar na perda de aminoácidos na proteína do farelo de cevada preta, devido à possível participação desses componentes em reações de Maillard. Isso está de acordo com o estudo de Ervin et al. (1989), que indicou que a temperatura de extração pode influenciar significativamente a composição de aminoácidos da proteína do farelo de cevada preta, com uma extração a 25°C apresentando níveis mais elevados de prolina e ácido glutâmico em comparação com uma extração a 100°C. Além disso, observou-se que a proteína do farelo de cevada preta possui teores superiores de aminoácidos essenciais, como fenilalanina, metionina e valina, quando comparada à proteína de soja.

Apesar das técnicas espectroscópicas, microscópicas, de ressonância magnética nuclear e de espectrometria de massa serem eficazes na avaliação da estrutura molecular das proteínas (Khan e Yu, 2013; Pelton e McLean, 2000; Topf e Sali, 2005; Topf et al., 2005; Jaroniec, 2015; Lipsitz et al., 2002; Chavez e Bruce, 2019; Politis et al., 2014), existem poucos estudos abordando as propriedades físico-químicas da proteína do farelo de cevada preta. Portanto, investigações futuras devem se concentrar em obter uma compreensão mais profunda da estrutura dessa proteína usando essas técnicas analíticas avançadas.

3.6.1. Aplicações das proteínas do BSG na indústria alimentícia

Considerando as propriedades físico-químicas e funcionais do BSGP, é valioso explorar e difundir seu valor de utilização e as diversas aplicações que oferece. Nos últimos anos, as aplicações do BSGP abrangem principalmente biscoitos, filmes comestíveis, complexos de proteínas, rações com alto teor de proteína, bebidas fermentadas, hidrolisados de nutrientes, enzimas para ração e produtos proteicos comestíveis, entre outros (Ding, Li, Fang, e Yan, 2012; Lin, Li,

Tian, Zhang, e Li, 2012; Quan-Yi et al., 2010; Wahlström et al., 2017; Zong et al, 2010).

O BSGP, com suas notáveis propriedades físico-químicas, pode ser incorporado à farinha de trigo para a produção de biscoitos. Zong et al (2012b) examinaram o impacto do BSGP na sensação e textura dos biscoitos, identificando as condições ideais de formulação (15% de BSGP, 50% de ovos, 45% de manteiga e 20% de açúcar). Os resultados destacaram que o BSGP não apenas aprimorou o sabor, a nutrição e a qualidade dos biscoitos, mas também aumentou sua taxa de utilização, atendendo às diversas preferências dos consumidores.

O aumento na demanda por produtos de co-precipitação de proteínas é impulsionado pela busca por proteínas provenientes de subprodutos vegetais ricos em nutrientes e propriedades funcionais (Alu'Datt et al., 2013). O BSGP, cada vez mais reconhecido, é utilizado na preparação de co-precipitações de proteínas. Alu'Datt et al. (2018) elaboraram co-precipitações de proteínas com BSGP e farinha de soja, explorando o efeito do tratamento ultrassônico nas propriedades estruturais e biológicas. O tratamento ultrassônico resultou em partículas de proteína de tamanho significativamente reduzido, aumentando a atividade inibitória em comparação com as amostras não tratadas. Essas co-precipitações não apenas possuem propriedades nutricionais e funcionais notáveis, mas também seguem princípios de reciclagem de resíduos, contribuindo para práticas econômicas e ecologicamente sustentáveis.

O BSGP emerge como uma promissora fonte para filmes biodegradáveis. Estudos recentes demonstram que filmes compostos, resultantes da adição de polissacarídeos à proteína, exibem excelentes propriedades mecânicas e funcionais (Chen, 1995; Chen, Remondetto, e Subirade, 2006; Shit e Shah, 2014; Yoo e Krochta, 2011). Lee et al. (2015) desenvolveram um filme biodegradável incorporando quitosana ao BSGP. A quantidade de proteína adicionada e a alongação à tração apresentaram efeito de concentração-dose, enquanto a permeabilidade ao vapor de água diminuiu com o aumento da quantidade de quitosana. Este filme composto demonstrou eficácia na inibição do crescimento

de bactérias patogênicas, revelando potencial aplicação em embalagens de alimentos como material antioxidante e antibacteriano.

De maneira geral, o BSGP destaca-se como um ingrediente funcional na indústria alimentícia, promovendo uma utilização eficiente e abrangente dos recursos provenientes dos resíduos de cervejarias. Esse aproveitamento eleva consideravelmente o valor agregado dos produtos, gerando benefícios econômicos e sociais substanciais.

3.7. Potencial do uso do BSG na Bioeconomia Circular

3.7.1. Biorrefinaria para a valorização do BSG

Os países em desenvolvimento muitas vezes carecem de políticas eficazes de gestão para evitar a queima inadequada de resíduos, disposição a céu aberto e depósito em aterros, contribuindo assim para impactos ambientais significativos, como as emissões de gases de efeito estufa. Uma abordagem crucial para mitigar esses problemas ambientais, sociais e econômicos pode ser a implementação de um novo sistema de gestão vinculado a uma biorrefinaria (Ferreira et al., 2021).

Sganzerla et al. (2021), ao realizar uma busca bibliométrica, identificaram estudos relevantes relacionados à produção de produtos de valor agregado a partir do Bagaço de Malte (BSG). Com base nessa pesquisa, foi elaborado um esquema geral para propor uma biorrefinaria visando a valorização do BSG (Figura 3.5). Esse esquema foi instrumental na apresentação detalhada das rotas tecnológicas mais promissoras para a produção de bioenergia, biocombustíveis e produtos de valor agregado. A Figura 3.6 complementa esse contexto, demonstrando um esquema relacionado à temática científica da geração e valorização do BSG por meio da implementação de uma biorrefinaria.

A valorização dos diversos componentes presentes na biomassa oferece suporte à implementação industrial de uma biorrefinaria baseada em biomassa (Dragone et al., 2020). Contudo, o fracionamento emerge como uma etapa crítica na conversão da biomassa lignocelulósica, conforme ilustrado na Figura 3.5. Diversos

pré-tratamentos, como ácido (Mussato e Roberto, 2005), alcalino (Moreirinha et al., 2020), ácido-alcalino (Liguori et al., 2015), químico (Fernández-Delgado et al., 2019), supercrítico (Spinelli et al., 2016), elétrico pulsado (Martín-García et al., 2020), hidrotermal (Torres-Mayanga et al., 2019) e hidrólise enzimática (López-Linhares et al., 2020), foram aplicados ao BSG, apresentando promissoras abordagens para aprimorar o rendimento de açúcares.

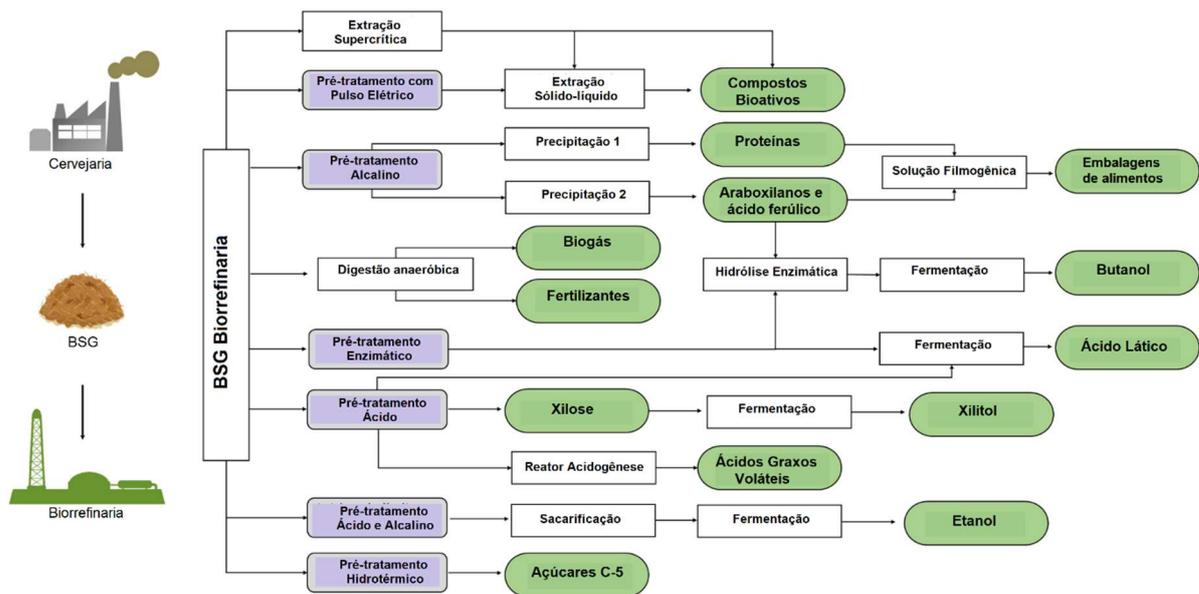


Figura 3.5. O esquema geral das rotas tecnológicas para uma biorrefinaria na valorização do BSG e dos possíveis produtos de valor agregado gerados. Adaptado de Sganzerla et al. (2021).

A extração sólido-líquido se destaca como o método predominante na produção de compostos bioativos em uma biorrefinaria, sendo o solvente de extração um fator crítico na recuperação desses compostos (Meneses et al., 2013). Vários solventes, como metanol, etanol, acetona, hexano, acetato de etila, água e suas misturas, foram estudados para a extração de compostos fenólicos antioxidantes do BSG. Destacam-se compostos como ácido 4-hidroxibenzóico, vanilina, catequina e ácido vanílico, obtidos por meio da extração sólido-líquido (Bonifácio-Lopes et al., 2020). Pré-tratamentos específicos, como campos elétricos pulsados, podem ser aplicados para melhorar o rendimento, alterando o perfil de compostos antioxidantes bioativos para tricina, sinapoil hexose, hidroferuloil glicose, catequina e p-hidroxibenzaldeído (Martín-García et al., 2020). A tecnologia supercrítica, utilizando dióxido de carbono, também mostra eficácia na recuperação de compostos bioativos do BSG.

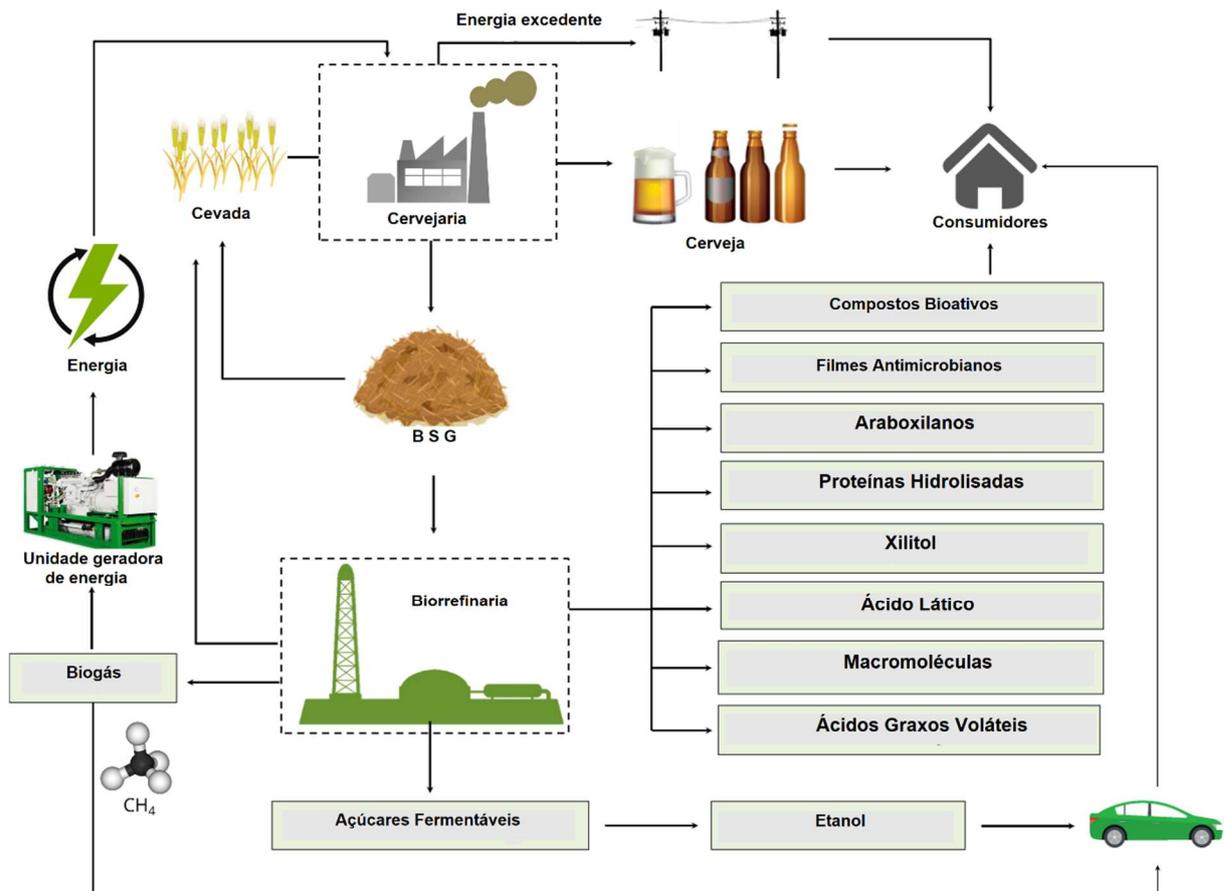


Figura 3.6. Esquema geral relacionado com o tema científico da geração e valorização de BSG através da implementação de uma biorrefinaria. Adaptado de Sganzerla et al. (2021).

As macromoléculas do BSG, compostas principalmente por lignocelulose, oferecem várias rotas tecnológicas para sua valorização em uma biorrefinaria. Um dos produtos mais explorados é o arabinosídeo, recuperado por meio de pré-tratamento alcalino. Além disso, o ácido ferúlico, um composto fenólico biologicamente importante, é coextraído durante o processo convencional de extração de arabinosídeo (Pérez-Flores et al., 2019). A literatura indica que uma tonelada de BSG pode produzir até 133 kg de arabinosídeo, representando um rendimento de até 50% a partir de BSG não tratado (López-Linhares et al., 2020). A integração da extração de arabinosídeos e proteínas é viável, considerando que o BSG contém até 20% de proteínas brutas. Uma abordagem possível envolve o uso de pré-tratamento alcalino seguido pela recuperação de arabinosídeos por precipitação com etanol e a obtenção de frações ricas em proteínas por meio de ácido cítrico. Essa estratégia possibilita a recuperação de 66-73% dos arabinosídeos e 82-85% do total de proteínas do BSG (Vieira et al., 2014). Diversos estudos, como os de Qin et al. (2018), também

exploraram estratégias de pré-tratamento para extração de proteínas de grãos utilizados na cervejaria, concluindo que o pré-tratamento hidrotérmico a 60°C é uma opção vantajosa em termos de custo e sustentabilidade.

Além disso, uma possível rota tecnológica em uma biorrefinaria é a produção de embalagens alimentícias a partir de arabinosilano e proteínas (Moreirinha et al., 2020). Essas embalagens, além de sua função convencional, apresentam a vantagem adicional de conter extratos de arabinosilano com propriedades antioxidantes. Portanto, essas embalagens formuladas têm potencial como alternativas promissoras aos aditivos alimentares convencionais e sintéticos (Proaño et al., 2020).

Outra perspectiva biotecnológica relevante envolve a produção de butanol a partir dos hidrolisados do BSG. Nesse contexto, a hidrólise da fração arabinosilana, utilizando celulasas e fermentação com *Clostridium*, destaca-se como uma abordagem viável. Pré-tratamentos, como a aplicação de laccase de *Pleurotus ostreatus* no BSG, promovem desintoxicação e deslignificação, resultando em uma conversão de açúcar em torno de 80% (Giacobbe et al., 2019). O rendimento de butanol proveniente do BSG varia entre 7 e 11 g/L, o que equivale a aproximadamente 45 kg de butanol por tonelada de BSG (López-Linhares et al., 2020; Giacobbe et al., 2019; Fernández-Delgado et al., 2019).

Em um experimento que empregou pré-tratamento ácido, a xilose se destacou como o principal açúcar obtido do BSG, alcançando uma eficiência de extração de até 90% (Mussato e Roberto, 2005). Além disso, a xilose pode ser transformada em xilitol pela levedura *Candida guilliermondii*, representando uma rota tecnológica para aprimorar os indicadores econômicos de biorrefinarias (Mussato et al., 2013). Conforme observado por Swart et al. (2021), é possível implantar uma biorrefinaria de pequena escala junto a uma cervejaria para converter BSG em xilitol e xilo-oligossacarídeos. Nesse processo, tanto o xilitol quanto os xilo-oligossacarídeos apresentaram um preço de venda mínimo exigido de 4.153 e 4.500 USD/ton, respectivamente. Esses resultados constituem uma base sólida para o desenvolvimento econômico da produção comercial de xilitol e xilo-oligossacarídeos a partir do BSG.

Os hidrolisados do BSG podem ser transformados em ácido láctico por meio de fermentação com *Lactobacillus*, sendo um processo tecnológico com rendimento de até 70% (Mussatto et al., 2007). Dentro de um conceito de biorrefinaria, é possível produzir xilitol, ácido láctico, carvão ativado e ácidos fenólicos (Mussatto et al., 2013). A capacidade de produção de xilitol, ácido láctico e carvão ativado varia entre 197 e 249 unidades por dia. Devido ao custo acessível do BSG e à alta produtividade, o processo industrial simulado por Mussatto et al. (2013) se mostra rentável. Esse valor aumenta com a intensificação da integração, especialmente com a integração combinada de energia e massa.

Outra abordagem de pré-tratamento pouco explorada envolve o uso da tecnologia hidrotermal com água subcrítica. Adotando uma taxa de fluxo de 20 mL/min em um reator semicontínuo com uma razão solvente/alimentação de 64 e temperatura do reator de 210°C, arabinose (22 g/kg de BSG), galactose (1,5 g/kg de BSG), glicose (2,5 g/kg de BSG), xilose (11 g/kg de BSG) e frutose (3 g/kg de BSG) podem ser produzidos por meio do fracionamento subcrítico do BSG (Torres-Mayanga et al., 2019). Do ponto de vista econômico, a implementação do pré-tratamento de água subcrítica pode ser uma alternativa promissora para a produção de diferentes açúcares concentrados em uma planta industrial (Sganzerla et al., 2021). Nesse contexto, o BSG deve ser hidrolisado em um vaso extrator de 500 L, e o hidrolisado obtido deve passar por um processo de leito móvel simulado de cinco zonas. O custo de fabricação para o processo de água subcrítica sem purificação foi de 2,92 USD/kg, e com a adoção de um sistema de separação, o custo de fabricação aumentou para 6,63 USD/kg, principalmente devido aos elevados custos de implementação. Contudo, o preço de venda dos açúcares purificados (59 USD/kg para arabinose, o açúcar mais concentrado obtido do BSG) supera o preço de mercado dos açúcares não concentrados (3 USD/kg), resultando em rentabilidade positiva com um sistema de purificação (Sganzerla et al., 2021). Em um conceito de biorrefinaria, os hidrolisados obtidos via água subcrítica também podem representar uma abordagem promissora para a subsequente fermentação visando à obtenção de butanol, xilitol e ácido láctico. No entanto, esses estudos não foram explorados e necessitam de investigação para propor rotas inovadoras para uma biorrefinaria com tecnologia subcrítica, indicando uma lacuna nas abordagens experimentais que poderiam ampliar as oportunidades de uso do BSG.

O BSG também se revela como uma matéria-prima promissora para a produção de bioetanol. Um dos processos tecnológicos mais estudados para valorizar o BSG é a produção de etanol. Em geral, o pré-tratamento ácido-alcálico seguido de sacarificação e fermentação são as principais etapas aplicadas nesse contexto. A literatura sugere que o pré-tratamento ácido é o mais eficaz para a recuperação de açúcares fermentescíveis do BSG, com rendimento de até 90% (p/p) (Rojas-Chamorro et al., 2018; Liguori et al., 2015). Para isso, é necessário o pré-tratamento com ácido fosfórico diluído (2%, p/v) a 155°C (Rojas-Chamorro et al., 2020). O rendimento global obtido nesse estudo foi de 17,9 g de etanol/100 g de BSG, o que se considera um rendimento promissor para aplicação industrial. Estratégias para aumentar a eficiência da produção de etanol também foram propostas (Pinheiro et al., 2019). Em geral, o pré-tratamento suave favoreceu a solubilização da glicose do BSG na etapa de sacarificação. O uso de diferentes cepas de *Saccharomyces cerevisiae* foi responsável pela produção de etanol com alta concentração (42,27 g/L) e rendimento (94,0%). Outra técnica empregada na produção de etanol a partir do BSG envolve um processo fúngico (Wilkinson et al., 2017). Nesse caso, o BSG deve ser inoculado com leveduras e fungos filamentosos e incubado em um biorreator estático semi-sólido para promover o crescimento fúngico. A melhor combinação do fungo *Aspergillus oryzae* e da levedura *S. cerevisiae* resultou em 94 kg de etanol/ton de BSG.

Estudos recentes sobre o processo de fermentação anaeróbica demonstraram o potencial do BSG para a produção de ácidos graxos voláteis. O substrato é aplicado em um reator anaeróbico tanque agitado mantido em condições acidogênicas (Castilla-Archilla et al., 2021). Os ácidos propiônico, acético e butírico foram os principais ácidos graxos voláteis produzidos nesse processo (Ribau et al., 2020). Apesar de o processo de obtenção de ácidos graxos voláteis ainda ser pouco explorado, algumas etapas adicionais devem ser otimizadas para uma implementação posterior em uma biorrefinaria. Caso contrário, sob condições metanogênicas de digestão anaeróbica, pode ser gerado biogás rico em metano. Algumas pesquisas demonstram que a degradação do sólido pode chegar a 80%, com produção de metano de 224 L de CH₄/kg (Panjicko et al., 2017). Em condições termofílicas, é possível obter 64% de metano, com rendimento de metano de até 58,7 L/kg, por meio da digestão do BSG (Malakhova et al., 2015). A aplicação de calor no pré-tratamento do BSG pode

aumentar a produção diária de metano para 409,8 m³/kg de sólidos voláteis, evidenciando um efeito positivo do pré-tratamento térmico na produção de biogás (Bochmann et al., 2015).

Como evidenciado na Figura 3.5, várias rotas estão disponíveis para a valorização do BSG, e essas diferentes abordagens podem ser escolhidas de acordo com os interesses da indústria e as características do maquinário, tornando o processo economicamente mais favorável à medida que as atividades são integradas. O ponto chave desafiador para a implementação da biorrefinaria é o estudo individualizado das indústrias, avaliando qual rota melhor se adequa aos processos já desenvolvidos nas plantas industriais. Essa avaliação específica para o BSG estimula a transição da economia linear para a economia circular, tratando os resíduos como novas matérias-primas. À medida que as preocupações ambientais aumentam, é necessário um foco contínuo em pesquisas experimentais, implantação de biorrefinarias e a descoberta de novas rotas tecnológicas para garantir o gerenciamento adequado dos resíduos agroindustriais.

3.7.2. Transição para a Bioeconomia Circular da Indústria Cervejeira

Atualmente, a economia circular desempenha um papel fundamental na reintrodução de materiais na cadeia produtiva, representando uma abordagem colaborativa para impulsionar o crescimento econômico e transformar a economia linear baseada em recursos fósseis. Além disso, a economia circular busca criar valor econômico, social e ambiental. A reutilização de produtos derivados de processos industriais convencionais como matéria-prima em rotas tecnológicas inovadoras proporciona uma nova perspectiva para o desenvolvimento de biorrefinarias dentro desse contexto (Sganzerla et al., 2021a).

Na visão de uma biorrefinaria integrada, o BSG pode ser explorado para a produção de produtos de maior valor agregado e bioenergia. Um sistema integrado de resíduos próximo de zero, com um processo sequencial e reciclagem interna, pode ser proposto como um modelo para a transição da indústria cervejeira para a economia circular. A integração entre as rotas tecnológicas, portanto, emerge como uma alternativa viável para as cervejarias. Por exemplo, a adoção da tecnologia de

digestão anaeróbica em cervejarias pode ser uma estratégia eficaz para gerenciar o BSG e recuperar biogás e digerido (figura 3.7). O biogás pode ser aprimorado para biometano, eletricidade e energia térmica, proporcionando uma alternativa à produção descentralizada de energia elétrica. Isso não apenas apoia a diversificação dos recursos energéticos, mas também melhora a capacidade de fornecimento, confiabilidade e eficiência. O uso da energia térmica pode substituir biomassa ou gás natural baseado em combustíveis fósseis, contribuindo positivamente para a redução das emissões de gases de efeito estufa. Além disso, o digerido resultante da digestão anaeróbica do BSG pode ser empregado como fertilizante agrícola, substituindo nitrogênio, fósforo e potássio, e assim evitando emissões de gases de efeito estufa.

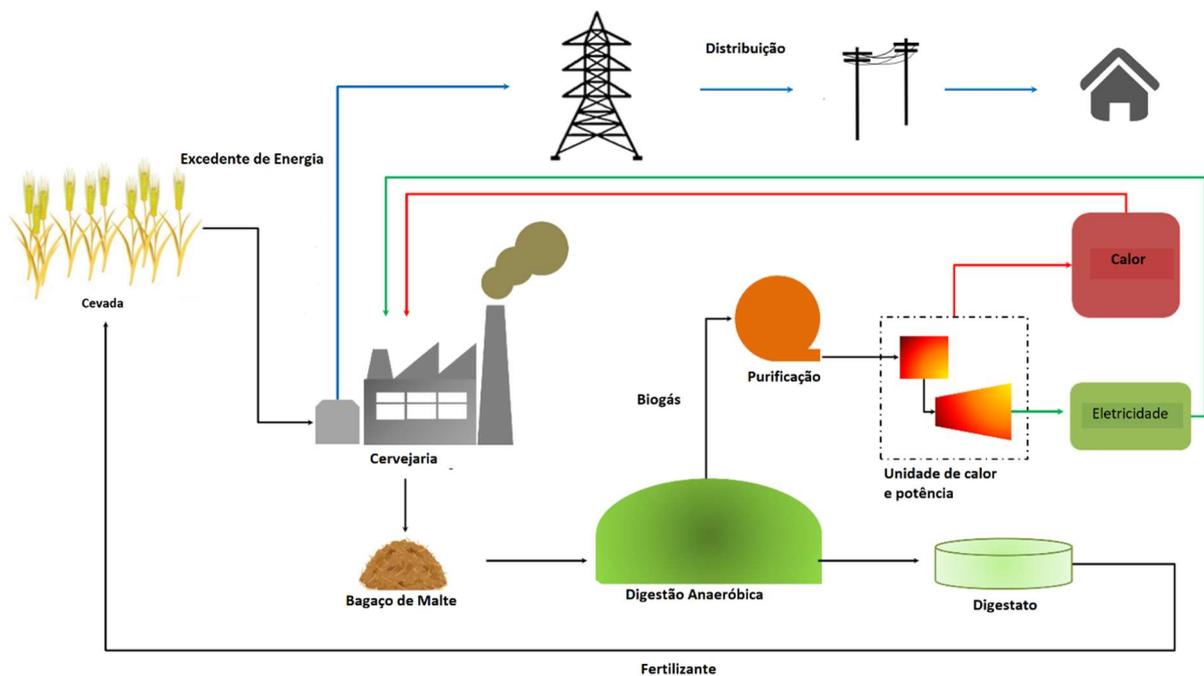


Figura 3.7. Gestão de resíduos de BSG através da digestão anaeróbica como possível rota tecnológica integrada para implementação em uma biorrefinaria. Adaptado de Sganzerla et al. (2021)

No entanto, há desafios significativos para a aplicação prática do processamento do BSG em rotas tecnológicas integradas. Por exemplo, a literatura carece de estudos que abordem de maneira efetiva a adoção prática de pré-tratamentos ecologicamente corretos do BSG para a produção de biocombustíveis. Estudos futuros devem evitar o emprego de ácidos, álcalis, ácido-álcalis, outros produtos químicos e hidrólise enzimática, uma vez que tais pré-tratamentos são dispendiosos, geram consideráveis quantidades de resíduos e comprometem a

sustentabilidade do processo. A biorrefinaria deve, portanto, optar pela rota mais econômica e ambientalmente amigável, contribuindo para o desenvolvimento sustentável local, fortalecendo a economia e proporcionando oportunidades de emprego nos âmbitos local, nacional e internacional. A biorrefinaria BSG emerge como um modelo sustentável, promovendo o avanço do setor agroalimentar ao reduzir os resíduos produzidos, diminuir as emissões de gases de efeito estufa, gerar recursos renováveis e criar produtos comercializáveis, alinhando-se com os princípios da economia circular.

3.8. Poliuretano Expandido

O poliuretano (PU) é um material polimérico que foi primeiramente sintetizado em 1937 pelo químico alemão Otto Bayer. Este polímero é formado através de uma reação química entre um (poli)isocianato ($R-N=C=O$) e um (poli)álcool ($R'-OH$), criando ligações conhecidas como uretânicas, processo esse que libera um calor de aproximadamente $100-110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Além disso, os grupos NCO interagem com a água, que atua como agente expensor na reação, resultando na formação de aminas e dióxido de carbono por meio de reações exotérmicas, que liberam cerca de $196 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de calor. Essa amina formada pode, então, reagir novamente com o isocianato para formar grupos ureia, enquanto o dióxido de carbono gerado é aprisionado, servindo como um gás de expansão. Esse processo resulta na criação de células no material, conforme descrito nas pesquisas de Zhang e Kessler (2015) e Mahmood et al. (2016).

A formação de espumas de poliuretano (PU) pode ser explicada por meio de várias teorias, mas geralmente é descrita em três fases principais: inicialmente, esferas de gás ou bolhas são geradas dentro do líquido polimérico; estas bolhas, ao entrarem em contato umas com as outras, começam a deformar-se mutuamente, culminando em uma estrutura mais compacta. Posteriormente, finas membranas são criadas nas zonas de contato entre as bolhas, isolando-as e dando origem a uma configuração celular. Na etapa final, ocorre o colapso dessas membranas e faces, resultando em células abertas cujas dimensões são determinadas pelo nível de polimerização, conforme estudos de Hatakeyama e Hatakeyama (2010) e Zhang e

Kessler (2015). Em teoria, o polímero (a fase sólida do material) representa apenas cerca de 3% do volume total da espuma.

A composição química das espumas PU pode incluir, além de um alto número de grupos uretânicos, outras estruturas químicas como ureias, ésteres, éteres e anéis aromáticos, segundo Chattopadhyay e Webster (2009). Para os PU's rígidos, sua estrutura química pode ser caracterizada por cadeias derivadas do polioliol, intercaladas por segmentos aromáticos polares e rígidos, que podem formar ligações de hidrogênio entre si, de acordo com Garcia-Pacios et al. (2013).

3.8.1. Reagentes usados na síntese de Poliuretanos

Os diisocianatos desempenham um papel crucial na fabricação de espumas de poliuretano (PU), sendo classificados em aromáticos e alifáticos com base em sua estrutura. Os diisocianatos aromáticos, como o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenilmetano (MDI), são preferidos por sua estabilidade térmica superior e resistência ao fogo. A produção de TDI e MDI envolve a nitração de tolueno ou benzeno, respectivamente, e subsequente hidrogenação dos nitrocompostos aromáticos resultantes para produzir aminas aromáticas. Comparativamente, os diisocianatos MDI tendem a produzir espumas com propriedades mecânicas mais robustas e menor inflamabilidade do que aqueles baseados em TDI. Na síntese de MDI, podem ser obtidos isômeros distintos, incluindo o 4,4'-MDI, o 2,4'-MDI e o 2,2'-MDI.

Quanto às características comerciais desses diisocianatos, eles apresentam uma funcionalidade média de aproximadamente 2,7 e um índice NCO de cerca de 3:1, conforme apontado por Hatakeyama e Hatakeyama (2010). Outros diisocianatos, como o MDI hidrogenado (H₁₂MDI), o diisocianato de isoforona (IPDI), o diisocianato de xileno (XDI) e o diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), também são empregados na produção de espumas, de acordo com Chattopadhyay e Webster (2009).

Esses compostos podem ser utilizados tanto na forma de monômeros quanto em misturas poliméricas, sendo esta última estratégia mais comum devido à mitigação da toxicidade associada aos diisocianatos. Na prática, esses diisocianatos

frequentemente formam oligômeros com dióis de baixa massa molar, criando pré-polímeros com índices NCO variados, o que pode afetar a compatibilidade com polióis. Hatakeyama e Hatakeyama (2010) destacam essa característica.

As características das espumas de poliuretano (PU) são fortemente influenciadas pelo peso molecular e pela funcionalidade dos polióis utilizados, que representam mais de 60% do peso da espuma. Para a fabricação dessas espumas, empregam-se polióis de baixo peso molecular (entre 400 e 1000 g.mol⁻¹) e alta funcionalidade (com valores de f entre 3 e 8), caracterizados por um alto índice de hidroxila (de 200 a 800 mg de KOH.g⁻¹), conforme detalhado por Hatakeyama e Hatakeyama (2010). Inicialmente, os polióis baseados em poliéteres dominaram a produção de espumas PU (especificamente os poliisocianuratos - PIR) até os anos 60, quando os polióis à base de poliéster começaram a substituí-los progressivamente. Hoje, mais de 90% dos polióis no mercado são polióis poliéteres hidroxilados, obtidos pela homopolimerização de óxido de propileno ou óxido de etileno.

A transição para polióis poliésteres não apenas impactou as propriedades específicas das espumas PU, mas também respondeu a preocupações ambientais, buscando alternativas aos derivados do petróleo. Essa mudança vem ao encontro das demandas por redução da pegada de carbono e pela utilização de recursos renováveis, motivadas pela volatilidade dos preços do petróleo e por políticas de proteção ambiental que incentivam o uso de matérias-primas sustentáveis. Os bio-óleos, em particular, se destacam como opção de baixo custo, alta disponibilidade e sustentabilidade, dada a sua neutralidade em termos de emissão de CO₂. No entanto, o uso de culturas alimentícias para a produção de polímeros ainda suscita debates éticos, além da competição econômica que alguns subprodutos do biodiesel podem apresentar.

Entre as fontes vegetais para bio-polióis, o óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) é particularmente notável. A mamona é cultivada extensivamente em várias regiões da Ásia, sendo a Índia um dos maiores produtores (Babb, 2011). O óleo extraído da mamona é um líquido translúcido de cor amarelo claro, com uma massa molar aproximada de 932 g.mol⁻¹ (Mosiewicki et al., 2009), densidade de 961 kg/m³ e

viscosidade em torno de 930 cP à 25°C (Yeboah et al., 2009). Ele se distingue por seu conteúdo naturalmente hidroxilado, com cerca de 160 mg de KOH.g⁻¹, uma característica não comum na maioria dos óleos similares, como apontado por Aranguren et al. (2007) e Veronese et al. (2011). Mais de 90% de sua composição é de ácido ricinoleico, um ácido graxo C18 com um grupo hidroxila no carbono 12, destacando sua singularidade na produção de biopolióis. O restante corresponde a ácidos graxos não hidroxilados, principalmente ácidos oleicos (3,5%) e linoleicos (4,5%) (Babb, 2011; McKeon, 2016, Yeboah et al., 2020).

Para a utilização de outras fontes vegetais na produção de espumas, é necessário que passem por processos de funcionalização. Óleos como o de soja (Costa et al., 2012), palma (Septevani et al., 2015), colza (Procik et al., 2015) e tungue (Silva et al., 2013) são exemplos. Esses processos químicos, que podem ser realizados de forma isolada ou em sequência, incluem epoxidação, abertura de anéis epóxidos, hidrogenação de epóxidos, ozonólise seguida de hidrogenação, hidroformilação, hidrogenação de alquenos, transesterificação, ciclização de Diels-Alder, etoxilação-propoxilação, metátese, carbonatação, dentre outros (Desroches et al., 2012). Segundo a literatura, a epoxidação seguida da abertura de anéis epóxidos é o principal método para introduzir grupos hidroxila em polióis poliésteres (Veronese et al., 2011; Costa et al., 2012).

Produtos derivados da agricultura também representam uma fonte significativa de biopolióis, frequentemente usados como substitutos, em parte (até 60% em peso), para polióis de origem petroquímica. Para tal finalidade, esses materiais devem ser submetidos à liquefação para alcançar um teor adequado de hidroxilas. Exemplos de matérias-primas vegetais incluem milho, bambu, cana-de-açúcar, cascas de madeira, serragem e amido (Silva et al., 2017). Adicionalmente, outros recursos orgânicos produzidos por métodos artificiais, como lignina organosolv, lignina kraft, lignina sulfito, lisina e ácido cítrico, podem ser empregados (Mahmood et al., 2016).

Substâncias com baixo ponto de fusão, que apresentam também reduzidos níveis de toxicidade e inflamabilidade, como os clorofluorcarbonetos e hidroclorofluorcarbonetos, são aplicáveis como agentes expansores. Eles facilitam a

geração de gases com propriedades térmicas favoráveis, que ficam retidos dentro do PU (Park et al., 2016).

Nas bioespumas, a água se destaca como o principal agente expensor, mantendo a sustentabilidade do processo. A reação exotérmica intensa entre a água e os grupos NCO resulta na formação de grupos amina e, secundariamente, de ureia, aumentando a viscosidade do polímero líquido. Adicionalmente, observa-se redução na friabilidade das espumas e na adesão a outros materiais (Kurańska e Prociak, 2016). Entretanto, o dióxido de carbono, produto derivado da água, não contribui para a produção de ozônio, é não inflamável e torna o uso da água como agente expensor particularmente benéfico (Kurańska e Prociak, 2016).

A expansão da espuma também pode ser influenciada pela presença de extensores de cadeia, tais como glicóis (por exemplo, poliglicóis, glicerol e butanodiol) ou diamina, que estendem a cadeia do polioliol e aumentam o grau de polimerização do polímero (Prisacariu, 2011), favorecendo a formação de múltiplas ramificações que podem reagir com os grupos NCO do isocianato.

Ademais, compostos que contêm sais de potássio derivados de ácidos carboxílicos, aminas terciárias e sais quaternários de amônio são utilizados como catalisadores. Eles ativam tanto as hidroxilas quanto os grupos NCO, promovendo um aumento no grau de polimerização e, conseqüentemente, melhorando o desempenho das espumas (Kurańska e Prociak, 2016). Os diferentes graus de polimerização resultam em uma relação onde uma maior quantidade de catalisador leva a células menores e mais abertas, ainda que o tipo de catalisador geralmente não exerça um impacto significativo (Chang et al., 2015).

Surfactantes, como óleo de silicone ou organosiloxanos (copolímeros enxertados do PDMS-poliéter), são empregados para ajustar a viscosidade do polímero líquido e evitar a formação desigual de poros celulares.

A funcionalidade dos polióis pode ser alterada adicionando-se trióis, especialmente baseados em glicerina, para aumentar o conteúdo de ramificações de hidroxilas. Polióis misturados com glicerina são viáveis quando há compatibilidade

entre os componentes, dependendo de suas massas molares, densidades e estruturas moleculares (Zhang e Kessler, 2015). Caso contrário, pode ocorrer separação de fases durante o armazenamento ou transporte prolongado, resultando em espumas de estrutura celular irregular e desempenho reduzido.

Considerando o cenário atual da produção de biodiesel, a glicerina bruta emerge como um aditivo químico promissor, sendo um subproduto da fabricação de biodiesel por meio da reação de transesterificação entre álcoois e ácidos graxos, correspondendo a 10% do peso do biodiesel produzido (Chen et al., 2018). Atualmente, gás hidrogênio, monoglicerídeos e 1,3-propanodiol estão entre os principais produtos derivados da conversão catalítica da glicerina bruta (Pinto e Mota, 2014). A glicerina bruta tem sido quimicamente modificada para uso na produção de polióis para espumas PU, conforme demonstrado por Luo et al. (2013a), que adicionaram ácido sulfúrico sob aquecimento para induzir reações como esterificação, transesterificação e desidratação em diversos compostos de glicerol.

3.8.2. Processo de fabricação de espumas de Poliuretano

O processo de fabricação das espumas de poliuretano geralmente inicia com a combinação do poliol e quaisquer outros aditivos ou cargas, seguida pela incorporação do isocianato. Em seguida, a mistura obtida é despejada em um molde aberto, que pode ser, por exemplo, uma caixa de madeira tratada com um agente para facilitar a desmoldagem, tal como papel pardo, filme de polietileno ou uma camada de cera. No contexto de espumas rígidas que se expandem sem confinamento, a pressão nas paredes laterais do molde é aproximadamente 0,2 MPa (Kurańska e Prociak, 2016).

Esta metodologia para produzir espumas com expansão livre é relativamente simples e se adequa mesmo quando os reagentes resultam em polímeros de alta viscosidade, o que pode ocorrer com a adição de cargas sólidas ou aditivos de consistência pastosa. No entanto, este procedimento pode demandar um esforço laborioso considerável e gerar um volume significativo de resíduos, como restos de material, recipiente de mistura e até o molde em si. Uma estratégia eficaz para reduzir o volume de resíduos gerados pelas aparas resultantes do corte é evitar a formação

de "coroas" na espuma. Para isso, pode-se usar uma tampa flutuante colocada sobre o polímero que está se expandindo. A mobilidade desta tampa pode ser limitada a uma altura específica, permitindo assim uma expansão controlada dentro de um espaço confinado (Delucis, 2018).

O método predominante na indústria para desenvolver espumas envolve o uso de moldes fechados, possibilitando o crescimento da espuma sob confinamento. Esses moldes podem ser organizados tanto na horizontal quanto na vertical, permitindo que a anisotropia característica da estrutura celular das espumas seja explorada de maneira eficaz. Contudo, as espumas que são expandidas em moldes verticais podem se tornar mais frágeis devido à grande área de expansão que facilita a dispersão do calor gerado na reação, afetando negativamente o grau de polimerização. Este efeito pode ser atenuado através do uso de um dispositivo de aquecimento externo ao molde ou ajustando a formulação da espuma com um aumento na quantidade de catalisador, embora esta última opção seja mais viável para polímeros que apresentem tempos de gelificação mais longos.

No caso de espumas rígidas produzidas em moldes fechados, a expansão resulta em um aumento significativo da pressão interna, podendo ultrapassar 2 MPa com um grau de empacotamento de 2,5. Isso é alcançado utilizando-se uma quantidade de polímero líquido superior à necessária para preencher o molde, e o grau de empacotamento é geralmente descrito em termos da variação percentual da densidade, requerendo que a densidade de expansão livre seja previamente conhecida para sua determinação.

Além disso, outros parâmetros cruciais para a otimização na produção de espumas de PU incluem o controle do grau de agitação e a aplicação de calor externo. A adição de calor pode melhorar a homogeneidade do polímero líquido, potencializando a reatividade da espuma e, conseqüentemente, melhorando suas propriedades finais. Por outro lado, aquecer a mistura durante a polimerização pode resultar em uma densidade final maior da espuma devido ao aumento na formação de ligações de ureia, ou seja, regiões mais rígidas na estrutura química do PU.

3.9. Poliuretano hidrofílico

A maioria das espumas de poliuretano (PU) apresenta natureza hidrofóbica, porém existe um crescente interesse por espumas hidrofílicas devido a suas aplicações específicas. Pesquisas com polímeros superabsorventes vem de encontro a este interesse.

Os polímeros superabsorventes, que são polímeros hidrofílicos reticulados, podem absorver e reter enormes quantidades de água e soluções aquosas, alcançando até centenas de vezes o seu peso. Eles são altamente eficazes mesmo com soluções salinas (Brannon-Peppas e Harland, 1990; Zheng et al., 2007). Esses polímeros são utilizados em uma variedade de produtos como fraldas, absorventes higiênicos, mídias de cultivo para agricultura e horticultura, almofadas absorventes, embalagens alimentícias, neve artificial, sistemas de liberação controlada de medicamentos e fitas para bloqueio de água (Kikuchi e Okano, 2002; Ghorbani et al., 2018; Bashari et al., 2018; Mignon et al., 2019; Behera e Mahanwar, 2020). Também são aplicados em soluções ambientais como o combate à desertificação, tratamento de águas residuais e em resposta a derramamentos de óleo (Ghorbani et al., 2018; Wei et al., 2016; Rosa e Casquilho, 2012; Sinha e Chakma, 2019).

Na agricultura, a aplicação destes polímeros no solo tem melhorado a retenção de água, reduzindo a necessidade de irrigação e aumentando a viabilidade das culturas em regiões áridas e semiáridas (Hou et al., 2018; Thombare et al., 2018; Tubert et al., 2018). Contudo, como esses polímeros não fornecem nutrientes além do carbono, sua aplicação isolada não resulta em aumento significativo da produtividade das culturas, o que sugere a necessidade de combinação com fertilizantes inorgânicos (Guilherme et al., 2015).

O revestimento de poliuretano à base de bio-polióis foi o método mais comum na produção de fertilizantes ecológicos controlados (Azeem et al., 2014; Xie et al., 2017). Estudos de Bortoletto-Santos et al. (2016) compararam a ureia revestida com poliuretano de óleo de mamona e com óleo de soja, constatando melhor desempenho do poliuretano de mamona. Da Cruz et al. (2017) observaram que o tempo de

liberação dos fertilizantes revestidos com poliuretano de óleo de mamona pode ser ajustado alterando-se a espessura do revestimento.

3.10. Adição de Cargas em Espumas de Poliuretano

A adição de cargas na matriz celular de espumas de poliuretano (PU) é uma estratégia reconhecida para aprimorar suas características, além de possibilitar redução de custos através da substituição dos de uma parcela definida dos reagentes dos polímeros pela carga (Husic et al., 2005). Tanto para espumas flexíveis quanto para outros tipos, as cargas incluem uma variedade de materiais sintéticos e biológicos, como fibras de plantas, resíduos de origem florestal e agroindustrial, que serão explorados a seguir.

(a) Cargas sintéticas: Na categoria de cargas sintéticas para espumas PU, encontram-se partículas como o carbonato de cálcio (Saint-Michel et al., 2006), micro e nanopartículas de sílica (Javni et al., 2002), fibras de vidro de comprimentos variados (Park et al., 2016; Şerban et al., 2016), além de mantas, tecidos e nanofibras de vidro (Özgür et al., 2008), fibras de aramida (Agrawal et al., 2017), polímeros reciclados (Mello et al., 2009), micro e nanopartículas de óxidos insolúveis (Esmailzadeh et al., 2016), nanotubos e nanofibras de carbono, partículas de grafite (Ciecierska et al., 2016), nanoargilas montmorilonitas e reforços híbridos (Madaleno et al., 2013).

(b) Cargas biológicas: As fibras e partículas de origem natural destacam-se por serem biodegradáveis, renováveis, de baixo custo e com excelentes propriedades mecânicas específicas. Elas têm impacto ambiental reduzido e minimizam riscos à saúde em comparação a algumas cargas sintéticas, como as fibras de vidro, além de oferecerem bom isolamento térmico e acústico graças à sua estrutura lignocelulósica tubular, o que é vantajoso para espumas utilizadas como isolantes (Gu et al., 2013).

A característica hidrofílica das fibras naturais, devido à presença de grupos polares como as hidroxilas em sua composição química, é frequentemente vista como uma desvantagem para seu uso em compósitos poliméricos. No entanto, essa propriedade é benéfica nas espumas PU, pois as hidroxilas podem reagir com o

isocianato, proporcionando locais reativos com alta afinidade química (Gu e Sain, 2013; Kuranska et al., 2015).

Entre as cargas naturais já aplicadas em espumas PU, incluem-se derivados de madeira como farinha, fibras e polpa celulósica (Aranguren et al., 2007; Mosiewicki et al., 2009; Gu et al., 2013; Chang et al., 2015; Kuranska et al., 2015; Gu e Sain, 2013), papel (Banik e Sain, 2008), microcelulose comercial (Zhu et al., 2012; Prociak et al., 2015), nanocristais de celulose (Zhou et al., 2016; Septevani et al., 2017), lodo de papel (Kairyte et al., 2016) e partículas de lignina (Luo et al., 2013b; Santos et al., 2017). Materiais de outras fontes, como fibras de kenaf (Aranguren et al., 2007; Nar et al., 2015), cascas de ovos (Zeileniewska et al., 2016), cascas de arroz e suas cinzas (Chan et al., 2017), cascas de coco (Costa et al., 2012) e cascas de nozes (Prociak et al., 2015) também são utilizados. Enquanto algumas dessas cargas requerem processos de obtenção mais complexos e onerosos, outras são facilmente acessíveis.

3.10.1. Efeitos nas propriedades de espumas de PU com a adição de cargas

O uso de fibras ou partículas como reforços ou enchimentos em espumas pode reduzir o custo e/ou aprimorar determinadas características desses materiais. Estudos indicam que espumas com adição de cargas exibem aumento na durabilidade sob fadiga, maior resistência ao impacto e tenacidade, além de apresentarem densidade diminuída (Chang et al., 2015).

Diversas técnicas têm sido exploradas para melhorar a eficácia da mistura, incluindo o aquecimento externo, ajustes na taxa de agitação e a expansão sob confinamento. Além disso, como as cargas geralmente são misturadas ao poliálcool antes da adição do isocianato, o período disponível para mistura antes do início da polimerização é bastante curto. Aumentar a quantidade de isocianato ou do agente de expansão pode reduzir a viscosidade do polímero não modificado, embora modificações na formulação possam desequilibrar a proporção NCO-OH, afetando negativamente as propriedades do material (Delucis, 2018).

Espumas reforçadas tendem a ser mais densas do que as espumas puras, especialmente quando as cargas adicionadas possuem densidade significativamente maior que a do polímero base. Contudo, esse incremento de densidade muitas vezes não segue a lei das misturas (Mosiewicki et al., 2009; Gu et al., 2013; Gu e Sain 2013), devido à redução na capacidade de expansão (Yuan et al., 2009). Em geral, o aumento na densidade é observado apenas quando o conteúdo de reforço supera 8% (Silva et al., 2010; Santos et al., 2017).

3.10.1.1. Propriedades da reação

Geralmente, a análise do processo de expansão de espumas de poliuretano (PU) é realizada observando-se diversas fases sequenciais até a conclusão da reação química do polímero. Os períodos conhecidos como tempo de creme, tempo de gel, tempo de pega e tempo de expansão total são avaliados através do método denominado teste de copo. Cada uma dessas fases indica um conjunto de eventos com implicações químicas e físicas.

De acordo com os principais relatados na literatura, a adição de cargas tende a retardar a reação de polimerização, provavelmente por um mecanismo de impedimento estérico que mantém distantes os grupos NCO do isocianato e os grupos OH do polioliol e da carga durante a polimerização (Mosiewicki et al., 2009). Esse efeito resulta em uma redução na reatividade do sistema de poliuretano, acompanhada por um aumento da viscosidade, o que pode comprometer a qualidade da mistura (Mosiewicki et al., 2009; GU et al., 2013). Gu e Sain (2013) observaram que, ao preparar espumas PU com um polioliol poliéster comercial à base de óleo de soja (Soyol® 2999) reforçado com polpa celulósica de álamo não branqueada, o aumento da viscosidade resultou em uma redução na expansão da espuma devido à diminuição do grau de polimerização. Yuan e Shi (2009), ao prepararem espumas PU expandidas por água com 5-20% em peso de farinha de madeira (granulometria 80-20 mesh), notaram que este fenômeno se manifesta apenas para cargas acima de 10%. Ademais, partículas menores aumentam a viscosidade devido à sua maior área superficial, promovendo um maior número de ligações uretânicas entre a carga e o isocianato.

O tempo de reação foi investigado por Gu et al. (2013), que prepararam espumas PU com poliálcool poliéster comercial derivado do óleo de mamona (Soyol® T-22-60-F) reforçadas com polpa não branqueada de plátano, obtida pelo método de explosão de vapor. Eles encontraram propriedades mecânicas semelhantes após a adição de farinha de madeira, o que foi atribuído ao menor tempo de gel (tempo de fibra) das espumas carregadas, resultando em uma estrutura celular mais frágil devido ao impedimento estérico.

Portanto, a influência da qualidade da mistura, a presença de sítios de nucleação e o mecanismo de impedimento estérico ainda necessitam de maior exploração na literatura. Estes mecanismos, juntamente com a temperatura de reação, poderiam esclarecer como as cargas afetam a estrutura celular e as propriedades das espumas de PU, especialmente considerando que cargas naturais frequentemente liberam gases (devido à sua umidade e extrativos orgânicos) em temperaturas baixas (abaixo de 100 °C) (Delucis, 2018).

3.10.1.2. Alterações na estrutura celular

Em estudos sobre espumas, tanto nas versões puras quanto nas reforçadas, observa-se que as propriedades térmicas e mecânicas dependem significativamente das características morfológicas. Por isso, várias pesquisas se concentram nesta caracterização, considerando que uma quantidade mínima de 90% de células fechadas é essencial para a maioria das aplicações tecnológicas dessas espumas de poliuretano (PU) (Mosiewicki et al., 2009; Silva et al. (2010); Gu e Sain, 2013).

É relatado com frequência que a adição de cargas naturais pode levar a uma estrutura celular mais irregular, efeito este que se intensifica com o aumento da concentração de carga, especialmente quando esta supera 10%, devido à potencial formação de aglomerados (Mosiewicki et al., 2009; Nar et al., 2015). Contudo, Gu et al. (2013) observaram uma redução na anisotropia celular com a adição de fibras celulósicas, resultando em células mais uniformes. Neste contexto, Silva et al. (2010), ao adicionar resíduos de fibras celulósicas não branqueadas em espumas PU rígidas expandidas por água, notaram um impacto significativo da anisotropia nas

propriedades de compressão e condutividade térmica, destacando a importância da anisotropia no eixo perpendicular à expansão em espumas carregadas.

De maneira geral, a adição de cargas leva a uma redução no tamanho das células (Mosiewicki et al., 2009; Gu et al., 2013; Nar et al., 2015) e a um aumento no conteúdo de células abertas (Aranguren et al., 2007; Gu e Sain, 2013; NAR et al., 2015), atribuído ao posicionamento das cargas dentro ou fora das paredes celulares da espuma. As cargas podem aderir às paredes celulares, atuando como sítios de nucleação, o que pode fragilizar e até romper algumas bordas das células devido à interação fraca entre os grupos NCO do isocianato e os grupos OH da madeira, afetando adversamente certas propriedades mecânicas da espuma (Yuan et al., 2009; Nar et al., 2015).

Os sítios de nucleação surgem das interações entre as diferentes polaridades da carga e do polímero expandido, fragilizando a interface carga-polímero, que se torna permeada por microporos capazes de encapsular o gás de expansão. Outro mecanismo de nucleação pode ser a secagem da carga natural, que libera vapor da umidade acima de 100 °C, com a incompatibilidade química entre vapor e polímero expandido resultando em umidade confinada na interface. Além disso, extrativos voláteis podem ser encapsulados na interface espuma-carga se a temperatura de processamento atingir 160-190 °C (Kim e Pal, 2011).

Quanto ao tamanho da carga, Yuan e Shi (2009) constataram que a farinha de madeira peneirada entre 20 e 80 mesh não mostrou diferenças significativas em conteúdo de hidroxila, impactando de forma similar as propriedades térmicas e mecânicas das espumas sem carga. Aranguren et al. (2007) observaram que partículas menores de pinus possibilitaram melhores propriedades mecânicas de compressão devido à maior área superficial dessas cargas. Por outro lado, Şerban et al. (2016) relataram um efeito positivo mais consistente nas propriedades mecânicas ao usar fibras longas de linho.

Assim, a granulometria parece não afetar significativamente abaixo de 0,8 mm (20 mesh), e sua influência no desempenho das espumas varia conforme a localização da carga na estrutura celular e o teor de carga. Nar et al. (2015), reforçando espumas

PU com partículas de kenaf menores que 150 μm , observaram uma tendência à aglomeração de cargas acima de 10% em peso, sugerindo um teor ótimo de carga entre 8-10% para evitar perdas nas propriedades das espumas.

Mosiewicki et al. (2009) notaram boa afinidade química entre a farinha de madeira e as bioespumas derivadas de óleo de mamona. Gu e Sain (2013) mencionaram que tais cargas causaram um aumento na formação de células abertas devido à ruptura de algumas bordas. Diferenças na quantidade de catalisador podem alterar o formato das células, mas não necessariamente afetam o conteúdo de células abertas e fechadas. Um excesso de grupos NCO pode contrabalançar esse efeito, permitindo um controle do conteúdo de células abertas pela adição de mais isocianato ou de uma opção com maior índice NCO. A proporção de células fechadas também pode ser ajustada pela quantidade de surfactante (Septevani et al., 2015).

3.10.1.3. Efeitos nas propriedades térmicas

As propriedades térmicas são cruciais para as espumas de poliuretano (PU), visto que muitas dessas estruturas celulares são projetadas para aplicações de isolamento térmico. Isso justifica a grande quantidade de pesquisas focadas nas características térmicas desses materiais (Chattopadhyay e Webster, 2009). A compreensão dessas propriedades pode contribuir para avaliações sobre a vida útil e a durabilidade das PUs expandidas (Hatakeyema et al., 2005), além de facilitar o aprimoramento dos processos de fabricação e desenvolvimento de novos produtos. Normalmente, as PUs possuem energia térmica comparável à de combustíveis sólidos, como carvão e óleo pesado, o que sugere seu potencial substitutivo em aplicações como fornos de cimento ou no melhoramento de instalações de tratamento de efluentes (Garrido et al., 2016).

Análises térmicas, incluindo termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA), frequentemente revelam dados interessantes, como a temperatura de transição vítrea (T_g), tangente delta ($\tan \delta$), temperatura de transição beta ($T\beta$) e estabilidade térmica. A adição de madeira às PUs expandidas pode aumentar a T_g , $\tan \delta$ e $T\beta$, devido à formação mais lenta de estruturas químicas ramificadas (Aranguren et al., 2007; Gu et al., 2013), criando

barreiras ao movimento livre de segmentos moleculares (Gu et al., 2011). Gu et al. (2011) observaram que a Tg de uma espuma PU alterou de 57 °C para 85 °C após a adição de fibras celulósicas, indicando propriedades de amortecimento alteradas. No entanto, Gu e Sain (2013) não notaram mudanças na Tg ou na condutividade térmica com a inclusão de polpa celulósica, devido à fraca interação química entre a matriz e a carga. Portanto, em PUs altamente reticulados, a DSC pode não ser eficaz para detectar a Tg, tornando o DMA, com cargas mecânicas de compressão ou cisalhamento, uma técnica mais adequada para esse fim.

A decomposição térmica de espumas rígidas ocorre em dois estágios principais: inicialmente, as ligações uretânicas se rompem entre 350-357°C, resultando em perda de massa abrupta, seguida pela clivagem de ligações de ureia entre 420-456°C, quando a energia necessária é atingida (cerca de 158 kJ.mol⁻¹) (Gu e Sain, 2013; Yuan et al., 2009), causando uma perda de massa moderada e gradual. Silva et al. (2010) identificaram dois picos principais de degradação em espumas sem carga, a 314°C e 526°C, relacionados aos componentes do polioliol e do isocianato, respectivamente.

Mosiewicki et al. (2009) relataram que a maior perda de massa em compósitos de PU expandido com farinha de madeira ocorre entre 240-350°C, com a decomposição dos componentes orgânicos da carga e do polioliol iniciando a aproximadamente 300°C, seguida pela degradação dos compostos uretânicos do isocianato a cerca de 530-540 °C. Após 600°C, o resíduo é aproximadamente 40%, enquanto a madeira isolada deixa um resíduo de 10-15% (Poletto et al., 2012a). A inclusão de carga acelera a decomposição das espumas devido à menor estabilidade térmica da madeira (entre 280-370°C) (Poletto et al., 2012b) e às estruturas químicas formadas entre as fibras celulósicas e o isocianato, que possuem maior estabilidade térmica (Gu e Sain, 2013). Geralmente, a estabilidade térmica das espumas carregadas não se distingue em atmosfera de ar devido à baixa condutividade térmica da fibra nessa condição, necessitando de uma atmosfera inerte para análises TG.

A condutividade térmica linear das espumas reforçadas aumenta com a diminuição do tamanho das células devido ao maior número de paredes celulares interceptando o caminho de transferência de calor (Mosiewicki et al., 2009). Silva et

al. (2010) constataram que a condutividade térmica diminui com o aumento do teor de carga. Septevani et al. (2017) descobriram que nanocristais de celulose em espumas PU podem atuar como barreiras à transferência de calor por radiação ou bloquear a difusão. As variações na condutividade térmica também podem ser devidas a alterações no formato e no tamanho das células causadas pela incorporação de cargas (Arduini-Schuster et al., 2015). Outro efeito possível é devido às diferentes polaridades da carga e do polímero expandido, o que pode criar uma interface fraca permeada por microporos que encapsulam gás de expansão, afetando a condutividade térmica global da espuma (Kim e Pal, 2011).

3.10.1.4. Efeitos nas propriedades mecânicas

Algumas espumas reforçadas podem demonstrar uma diminuição nas propriedades de compressão, tração, cisalhamento e flexão (Mosiewicki et al., 2009; Gu et al., 2013). No entanto, Gu e Sain (2013) observaram uma melhoria nas propriedades de compressão das espumas reforçadas em comparação com as espumas puras, atribuindo esse efeito a uma alteração na densidade. Nar et al. (2015) também relataram melhorias nas propriedades de compressão e cisalhamento ao empregar técnicas de expansão confinada.

A variação na resistência e rigidez é explicada pelo mecanismo convencional de transferência de carga observado em compósitos poliméricos, onde a adesão entre a carga e a matriz e as propriedades da carga desempenham um papel crucial. Durante a compressão, a deformação elástica da espuma é limitada a aproximadamente 5-15%, devido à restrição na mobilidade imposta pela adição de cargas às paredes celulares do polímero.

Segundo Gu et al. (2012), espumas criadas a partir de bio-óleos e óleos derivados de petróleo exibem características mecânicas muito semelhantes, com um comportamento de deformação em compressão não linear, similar ao dos metais dúcteis. Por essa razão, a norma ASTM D1621 estabelece que a resistência mecânica deve ser medida com uma deformação de 13% da espessura da amostra, o que geralmente corresponde à zona elástica de deformação. Entre 10% e 25% de deformação, ocorre o enrugamento e colapso das paredes celulares, resultando em

uma diminuição da força, conforme observado na curva força versus deformação. Após 30% de deformação, a compactação das células colapsadas leva a um aumento na densificação e, conseqüentemente, nos níveis de força (Figura 3.8). Em contraste, a tração resulta em uma falha de natureza frágil (NAR et al., 2015).

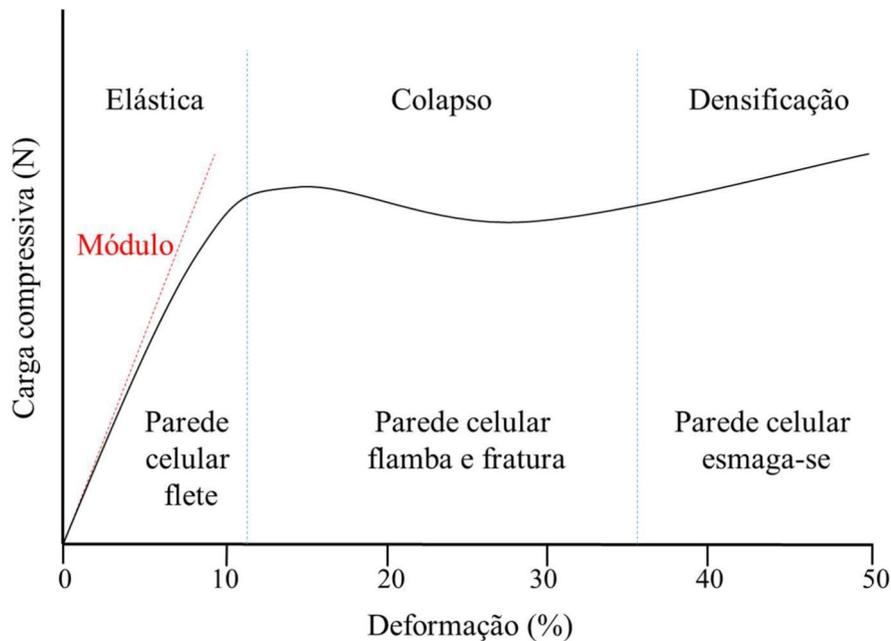


Figura 3.8. Típico gráfico carga compressiva versus deformação para espumas PU sob compressão.

Fonte: Adaptado de Gu et al. (2012).

A viscoelasticidade é um aspecto crucial das espumas, especialmente considerando que a maioria das demandas mecânicas em seu uso cotidiano provém de cargas contínuas. Por exemplo, em construções civis, espera-se que as espumas estruturais tenham uma longevidade em torno de 30 anos. Pesquisas sobre o comportamento de fluência de espumas usadas em painéis sanduíche sob flexão (Chen et al., 2011; Garrido et al., 2014) e cisalhamento (Garrido et al., 2015) foram realizadas, contudo, a compreensão deste fenômeno em diferentes tipos de espumas ainda necessita de esclarecimentos adicionais.

Assim, o desempenho mecânico das espumas reforçadas sob cargas que não ultrapassam o limite de sua elasticidade demonstra a viabilidade de sua fabricação. Nesse cenário, o módulo de elasticidade emerge como a característica mecânica de maior relevância. Sob deformações significativas, observa-se a fratura das células, fenômeno este que diminui conforme a carga atua eficazmente prevenindo a extensão

das fissuras (Nar et al., 2015). Além disso, o impacto da carga sobre as propriedades mecânicas atinge um ponto de saturação quando a quantidade de carga leva ao seu agrupamento preferencial nos vãos intercelulares.

Portanto, a capacidade da carga de funcionar como um reforço efetivo depende de sua reatividade com o sistema de poliuretano (PU), que geralmente não é alta. No caso de compósitos de PU expandido e madeira, um tratamento que elimine componentes não celulósicos da superfície da carga, revelando suas microfibrilas, pode aumentar a formação de ligações uretânicas entre o isocianato e a carga. Isso, por sua vez, poderia melhorar a transferência de tensão na interface, e conseqüentemente, elevar as propriedades mecânicas gerais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de malte utilizado neste trabalho foi fornecido pela cervejaria Blauth Bier Microcervejaria Ltda, situada em Farroupilha – RS. O material foi coletado logo após o processo de filtração do mosto de uma cerveja do estilo Premium Lager (Pilsen). Os maltes que compõem a receita desta cerveja são do tipo Pilsen, produzido e fornecido pela Cooperativa Agrária Agroindustrial, e malte caramelo claro, produzido pela maltaria Weyermann (Bamberg – Alemanha) e comercializado pela Cooperativa Agrária Agroindustrial. Após a coleta, o material foi armazenado sob refrigeração por um dia, antes de ser manipulado. Foi realizada a secagem em estufa a $55 \pm 5^\circ\text{C}$, até reduzir a umidade a nível inferior a 10%.

Após seco, o material foi moído em moinho de facas e foi classificado em sistema de peneiras vibratórias Bertel utilizando mesh 24, 42, 48 e 60. As frações retidas nas peneiras 48 mesh (abertura de malha de 300 micrômetros) e 60 mesh (abertura de malha de 250 micrômetros) foram misturadas e utilizadas nos procedimentos de caracterização. A escolha desses valores foi feita em função da especificidade de alguns métodos de determinação quanto ao tamanho das partículas a serem analisadas.

4.1. Caracterização do bagaço de malte

4.1.1. Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade do material após a secagem em estufa e em cada procedimento de caracterização foi realizada em triplicata em um analisador de umidade marca Ohaus MB23, no Laboratório de Prototipagem Rápida de Alimentos da PUCRS. Foram utilizados 1,0 a 2,0 g de amostra por análise e o material ficou exposto a uma temperatura de 105°C pelo período de uma hora.

4.1.2. Determinação do teor de proteínas

A concentração de proteínas no bagaço de malte foi avaliada por meio do método de Kjeldahl. Essa técnica mede a quantidade total de nitrogênio presente na amostra, que é posteriormente transformada em uma estimativa de conteúdo proteico aplicando um fator de conversão específico. No caso do bagaço de malte, o fator de conversão de 6,25 foi o mesmo adotado nos trabalhos de Pinheiro et al. (2019), Wilkinson et al. (2014) e Mussatto e Roberto (2006). As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Análises Bromatológicas da PUCRS.

4.1.3. Determinação do teor de extrativos (óleos/gorduras)

O teor de extrativos do bagaço de malte foi determinado pelo método de extração com solvente (éter de petróleo) utilizando o equipamento Tecnal modelo TE-044-8/50. As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de Análises Bromatológicas da PUCRS. Foram pesadas cinco amostras de 10 g cada de bagaço de malte seco, moído e peneirado e acondicionadas nos cinco cartuchos do equipamento. Em seguida, foi adicionado a cada um dos cinco tubos de ebulição 125 mL do solvente éter de petróleo de maneira que o cartucho ficasse totalmente submerso. Por uma hora e trinta minutos as amostras ficaram submersas no solvente na temperatura de 100°C para a extração de óleo. Após a extração por imersão, os cartuchos foram erguidos até uma altura em que recebessem o gotejamento do solvente condensado. Este processo teve a duração de trinta minutos. Para finalizar o processo, a passagem do condensador foi fechada e a temperatura ajustada para 130°C para dar início ao processo de recuperação do solvente extrator por um período de trinta minutos. Na etapa seguinte os tubos de ebulição foram inseridos na estufa com circulação forçada de ar na temperatura de 75°C, a fim de promover a evaporação completa de qualquer resquício de solvente por cerca de quatro horas. Em seguida os tubos foram levados ao dessecador até o resfriamento total para posteriormente serem pesados.

O teor de óleo foi calculado segundo a equação 1:

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = 100 * \frac{[(M_{TE}+M_E)-M_{TE}]}{[(M_{TE}+M_A)-M_{TE}]} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde M_{TE} é a massa do tubo de ebulição do equipamento, M_E é a massa de óleo/extrativos que ficou no tubo de ebulição após o ensaio e M_A é a massa inicial da amostra de BSG.

4.1.4. Determinação do teor de fibras brutas

O teor de fibras brutas do bagaço de malte foi determinado pelo método Weende. Este método tem por base a solubilidade dos compostos não celulósicos através de tratamentos sucessivos com soluções de H_2SO_4 e KOH . Foi utilizado o equipamento FIWE – Extractor for Raw Fiber Determination localizado no Laboratório de Análises Bromatológicas da PUCRS. As análises foram realizadas em triplicata. Os reagentes utilizados foram os seguintes: ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,25% ($0,255 \pm 0,005$ N), hidróxido de potássio (KOH) 1,25% ($0,223 \pm 0,005$ N), n-octanol como antiespumante e acetona anidra.

Seguindo o método Weende, o seguinte procedimento foi efetuado:

- Pesagem de $1\text{ g} \pm 0,0001\text{ g}$ da porção da amostra em cada cadinho;
- Adição de ácido sulfúrico pré-aquecido até a marca de 150 ml e 3-5 gotas de n-octanol como antiespumante. O pré-aquecimento reduz o tempo necessário para a ebulição;
- Utilização de ar comprimido para agitar o conteúdo dos cadinhos periodicamente;
- Fervura por exatamente 30 ± 1 minutos a partir do início da ebulição;
- Acionamento do vácuo para drenar o ácido sulfúrico;
- Lavagem por três vezes com aproximadamente 30 ml (cadinho cheio até o topo) de água deionizada quente. Se ocorrerem problemas de filtração, recomenda-se soprar cuidadosamente ar através do filtro para remover a obstrução;
- Após a drenagem da última lavagem, adicionar 150 ml de hidróxido de potássio (KOH) 1,25% pré-aquecido e 3-5 gotas de antiespumante;
- Fervura por exatamente 30 ± 1 minutos, a partir do início da ebulição;
- Acionamento do vácuo para drenar o hidróxido de potássio;
- Lavagem por três vezes com aproximadamente 30 ml (cadinho cheio até o topo) de água deionizada quente. Se ocorrerem problemas de filtração, recomenda-se soprar cuidadosamente ar através do filtro para remover a obstrução;

- Realizar uma última lavagem com água deionizada fria visando resfriar os cadinhos e depois lavar três vezes o conteúdo do cadinho com 25 ml de acetona, agitando cada vez com ar comprimido.

Ao final do procedimento acima removeram-se os cadinhos do equipamento e foram colocados numa estufa a temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após a secagem e o resfriamento em dessecador, os cadinhos foram pesados em balança analítica. A massa resultante desta pesagem representa o conteúdo de fibras brutas e de cinzas contida na amostra inicial.

A porcentagem de fibra bruta foi calculada seguindo a equação 2:

$$\text{Teor de fibra bruta (\%)} = 100 \cdot \frac{(W_1 - W_2)}{W_0} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde W_0 é a massa da amostra no cadinho antes do ensaio de determinação de fibras, W_1 é a massa de amostra no cadinho após o ensaio de determinação de fibras e W_2 é a massa de amostra no cadinho após o ensaio de determinação de cinzas.

4.1.5. Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas do bagaço de malte foram utilizados as amostras e os dados de pesagem em triplicata oriundos do ensaio de determinação de fibras brutas. Os cadinhos contendo as amostras foram colocados em mufla à $550 \pm 5^\circ\text{C}$, por 3 horas, resfriados em dessecador e novamente pesados.

A porcentagem de cinzas foi calculada seguindo a equação:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = 100 \cdot \frac{W_2}{W_0} \quad (\text{eq. 3})$$

Onde W_0 é a massa da amostra no cadinho antes do ensaio de determinação de fibras e W_2 é a massa de amostra no cadinho após o ensaio de determinação de cinzas.

4.1.6. Avaliação da estrutura química do bagaço de malte

Para avaliar a estrutura química do bagaço de malte foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em triplicata, no Laboratório de Espectrofotometria da PUCRS, utilizando o equipamento Perkin Elmer Spectrum 100 utilizando o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal). no intervalo de número de onda de 4000 à 650 cm^{-1} . Indicar onde foi realizada a análise.

4.1.7. Análise da morfologia do bagaço de malte

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) para analisar a morfologia do bagaço de malte. As imagens por MEV foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras de bagaço de malte em pó foram dispostas em *stubs* e recobertas com uma fina camada de ouro. Para a obtenção das micrografias foi aplicada uma voltagem de 10kV.

4.2. Espuma de poliuretano

4.2.1. Preparo das espumas de poliuretano

A formulação para a produção das espumas de PU é mostrada na Tabela 4.1. As quantidades de polioliol e isocianato foram calculadas estequiometricamente com base na reação química entre o óleo de mamona (massa molar de 932 g/mol) e o diisocianato de hexametileno (HDI, massa molar de 168,2 g/mol), visando obter um excesso de isocianato. Esse excesso foi determinado para alcançar uma razão molar de NCO:OH de 2:1. O propósito de utilizar esse excesso de HDI é assegurar a reação completa do polioliol, considerando que a carga de BSG pode conter pequenas quantidades de umidade e possui celulose em sua composição. A celulose possui grupos OH em sua estrutura que podem reagir com o isocianato, resultando em polioliol não reagido.

As espumas de PU foram produzidas com seis diferentes teores de bagaço de malte (0%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% e 10,0%). Essas porcentagens de bagaço de malte foram aplicadas sobre o total da formulação do poliuretano a ser produzido. Por exemplo, para a amostra PU+BSG 1,0%, a massa total dos reagentes (exceto carga) usados para a produção do PU foi de 52 g. A adição de carga foi de 0,52 g que corresponde a 1,0%.

Tabela 4.1. Formulação utilizada para a preparação das espumas de PU.

Componente	Função	Fornecedor	Quantidades em gramas					
			PU puro	PU+BSG 0,5%	PU+BSG 1,0%	PU+BSG 2,0%	PU+BSG 5,0%	PU+BSG 10,0%
Óleo de Mamona	Poliol	Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda	27,00	27,00	27,00	27,00	27,00	27,00
Etileno Glicol	Extensor de cadeia	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
HDI	Diisocianato	Polisystem Indústria e Comércio de Poliuretano	21,10	21,10	21,10	21,10	21,10	21,10
Lauril-éter sulfato de sódio	Surfactante	Evonik Degussa Brasil Ltda	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
DBTDL	Catalisador	Evonik Degussa Brasil Ltda	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
BSG	Carga	Blauth Bier Microcervejaria Ltda	0,00	0,26	0,52	1,04	2,08	5,20

Polímero e compósitos baseados no PU expandido foram preparados pelo método de expansão livre. No procedimento de mistura, carga, óleo de mamona, extensor de cadeia e agente tensoativo foram homogeneizados por agitação manual durante um minuto. Na sequência, diisocianato e catalisador foram adicionados à mistura, que foi agitada por vinte segundos. A mistura resultante foi vertida em um molde aberto de alumínio onde ocorreu a reação de polimerização e a expansão da espuma. Após 24 horas, o PU obtido foi curado em estufa a 60°C por 2 horas. Em seguida, foi armazenado a temperatura e umidade ambiente pelo período de 2 semanas para posterior caracterização.

4.2.2. Caracterização da estrutura química das espumas de poliuretano

A estrutura química das amostras de espumas de PU puro e com carga de bagaço de malte foi analisada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer Spectrum 100. Para a análise foi utilizado o acessório de amostras UATR (acessório de refletância atenuada total universal) no intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.2.3. Caracterização da morfologia das espumas de poliuretano

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) foi empregada para examinar a estrutura das espumas de poliuretano enriquecidas com bagaço de malte. As imagens por MEV foram obtidas em equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE) disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. Uma tensão de 20kV foi usada durante o processo de captura das micrografias. As amostras das espumas de poliuretano com adição de bagaço de malte, preparadas em forma de filmes de cerca de 1 mm de espessura, foram submetidas à análise. Com as micrografias assim obtidas e o auxílio do software *ImageJ*, foi determinado o diâmetro médio das células das espumas. Nesta análise foram utilizadas três amostras para cada composição de PU+BSG e PU Puro.

4.2.4. Determinação da densidade aparente e absorção de água das espumas de PU

As densidades aparentes das amostras com dimensões de 50mm X 50mm X 25 mm foram determinadas em triplicata com o auxílio de um paquímetro digital (resolução de 0,01 mm) e balança analítica (resolução de 0,0001 g), de acordo com a norma ASTM D1622.

O ensaio de absorção de água das espumas baseou-se no ganho percentual de massa de 6 peças cúbicas (de 25 mm de lado) por amostra. Este ensaio também foi realizado em triplicata. As amostras foram imersas em água destilada a temperatura ambiente e monitoradas ao longo do tempo de imersão de 10 minutos, 1

hora, 2 horas, 3 horas, 5 horas e 24 horas. As amostras foram retiradas dos recipientes com água com o auxílio de uma pinça sem que houvesse pressão excessiva para não ocorrer perda de água absorvida (Delucis, 2018).

4.2.5. Propriedades térmicas das espumas de poliuretano

Para a avaliação da estabilidade térmica das cargas, do PU puro e das amostras de PU carregadas com BSG foi utilizada a técnica de termogravimetria em um equipamento SDT, modelo Q600 da TA Instruments, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera de nitrogênio.

As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PU puro e das amostras de PU carregadas com BSG foram avaliadas utilizando a técnica de DSC em um calorímetro, modelo Q2000 da TA Instruments, no intervalo de -85°C e 300°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as temperaturas e entalpias determinadas a partir do segundo ciclo de aquecimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades do Bagaço de Malte

O teor médio de umidade do bagaço de malte utilizado nos ensaios foi de 73,7 \pm 0,9%, o que está dentro de níveis normalmente encontrados para este tipo de resíduo, uma vez que o processo de filtração do mosto cervejeiro, em seu método tradicional e adotado pelas microcervejarias, ocorre sem a prensagem do material. O mosto líquido escoar através da cama de malte movido apenas pela força da gravidade para chegar ao da tina de filtração e ser bombeado para a tina de fervura.

Os resultados obtidos para a composição química do bagaço de malte estão apresentados na Tabela 5.1. Na tabela 5.2, são mostrados os teores de composição química do bagaço de malte observados na literatura.

Tabela 5.1. Composição do bagaço de malte analisado (porcentagem em base seca).

Componente	Teor (%)
Proteínas	9,59 \pm 0,89
Extrativos	6,01 \pm 0,12
Cinzas	4,01 \pm 0,03
Fibras Brutas (celulose, hemicelulose e lignina)	79,96 \pm 1,05

Nota-se que a composição do material analisado é similar aos valores de cinzas e extrativos (óleos/gorduras) verificados na literatura (Mussatto e Roberto, 2006; Meneses et al., 2013; Wilkinson et al., 2014; Qin et al., 2018). As variações observadas nos níveis de proteínas e fibras brutas podem ser majoritariamente explicadas pela variação nos tipos de malte, pelas diferentes receitas utilizadas na fabricação de cervejas e pelos métodos de produção empregados. Contribuições menores para estas diferenças também vêm das diferentes metodologias de análise adotadas pelos

pesquisadores, que se alteram devido ao avanço nas técnicas de quantificação e à disponibilidade de novos equipamentos, reagentes e ferramentas de análise.

Tabela 5.2. Composição do bagaço de malte observado na literatura (porcentagem em base seca).

Componente	Mussatto e Roberto (2006)	Meneses et al. (2013)	Wilkinson et al. (2014)	Qin et al. (2018)	Massardi et al. (2020)
Proteínas (%)	15,20	24,70	26,60	22,44	21,16
Extrativos (%)	5,80	n.d.	5,20	5,30	8,33
Cinzas (%)	4,60	4,20	2,70	3,54	3,76
Fibras Brutas (celulose, hemicelulose e lignina) (%)	73,00	60,30	47,50	66,10	66,00

Especificamente, no estudo do bagaço de malte em questão, o processo cervejeiro que a cervejaria utiliza, inclui uma etapa de descanso do malte a temperaturas de 48 a 55°C por 20 minutos, um procedimento conhecido como parada proteica. Durante este período, enzimas como proteases, endopeptidase e carboxipeptidases atuam convertendo uma significativa quantidade de proteínas em aminoácidos e peptídeos livres (Gerber Hornink, 2022). A razão para manter o malte nesta condição de temperatura é minimizar a formação excessiva de espuma e de turbidez na cerveja final.

A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier aplicada ao bagaço de malte, empregado como carga nas espumas de PU (Figura 5.1), revelou faixas de absorção entre 3200-3500 cm^{-1} , correspondentes aos grupos -OH presentes na celulose. Observaram-se bandas de absorção em 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} , associadas à extensão de -CH (lignina e celulose). A banda de absorção em 1742 cm^{-1} está relacionada à ligação C=O, característica de grupos carboxil (-COOH, COOCH₃), típicos de ácidos carboxílicos e ésteres (hemicelulose e lignina). A absorção identificada em 1633 cm^{-1} pode estar vinculada à deformação angular de ligações C-O em álcoois primários ou (OH de celulose e hemicelulose) e/ou à deformação angular das ligações H-O-H de água absorvida (Hoi e Martincigh, 2013). A banda de 1150 cm^{-1} representa as vibrações de alongamento das ligações C-O-C e C-OH presentes na celulose. Ademais, a banda de absorção relativamente forte em 1022 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento das ligações C-O em ácidos carboxílicos. Ainda

na faixa de 897 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações B-glicosídicas entre anéis de glicose na celulose e hemicelulose. (Bai e Abraham, 2002; Feng et al., 2011; Hoi e Martincigh, 2013; Wahab et al., 2010).

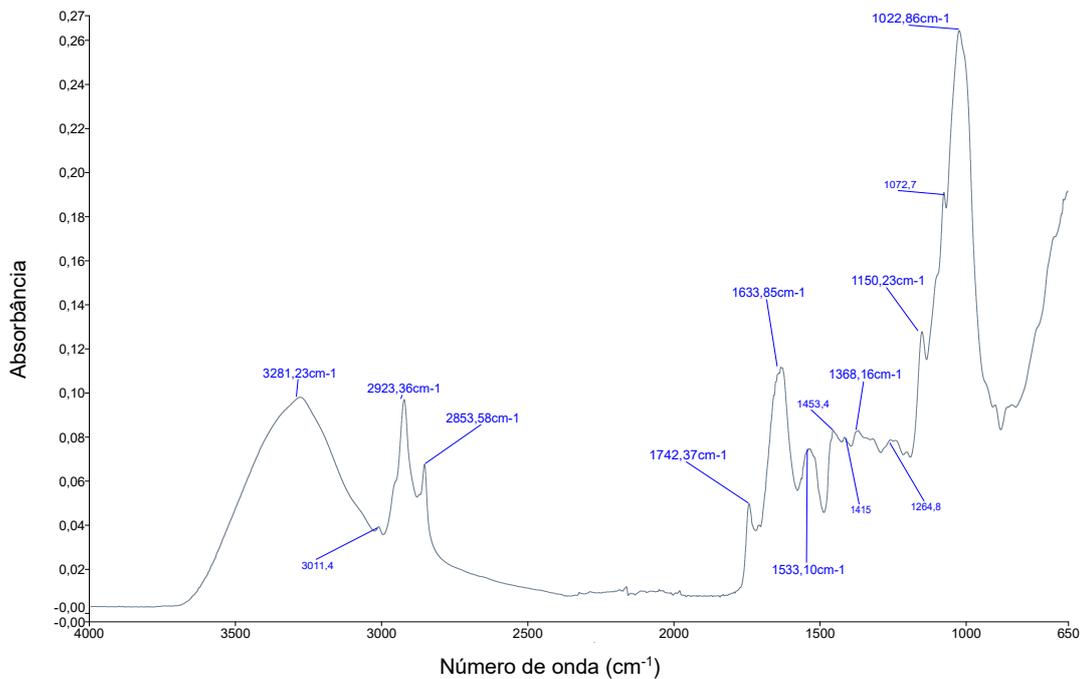


Figura 5.1. Espectro de FTIR do bagaço de malte.

O BSG, ou bagaço de cevada maltada, é um subproduto resultante do processo de mosturação durante a fabricação de cerveja. Este material é composto primariamente por cascas, filamentos de fibras e remanescentes do endosperma, conforme descrito por Ktenioudaki et al. (2012). A análise estrutural do BSG revela uma matriz compacta onde se distribuem tanto as fibras quanto os componentes não fibrosos (hemicelulose e lignina). Esta caracterização estrutural foi similarmente observada em estudos anteriores realizados por Mussatto et al. (2006), que destacaram a presença desses componentes como significativos no contexto da composição do BSG.

A observação detalhada dessa estrutura, como pode ser visualizada nas imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 5.2). A presença de fibras e componentes lignocelulósicos, como hemicelulose e lignina, sugere que o

BSG possui um grande potencial para aplicações em bioprocessos, incluindo a produção de bioetanol, materiais compósitos e como substrato para cultivo de microrganismos. Ademais, a compreensão detalhada desses componentes e sua interação estrutural é crucial para otimizar tais aplicações, maximizando o valor agregado deste subproduto da indústria cervejeira.

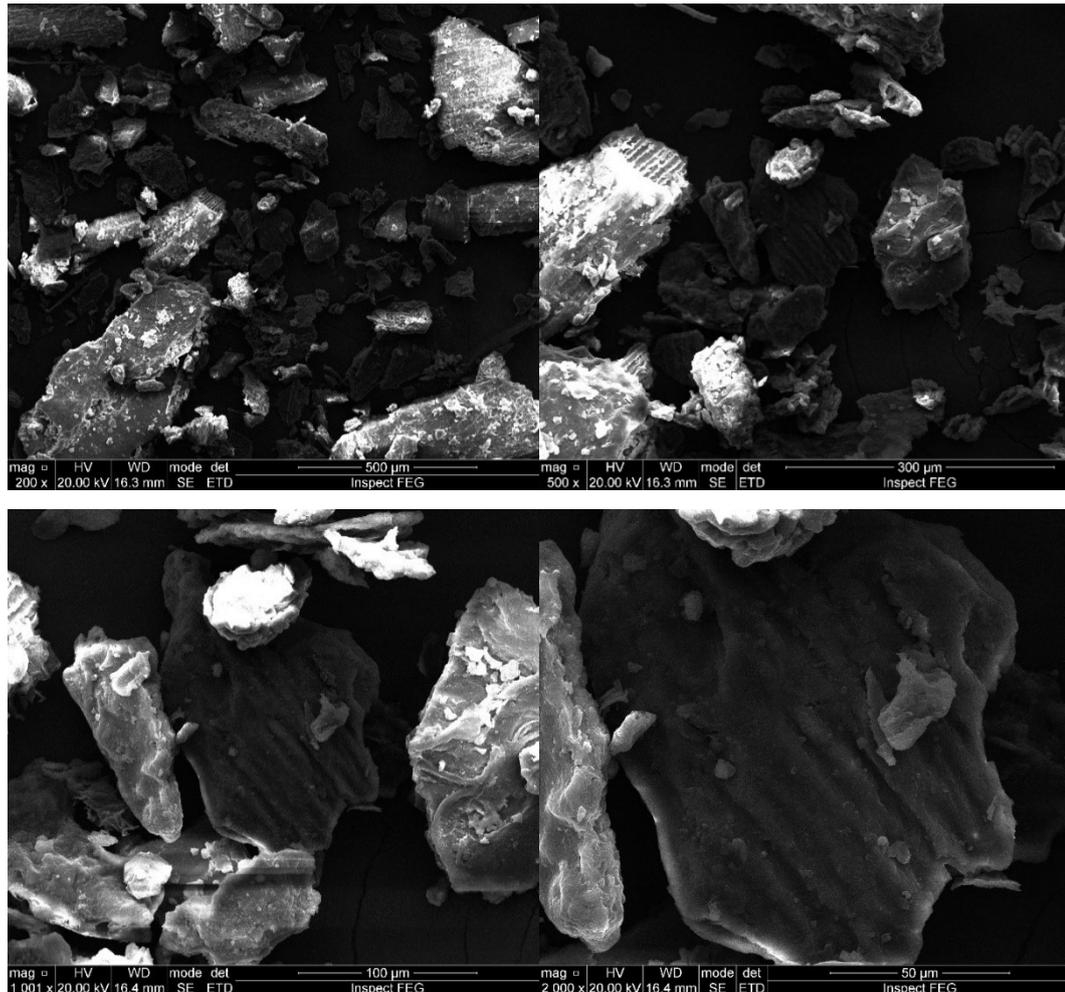


Figura 5.2. Imagens de MEV do bagaço de malte.

A Figura 5.3 mostra a curva TGA/DTG para o bagaço de malte. A degradação térmica do BSG pode ser dividida em três fases distintas. Na primeira fase, que ocorre entre 30 e 135°C, há a eliminação da umidade e de voláteis leves, resultando na perda de 14,81% da matéria. Na segunda fase, acontece a degradação dos principais componentes da biomassa, evidenciada por dois picos na curva DTG (282,13°C e 326,94°C), que correspondem à degradação da hemicelulose e da celulose, respectivamente, e inclui também parte da lignina (Yang et al., 2007; Chen et al.,

2012). Essa fase acarreta uma degradação térmica de 48,70% do material. Pesquisas indicam que a lignina se decompõe em um amplo intervalo de temperaturas, o que é atribuído às diferentes estabilidades térmicas dos seus numerosos grupos funcionais oxigenados (Brebun e Vasile, 2010). Acima de 400°C, a biomassa passa por uma decomposição contínua e lenta, principalmente devido à degradação da lignina em condições de alta temperatura (Lin e Chen, 2015).

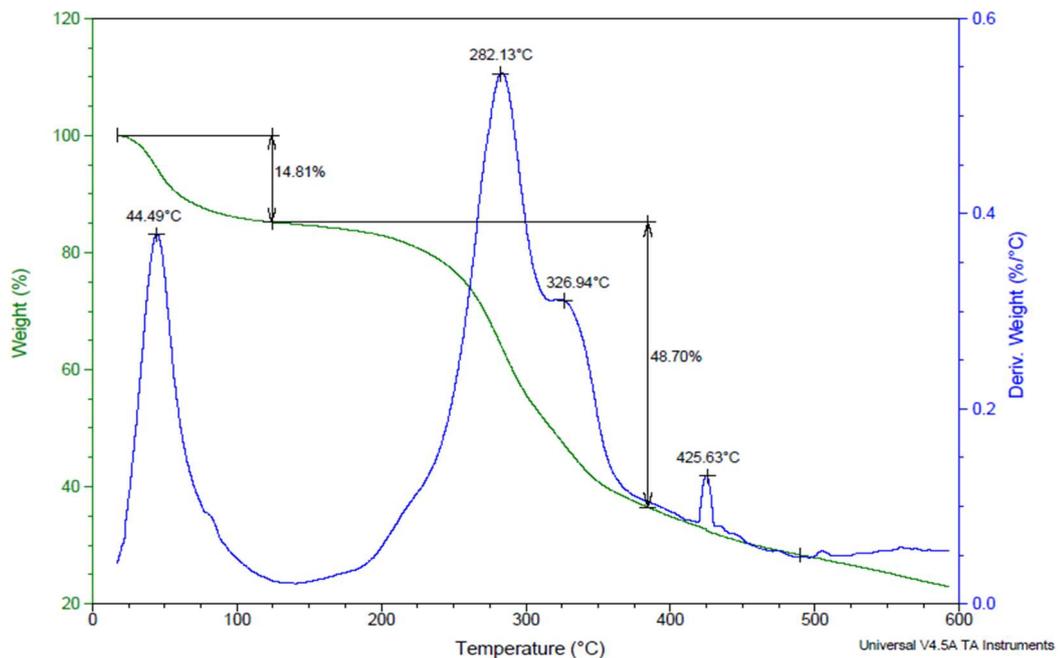


Figura 5.3 – Curva TGA/DTG do bagaço de malte.

A curva obtida do ensaio de DSC para a amostra de BSG puro, ilustrada na Figura 5.4, demonstra que, para o BSG na sua forma pura, não se detectou nenhum evento de fusão ou cristalização como era de se esperar para o intervalo de temperatura estudado.

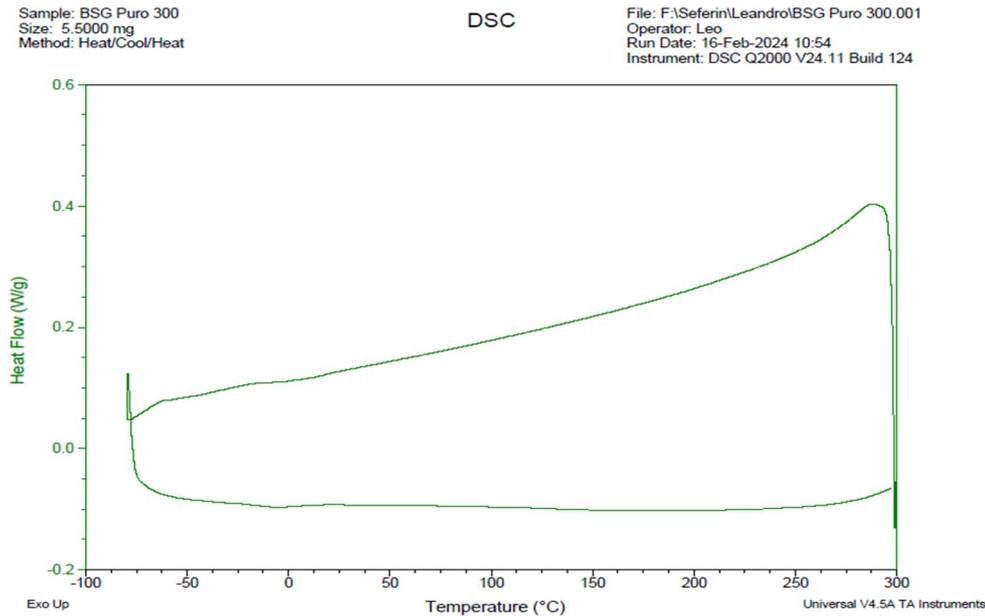


Figura 5.4. Curva de DSC do BSG.

5.2. Propriedades das espumas de PU

Os resultados da análise de FTIR aplicada aos compósitos de espuma de poliuretano mais bagaço de malte, mostraram que não houve significativa alteração na estrutura em função da adição de carga de BSG e do aumento proporcional da mesma em relação à espuma de poliuretano pura, conforme observado na Figura 5.5.

Uma banda larga característica, que indica vibrações de estiramento N-H na ligação uretana, é observada a 3330 cm^{-1} , sugerindo a formação de ligações de hidrogênio nas cadeias do PU. A ausência de picos próximos a 2270 cm^{-1} confirma o consumo completo dos grupos isocianato NCO durante a formação do PU. As frequências em 2927 , 2855 e 1463 cm^{-1} são indicativas dos estiramentos e vibrações de dobra de C-H presentes nos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda observada a 1693 cm^{-1} corresponde ao alongamento de ligações de hidrogênio entre os átomos de carbonila e hidrogênio (dos grupos OCONH) do uretano. Além disso, uma banda relacionada ao alongamento das ligações assimétricas OCONH em 1376 cm^{-1} também pode ser evidenciada. Já a banda em $1248 - 1257\text{ cm}^{-1}$, relacionada a vibrações de alongamento das ligações C-O, especialmente em grupos uretano, sugere a presença de grupos ésteres. A região em 1531 cm^{-1} corresponde às vibrações de dobra da ligação N-H e a região em 725 cm^{-1} está associada à

deformação fora do plano dos grupos C–H cis (Aranguren et al, 2007; Mosiewicki et al, 2009; Wang et al, 2015).

Os espectros de FTIR individuais das amostras estão disponíveis nos Anexos.

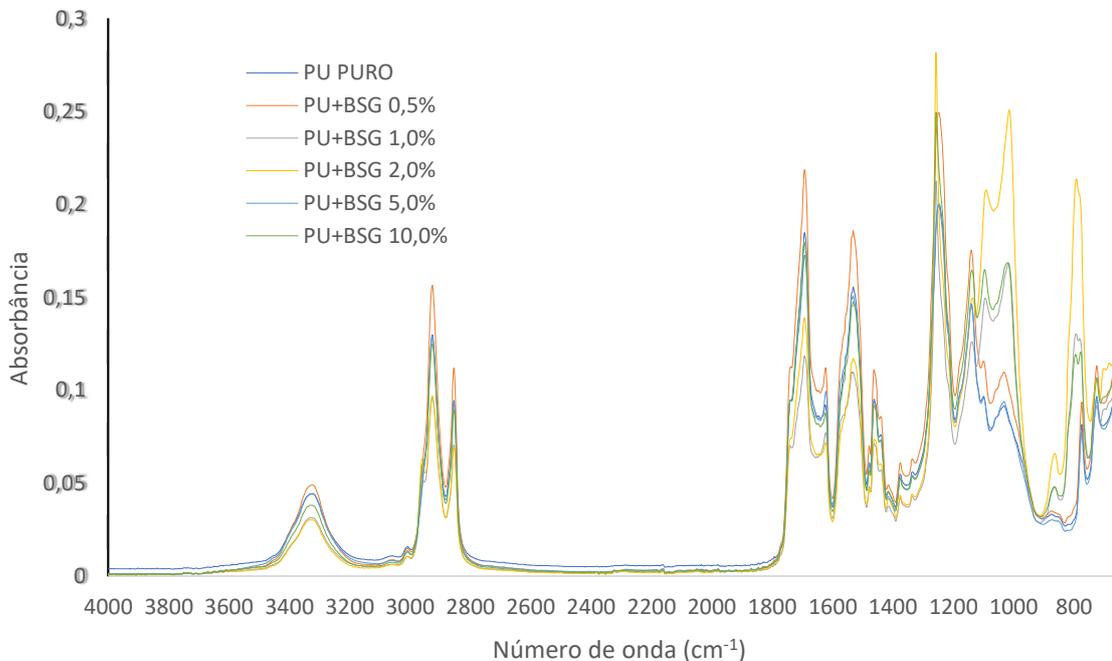


Figura 5.5. Espectros de FTIR das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte: (a) PU Puro, (b) PU + 0,5% de BSG, (c) PU + 1,0% de BSG, (d) PU + 2,0% de BSG, (e) PU + 5,0% de BSG e (f) PU + 10,0% de BSG.

Observando-se as figuras 5.6 e 5.7, verifica-se que, de uma forma geral, as espumas carregadas com BSG exibiram um diâmetro médio das células menor em comparação com a espuma de PU puro. Esse padrão é consistente com os resultados observados em pesquisas anteriores sobre espumas de PU que foram enriquecidas com cargas de origem natural (Gu et al., 2013; Nar et al., 2015). A redução no diâmetro das células foi atribuída à incorporação das cargas nas paredes celulares do polímero, o que pode enfraquecer a estrutura e causar rupturas em vários pontos. Contudo, é importante salientar que não há uma relação direta e proporcional entre o aumento na quantidade de BSG adicionado ao PU e a diminuição do diâmetro médio das células.

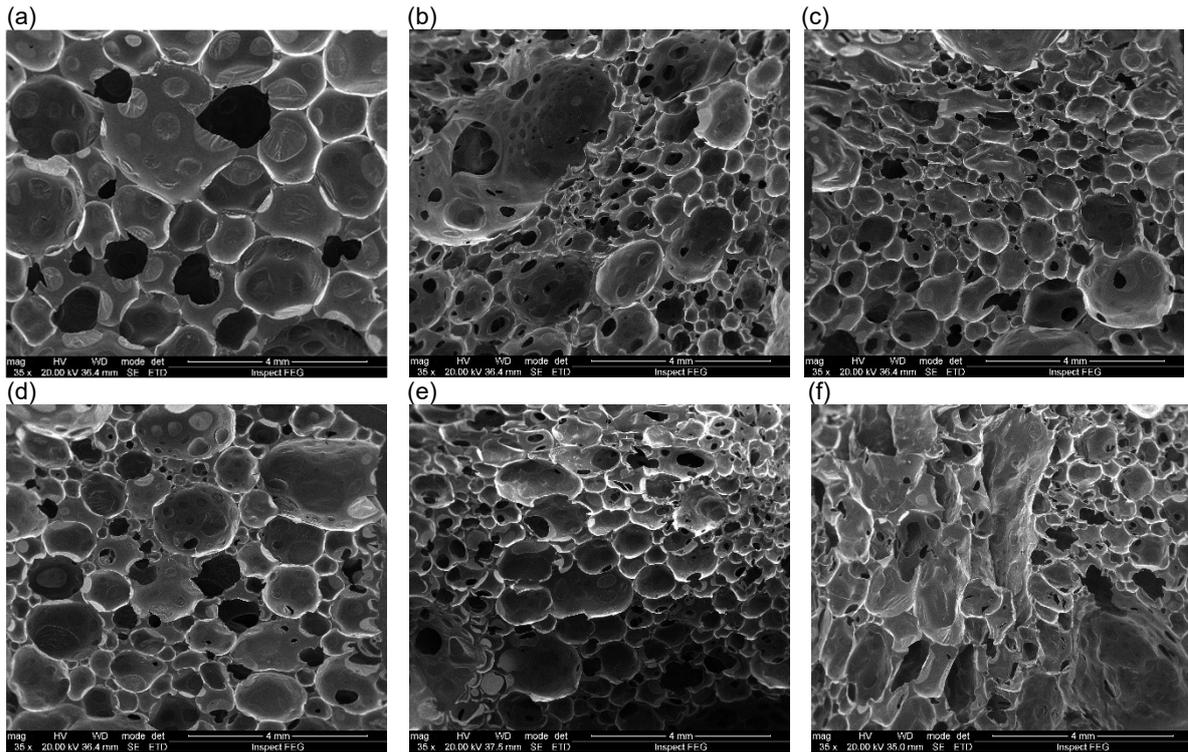


Figura 5.6. Micrografias das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte: (a) PU Puro, (b) PU + 0,5% de BSG, (c) PU + 1,0% de BSG, (d) PU + 2,0% de BSG, (e) PU + 5,0% de BSG e (f) PU + 10,0% de BSG.

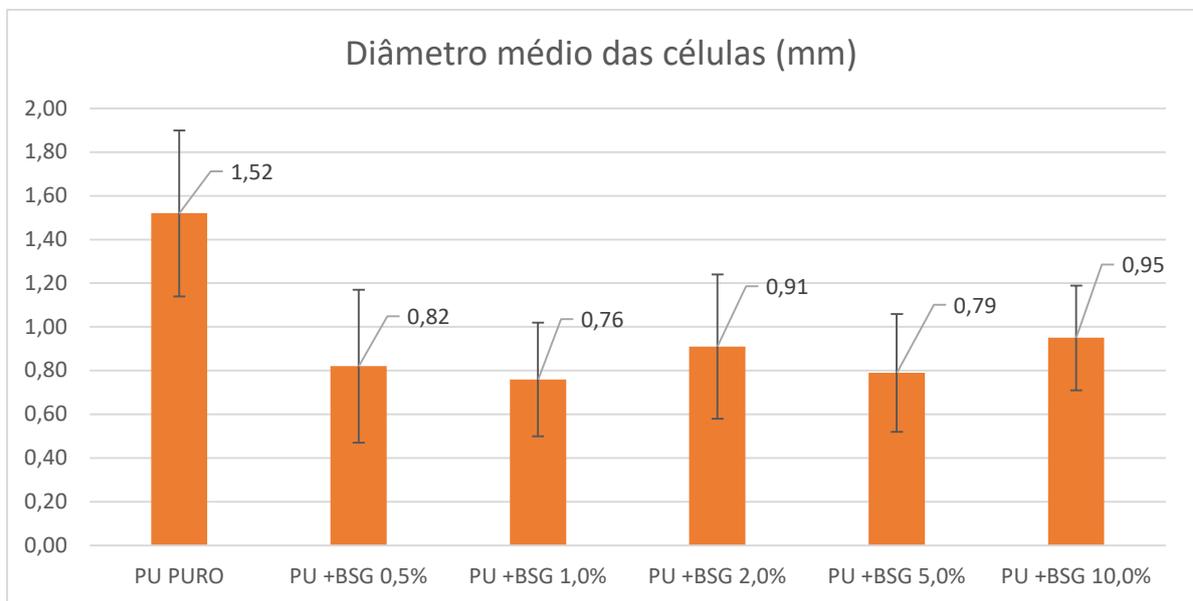


Figura 5.7. Diâmetro médio das células das espumas de PU puro e com os diferentes teores de bagaço de malte.

Observou-se um aumento na densidade aparente das amostras com carga de bagaço de malte em relação à amostra de espuma de PU puro. Entre as amostras carregadas, verificou-se um crescimento proporcional na densidade aparente com o aumento da quantidade de bagaço de malte incorporado às espumas. (Zieleniewska et al., 2016). Destaca-se, também, que os valores obtidos para as densidades aparentes das amostras estão na mesma faixa daqueles verificados na literatura para bioespumas de PU puros e com cargas (Zhou et al., 2016).

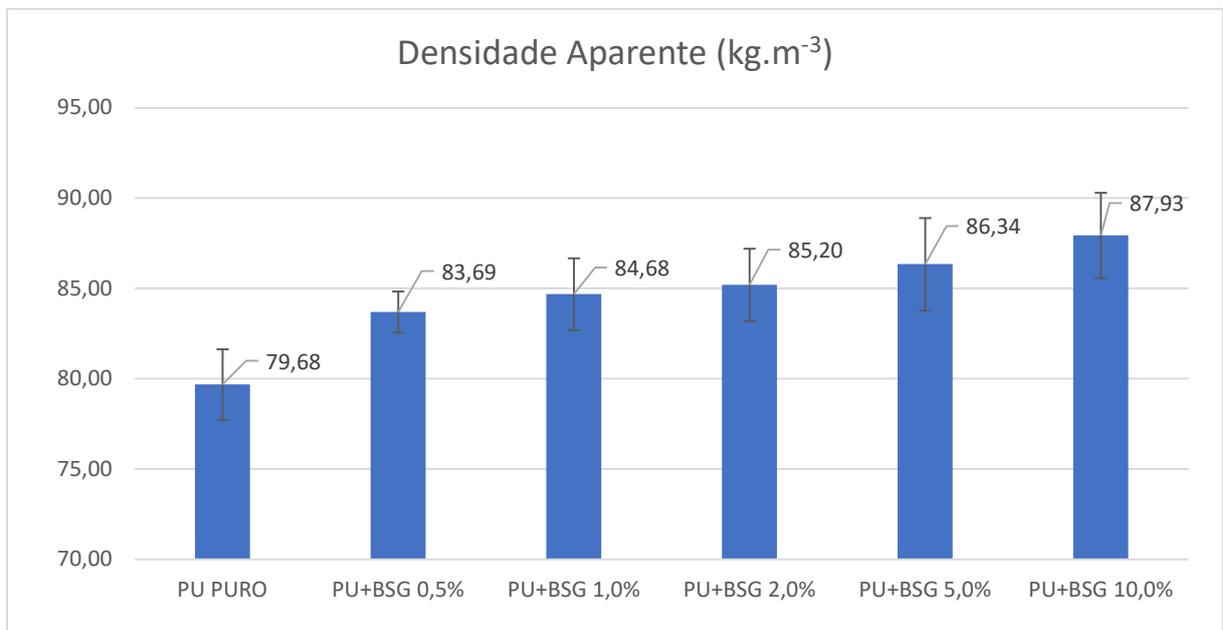


Figura 5.8. Densidade aparente das espumas de PU puro e com diferentes teores de bagaço de malte.

Espuma pura e espumas com cargas de bagaço de malte apresentaram comportamento semelhante no que tange à absorção de água conforme pode-se observar na Figura 5.9. Ocorreu um rápido preenchimento das células ao longo da primeira hora, seguida de uma gradual estabilização até a quinta hora. Esta estabilidade se manteve durante o período seguinte até 24 horas. Em relação à absorção percentual de água pelas amostras estudadas, notou-se que, logo nos primeiros 10 minutos de análise, houve uma captação média de $49,47 \pm 1,28\%$ de água, considerando o peso da espuma. Durante a primeira hora do experimento, a absorção de água prosseguiu a um ritmo acelerado, alcançando um valor médio de $60,85\% \pm 2,45\%$ em comparação ao peso da espuma. Posteriormente, o processo de absorção mostrou-se estável, com a estabilização ocorrendo após cinco horas de

experimento, mantendo-se constante por um período de 24 horas desde o início, com percentuais de $65,61\% \pm 1,78\%$ e $66,40\% \pm 2,26\%$, respectivamente.

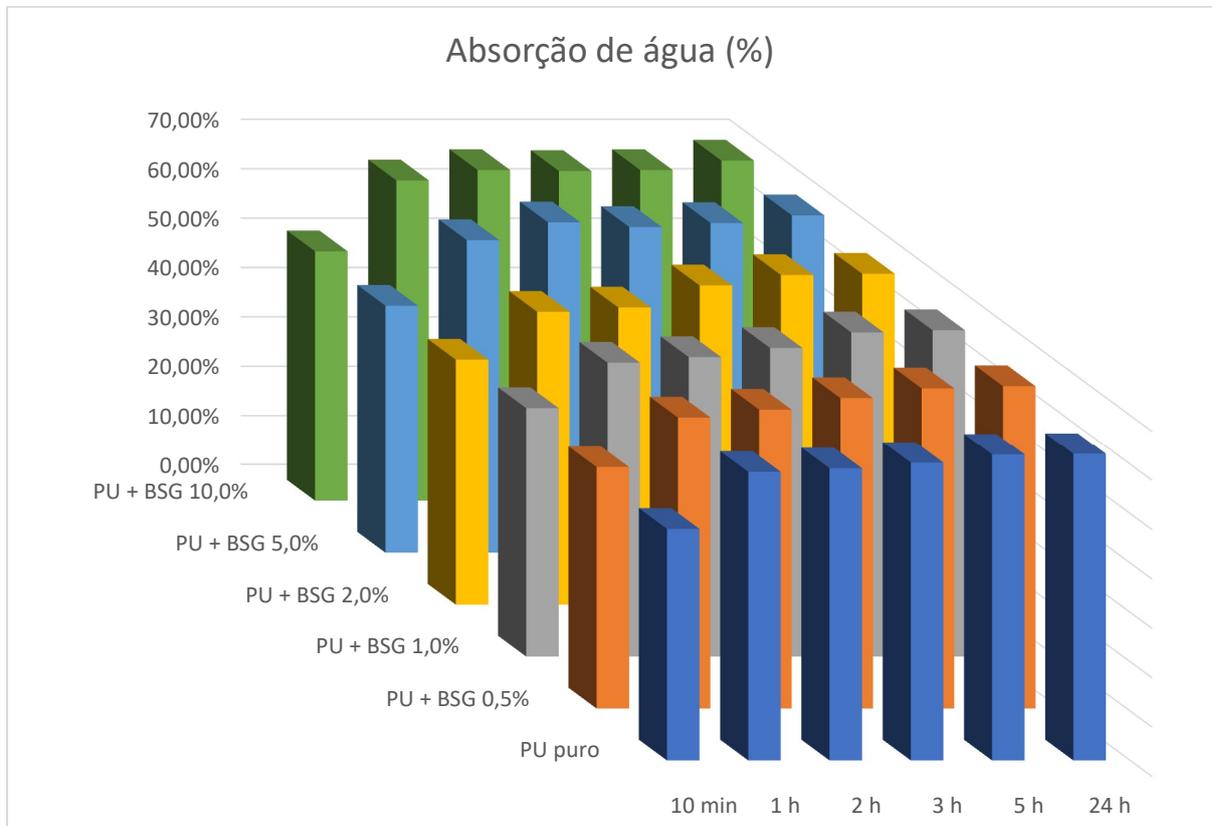


Figura 5.9. Absorção de água das espumas de PU puro e com diferentes teores de bagaço malte ao longo do tempo de imersão.

Conforme evidenciado na literatura, a capacidade de absorção de água das espumas de PU é influenciada tanto pela sua morfologia (estrutura aberta/fechada) quanto pela natureza hidrofóbica dos aditivos que são incorporados (Zieleniewska et al., 2016). Observa-se na Figura 5.9 que a inclusão de bagaço de malte afeta a absorção de água nas espumas compostas de PU. À medida que a porcentagem de bagaço de malte aumenta, também aumenta a absorção de água, devido à maior abertura das células das espumas de PU. Isso indica que a morfologia dos materiais porosos é o fator determinante principal no que tange à absorção de água das espumas compostas de PU. Adicionalmente, o aumento na absorção de água das espumas de PU, conforme a quantidade de bagaço de malte adicionado cresce, pode também ser atribuído ao caráter hidrofílico desse material (Hejna et al., 2024).

O comportamento térmico é um aspecto crucial para os polímeros, sendo que a resistência térmica de um polímero está associada ao rompimento das suas ligações mais frágeis em determinadas temperaturas. Esse processo resulta na degradação do polímero, evidenciada pela diminuição do peso molecular. As figuras 5.10 e 5.11 ilustram a degradação das amostras em resposta ao aumento da temperatura. Nos anexos, estão disponíveis as curvas TGA/DTG de cada amostras separadamente.

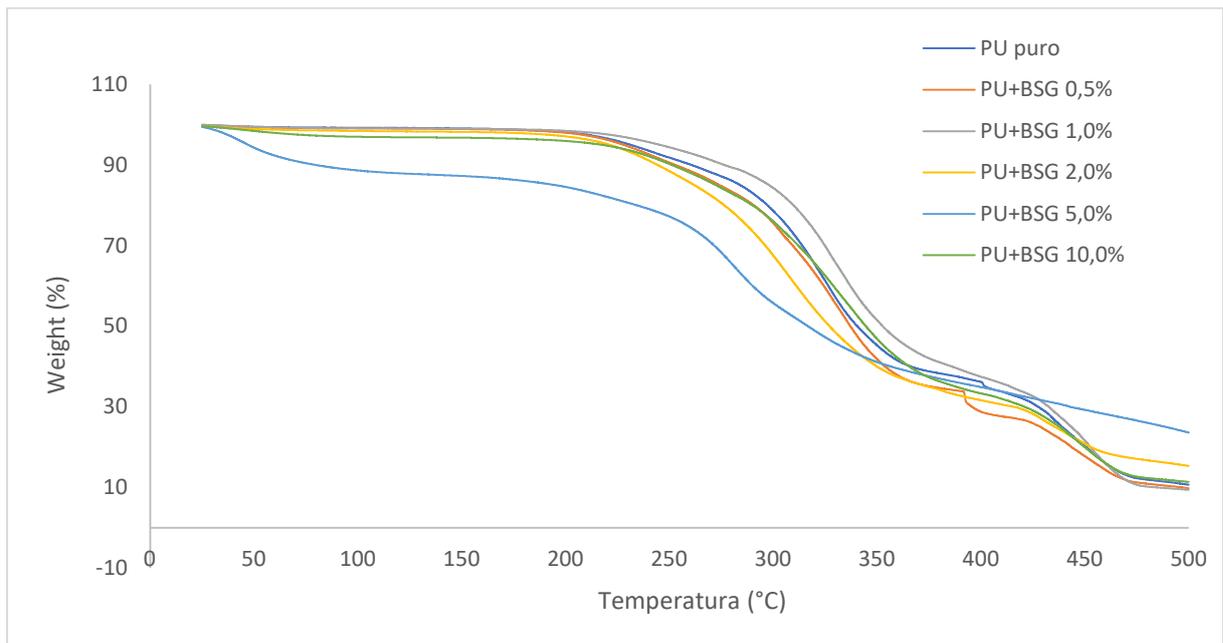


Figura 5.10. Curva TGA das amostras analisadas.

A literatura sugere que os poliuretanos geralmente passam por três fases principais de degradação (Das et al., 2015; Hablot et al., 2008; Malik e Kaur, 2018). No estudo de Rabelo Aparício et al. (2024), essas fases são descritas em detalhe: inicialmente, por volta de 320°C, ocorre a degradação das ligações uretano; entre 350°C e 450°C, há a degradação dos segmentos macios de poliuretano e de ligações como C=O, C=C, C-O, C-O-H; e entre 400°C e 500°C, procede-se a decomposição das ligações éster do pré-polímero.

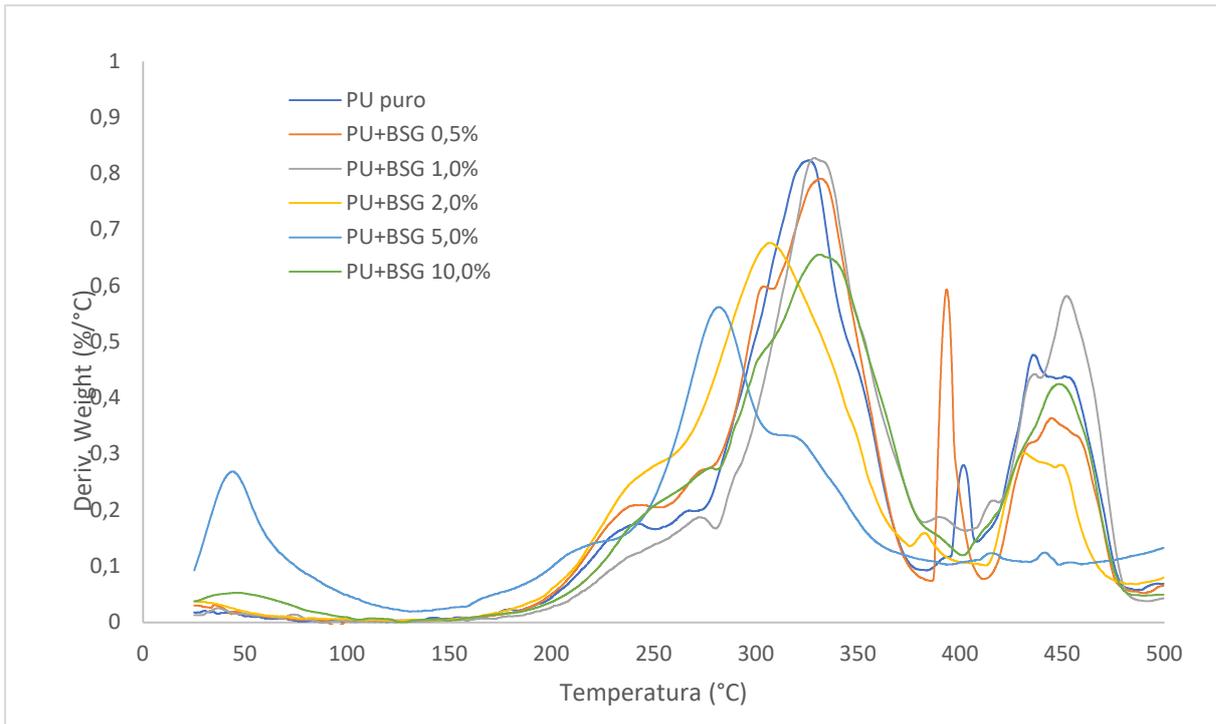


Figura 5.11. Curva DTG das amostras analisadas.

Este estudo segmentou a degradação térmica dos materiais analisados em duas fases principais, conforme apresentado na tabela 5.3. A perda de massa na primeira fase aconteceu entre 150°C e cerca de 380°C. Segundo alguns pesquisadores (Luo e Li, 2014; Wolska et al., 2012; Javni et al., 2000), esta fase pode ser subdividida em duas regiões: a primeira, entre 150°C e 300°C, associada à quebra das ligações uretânicas, e a segunda, entre 300°C e 400°C, relacionada à degradação dos polióis (segmentos flexíveis). Neste intervalo, ocorreu a maior decomposição dos materiais, entre 60 e 65%. Na segunda fase, de 380°C a 500°C, a perda de massa variou entre 20 e 30% e está ligada à ruptura das ligações éster do poliuretano, além de regiões flexíveis e grupos funcionais N-H e C=O (Rabelo Aparício et al., 2024; Protzek et al., 2019). Quando a temperatura excedeu 500°C, a curva de perda de peso estabilizou com um peso residual de cerca de 11%, composto principalmente por coque e cinzas (Luo et al., 2013).

Tabela 5.3. Etapas de decomposição das amostras analisadas no ensaio de TGA/DTG.

Amostra	% de decomposição do material em cada etapa	Faixa de temperatura de decomposição (°C)	T de máxima decomposição do material (°C)	% de resíduo a 500°C
Pu puro	60	180 - 380	325	11
	25	380 - 500	436	
PU+BSG 0,5%	65	180 - 390	329	10,1
	24,5	390 - 500	443	
PU+BSG 1,0%	60	180 - 380	328	9,2
	30,4	380 - 500	448	
PU+BSG 2,0%	63,8	150 - 380	307	15,8
	19,3	380 - 500	433	
PU+BSG 5,0%	12,2	25 - 130	43	24,8
	52,7	150 - 390	282	
PU+BSG 10,0%	63,4	150 - 400	332	11,7
	21,3	400 - 500	448	

A maioria das amostras de espumas de PU carregadas de BSG apresentou comportamento semelhante quanto a perda de massa em função da temperatura. A exceção foi a amostra PU+BSG 5,0%. A perda de 12,2% de massa nesta amostra, entre 25°C e 130°C, pode ser atribuída à umidade absorvida pela amostra (Protzek et al., 2019). Nas outras faixas de temperatura, a amostra mostrou um comportamento similar às demais amostras, mas com uma menor perda de massa entre 150°C e 390°C (52,7%) e uma quantidade maior de resíduo (24,8%).

Diferentemente do que ocorreu na análise de DSC do bagaço de malte puro, nas amostras de espuma de PU com adições variadas de BSG, foram identificados pontos específicos de fusão e cristalização, conforme descrito na Tabela 5.4. Contudo, a introdução e o aumento da quantidade de BSG não parece alterar significativamente os valores das entalpias de fusão e cristalização. Para uma melhor visualização, os gráficos dos ensaios de DSC das amostras de espumas de PU com carga de BSG foram incluídos nos anexos.

Esses achados podem ser explicados pela possível dificuldade em dispersar homogeneamente a carga de BSG no meio polimérico, uma vez que o bagaço de malte foi adicionado na forma de pó de granulometria entre 200 e 300 micrômetros e misturado manualmente. Esta falta de homogeneidade pode ter causado a

concentração da carga durante a reação de polimerização e formação das espumas. Isso poderia afetar a preparação da amostra para os ensaios, considerando a mínima quantidade de material requerida para as análises. Além disso, o formato de espuma das amostras, pode ter prejudicado a realização dos ensaios de DSC.

Tabela 5.4. Dados obtidos nos ensaios de DSC das amostras de espumas.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
Pu puro	234,07	6,22	185,87	6,72
PU+BSG 0,5%	243,31	15,79	220,75	17,20
PU+BSG 1,0%	242,23	17,57	222,53	20,53
PU+BSG 2,0%	225,63	2,12	n.d.*	n.d.*
PU+BSG 5,0%	237,12	13,38	195,88	6,84
PU+BSG 10,0%	223,33	4,57	n.d.*	n.d.*

* n.d. = não detectado

Para alcançar dados mais precisos, uma melhor dispersão da carga de BSG poderia ser conseguida por meio da utilização de técnicas de mistura, que incluem agitação em alta velocidade e o uso de ultrassom, por exemplo. A preparação de amostras em outro formato que não espuma, também poderia ser um fator importante para a obtenção de melhores resultados.

6. CONCLUSÕES

O objetivo central deste estudo consistiu em examinar a aplicação do bagaço de malte cervejeiro como carga em espumas de poliuretano, que foram sintetizadas a partir do óleo de mamona como polioli. Durante a análise, foram consideradas algumas propriedades do bagaço de malte e dos compósitos resultantes, com o intuito de investigar as eventuais alterações nas características desses materiais decorrentes da incorporação das diferentes quantidades desse resíduo proveniente da indústria cervejeira.

A caracterização do bagaço de malte revelou que este resíduo possui grande potencial para ser empregado como reforço em matrizes poliméricas devido à sua alta concentração de fibras brutas, que ultrapassa 75%. Esse elevado conteúdo fibroso faz dele um aditivo eficaz na produção de compósitos.

A análise térmica do BSG, usando técnicas de TGA/DTG, demonstra que este resíduo mantém estabilidade térmica até aproximadamente 200°C, indicando sua viabilidade como reforço estrutural em compósitos poliméricos. Quando exposto a temperaturas superiores, a degradação de componentes como celulose, hemicelulose e lignina faz com que o bagaço de malte seja uma opção atrativa para uso em geração de energia.

As espumas de poliuretano, incorporando bagaço de malte e utilizando óleo de mamona como biopolioli, foram produzidas por meio de um processo de expansão livre e submetidas a uma pós-cura em estufa a 60°C por duas horas. Foi notada uma distribuição inconsistente do bagaço adicionado, resultando em acúmulos de BSG em certas áreas das espumas, o que comprometeu a uniformidade da estrutura celular delas. Isso também dificultou a obtenção de amostras homogêneas para alguns

testes, devido à quantidade de material necessária para amostragem ser muito pequena.

Em termos de análise por FTIR, os estudos mostraram que a incorporação de BSG às espumas de poliuretano não alterou significativamente a estrutura química do material, apesar da variação na carga adicionada. Os espectros de FTIR continuaram apresentando picos nas mesmas faixas de comprimento de onda, com apenas pequenas mudanças na intensidade de alguns destes picos.

Por outro lado, as avaliações feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que a adição de BSG resultou em uma diminuição no tamanho das células das espumas de poliuretano e um aumento no número de células rompidas nas amostras que continham o bagaço.

A incorporação de bagaço de malte nas espumas resultou em um aumento da densidade aparente, que mostrou uma correlação direta com a quantidade de carga adicionada. Outro efeito observado foi o aumento na absorção de água, uma consequência direta tanto do impedimento na formação de células fechadas e uniformes quanto do caráter hidrofílico do BSG, que ampliou os espaços internos nas espumas, facilitando a infiltração de água.

Quanto aos estudos térmicos realizados por meio de TGA e DSC, verificou-se que a inclusão do bagaço de malte não modificou significativamente a estabilidade térmica ou o comportamento das espumas de poliuretano diante do aumento de temperatura. As análises de TGA indicaram padrões de degradação muito similares, evidenciando pequenas variações na perda de massa. Os testes de DSC também mostraram resultados semelhantes entre as amostras, embora algumas distorções tenham sido observadas. Essas distorções podem ter sido causadas pela dificuldade em alcançar uma dispersão homogênea das cargas na matriz polimérica, como mencionado anteriormente.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as propostas para dar continuidade e complementar os estudos da utilização de bagaço de malte cervejeiro como carga em espumas de poliuretano destacam-se:

- melhorar a distribuição da carga de bagaço de malte na matriz polimérica através da aplicação de outras técnicas de dispersão desta carga nos reagentes antes da polimerização;
- estudar a adição de compatibilizantes entre carga e matriz polimérica;
- tratar previamente o bagaço de malte antes de sua incorporação na matriz polimérica;
- estudar a existência de possíveis interações químicas entre carga e reagentes durante a polimerização que possam incrementar alguma propriedade das espumas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACACIO, K., Kapaldo, J., Orekoya, M., Sahni, S., Apyan, A., Kim, P., et al. IPRO 340: Business study of alternative uses for brewers spent grain. **Illinois Institute of Techonology, Final Project Report, Faculty advisors: M. Dushay and str. Lewis,**. Disponível em< <https://bit.ly/2S6jdke>>, acesso em 19 agosto 2022, v. 10, n. 07, p. 2019, 2011.

AGRAWAL, A.; Kaur, R.; Walia, R. S. PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview. **European Polymer Journal**, v. 95, p. 255–274, 2017.

AINSWORTH, P., İbanoğlu, Ş., Plunkett, A., İbanoğlu, E., and Stojceska, V. Effect of brewers spent grain addition and screw speed on the selected physical and nutritional properties of an extruded snack, *J. Food Eng.* 81, 702–709, 2007.

AKITA, H., Nakashima, N., and Hoshino, T. Bacterial Production of Isobutanol without Expensive Reagents. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 99, 991–999, 2015

ALIYU, S., e Bala, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 10 (3), p. 324–331, 2011.

ALMENDINGER, M., Rohn, S., Pleissner, D. Malt and beer-related by-products as potential antioxidant skin-lightning agents for cosmetics. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, n. 100282, 2020.

ALU'DATT, M. H., Gammoh, S., Rababah, T., Almomani, M., Alhamad, M. N., Ereifej, K., Nasser, S. A. Preparation, characterization, nanostructures and bio functional

analysis of sonicated protein co-precipitates from brewers' spent grain and soybean flour. **Food Chemistry**, v. 240, p. 784–798, 2018.

ALU'DATT, M. H., Al-Rabadi, G. J., Alli, I., Ereifej, K., Rababah, T., Alhamad, M. N., e Torley, P. J. Protein co-precipitates: A review of their preparation and functional properties. **Food & Bioproducts Processing**, v. 91(4), 327–335, 2013.

AMIRVARESI, A., Nikounezhad, N., Amirahmadi, M., Daraei, B., and Parastar, H. Comparison of Near-Infrared (NIR) and Mid-infrared (MIR) Spectroscopy Based on Chemometrics for Saffron Authentication and Adulteration Detection. **Food Chemistry**, v. 344, n. 128647, 2021.

ARANGUREN, M. I.; Rácz, I.; Marcovich, N. E. Microfoams based on castor oil polyurethanes and vegetable fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 5, p. 2791–2800, 2007.

ARDUINI-SCHUSTER, M.; Manara, J.; Vo, C. Experimental characterization and theoretical modeling of the infrared-optical properties and the thermal conductivity of foams. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 98, p. 156-164, 2015.

ARENDDT, E. K., Moroni, A., and Zannini, E. Medical nutrition therapy: Use of sourdough lactic acid bacteria as a cell factory for delivering functional biomolecules and food ingredients in gluten free bread, **Microb. Cell Factories**, 10 (Suppl. 1), S15, 2011.

ASHMAN, C. H., Gao, L., and Goldfarb, J. L. Silver Nitrate In Situ Upgrades Pyrolysis Biofuels from Brewer's Spent Grain via Biotemplating. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 146, n. 104729, 2020.

AZEEM, B., KuZilati, K., Zakaria, B. M., Abdul, B., Trinh, H., Thanh. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, 2014.

BABB, D. A. Polyurethanes from Renewable Resources. *Advances in Polymer Science*. In: RIEGER, B.; Künkel, A.; Coates, G. W.; Reichardt, R.; Dinjus, E.; Zevaco, T. A. **Synthetic Biodegradable Polymers**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2011. cap. 9, p. 315. Disponível em: <10.1007/978-3-642-27154-0> Acesso em: 06 setembro 2022.

BAI, R. S.; Abraham, T. E. Studies on enhancement of Cr (VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*. **Water research**. V. 36, p. 1224-1236, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00330-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00330-X)>. Acesso em: 12 mar. 2024.

BANIK, I.; Sain, M. M. Role of refined paper fiber on structure of water blown soy polyol based polyurethane foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 14, p. 1515-1524, 2008.

BARBU, M.C., Montecuccoli, Z., Förg, J., Barbeck, U., Klímek, P., Petutschnigg, A., Tudor, E.M., Potential of brewer's spent grain as a potential replacement of wood in pMDI, UF or MUF bonded particleboard. **Polymers**, v. 13 (3), p. 319, 2021.

BARTOLOMÉ, B., Santos, M., Jiménez, J., del Nozal, M., and Gómez Cordovés, C. (2002) Pentoses and hydroxycinnamic acids in brewer's spent grain. *Journal of Cereal Science*, v. 36, p. 51–58, 2002.

BASHARI, A., Rouhani Shirvan, A., Shakeri, M. Cellulose-based hydrogels for personal care products. **Polymer Advanced Technology**. 2018, v. 29, p. 2853–2867, 2018.

BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (2008) Futterwert, Konservierung und erfolgreicher Einsatz beim Wiederkäuer. Disponível em: <https://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/publikationen/daten/informationen/p_29845.pdf> Acesso em: 19 setembro 2022.

BEHERA, S., Mahanwar, P.A. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: A review. **Polymer Technology and Materials**, v. 59, p. 341–356, 2020.

BIANCO, A., et al. Microbial and Chemical Dynamics of Brewers' Spent Grain during a Low-Input Pre-vermicomposting Treatment. **Science of The Total Environment**, v. 802, n. 149792, 2022.

BLANDINO, A., Al-Aseeri, M., Pandiella, S., Cantero, D., and Webb, C. Cereal-based fermented foods and beverages. **Food Research International**, v.36, p. 527–543, 2003.

BOCHMANN G., Drosig B. and Fuchs W. Anaerobic digestion of thermal pretreated brewers' spent grains. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34 (4), p. 1092–1096, 2015.

BONIFÁCIO-LOPES T., Teixeira J.A. and Pintado M. Current extraction techniques towards bioactive compounds from brewer's spent grain – a review. **Critical Reviews in Food Science Nutrition**, v. 60, p. 2730–2741, 2020.

BOREL, Lidja DMS et al. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. **Industrial crops and products**, v. 121, p. 388-395, 2018.

BORTOLETTO-SANTOS, R., Ribeiro, C., Polito, W. L. Controlled release of nitrogen-source fertilizers by natural-oil-based poly(urethane) coatings: The kinetic aspects of urea release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 1–8, 2016.

BRANNON-PEPPAS, L., Harland, R.S. Absorbent polymer technology. **Studies in Polymer Science**, v. 3, p. 278.1990.

BREBU, Mihai; Vasile, Cornelia. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353, 2010.

CAETANO, N. S., Moura, R. F., Meireles, S., Mendes, A. M., and Mata, T. M. Bioethanol from Brewer's Spent Grains: Acid Pretreatment Optimization. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 1021–1026, 2013.

CAMPOS, K.C.G. et al. Quality measurements of cuiabana-type pork sausages added with brewing by-product flours. **Meat Science**, v. 179, n. 108441, 2021.

CARRIÇO, Camila S.; Fraga, Thaís; Pasa, Vânia M.D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53-61, 2016.

CASTILLA-ARCHILLA J., Papirio S. and Lens P.N.L. Two step process for volatile fatty acid production from brewery spent grain: hydrolysis and direct acidogenic fermentation using anaerobic granular sludge. **Process Biochem**, v. 100, p. 272–283, 2021.

CELUS, I., Brijs, K., Delcour, J. A. The effects of malting and mashing on barley protein extractability. **Journal of Cereal Science**, v. 44(2), p. 203–211, 2006.

CELUS, I., Brijs, K., and Delcour, J. A. Enzymatic hydrolysis of brewers' spent grain proteins and technofunctional properties of the resulting hydrolysates, *J. Agric. Food Chemistry*, v. 55, p. 8703–8710, 2007.

CHAIEB, Kamel et al. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. **Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives**, v. 21, n. 6, p. 501-506, 2007.

CHAN, K. E.; Yong, L. A.; Ko, Y.-F.; Mendez, S. Experimental and numerical studies of sustainable sandwich bio-composites derived from plant-based resources. **Journal of Sandwich Structures and Materials**, v. 19, n. 2, p. 192-215, 2017.

CHANDRAPALA, J., Oliver, C. M., Kentish, S., e Ashokkumar, M. Use of power ultrasound to improve extraction and modify phase transitions in food processing. **Food Reviews International**, v. 29(1), p. 67–91, 2013.

CHANG, L.-C.; Sain, M.; Kortschot, M. Effect of mixing conditions on the morphology and performance of fiber-reinforced polyurethane foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 51, n. 1, p. 103–119, 2015.

CHATTOPADHYAY, D. K.; Webster, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.

CHAVEZ, J. D., e Bruce, J. E. Chemical cross-linking with mass spectrometry: A tool for systems structural biology. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 48, p. 8–18, 2019.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78(11), p. 2563–2583, 1995.

CHEN, L., Remondetto, G. E., e Subirade, M. Food protein-based materials as nutraceutical delivery systems. **Trends in Food Science e Technology**, v. 17(5), p. 272–283, 2006.

CHEN, Z.; Yan, N.; Deng, J.; Smith, G. Flexural creep behavior of sandwich panels containing Kraft paper honeycomb core and wood composite skins. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 16-17, p. 5621–5626, 2011.

CHEN, Wei-Hsin; Ye, Song-Ching; Sheen, Heng-Kuang. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. **Bioresource technology**, v. 118, p. 195-203, 2012.

CHEN, J.; Yan, S.; Zhang, X.; Tyagi, R.D.; Surampalli, R.Y.; Valero, J.R. Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. **Waste Management**, v. 71, p. 164–175, 2018.

CHERUBIN, M. R., et al. Crop residue harvest for bioenergy: Production and its implications on soil functioning and plant growth: A review. **Scientia Agricola**, v. 75(3), p. 255–272, 2018.

CIECIERSKA, E.; Jurczyk-Kowalska, M.; Bazarnik, P.; Gloc, M.; Kulesza, M.; Kowalski, M.; Krauze, S.; Lewandowska, M. Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane foams with different types of carbon reinforcing materials. **Composite Structures**, v. 140, p. 67–76, 2016.

CODINA-TORRELLA, I., Rodero, L., Almajano, M.P. Brewing by-products as a source of natural antioxidants for food preservation. **Antioxidants**, v.10(10), n. 1512, 2021.

CONNOLLY, A., Piggott, C. O., e FitzGerald, R. J. Characterisation of protein-rich isolates and antioxidative phenolic extracts from pale and black brewers' spent grain. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 48(8), p. 1670–1681, 2013.

CONNOLLY, A., O'keeffe, M. B., Nongonierma, A. B., Piggott, C. O., e FitzGerald, R. J. Isolation of peptides from a novel brewers spent grain protein isolate with potential to modulate glycaemic response. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 52(1), p. 146–153, 2017.

CONNOLLY, A., O'Keeffe, M. B., Piggott, C. O., Nongonierma, A. B., e FitzGerald, R. J. Generation and identification of angiotensin converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from a brewers' spent grain protein isolate. **Food Chemistry**, v. 176, p. 64–71, 2015.

CORTÉZ-RUIZ, J. A., Pacheco-Aguilar, R., Lugo-Sánchez, M. E., Carvallo-Ruiz, M. G., e García-Sánchez, G. Production and functional evaluation of a protein concentrate from giant squid (*Dosidicus gigas*) by acid dissolution and isoelectric precipitation. **Food Chemistry**, v. 110(2), p. 486–492, 2008.

COSTA, A. P. O.; Silva, R. B.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L. Synthesis and characterization of soybean-oil-based polyurethane composites containing industrial

and agricultural residual wastes as fillers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1370–1376, 2012.

DA CRUZ, D. F., Bortoletto-Santos, R., Guimarães, G. G. F., Polito, W. L., Ribeiro, C. Role of polymeric coating on the phosphate availability as a fertilizer: Insight from phosphate release by castor polyurethane coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, p. 5890–5895, 2017.

DAS, Sonalee et al. Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. **Materials Express**, v. 5, n. 5, p. 377-389, 2015.

DE-SONG, T.; Gang-Mming, Y.; Bing, L.; Lin, L. Ultrasound-assisted Extraction of Protein from Brewer's Spent Grain [J]. **Modern Food Science and Technology**, v. 3, p. 256–284, 2010.

DELUCIS, Rafael de Ávila. Efeito da incorporação de resíduos de base florestal em propriedades de bioespumas rígidas de poliuretano. 2018.

DENSTADLI, V., Westereng, B., Biniyam, H. G., Ballance, S., Knutsen, S. H., and Svihus, B. Effects of Structure and Xylanase Treatment of Brewers' Spent Grain on Performance and Nutrient Availability in Broiler Chickens. **British Poultry Science**, v. 51 (3), p. 419–426, 2010.

DESROCHES, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 1, p. 38–79, 2012.

DING, C., Li, Z. X., Fang, B., e Yan, J. L. Fermentation of Brewers' spent grain by effective microorganisms to produce proteins feed. **Advanced Materials Research**, v. 396–398, p. 1980–1983, 2012.

DIPTEE, R., Smith, J., Alli, I., e Khanizadeh, S. Application of response surface methodology in protein extraction studies from brewer's spent grain. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 13(6), p. 457–474, 1989.

DOS SANTOS COSTA, R., et al. Enzymes produced by solid state fermentation of agro-industrial by-products release ferulic acid in bioprocessed whole-wheat breads. **Food Research International**, v. 140, n. 109843, 2021.

DUDEK, M., Świechowski, K., Manczarski, P., Koziel, J. A., and Białowiec, A. The Effect of Biochar Addition on the Biogas Production Kinetics from the Anaerobic Digestion of Brewers' Spent Grain. **Energies**, v. 12(8), n. 1518, 2019.

ELIOPOULOS, C., Arapoglou, D., Chorianopoulos, N., Markou, G., and Haroutounian, S. A. Conversion of Brewers' Spent Grain into Proteinaceous Animal Feed Using Solid State Fermentation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 29562–29569, 2021.

ERVIN, V., Alli, I., Smith, J., e Li, Z. Extraction and precipitation of proteins from brewer's spent grain. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 22(3), p. 216–221, 1989.

ESMAILZADEH, M.; DANESH MANESH, H.; ZEBARJAD, S. M. Role of SnO₂ nanoparticles on mechanical and thermal properties of flexible polyurethane foam nanocomposite. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 5, p. 1381–1388, 2016.

FAKOYA, M.B.; Van der Poll, H.M. Integrating ERP and MFCA systems for improved waste-reduction decisions in a brewery in South Africa. **Journal of Cleaner Production**, v. 40, p. 136–140, 2013.

FENG, N.; Guo, X.; Liang, S.; Zhu, Y.; Liu, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**. V.185, p.49-54, 2011. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>>. Acesso em: 12 mar. 2024.

FERNANDES, H., et al. Solid-state Fermented Brewer's Spent Grain Enzymatic Extract Increases In Vitro and In Vivo Feed Digestibility in European Seabass. **Scientific Reports**, v. 11, p. 1–15, 2021.

FERNÁNDEZ-DELGADO M.; Plaza P. E.; Coca M.; García-Cubero M. T.; González-Benito G.; Lucas S. Comparison of mild alkaline and oxidative pretreatment methods for biobutanol production from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 409–419, 2019.

FERREIRA S.F.; Buller L.S.; Maciel-Silva F.W.; Sganzerla W.G.; Berni M.D.; Forster-Carneiro T, Waste management and bioenergy recovery from açai processing in the Brazilian Amazonian region: a perspective for a circular economy. **Biofuels Bioprod Biorefin**, v. 15, p. 37–46, 2021.

FORSSELL, P., Kontkanen, H., Schols, H. A., Hinz, S., Eijssink, V. G., Treimo, J., Robertson, J. A., Waldron, K. W., Faulds, C. B., and Buchert, J. Hydrolysis of brewers' spent grain by carbohydrate degrading enzymes. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 114, p. 306–314, 2008.

FURLAN, L. G.; Duarte, U. L.; Mauler, R. S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1499-1501, 2012.

FUKASE, H., Ohdaira, E., Masuzawa, N., e Ide, M. Effect of ultrasound in soybean protein extraction. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 33(5S), n. 3088, 1994.

GARCÍA-PACIOS, V.; Jofre-Reche, J. A.; Costa, V.; Colera, M.; Martín-Martínez, J. M. Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonates of 1,6-hexanediol of different molecular weights. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 10, p. 1484–1493, 2013.

GARRIDO, M.; Correia, J. R.; Branco, F. A.; Keller, T. Creep behaviour of sandwich panels with rigid polyurethane foam core and glass-fibre reinforced polymer faces: Experimental tests and analytical modelling. **Journal of Composite Materials**, 48, n. 18, p. 2237-2249, 2014.

GARRIDO, M.; Correia, J. R.; Keller, T. Effects of elevated temperature on the shear response of PET and PUR foams used in composite sandwich panels. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 150–157, 2015.

GARRIDO, M. A.; Font, R.; Conesa, J. A. Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of flexible polyurethane foam. **Waste Management**, v. 52, p. 138–146, 2016.

GARRISON, T. F.; Kessler, M. R. Plant Oil-Based Polyurethanes. In: Madbouly, S.; Zhang, C.; Kessler, M. R. **Bio-based Plant Oil Polymers and Composites**. Kidlington: Elsevier, 2016. cap. 3, p. 37. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35833-0.00003-7>> Acesso em: 06 setembro 2022.

GBENEBOR, Oluwashina Philips et al. Lignin from Brewers' Spent Grain: Structural and Thermal Evaluations. **Polymers**, v. 15, n. 10, p. 2346, 2023.

GERBER HORNINK, G. Princípios da produção cervejeira e as enzimas na mosturação. 1ª ed. Alfenas: Unifal-MG, 2022. 97p. Disponível em: <<https://www.unifal-mg.edu.br/bibliotecas/fontes-de-informacao/e-book>>. Acesso em: 15 setembro 2023.

GHORBANI, S., Eyni, H., Bazaz, S.R., Nazari, H., Asl, L.S., Zaferani, H., Kiani, V., Mehrizi, A.A., Soleimani, M. Hydrogels Based on Cellulose and its Derivatives: Applications, Synthesis, and Characteristics. **Polymer Science, Series A**, v. 60, p. 707–722, 2018.

GIACOBBE S., Piscitelli A., Raganati F., Lettera V., Sannia G., Marzocchella A. *et al.* Butanol production from laccase-pretreated brewer's spent grain. **Biotechnol Biofuels**, v. 12, p. 47, 2019

GŁOWIŃSKA, E.; DATTA, J. A mathematical model of rheological behavior of novel bio- based isocyanate-terminated polyurethane prepolymers. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 123-129, 2014.

GU, R.; KHAZABI, M.; SAIN, M. Fiber reinforced soy-based polyurethane spray foam insulation. Part 2: Thermal and mechanical properties. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 3775- 3790, 2011.

GU, R.; SAIN, M. M. Effects of wood fiber and microclay on the performance of soy based polyurethane foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 30–38, 2013.

GU, R.; KONAR, S.; SAIN, M. Preparation and characterization of sustainable polyurethane foams from soybean oils. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 11, p. 2103–2111, 2012.

GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 273–279, 2013.

GUILHERME, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. ´eR., Martins, A. F., Paulino, A. T., et al. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nitrogen carrier: A review. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 365–385, 2015.

HABLOT, Elodie et al. Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 11, p. 922-929, 2008.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin Structure, Properties, and Applications. In: ABE, A.; DUSEK, K.; KOBAYASHI, S. **Biopolymers**, 2010. cap. 1, p. 1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/12_2009_12> Acesso em: 26 setembro 2022.

HATAKEYEMA, H., TANAMACHI, N., MATSUMURA, H., HIROSE, S., HATAKEYAMA, T. Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 431, n. 1-2, p. 155-160, 2005.

HE, Y. et al. Protein production from brewer's spent grain via wet fractionation: process optimization and techno-economic analysis. **Food Bioprod Process**, v. 126, p. 234–244, 2021.

HEJNA, Aleksander et al. More than just a beer—Brewers' spent grain, spent hops, and spent yeast as potential functional fillers for polymer composites. **Waste Management**, v. 180, p. 23-35, 2024.

HEREDIA-OLEA, E., Pérez-Carrillo, E., and Serna-Saldívar, S. O. Effect of Extrusion Conditions and Hydrolysis with Fiber-Degrading Enzymes on the Production of C5 and C6 Sugars from Brewers' Spent Grain for Bioethanol Production. **Biofuel Research Journal**, v. 5, p. 203–208, 2015.

HOI, L. W. S.; Martincigh, B. S. Sugar cane plant fibers: separation and characterization. **Industrial Crops and Products**. V. 47, p. 1-12, 2013.

HOU, X., Li, R., He, W., Dai, X., Ma, K., Liang, Y., et al. Superabsorbent polymers influence soil physical properties and increase potato tuber yield in a dry-farming region. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, p. 816–826, 2018.

HUSIC, S.; Javni, I.; Petrovic, Z.S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. **Composites Science and Technology**, p. 65, n. 1, p. 19–25, 2005.

IBARRURI, J., Cebrián, M., and Hernández, I. Solid State Fermentation of Brewer's Spent Grain Using *Rhizopus* Sp. To Enhance Nutritional Value. **Waste Biomass Valor**, v. 10, p. 3687–3700, 2019.

JAGUEY-HERNÁNDEZ, Y., et al. Thermoplastic Biofilms Obtained from an Arabinoxylan-Rich Fraction from Brewers' Spent Grain: Physicochemical Characterization and Thermal Analysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 14035-14047, 2022.

JARONIEC, C. P. Structural studies of proteins by paramagnetic solid-state NMR spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 253, p. 50–59, 2015.

JAVNI, I., et al. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 8, p. 1723-1734, 2000.

JAVNI, I., ZHANG, W., KARAJKOV, V., PETROVIC, Z. S., DIVJAKOVIC, V. Effect of nano- and micro-silica fillers on polyurethane foam properties. **Journal of Cellular Plastics**, v. 38, n. 3, p. 229–239, 2002.

KADAM, S. U., Tiwari, B. K., Alvarez, C., e O'Donnell, C. P. Ultrasound applications for the extraction, identification and delivery of food proteins and bioactive peptides. **Trends in Food Science e Technology**, v. 46(1), p. 60–67, 2015.

KAIRYTE, A.; Kirpluks, M.; Ivdre, A.; Cabulis, U.; Vejelis, S.; Balciunas, G. Paper waste sludge enhanced eco-efficient polyurethane foam composites: physical–mechanical properties and microstructure. **Polymer Composites**, v. 39 (6), p. 1852-1860, 2016.

KARKI, B., Lamsal, B. P., Jung, S., van Leeuwen, J. H., Pometto, III A. L., Grewell, D., e Khanal, S. K. Enhancing protein and sugar release from defatted soy flakes using ultrasound technology. **Journal of Food Engineering**, v. 96(2), p. 270–278, 2010.

KAUR, V.I.; Saxena, P.K. Incorporation of brewery waste in supplementary feed and its impact on growth in some carps. **Bioresource. Technology**, v. 91 (1), p. 101–104, 2004.

KAVALOPOULOS, M., et al. Sustainable valorisation pathways mitigating environmental pollution from brewers' spent grains. **Environmental Pollution**, v. 270, n. 116069, 2021.

KEZERLE, A., Velić, N., Hasenay, D., and Kovačević, D. Lignocellulosic Materials as Dye Adsorbents: Adsorption of Methylene Blue and Congo Red on Brewers' Spent Grain. **Croatica Chemca Acta**, v. 91, p. 53–64, 2018.

KHAN, M. M. R., Yu, P. Thermal stability and molecular microstructure of heatinduced cereal grains, revealed with Raman molecular microspectroscopy and differential scanning calorimetry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61(26), p. 6495–6504, 2013.

KIKUCHI, A., Okano, T. Pulsatile drug release control using hydrogels. **Advanced drug delivery reviews**, v. 54, p. 53–77, 2002.

KIM, J. K.; PAL, K. **Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-14877-4>> Acesso em: 14 setembro 2022.

KISSELL, L.; Prentice, N.; Lindsay, R. Protein and fiber enrichment of cookie flour with brewers' spent grain. **Cereal Chemistry**, v. 56(4), p. 261–266, 1979.

KTENIOUDAKI, A., Chaurin, V., Reis, S. F., and Gallagher, E. . Brewer's spent grain as a functional ingredient for breadsticks, **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, p. 1765–1771, 2012.

KTENIOUDAKI, A., O'Shea, N., Gallagher, E. Rheological properties of wheat dough supplemented with functional by-products of food processing: Brewer's spent grain and apple pomace, **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 362–368, 2013.

KTENIOUDAKI, Anastasia et al. Brewer's spent grain as a functional ingredient for breadsticks. **International journal of food science & technology**, v. 47, n. 8, p. 1765-1771, 2012.

KTENIOUDAKI, A., Alvarez-Jubete, L., Smyth, T. J., Kilcawley, K., Rai, D. K., and Gallagher, E. Application of bioprocessing techniques (sourdough fermentation and technological aids) for brewer's spent grain breads. **Food Research International**, v. 73, p. 107–116, 2015.

KURAŃSKA, M.; Prociak, A. Bio-based polyurethane foams for heat-insulating applications. In Torgal, F. P.; Buratti, C.; Kalaiselvam, S.; Granqvist, C.; Ivanov, V. **Nano and Biotech Based Materials for Energy Building Efficiency**, 2016. Bern: Springer International Publishing Switzerland, cap. 12, p. 357-373. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27505-5_12> Acesso em: 26 setembro 2022.

KURAŃSKA, M.; Prociak, A.; CabuliusS, U.; Kirpiuks, M. Water-blown polyurethane-polyisocyanurate foams based on bio-polyols with wood fibers. **Polimery**, v. 61, n. 11-12, p. 705-712, 2015.

LEE, S. T.; Park, C. B.; Ramexh, N. S. *Polymeric foams: technology and science of polymeric foams*. Florida: Taylor & Francis, 2006.

LEE, J. H., Lee, J. H., Yang, H. J., e Song, K. B. Preparation and characterization of brewer's spent grain protein-chitosan composite films. **Journal of Food Science e Technology**, v. 52(11), p. 7549–7555, 2015.

LI, X.; Tabil, L.G.; Ooguocho, I.N.; Panigrahi, S. Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber-HDPE biocomposites at processing temperatures. **Composites Science Technology**, v. 68, p.1753-1758, 2008.

LIGUORI R., Socol C.R., Porto de Souza Vandenberghe L., Woiciechowski A.L. and Faraco V., Second generation ethanol production from Brewers' spent grain. **Energies**, v. 8(4), p. 2575– 2586, 2015.

LIMA, T.C., Araújo, I.O., Antunes, J.G., Matos, C.J., Pereira, C.S.S. Estudo da produção de bioetanol a partir do bagaço de malte. **Blucher Chemical. Engineering Proceedings**, v. 1(1), p. 595–600, 2014.

LIN, H. J., Li, L., Tian, Y. J., Zhang, X., e Li, B. Protein hydrolysate from Brewer's spent grain and its inhibitory ability of α -glucosidase. **Advanced Materials Research**, v. 581–582(1), p. 138–141, 2012.

LIN, P. P., Mi, L., Morioka, A. H., Yoshino, K. M., Konishi, S., Xu, S. C., et al. Consolidated Bioprocessing of Cellulose to Isobutanol Using *Clostridium Thermocellum*. *Metab. Eng.* 31, 44–52. 23015.

LIPSITZ, R. S., Sharma, Y., And, B. R. B., e Tjandra, N. Hydrogen bonding in high-resolution protein structures: a new method to assess NMR protein geometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124(35), n. 10621, 2002.

LIU, Y., Zhao, G., Ren, J., Zhao, M., e Yang, B. Effect of denaturation during extraction on the conformational and functional properties of peanut protein isolate. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12(3), p. 375–380, 2011.

LÓPEZ-LINARES J.C., Lucas S., García-Cubero M.T., Jiménez J.J. and Coca M. A biorefinery based A biorefinery based on brewer's spent grains: arabinoxylans recovery by microwave assisted pretreatment integrated with butanol production. **Industrial Crops and Products**, v.158, n.113044, 2020.

LUO, Xiaolan et al. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresource technology**, v. 139, p. 323-329, 2013.

LUO, Xiaolan, LI, Yebo. Synthesis and characterization of polyols and polyurethane foams from PET waste and crude glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, p. 318-328, 2014.

LYNCH, K. M., Steffen, E. J., e Arendt, E. K. Brewers' spent grain: A review with na emphasis on food and health. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 122(4), p. 553–568, 2016.

MADALENO, L.; Pyrz, R.; Crosky, A.; Jensen, L. R.; Rauhe, J. C. M.; Dolomanova, V.; Timmons, A. M. M. V. B.; Pinto, J. J. C.; Norman, J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite–carbon nanotube hybrids. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 44, p. 1–7, 2013.

MAHMOOD, N.; Yuan, Z.; Schimdt, J.; Xu, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317–329, 2016.

MALAKHOVA D.V., Egorova M.A., Prokudina L.I., Netrusov A.I. and Tsavkelova E.A., The biotransformation of brewer's spent grain into biogas by anaerobic microbial communities. **World J Microbiology Biotechnology**, v. 31, p. 2015–2023, 2015.

MALIK, Manjeet, Kaur, Raminder. Mechanical and thermal properties of castor oil–based polyurethane adhesive: effect of TiO₂ filler. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 1, p. 24-30, 2018.

MANDALARI, G., Faulds, C. B., Sancho, A. I., Saija, A., Bisignano, G., LoCurto, R., and Waldron, K. W. Fractionation and characterisation of arabinoxylans from brewers' spent grain and wheat bran, **Journal of Cereal Science**, v. 42, p. 205–212, 2005.

MARTÍN-GARCÍA B., et al. Pulsed electric field (PEF) as pre-treatment to improve the phenolic compounds recovery from brewers' spent grains. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 64, n.102402, 2020.

MASSARDI, M. M., Massini, R. M. M., & de Jesus Silva, D. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor

agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6(1), p. 0083-0091, 2020.

MCCARTHY, A. L., et al. The hydroxycinnamic acid content of barley and brewers' spent grain (BSG) and the potential to incorporate phenolic extracts of BSG as antioxidants into fruit beverages. **Food Chemistry**, v. 141, p. 2567–2574, 2013.

MCCARTHY, A. L., et al. In vitro antioxidant and anti-inflammatory effects of brewers' spent grain protein rich isolate and its associated hydrolysates. **Food Research International**, v. 50(1), p. 205–212, 2013b.

MCKEON, T. A. Castor (*Ricinus communis* L.). In: Mckeon, T.; Hayes, D.; Hildebrand, D.; Weselake, R. **Industrial Oil Crops**. London: Elsevier, 2016. cap. 4, p.75. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-893997-98-1.00004-X>> Acesso em: 06 setembro 2016.

MELLO, D.; Pezzin, S. H.; Amico, S. C. The effect of post-consumer PET particles on the performance of flexible polyurethane foams. **Polymer Testing**, v. 28, n. 7, p. 702–708, 2009.

MENDIS, M., and Simsek, S. Arabinoxylans and human health, **Food Hydrocoll.** v. 42, p. 239–243, 2014.

MENESES, N. G., Martins, S., Teixeira, J. A., and Mussatto, S. I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidante phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification. Technology**, v. 108, p. 152–158, 2013.

MIGNON, A., De Belie, N., Dubruel, P., Van Vlierberghe, S. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 165–178, 2019.

MINTY, J. J., et al. Design and Characterization of Synthetic Fungal-Bacterial Consortia for Direct Production of Isobutanol from Cellulosic Biomass. **Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.**, v. 110, p. 14592–14597. 2013.

MOREIRINHA C., et al. Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging. **Food Hydrocoll**, v. 108, n. 105836, 2020.

MOSIEWICKI, M. A.; Dell’Arciprete, G. A.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3057–3072, 2009.

MUSSATTO S.I.; Roberto I.C. Acid hydrolysis and fermentation of brewer’s spent grain to produce xylitol. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 85, p. 2453–2460, 2005.

MUSSATTO, S.I.; Dragone, G.; Roberto, I.C. Brewers’ spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43 (1), p. 1–14, 2006.

MUSSATTO S.I.; Fernandes M.; Dragone G.; Mancilha I.M.; Roberto I.C. Brewer’s spent grain as raw material for lactic acid production by *lactobacillus delbrueckii*. **Biotechnol Letters**, v. 29, p. 1973–1976, 2007.

MUSSATTO, S.I.; and Teixeira, J. Lignocellulose as raw material in fermentation processes, **Applied Microbiology. Biotechnology**, v. 2, p. 897–907, 2010.

MUSSATTO S.I.; Moncada J.; Roberto I.C.; Cardona C.A. Techno-economic analysis for brewer’s spent grains use on a biorefinery concept: the Brazilian case. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 302–310, 2013.

MUSSATTO, S.I. Brewer’s spent grain: A valuable feedstock for industrial applications, **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 94, p. 1264–1275, 2014.

NAR, M.; Webber, C.; Anne D'Souza, N. Rigid polyurethane and kenaf core composite foams. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 1, p. 132–144, 2015.

NIEMI, P., et al. Interactions of a lignin-rich fraction from brewer's spent grain with gut microbiota in vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 6754–6762, 2013.

ORTIZ, I., Torreiro, Y., Molina, G., Maroño, M., and Sánchez, J. M. Feasible Application of Circular Economy: Spent Grain Energy Recovery in the Beer Industry. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 3809–3819, 2019.

ÖZGÜR, Seydibeyoglu, M.; Oksman, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 3-4, p. 908–914, 2008.

ÖZTÜRK, S., Özboy, Ö., Cavidoglu, İ., Koksel, H. Effects of brewer's spent grain on the quality and dietary fibre content of cookies. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 108(1), p. 23–27, 2012.

ÖZVURAL, E. B., Vural, H., Gökbulut, İ., and Özboy-Özbaş, Ö. Utilization of brewer's spent grain in the production of frankfurters. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, p. 1093–1099, 2009.

PANJIČKO, M., Zupančič, G. D., Fanedl, L., Logar, R. M., Tišma, M., and Zelić, B. Biogas Production from Brewery Spent Grain as a Mono-Substrate in a Two-Stage Process Composed of Solid-State Anaerobic Digestion and Granular Biomass Reactors. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 519–529, 2017.

PARK, S. B.; Choi, S. W.; Kim, J. H.; Bang, C. S.; Lee, J. M. Effect of the blowing agent on the low-temperature mechanical properties of CO₂- and HFC-245fa-blown glass-fiber-reinforced polyurethane foams. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, p. 317–327, 2016.

PAUZI, N. N. P. N.; Majid, R. A.; Dzulkifli, M. H.; Yahya, M. Y. Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay. **Composites: Part B**, v. 67, p. 521-526, 2014.

PELTON, J. T., e McLean, L. R. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure. **Analytical Biochemistry**, v. 277(2), p. 167–176, 2000.

PÉREZ-FLORES J.G., et al. Physicochemical characterization of an arabinoxylan-rich fraction from brewers' spent grain and its application as a release matrix for caffeine. **Food Research International**, v. 116, p. 1020–1030, 2019.

PINHEIRO T.; Coelho E.; Romaní A.; Domingues L. Intensifying ethanol production from brewer's spent grain waste: use of whole slurry at high solid loadings. **New Biotechnology**, v. 53, p.1– 8, 2019.

PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A. Developments in glycerol byproduct-based biorefineries. In: WALDRON K. W. **Advances in Biorefineries**. Amsterdam: Elsevier, 2014. cap. 12, p. 364. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9780857097385.1.364>> Acesso em: 19 setembro 2022.

POLETTO, M.; Zattera, A. J.; Forte, M. M. C.; Santana, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012a.

POLETTO, M.; Zattera, A. J.; Santana, R. M. C. J. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. 1, p. 337–344, 2012b.

POLITIS, A., et al. A mass spectrometry–based hybrid method for structural modeling of protein complexes. **Nature Methods**, v. 11(4), p. 403, 2014.

PRISACARIU, C. Chemistry of polyurethane elastomers. Polyurethane Elastomers. In: PRISACARIU, C. **Polyurethane Elastomers**. Viena: Springer-Verlag, 2011. cap. 1, p. 1. Disponível em: <http://dx.doi.org/110.1007/978-3-7091-0514-6_1> Acesso em: 19 setembro 2022.

PROAÑO, J. L., Salgado, P. R., Cian, R. E., Mauri, A. N., and Drago, S. R. Structural and Antioxidant Properties of Brewer's Spent Grain Protein Films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, p. 5458–5465, 2020.

PROCIAK, A.; Kurańska, M.; Malewska, E.; Rzas, L. A. Biobased polyurethane foams modified with natural fillers. **Polimery**, v. 60, n. 9, p. 592–599, 2015.

PROTZEK, Giuliana Ribeiro et al. The influence of fiber size on the behavior of the araucaria pine nut shell/PU composite. **Polimeros**, v. 29, p. e2019025, 2019.

QIN, F.; Johansen, A. Z.; e Mussatto, S. I. Evaluation of different pretreatment strategies for protein extraction from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 443–453, 2018.

QIU, L., Li, J.-J., Li, Z., and Wang, J.-J. Production and Characterization of Biocontrol Fertilizer from Brewer's Spent Grain via Solid-State Fermentation. **Scientific Reports**, v. 9(1), p. 480, 2019.

QUAN-YI, F. U., Lin, L. I., Xu-Cong, Y. U., Yuan, H. J., Liu, G. Q., e Bing, L. I. Antioxidant activity of soluble polysaccharides from brewer's spent grains and development of a compound orange juice beverage with them. **Food Science**, v. 31, p. 499–503, 2010.

RABELO APARÍCIO, Rosinaldo et al. Performance of castor oil polyurethane resin in composite with the piassava fibers residue from the Amazon. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 6679, 2024.

RIBAU TEIXEIRA M., Guarda E.C., Freitas E.B., Galinha C.F., Duque A.F. and Reis M.A.M. Valorization of raw brewers' spent grain through the production of volatile fatty acids. **New Biotechnology**, v. 57, p. 4–10, 2020.

ROBERTSON, J. A., l'Anson, K. J. A., Treimo, J., Faulds, C. B., Brocklehurst, T. F., Eijsink, V. G., Waldron, K. W. Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production, **LWT Food Science and Technology**, v. 43, p. 890–896, 2010.

ROBERTSON, J. A., l'Anson, K. J., Brocklehurst, T. F., Faulds, C. B., Waldron, K. W. Effect of storage conditions on the microbial ecology and biochemical stability of cell wall components in brewers' spent grain, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 7266–7272, 2010.

ROJAS-CHAMORRO J.A., et al. Ethanol production from Brewers' spent grain pretreated by dilute phosphoric acid. **Energy Fuels**, v. 32, p. 5226–5233, 2018.

ROJAS-CHAMORRO J.A., Romero-García J.M., Cara C., Romero I. Castro E., Improved ethanol production from the slurry of pretreated brewers' spent grain through different co-fermentation strategies. **Bioresource Technology**, v. 296, n. 122367, 2020.

ROSA, F., Casquilho, M. Effect of synthesis parameters and of temperature of swelling on water absorption by a superabsorbent polymer. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 174–177, 2012.

ROSA, M.; Beloborodko, A. A decision support method for development of industrial synergies: case studies of Latvian brewery and wood-processing industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 105, p. 461–470, 2015.

SACHSE, S.; Poruri, M.; Silva, F.; Michalowski, S.; Pielichowski, K.; Njuguna, J. Effect of nanofillers on low energy impact performance of sandwich structures with

nanoreinforced polyurethane foam cores. **Journal of Sandwich Structures and Materials**, v. 16, n. 2, p. 173–194, 2014.

SAINT-MICHEL, F.; Chazeau, L.; Cavaillé, J.-Y.; Chabert, E. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2700–2708, 2006.

SANTOS, O.S.H.; Silva, M.C.; Silva, V.R.; Mussel, W.N.; Yoshida, M.I. Polyurethane foam impregnated with lignin as a filler for the removal of crude oil from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324 Part B, p. 406-413, 2017.

SEPTEVANI, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 16-26, 2015.

SEPTEVANI, A. A.; Evans, D. A. C.; Annamalai, P. K.; Martin, D. J. The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 114–121, 2017.

ȘERBAN, D. A.; Weissenborn, O.; Geller, S.; Marsavina, L.; Gude, M. Evaluation of the mechanical and morphological properties of long fibre reinforced polyurethane rigid foams. **Polymer Testing**, v. 49, p. 121–127, 2016.

SGANZERLA W.G., Zabet G.L., Torres-Mayanga P.C., Buller L.S., Mussatto S.I. Forster-Carneiro T. Techno-economic assessment of subcritical water hydrolysis process for sugars production from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 171, n. 113836, 2021.

SGANZERLA, W. G., Ampese, L. C., Mussatto, S. I., and Forster-Carneiro, T. A Bibliometric Analysis on Potential Uses of Brewer's Spent Grains in a Biorefinery for

the Circular Economy Transition of the Beer Industry. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, p. 1965–1988, 2021a.

SGANZERLA, W. G., Buller, L. S., Mussatto, S. I., and Forster-Carneiro, T. Techno-economic Assessment of Bioenergy and Fertilizer Production by Anaerobic Digestion of Brewer's Spent Grains in a Biorefinery Concept. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, n.126600, 2021b.

SHIT, S. C., e Shah, P. M. Edible polymers: Challenges and opportunities. **Journal of Polymers**, v. 2014, p.1–13, 2014.

SILVA, M. C.; Takahashi, J. A.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N.; Silva, G. G. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 6, p. 3665–3672, 2010.

SILVA, S.H.F.; Santos, P. S. B.; Briones, R.; Gatto, D. A.; LabibiDI, J. Kraft lignin-based polyols by microwave: Optimizing reaction conditions. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 16, p. 1-16, 2017.

SILVA, V. R.; Mosiewicki, M. A.; Yoshida, M. I.; Silva, M. C.; Stefani, P. M.; Marcovich N. E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 665–672, 2013.

SINHA, V., Chakma, S. Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

SPINELLI S., Conte A., Lecce L., Padalino L. and Del Nobile M.A., Supercritical carbon dioxide extraction of brewer's spent grain. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 69–74, 2016.

STEINER, J., Procopio, S., e Becker, T. Brewer's spent grain: Source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **European Food Research and Technology**, v. 241(3), p. 303–315, 2015.

STEINMACHER, N. C., Honna, F. A., Gasparetto, A. V., Anibal, D., and Grossmann, M. V. Bioconversion of brewer's spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making, **LWT Food Science and Technology**, v. 46, p. 542–547, 2012.

STOJCESKA, V., and Ainsworth, P. The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. **Food Chemistry**, v. 110, p. 865–872, 2008.

STOJCESKA, V., Ainsworth, P., Plunkett, A., İbanođlu, S., The recycling of brewer's processing by-product into ready-to-eat snacks using extrusion technology. **Journal of Cereal Science**, v. 47(3), p. 469–479, 2008.

STOJCESKA, V., Ainsworth, P., Plunkett, A., and İbanođlu, Ş. The effect of extrusion cooking using different water feed rates on the quality of ready-to-eat snacks made from food by-products, **Food Chemistry**, v. 114, p. 226–232, 2009.

STOJCESKA, V. Brewer's spent grain from by-product to health: A rich source of functional ingredients. In: **Flour and breads and their fortification in health and disease prevention**. Academic Press, p. 189-198, 2019.

SU, Y., Wenzel, M., Paasch, S., Seifert, M., Bohm, W., Doert, T., Weigand, J.J. Recycling of brewer's spent grain as a biosorbent by nitro-oxidation for uranyl ion removal from wastewater. **ACS omega**, v. 6, n. 30, p. 19364-19377, 2021.

SWART L.J., Petersen A.M., Bedzo O.K. and Gorgens J.F., Techno-economic analysis of the valorization of brewers spent grains: production of xylitol and xylo-oligosaccharides. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, p.1632–1644, 2021.

SZWAJGIER, D.; Waško, A.; Targoński, Z.; Niedźwiadek, M.; Bancarzewska, M. The use of a novel ferulic acid esterase from *Lactobacillus acidophilus* K1 for the release of phenolic acids from brewer's spent grain. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 116, p. 293–303, 2010.

TANG, Z., Cenkowski, S., and Izydorczyk, M. Thin-layer drying of spent grains in superheated steam. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 457–465, 2005.

TANG, D.-S., Tian, Y.-J., He, Y.-Z., Li, L., Hu, S.-Q., e Li, B. Optimisation of ultrasonicassisted protein extraction from brewer's spent grain. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 28(1), p. 9–17, 2010.

THOMBARE, N., Mishra, S., Siddiqui, M. Z., Jha, U., Singh, D., et al. Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 185, p. 169–178, 2018.

TIŠMA, M., et al. *Trametes versicolor* in Lignocellulose-Based Bioeconomy: State of the Art, Challenges and Opportunities. **Bioresource. Technology**, v. 330, n. 124997, 2021b.

TOPF, M., Baker, M. L., John, B., Chiu, W., e Sali, A. Structural characterization of components of protein assemblies by comparative modeling and electron cryo-microscopy. **Journal of Structural Biology**, v. 149(2), p. 191–203, 2005.

TOPF, M., e Sali, A. Combining electron microscopy and comparative protein structure modeling. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 15(5), p. 578–585, 2005.

TORRES-MAYANGA, P.C., et al. Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars). **The Journal of Supercrit Fluids**, v. 145, p. 19–30, 2019.

TREIMO, J., Aspino, S. I., Eijssink, V. G., e Horn, S. J. Enzymatic solubilization of proteins in brewer's spent grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56(13), p. 5359–5365, 2008.

TUBERT, E., Vitali, V. A., Alvarez, M. S., Tubert, F. A., Baroli, I., Amodeo, G. Synthesis and evaluation of a superabsorbent-fertilizer composite for maximizing the nitrogen and water use efficiency in forestry plantations. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 239–254, 2018.

VENDRUSCOLO, F., Reis, C.L.F.D.S.E., Silva, J.G., Brewery spent grain: a potential biosorbent for hexavalent chromium. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 127(2), p. 127–134, 2021.

VERONESE, V. B.; Menger, R. K.; Forte, M. M. C.; Petzhold, C. L. Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 530–537, 2011.

VIEIRA, A.A., Braz, J.M., Bagaço de Cevada na Alimentação animal. **Revista Eletrônica Nutritime**, v. 6, p. 973–979, 2009.

VIEIRA, E., Rocha, M. A. M., Coelho, E., Pinho, O., Saraiva, J. A., Ferreira, I. M., e Coimbra, M. A. . Valuation of brewer's spent grain using a fully recyclable integrated process for extraction of proteins and arabinoxylans. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 136–143, 2014.

VILKHU, K., Mawson, R., Simons, L., e Bates, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry—A review. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9(2), p. 161–169, 2008.

WAHAB, M. A.; Jellali, S.; Jedidi, N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. **Bioresource Technology**. V. 101, p. 5070-5075, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410002075>>.

Acesso em: 13 mar. 2024.

WAHLSTRÖM, R., Rommi, K., Willberg-Keyriläinen, P., Ercili-Cura, D., Holopainen-Mantila, U., Hiltunen, J., Kuutti, L. High yield protein extraction from Brewer's spent grain with novel carboxylate salt - urea aqueous deep eutectic solvents. **Chemistryselect**, v. 2(29), p. 9355–9363, 2017.

WANG, D., Sakoda, A., Suzuki, M., Biological efficiency and nutritional value of *Pleurotus ostreatus* cultivated on spent beer grain. **Bioresource Technology**, v. 78(3), p. 293–300, 2001.

WANG, Cai et al. Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. **Journal of Polymer Research**, v. 22, p. 1-9, 2015.

WATERS, D. M., Jacob, F., Titze, J., Arendt, E. K., and Zannini, E. Fibre, protein and mineral fortification of wheat bread throughmilled and fermented brewer's spent grain enrichment, **European Food Research and Technology**, v. 235, p. 767–778, 2012.

WEI, J., Low, Z.X., Ou, R., Simon, G.P., Wang, H. Hydrogel-polyurethane interpenetrating network material as an advanced draw agent for forward osmosis process. **Water Research**, v. 96, p. 292–298, 2016.

WEN, C., Zhang, J., Yao, H., Zhou, J., Duan, Y., Zhang, H., & Ma, H. Advances in renewable plant-derived protein source: The structure, physicochemical properties affected by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 53, p. 83–98, 2018a.

WEN, C., Zhang, J., Zhang, H., Dzah, C. S., Zandile, M., Duan, Y., Luo, X. Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops- A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 538–549, 2018b.

WEN, C., Zhang, J., Zhou, J., Duan, Y., Zhang, H., & Ma, H. Effects of slit divergent ultrasound and enzymatic treatment on the structure and antioxidant activity of arrowhead protein. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 49, p. 294–302, 2018c.

WEN, C., Zhang, J., Zhang, H., Duan, Y., & Ma, H. Effects of divergent ultrasound pretreatment on the structure of watermelon seed protein and the antioxidant activity of its hydrolysates. **Food Chemistry**, v. 299, n. 125165, 2019a.

WEN, C., Zhang, J., Zhou, J., Cai, M., Duan, Y., Zhang, H., & Ma, H. Antioxidant activity of arrowhead protein hydrolysates produced by a novel multi-frequency S-type ultrasound-assisted enzymolysis. **Natural Product Research**, v. 10, p. 1–4, 2019b.

WILKINSON, S., Smart, K. A., & Cook, D. J. A comparison of dilute acid-and alkali-catalyzed hydrothermal pretreatments for bioethanol production from brewers' spent grains. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 72(2), p. 143-153, 2014.

WILKINSON S., Smart K.A., James S. and Cook D.J., Bioethanol production from brewers spent grains using a fungal consolidated bioprocessing (CBP) approach. **Bioenergy Research**, v. 10, p.146–157, 2017.

WOLSKA, Anna, Goździkiewicz, Marcin, Ryszkowska, Joanna. Influence of graphite and wood-based fillers on the flammability of flexible polyurethane foams. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 5693-5700, 2012.

XIE, J., Yang, Y., Gao, B., Wan, Y., Li, Y. C., Xu, J., et al. Biomimetic superhydrophobic biobased polyurethane-coated fertilizer with atmosphere “Outerwear”. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 15868–15879, 2017.

XIROS, C., and Christakopoulos, P. Biotechnological potential of brewers spent grain and its recent applications, **Waste Biomass Valorization**, v. 3, p. 213–232, 2012.

XU, W. Z.; Liu, L.; Wang, S. Q.; Hu, Y. Synergistic effect of expandable graphite and aluminum hypophosphite on flame-retardant properties of rigid polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1–10, 2015.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YEBOAH, Akwasi et al., Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology**, v. 41, p. 399-413, 2020.

YOO, S., & Krochta, J. M. Whey protein–polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91(14), p. 2628–2636, 2011.

YOO, J.-H., Luyima, D., Lee, J.-H., Park, S.-Y., Yang, J.-W., An, J.-Y., Yun, Y.-U., Oh, T.-K., Effects of brewer's spent grain biochar on the growth and quality of leaf lettuce (*Lactuca sativa* L. var. *crispa*). **Applied Biological Chemistry**, v. 64(1), p. 1–10, 2021.

YUAN, J.; Shi, S. Q. Effect of the addition of wood flours on the properties of rigid polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 5, p. 2902–2909, 2009.

ZANKER, G., Kepplinger, W., The utilization of spent grains in the brewery integrated system. **Brauwelt**, v.142, p. 1742–1747, 2002.

ZHANG, C.; Kessler, M. R. Bio-based polyurethane foam made from compatible blends of vegetable-oil-based polyol and petroleum-based polyol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 743–749, 2015.

ZHANG, J., Wen, C., Zhang, H., Zandile, M., Luo, X., Duan, Y., & Ma, H. Structure of the zein protein as treated with subcritical water. **International Journal of Food Properties**, v. 21(1), p. 128–138, 2018.

ZHENG, Y., Li, P., Zhang, J., Wang, A. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1691–1698, 2007.

ZHOU, X.; Sain, M. M.; Oksman, K., Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 56–62, 2016.

ZHU, M.; Bandyopadhyay-Ghosh, S.; Khazabi, M.; Cai, H.; Correa, C.; Sain, M. Reinforcement of soy polyol-based rigid polyurethane foams by cellulose microfibrils and nanoclays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 6, p. 4702–4710, 2012.

ZHU, K.-X., Sun, X.-H., & Zhou, H.-M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of defatted wheat germ proteins by reverse micelles. *Journal of Cereal Science*, v. 50(2), p. 266–271, 2009.

ZIELENIEWSKA, M.; Leszczynski, M. K.; Szczepkowski, L.; Bryskiewicz, A.; Krzyzowska, M.; Bien, K.; Ryszkowska, J. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, n. 10, p. 78-86, 2016.

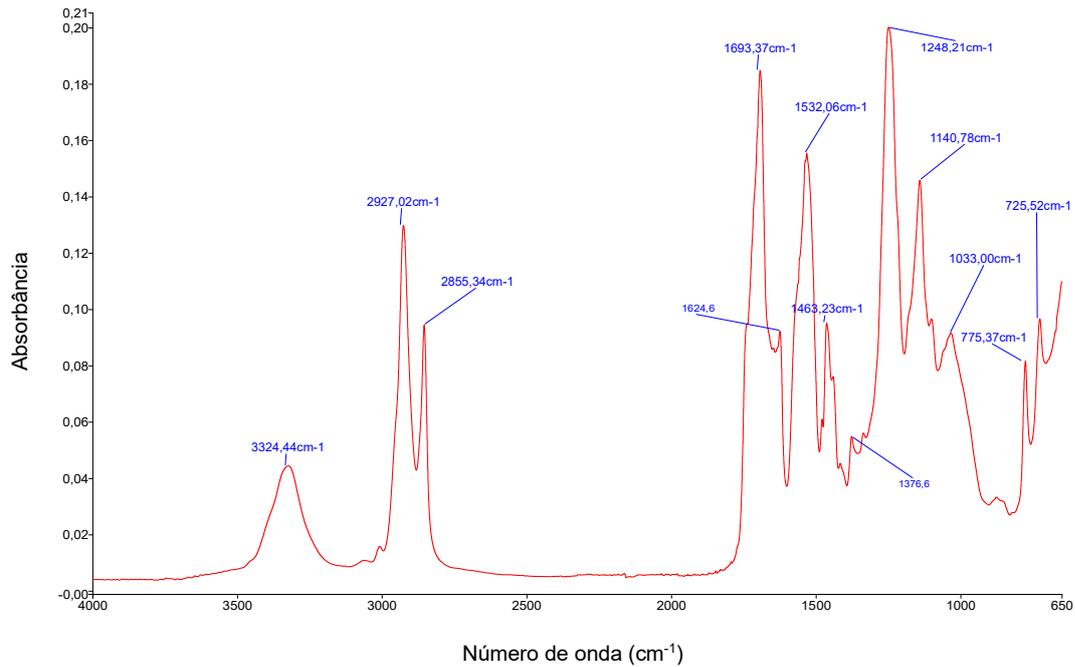
ZONG, X-y., Li, L., Zhang, J., Luo, H-b., & Liu, C-j. Antibacterial activity of Escherichia coli by hydrolyzed from brewer's spent grains protein. **Science and Technology of Food Industry**, v. 15(83185), p. 89, 2012a.

ZONG, X. Y., Bian, M. H., Li, L. I., Qiang, L. I., & Luo, H. B. Study of protein cookies with Brewer's grains. **Journal of Sichuan University of Science & Engineering**, v. 4, p. 14–16, 2012b.

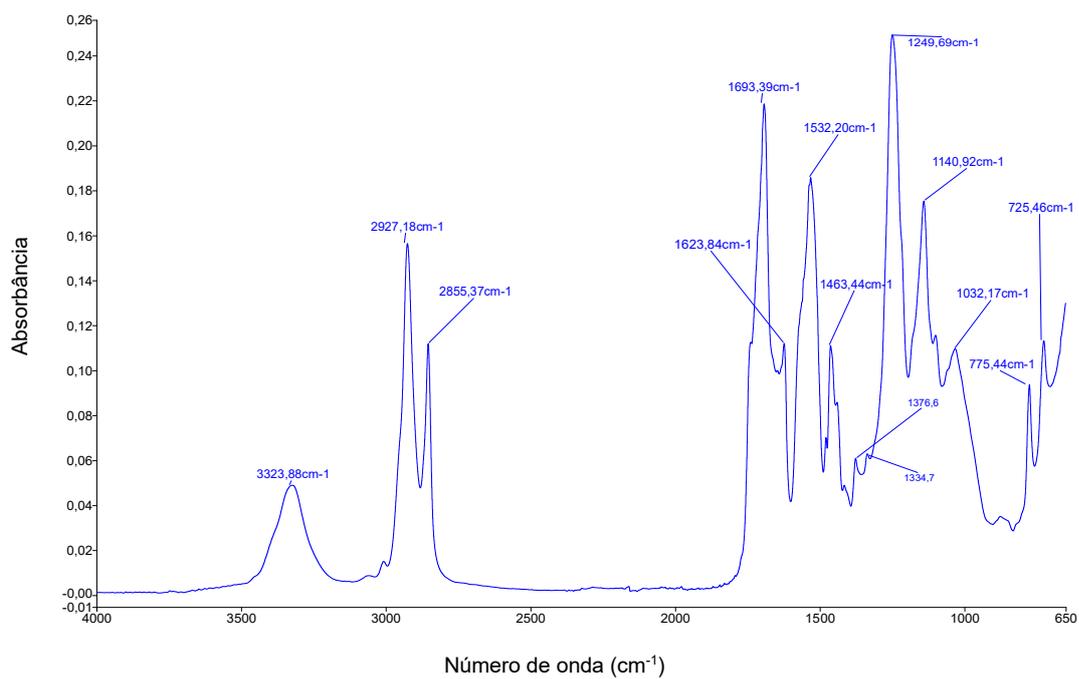
ZONG, X. Y., Liu, C. J., Li, L., & Liu, L. Enzymatic preparation and antioxidant activity in vitro of brewer's spent grain antioxidant peptides. **Journal of Shenyang Agricultural University**, v. 2, p. 105–108, 2010.

ANEXOS

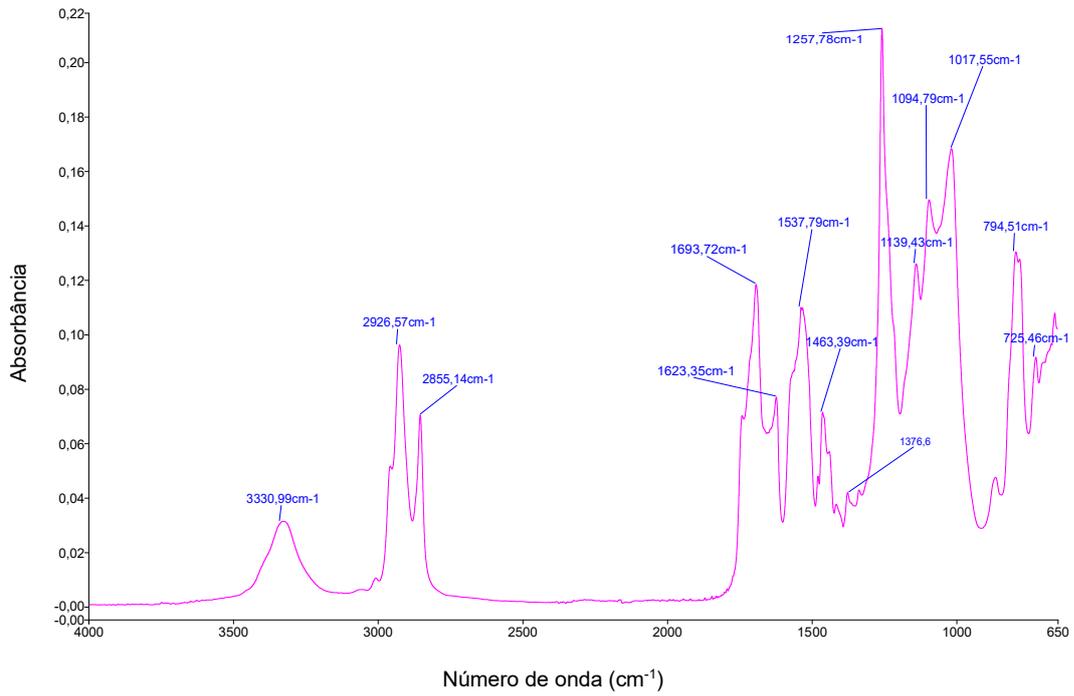
Anexo A: Espectros de FTIR das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte.



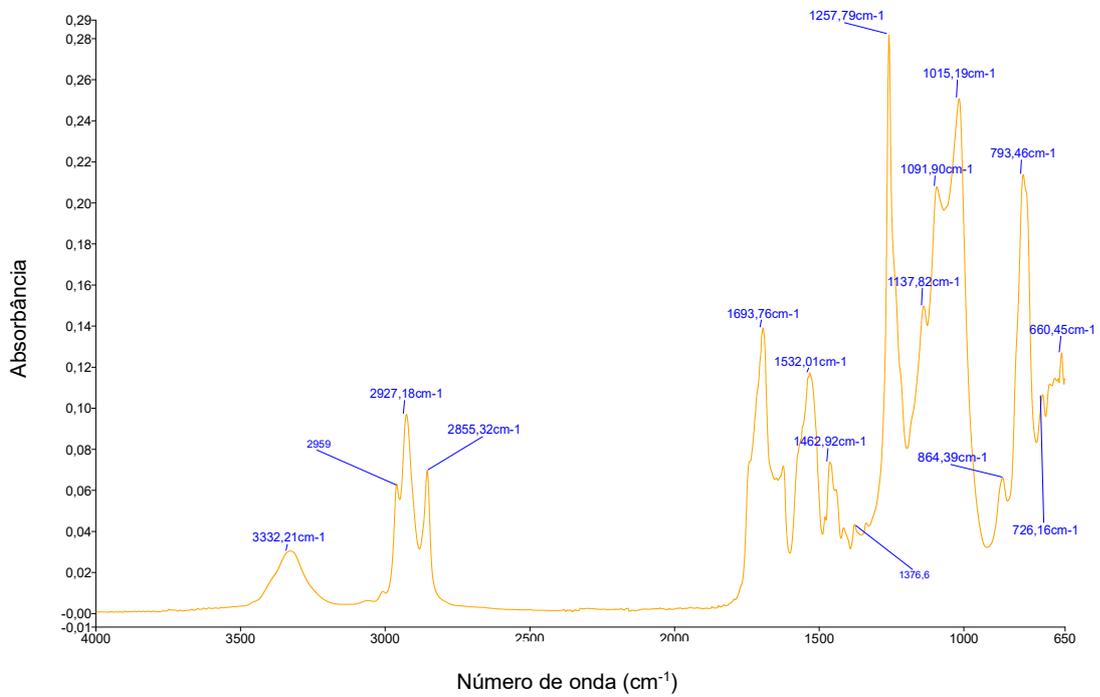
Anexo A1: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU puro



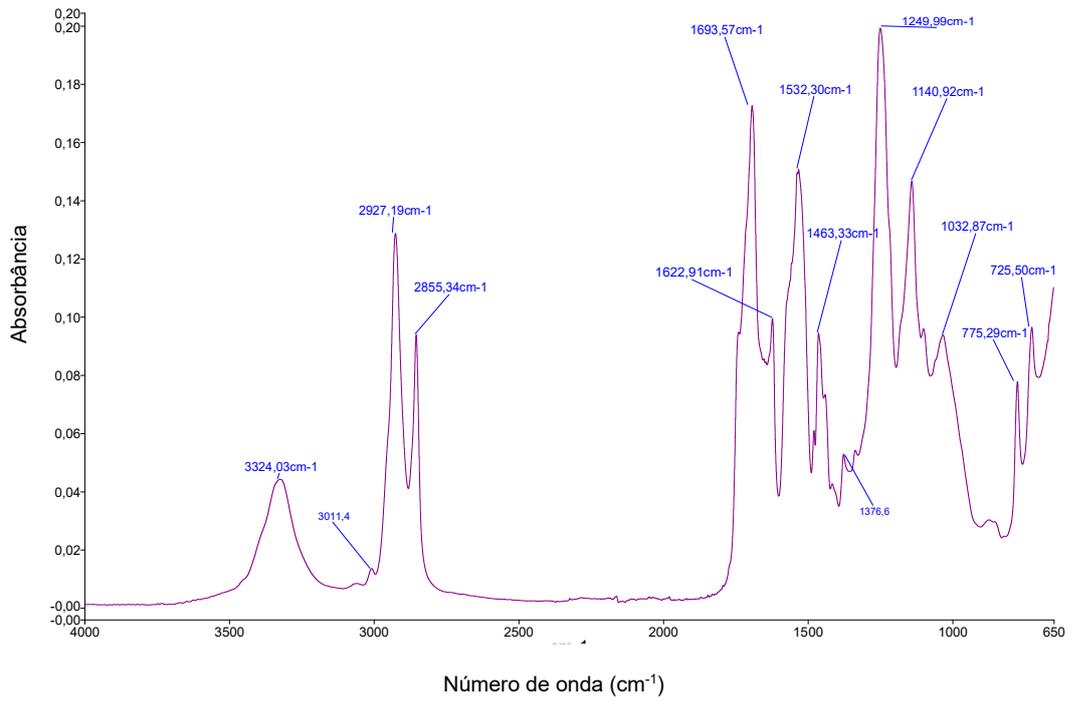
Anexo A2: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU + BSG 0,5%



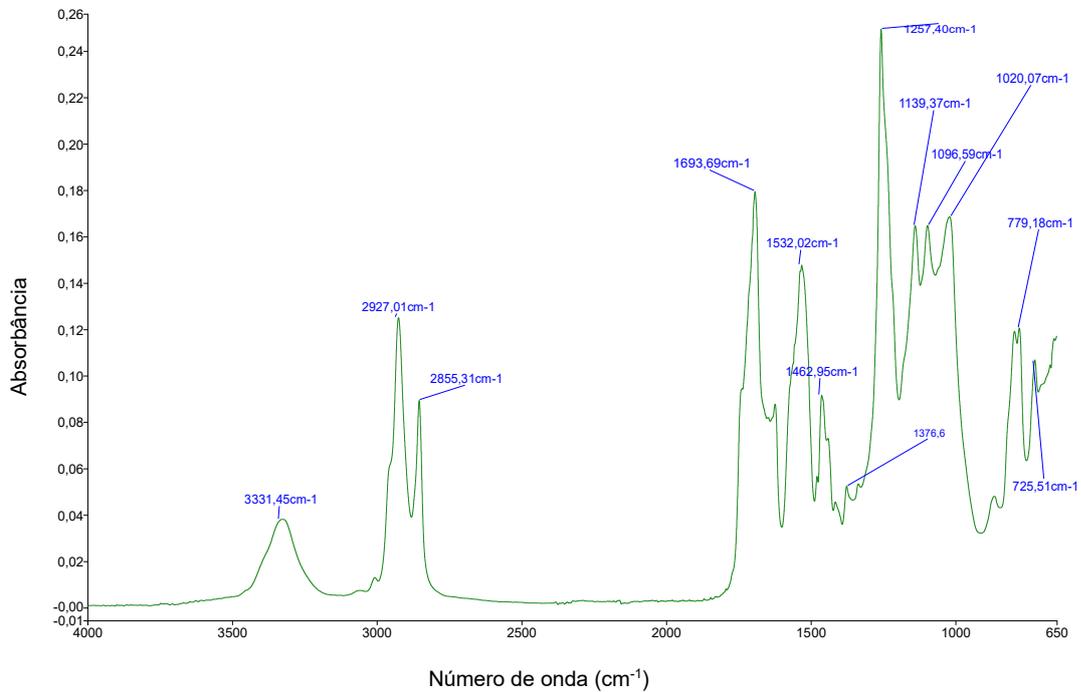
Anexo A3: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU + BSG 1,0%



Anexo A4: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU + BSG 2,0%

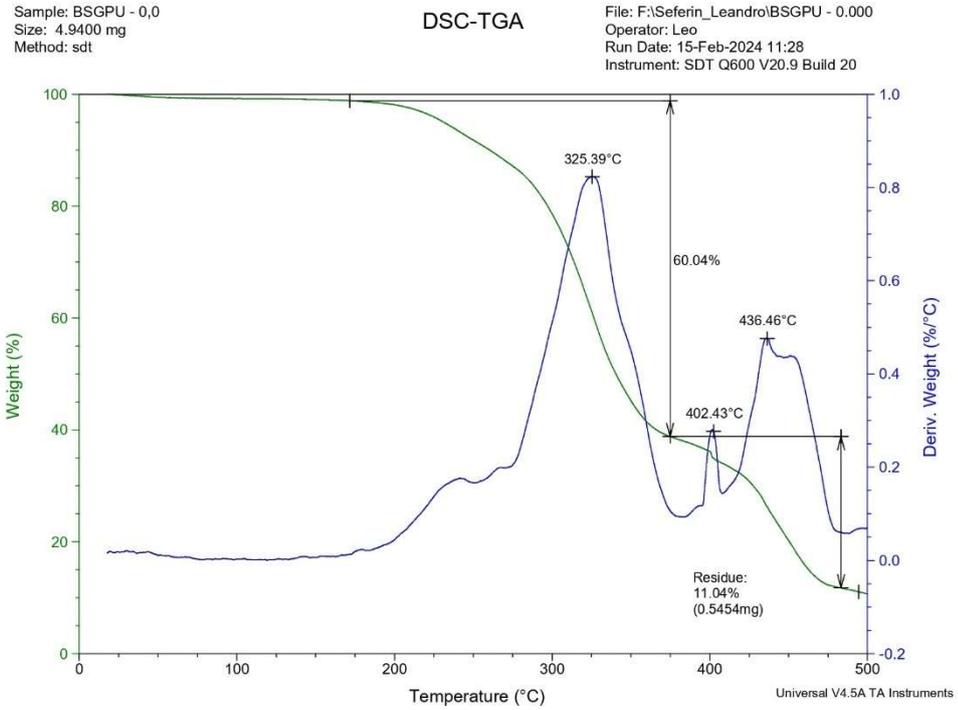


Anexo A5: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU + BSG 5,0%

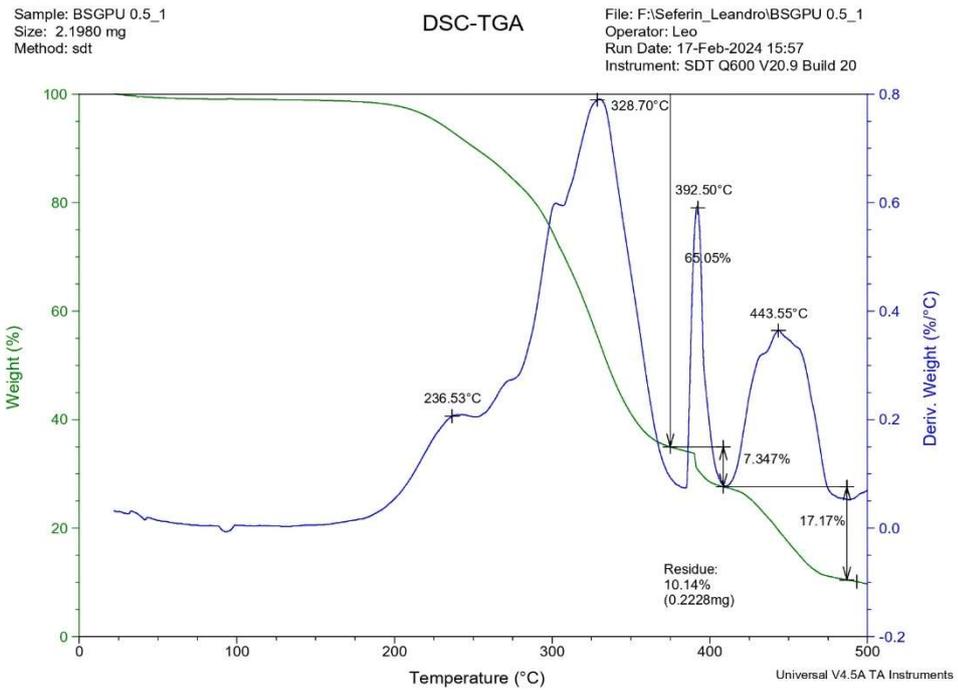


Anexo A6: Espectro de FTIR da amostra de espuma de PU + BSG 10,0%

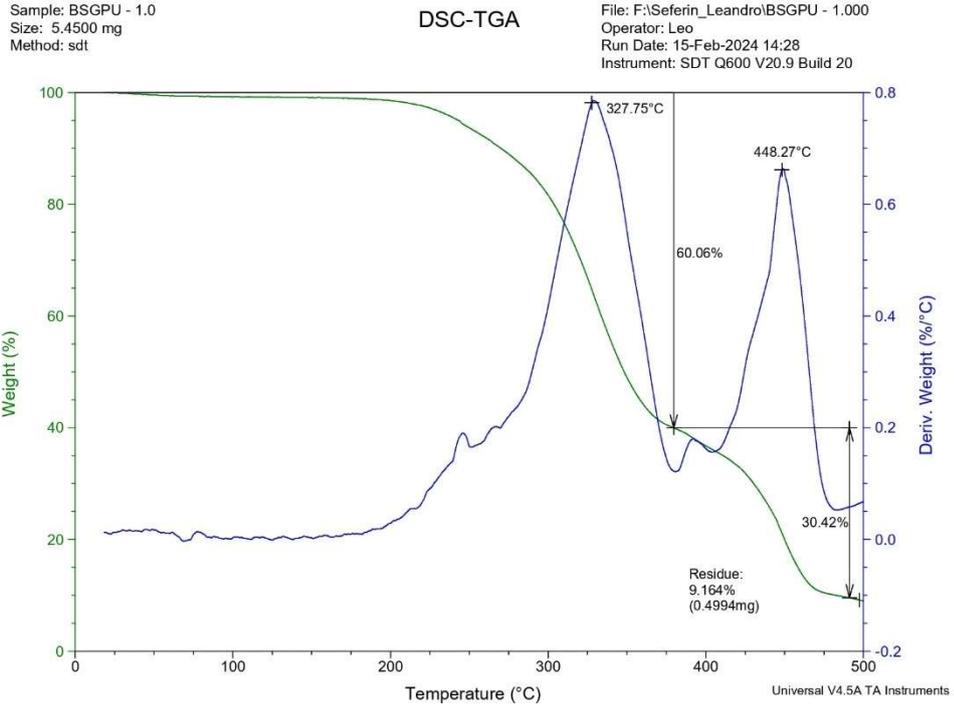
Anexo B: Curvas TGA/DTG das espumas de PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte.



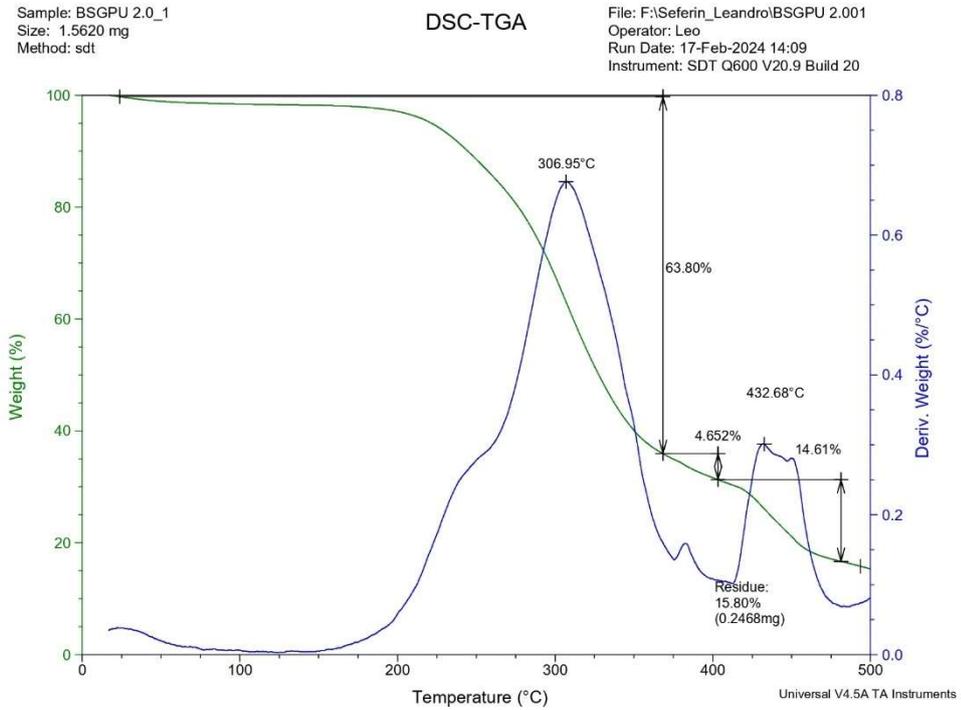
Anexo B1: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU puro



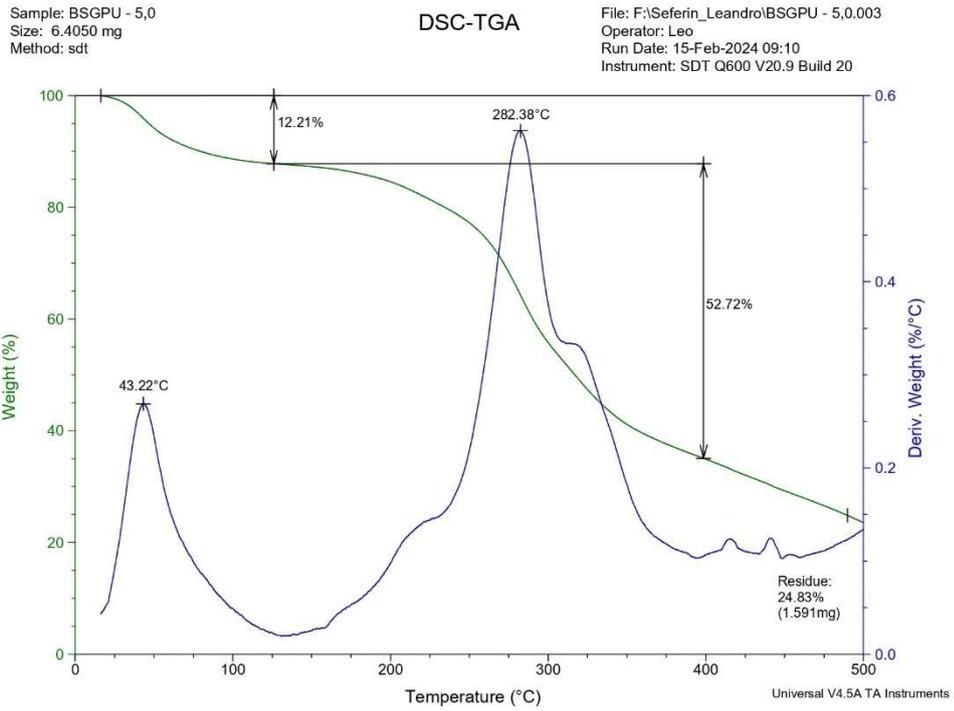
Anexo B2: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU + BSG 0,5%



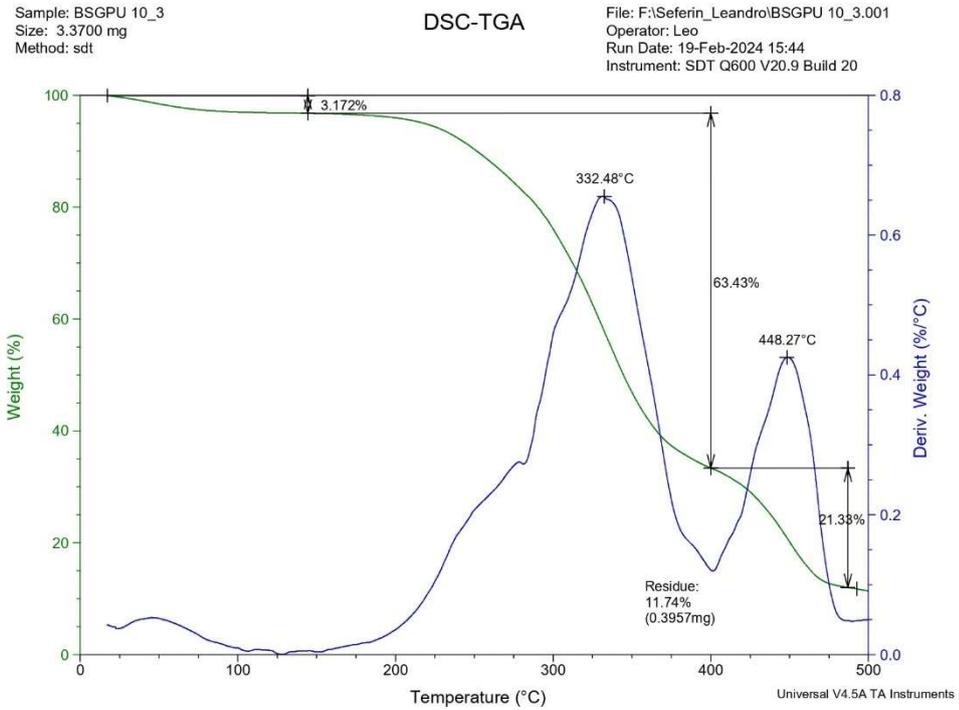
Anexo B3: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU + BSG 1,0%



Anexo B4: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU + BSG 2,0%

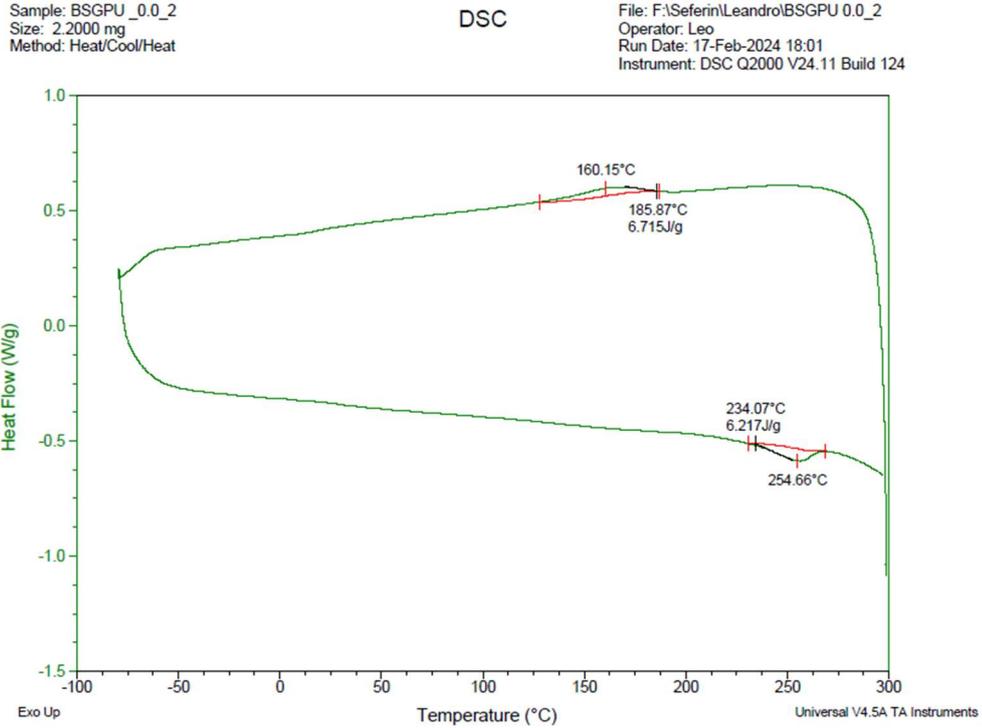


Anexo B5: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU + BSG 5,0%

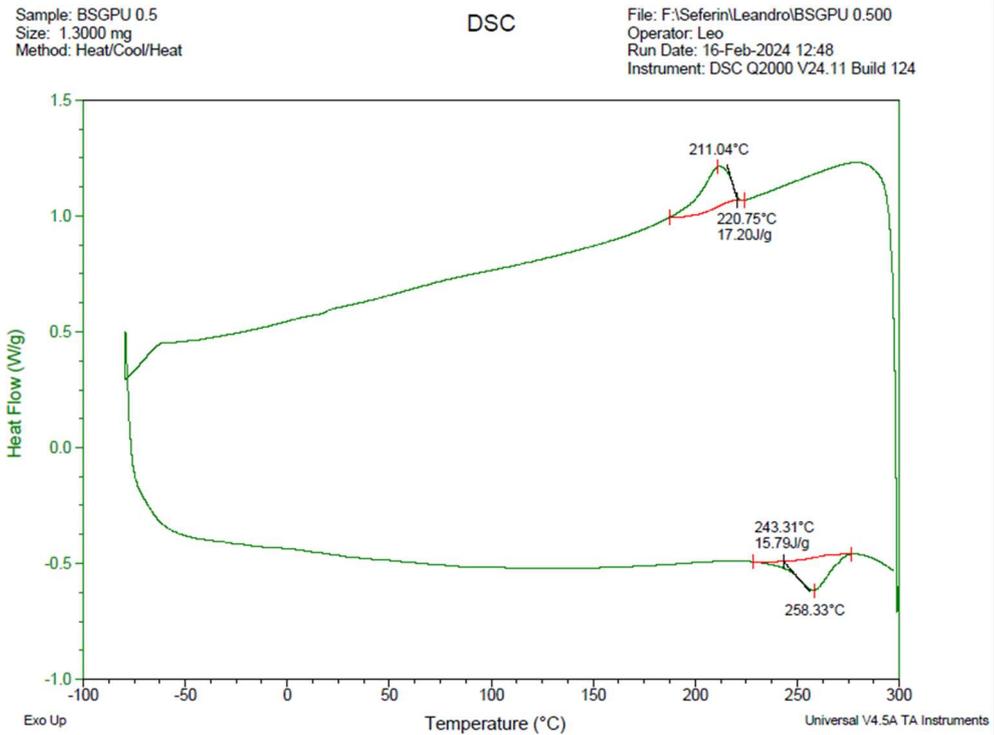


Anexo B6: Curva TGA/DTG da amostra de espuma de PU + BSG 10,0%

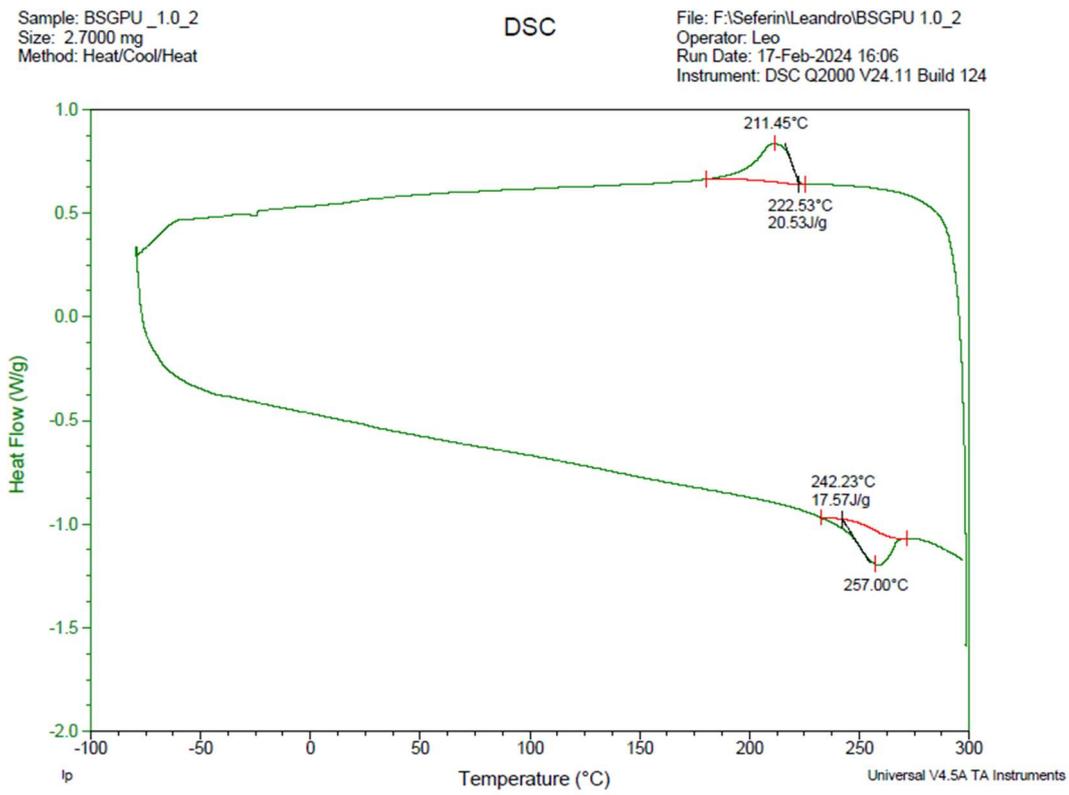
Anexo C: Curvas dos ensaios de DSC das espumas de PU puro e espumas PU produzidas com diferentes quantidades de bagaço de malte.



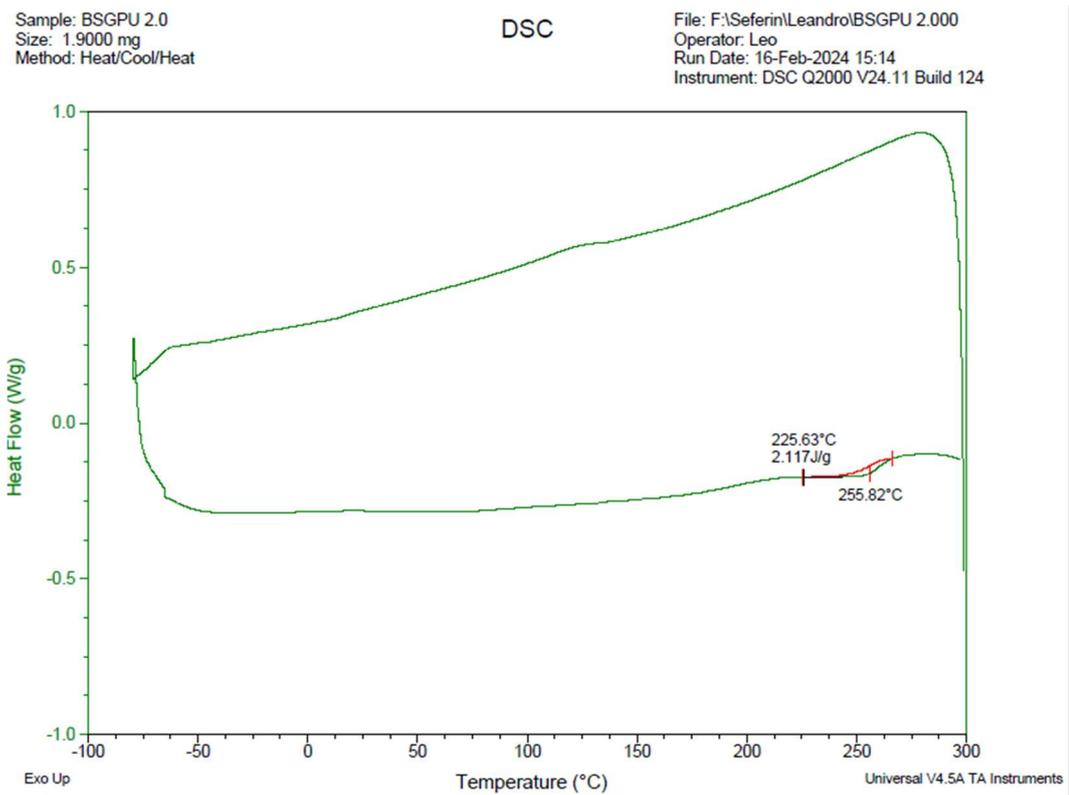
Anexo C1: Curva DSC da amostra de espuma de PU puro



Anexo C2: Curva DSC da amostra de espuma de PU + BSG 0,5%



Anexo C3: Curva DSC da amostra de espuma de PU + BSG 1,0%

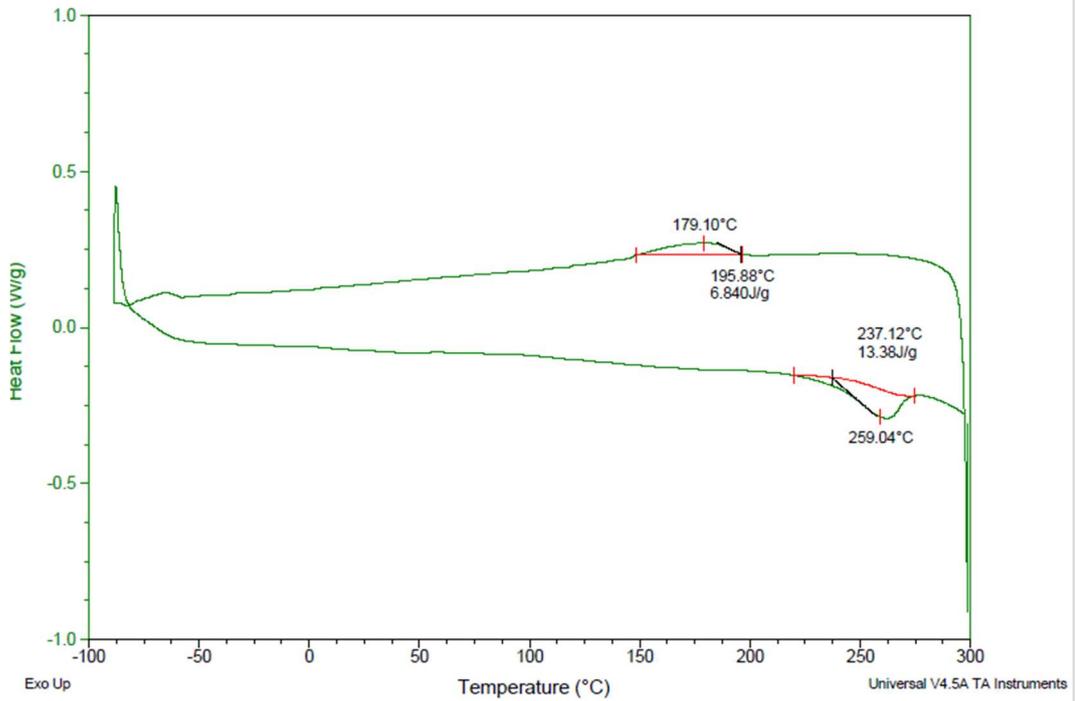


Anexo C4: Curva DSC da amostra de espuma de PU + BSG 2,0%

Sample: BSGPU 5.0
 Size: 3.6000 mg
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: F:\Seferin\Leandro\BSGPU 5.000
 Operator: Leo
 Run Date: 31-Jan-2024 10:20
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

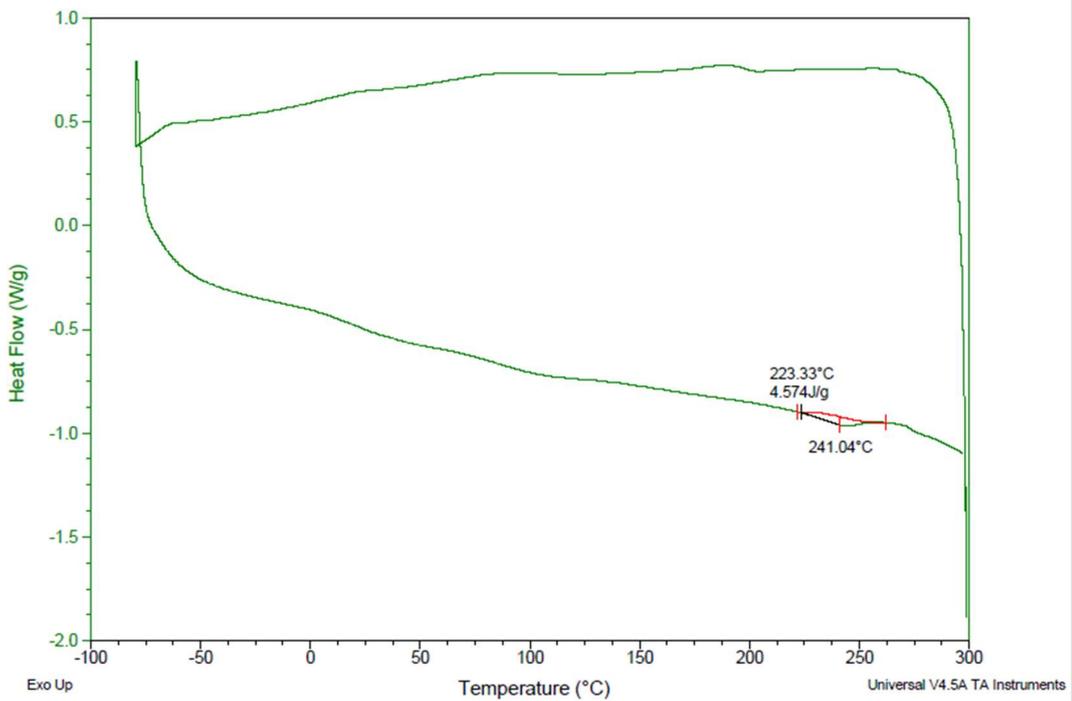


Anexo C5: Curva DSC da amostra de espuma de PU + BSG 5,0%

Sample: BSGPU_10_2
 Size: 1.1000 mg
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: F:\Seferin\Leandro\BSGPU 10_2.001
 Operator: Leo
 Run Date: 17-Feb-2024 14:13
 Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Anexo C6: Curva DSC da amostra de espuma de PU + BSG 10,0%



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br