



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO *FOULING* EM MEMBRANAS DE OSMOSE DIRETA
NA DESALCOOLIZAÇÃO DE CERVEJAS ARTESANAIS**

Autor: Gustavo Lanferdini Bordignon

Orientadores: Isabel Cristina Tessaro

Alan Ambrosi

Porto Alegre, julho de 2018.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	REVISÃO TEÓRICA	9
2.1	A Cerveja	9
2.1.1	Cerveja artesanal	10
2.1.2	Cerveja sem álcool	12
2.2	Osmose direta	14
2.3	Considerações finais	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Membranas	17
3.2	Reagentes	17
3.3	Unidade de Osmose Direta de Bancada	18
3.4	Procedimento Experimental	19
3.4.1	Caracterização das Membranas	19
3.4.2	Testes de remoção de etanol com amostra de cerveja	19
3.5	Análises	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1	Caracterização da membrana pré-processo de desalcoolização	21
4.2	Etapa de remoção de etanol	23
	<i>Remoção de etanol de solução sintética</i>	28
4.3	Caracterização da membrana pós-processo de desalcoolização – avaliação da tendência ao <i>fouling</i>	31
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	34

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer principalmente a minha mãe Laurene e a minha irmã Cristina, pelo apoio irrestrito de quem sempre acreditou em mim. Queria ter a oportunidade de agradecer meu pai, sei como ele estaria orgulhoso neste momento.

Agradeço aos meus orientadores, Isabel Cristina Tessaro e Alan Ambrosi, pela compreensão das minhas limitações e falta de tempo e por toda a ajuda durante a realização desse trabalho. Também agradeço a todos os integrantes do LASEM pela ajuda durante a realização dos experimentos.

Gostaria também de agradecer a minha namorada Ana pelo apoio, primeiras revisões e carinho. Ao amigo Rafael pela parceria com a Vento Livre. Aos colegas do Inimigos da Corrosão por todos esses anos de companheirismo. Ao companheiros do Charrua Rugby. Aos vizinhos e amigos que fiz morando na Casa do Estudante Universitário, onde, atualmente, a batalha por assistência estudantil é dura e o descaso da UFRGS com os estudantes de baixa renda é evidente.

RESUMO

Em função da demanda existente por cervejas sem álcool, a busca por técnicas de desalcoolização tem sido objeto de estudo por pesquisadores. Em um mercado em expansão como o das cervejas artesanais, no qual o consumidor busca novos produtos e novas experiências, a cerveja sem álcool pode conquistar espaço. Sendo assim, a separação por membranas surge com uma alternativa tecnológica para este fim, visto que possuem um elevado potencial para remoção do etanol de cervejas sem alterar as características organolépticas. O objetivo desse trabalho é avaliar o *fouling* das membranas de osmose direta na desalcoolização de cerveja artesanal. Experimentos utilizando cerveja clarificada, cerveja não clarificada e uma solução sintética foram realizados. O fluxo de permeado para todos os experimentos se manteve constante durante as cinco horas de realização do experimento e a remoção percentual média de etanol foi de 31 %. Os dados apontam que não ocorreu *fouling* das membranas e que a técnica poderia ser utilizada na desalcoolização de cervejas artesanais.

Palavras-chaves: Osmose direta, remoção de etanol, cerveja artesanal, cerveja sem álcool

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução do número de cervejarias legalmente registradas no Brasil entre os anos de 2002 e 2017.	11
Figura 2: Número de cervejarias por estado brasileiro em 2017.	11
Figura 3: Desenho esquemático da unidade de bancada de osmose direta.	18
Figura 4: Variação do fluxo permeado de água com o tempo na etapa de caracterização das membranas, antes do processo de desalcoolização.	22
Figura 5: Variação do fluxo inverso de sal com o tempo na etapa de caracterização das membranas, antes do processo de desalcoolização.	22
Figura 6: Variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja clarificada.	24
Figura 7: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja clarificada.	25
Figura 8: Variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja não clarificada.	26
Figura 9: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja não clarificada.	27
Figura 10: Variação do fluxo de permeado com o tempo para a etapa de remoção de etanol de solução sintética de sacarose e etanol.	29
Figura 11: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de remoção de etanol de solução sintética sacarose e etanol.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de fluxo de água (J_a) e de fluxo inverso de sal (J_s) antes do processo de desalcoolização com cerveja clarificada, cerveja não clarificada e com a solução sintética.	23
Tabela 2: Teor de sólidos suspensos e turbidez da cerveja clarificada e da cerveja não clarificada utilizadas na etapa de remoção de etanol.	23
Tabela 3: Valores de fluxo médio de permeado no início e no fim do experimento de desalcoolização com a cerveja clarificada.	25
Tabela 4: Teor alcoólico das amostras de cerveja clarificada antes e após os experimentos de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.	26
Tabela 5: Fluxo de permeado médio no início e no fim do experimento de desalcoolização com a cerveja não clarificada.	27
Tabela 6: Teor alcoólico das amostras de cerveja não clarificada antes e após experimento de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.	28
Tabela 7: Valores de fluxo de permeado médio no início e no fim do experimento de desalcoolização com a solução sintética.	30
Tabela 8: Teor alcoólico das amostras solução sintética antes e após experimento de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.	31
Tabela 9: Comparação dos fluxos permeado de água (J_a) antes e após a desalcoolização da cerveja clarificada, não clarificada e da solução sintética etanol/sacarose.	32
Tabela 10: Valores de fluxo inverso de sal (J_s) antes e após os experimentos com cerveja clarificada, não clarificada e com a solução sintética etanol/sacarose, com a respectiva redução percentual.	32

1 INTRODUÇÃO

O mercado de cervejas artesanais vem ganhando cada vez mais espaço no Brasil (MULLER; MARCUSSO, 2017). Em busca de qualidade e diferentes estilos, consumidores buscam novas experiências. Contudo, enquanto mercado novo e em expansão, ainda há espaço para o desenvolvimento de novos produtos, como, por exemplo, cervejas artesanais sem álcool. A demanda por esse tipo de produto vem aumentando em função da maior rigidez na fiscalização do trânsito e da maior conscientização das pessoas com relação à saúde.

Com o crescimento dessa demanda, tornou-se necessária a busca por novas tecnologias que permitam a remoção de etanol de cervejas sem comprometer a qualidade do produto. Neste sentido, as pesquisas relacionadas aos processos de separação por membranas têm contribuído para este tópico consideravelmente nos últimos anos (SOHRABVANDI et al, 2010; BRÁNYINK et al, 2012; CATARINO et al, 2007; CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009; CATARINO, 2010).

Neste estudo, foi aplicada a osmose direta, que foi selecionada frente a outras técnicas que utilizam membranas devido a algumas vantagens, como operar sem altas pressões hidráulicas, que além de reduzir o gasto energético causa um menor potencial de *fouling* das membranas, uma barreira ainda enfrentada pela maioria das outras técnicas (ZHAO et al, 2012; MCCUTCHEON; BUI, 2015).

Muitas cervejarias artesanais optam por produzir cervejas turvas, seja para seguir algum dos estilos de um guia de estilos, da Brewers Association, por exemplo, ou para seguirem a Lei de Pureza Alemã, que não permite a utilização de nenhum clarificante na cerveja.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a tendência ao *fouling* das membranas no processo de osmose direta aplicado para a remoção de etanol da cerveja artesanal. Para tanto, foram realizados experimentos utilizando uma cerveja artesanal, com amostra clarificada e não clarificada, em uma unidade de osmose direta de bancada. Justifica-se a realização desse trabalho, pois a osmose direta tem sido interessante na aplicação em alimentos (RASTOGI, 2016) e o único trabalho relacionado à desalcoholização de bebidas é proveniente do grupo de pesquisa em que este trabalho foi desenvolvido (AMBROSI, 2016).

Além desta introdutória, esse trabalho de conclusão de curso está dividido em mais quatro capítulos. No Capítulo 2, a revisão teórica apresenta a história da cerveja no Brasil e no mundo, os processos de desalcoolização que têm sido estudados e uma revisão sobre a osmose direta. O Capítulo 3 apresenta os métodos aplicados neste trabalho e os reagentes utilizados. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e a discussão frente as análises dos dados. A conclusão deste trabalho é apresentada no Capítulo 5.

2 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados os principais temas deste trabalho, incluindo um breve histórico sobre o desenvolvimento das cervejas, o mercado, as principais diferenças entre as cervejas artesanais, as rotas tecnológicas de desalcoolização de cervejas e uma breve fundamentação dos conceitos de osmose direta.

2.1 A Cerveja

Os primeiros relatos sobre a produção da cerveja remontam à região da Mesopotâmia, entre os rios Tigres e Eufrates, em 6000 a.C., pelo povo sumério. A descoberta se deu ao acaso, quando cereais foram deixados expostos em contato com a umidade da chuva e, devido a uma fermentação espontânea, foi gerado álcool (MORADO, 2009).

A cerveja é citada em todas as grandes épocas históricas. O código de Hamurabi, criado na Babilônia em 1800 a.C. impunha a morte aqueles que diluíssem a cerveja (CERVESIA, 2018). Na Idade Média o controle do processo foi assumido pelas mulheres, que eram responsáveis pelos alimentos. No século VI os mosteiros europeus aprimoraram os processos e foram responsáveis pelos primeiros estudos sobre a bebida (MORADO, 2009). Atualmente, os mosteiros trapistas têm papel importante em cervejas especiais, sendo que apenas onze em todo o mundo podem usar o selo sobre a produção dessas cervejas especiais.

Em 1516 foi criada a *Reinheitzgebot*, a Lei de Pureza Alemã, pelo Duque Wilhelm IV da Baviera. Essa lei foi criada para controlar os insumos utilizados na produção da cerveja, e assim, a qualidade da bebida. Somente água, malte e lúpulo, uma vez que o fermento ainda não havia sido descoberto, poderiam ser utilizados (MORADO, 2009). Até hoje diversas cervejarias pelo mundo seguem essa lei.

Segundo Santos (2003), a entrada da cerveja no Brasil ocorreu no século XVII com a colonização holandesa no nordeste brasileiro. Contudo, a cerveja só se difundiu junto com a chegada da família real portuguesa ao país em 1808. Os primeiros registros de produção em solo brasileiros são de 1836, em um anúncio de venda de cerveja no Jornal do Comércio do Rio de Janeiro. As cervejarias eram pequenas e a produção era considerada artesanal.

A primeira grande cervejaria brasileira foi fundada no ano de 1870, em Porto Alegre, no Estado do Rio Grande do Sul. O surgimento das máquinas frigoríficas, que proporcionaram um controle da fermentação ajudou no desenvolvimento de novas marcas em São Paulo e Rio de Janeiro. Marcas que até hoje estão presentes e dominam o mercado surgiram neste período (SANTOS, 2003).

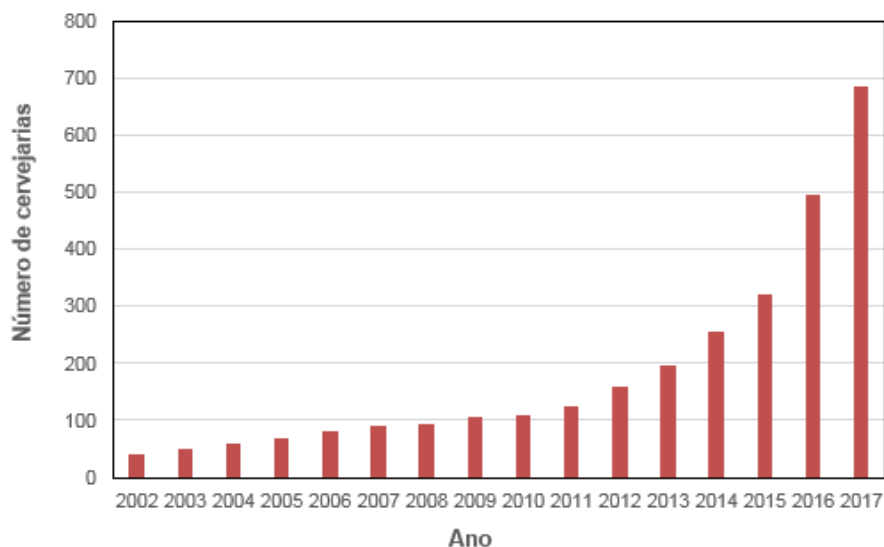
2.1.1 Cerveja artesanal

Segundo Hindy (2015), a partir dos anos 1970 o mercado cervejeiro estadunidense começou a sofrer mudanças. Em busca de novas experiências, os consumidores começaram a buscar cervejas produzidas com melhores insumos, em equipamentos menores e com aromas e sabores mais diferenciados. Em 1970, nos Estados Unidos (EUA) havia cerca de 40 cervejarias. Em 2015, esse número saltou para mais de 2500 e a estimativa era de que mais 1000 novas cervejarias estariam surgindo. Com esse crescimento as cervejarias artesanais estadunidenses alcançaram 10 % do mercado de cervejas consumidas.

O Brasil seguiu os passos do mercado estadunidense. Aproximadamente quarenta anos após este movimento nos EUA, o Brasil passa por esse processo a partir de 2010. Em 2016, o Instituto da Cerveja Brasil (ICB) afirmou que apesar da crise política-financeira, o mercado da cerveja artesanal seguiu uma tendência de crescimento, frente a uma queda do volume de vendas das cervejas das grandes cervejarias (FERREIRA, 2016). Em 2016 o mercado de cervejas artesanais representava somente 0,7 % do volume de cervejas produzidas no Brasil.

No início de 2018, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) apresentou o anuário da cerveja no Brasil, um estudo sobre o mercado das cervejarias no Brasil. Na Figura 1 é apresentada a evolução do número de cervejarias legalmente registradas no Brasil, sem diferenciação sobre o porte da indústria. Entre os anos de 2002 e 2017 o aumento no número de cervejarias foi de cerca de 1400 %, ocorrendo um aumento exponencial a partir de 2010 (MULLER; MARCUSSO, 2017).

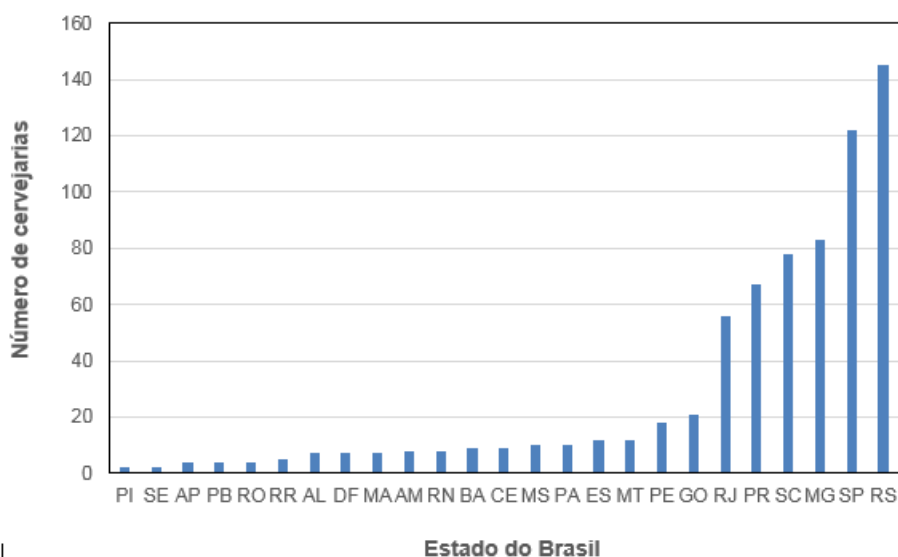
Figura 1: Evolução do número de cervejarias legalmente registradas no Brasil entre os anos de 2002 e 2017.



Fonte: (MULLER, MARCUSSO, 2017)

Outro dado relevante apresentado pelo anuário das cervejas no Brasil é que os estados do Sul e Sudeste do Brasil são responsáveis por grande parte das cervejarias brasileiras, sendo o Rio Grande do Sul o estado com o maior número. Em 2017, o estado contava com um total de 142 cervejarias (MULLER, MARCUSSO, 2018), como pode-se observar na Figura 2, que apresenta o número de cervejarias por estado brasileiro.

Figura 2: Número de cervejarias por estado brasileiro em 2017.



Fonte: (MULLER, MARCUSSO, 2017)

Cabe salientar que os dados apresentados pelo MAPA (MULLER, MARCUSSO, 2017) contabilizam apenas as cervejarias com local próprio para produção. Ou seja, não são contabilizadas as cervejarias chamadas “ciganas”, cervejarias quem não possuem uma fábrica própria, mas que são legalmente constituídas e realizam a sua produção de cerveja em cervejarias terceirizadas (regularizadas no MAPA). Há casos de cervejarias que abrigam até cinco empresas ciganas, sendo complexo definir o real número de marcas próprias disponíveis no Brasil.

2.1.2 Cerveja sem álcool

Apesar do grande aumento de produção das cervejas artesanais e da grande fatia de mercado que elas podem alcançar, há ainda lacunas que podem ser preenchidas. As cervejas artesanais podem ser dos mais variados estilos. Segundo o Guia de Estilos da Brewer Association (2018), guia comumente utilizado em concursos de cerveja no Brasil e no mundo, há mais de 140 estilos de cervejas. Entretanto, há pouca variedade de cervejas artesanais sem álcool, e no Brasil, apenas do estilo mais vendido e considerado o menos complexo, a Pilsen. As cervejas mais lupuladas ou mais maltadas, como a *India Pale Ale* (IPA) utilizada neste estudo, por exemplo, não são encontradas em opções sem álcool.

No Brasil, para ser considerada cerveja sem álcool, a cerveja deve possuir um teor alcoólico menor que 0,5 % em volume. Esse dado pode ser encontrado no Decreto nº 6.871 de 04 de junho de 2009 (Art 38) (BRASIL, 2009).

Com um consumidor cada vez mais acostumado a um produto de qualidade e buscando alternativas às cervejas produzidas em larga escala, junto ao endurecimento das leis de trânsito, preocupação com a saúde (em casos de gravidez, por exemplo) entre outros fatores intensificam a busca por tecnologias de remoção do etanol que não interfiram na qualidade do produto.

Há várias rotas tecnológicas que são estudadas e algumas que são utilizadas industrialmente para a remoção de etanol de cervejas. A seguir é apresentado um pequeno panorama das principais técnicas.

- Rotas biológicas: nestes casos, a geração de etanol é evitada com a modificação de alguma das etapas do processo de produção.
 - Altas temperaturas de mosturação: entre 75 e 80 °C, ocorre uma desnaturação da β -amilase, enzima responsável pela

- quebra do amido em açúcares fermentáveis. Com essa técnica as cervejas acabam apresentando muitos açúcares residuais após a fermentação e a sabor adocicado (de mosto) na cerveja (BRÁNYINK et al, 2012; MULLER 1991).
- Cepas de leveduras especiais: neste caso cepas modificadas de *Saccharomyces cerevisiae* são utilizadas na fermentação. O maior problema deste processo é na absorção do acetaldeído por essas leveduras, causando problemas organolépticos na cerveja (SOHRABVANDI et al, 2010).
 - Fermentação limitada: altas ou baixas temperaturas de fermentação são usadas; essa técnica também causa alterações indesejadas (SOHRABVANDI et al, 2010).
 - Rotas físicas: nessas técnicas a cerveja é produzida respeitando todos os processos de produção e após é aplicada uma técnica para a remoção de etanol.
 - Evaporação: elevação da temperatura da cerveja até a temperatura de evaporação do etanol. Esta técnica acaba removendo alguns compostos aromáticos voláteis (SOHRABVANDI et al, 2010; BRÁNYINK et al, 2012; MULLER 1991).
 - Evaporação com destilação a vácuo: etanol e voláteis são separados, o vácuo reduz também a temperatura de evaporação, causando menos danos às características organolépticas da cerveja. Após essa separação, ocorre uma nova destilação para separar os aromas que são reintroduzidos na cerveja (SOHRABVANDI et al, 2010; BRÁNYINK et al, 2012).
 - Diálise: técnica de separação por membranas na qual uma membrana semipermeável em contato com a cerveja em um dos lados permite a difusão do etanol para uma corrente dialisante em contato com o outro lado da membrana. Pode ser operada em baixas temperaturas, mas pressão deve ser aplicada para evitar fluxo osmótico, podendo causar *fouling*

- nas membranas (PETKOVSKA; LESKOSEK; NEDOVIC; 1997).
- Osmose Inversa: processo de separação por membranas onde a pressão hidráulica maior que a pressão osmótica da cerveja é empregada como força-motriz, promovendo o transporte de água e etanol através da membrana. A pressão aplicada pode gerar *fouling* nas membranas (CATARINO et al, 2007).
 - Pervaporação: processo de separação por membranas que utiliza a diferença de pressão parcial dos componentes entre os dois lados da membrana como força motriz. A membrana de pervaporação tem afinidade com os componentes de aroma, por isso é usada para retirar os aromas junto com o etanol que após são separados por destilação a vácuo. (CATARINO; FERREIRA; MENDES, 2009); CATARINO, 2010)

2.2 Osmose direta

A busca por novas tecnologias e a necessidade de obter fluxos mais elevados e processos com menor custo energético têm motivado a pesquisa relacionada ao processo de osmose direta (AMBROSI,2016; MCCUTCHEON; BUI, 2015; ZHAO et al, 2012). As primeiras pesquisas tiveram como foco a dessalinização da água do mar, quando a água salina é tratada utilizando uma solução osmótica, tendo as duas soluções contato com os lados de uma membrana semipermeável (MCCUTCHEON; BUI, 2015).

A osmose direta é um processo que utiliza a pressão osmótica para direcionar o permeado da solução de alimentação (solução relativamente diluída) para a solução osmótica (solução concentrada em um soluto), através de uma membrana semipermeável, que permite ou retém a passagem de solutos. Dessa forma, o fluxo de permeado é impulsionado pela diferença de concentração de soluto nas soluções (MCCUTCHEON; BUI, 2015; CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2006).

A diferença de pressão osmótica entre a solução de alimentação e a solução osmótica é a força motriz da osmose direta. Esta técnica é promissora pela baixa demanda de energia, já que o fluxo acontece espontaneamente; além

disso, estudos sugerem a possibilidade de geração de energia utilizando a energia potencial (ZHAO et al, 2012; MCCUTCHEON; BUI, 2015). Outra vantagem que vem sendo estudada é a menor tendência ao *fouling* das membranas no processo de osmose direta. O *fouling* ou incrustação das membranas ocorre com a deposição de material particulado sobre a membrana que causa uma diminuição do fluxo de permeado e fluxo inverso de sal. Além da utilização na dessalinização da água do mar, a técnica tem se mostrado promissora em aplicações para a concentração de sucos e na área farmacêutica (ZHAO et al, 2012).

A escolha da solução osmótica é importante e deve levar em conta alguns fatores. O soluto utilizado na solução osmótica deve ter alta solubilidade em água e massa molar relativamente baixa, ser quimicamente compatível com a membrana, de fácil recuperação, baixa viscosidade e toxicidade e baixo custo (ACHILLI; CATH; CHILDRESS, 2010). A pressão osmótica de uma solução é representada pela equação:

$$\pi = \frac{-RT}{V} \ln(\alpha_a x_a) \quad (1)$$

em que π é a pressão osmótica (atm), T a temperatura em K, R a constante ideal dos gases (0,082 L atm / mol K), V o volume molar (L/mol) e α_a o coeficiente de atividade da água e x_a a fração molar de água. A pressão osmótica pode ser determinada pela equação de Morse, considerando solução diluída e volume molar constante:

$$\pi = iCRT \quad (2)$$

em que i é o fator de Van't Hoff e é relacionado com o grau de dissociação do soluto. C é a concentração molar de soluto (mol/L).

O fluxo de permeado (J_p) pode ser descrito pela equação geral (CATH; CHILDRESS; ELIMELECH, 2012):

$$J_p = A(\Delta\pi - \Delta p) \quad (3)$$

sendo A o coeficiente de permeabilidade de água (L / m² h atm), $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica entre a solução osmótica e a solução de alimentação (atm)

e Δp é a diferença de pressão hidráulica aplicada (atm), que no caso da osmose direta é igual a zero.

O fluxo inverso de soluto (J_s), estabelecido pela diferença de concentração de soluto nos dois lados da membrana pode ser dado por:

$$J_s = B(\Delta C) \quad (4)$$

no qual B é o coeficiente de permeabilidade do soluto (L /m² h) e ΔC é a diferença de concentração mássica de soluto entre os lados da membrana.

2.3 Considerações finais

Diante do exposto, observa-se que a osmose direta tem se mostrado uma tecnologia promissora, com potencial de aplicabilidade em outras áreas, uma vez que pode ser usada em diversos campos da ciência e da engenharia, principalmente nas operações em que o uso de membranas possui limitações devido ao elevado poder de incrustação causado pela alimentação. Particularmente, na remoção de etanol de soluções diluídas, ainda há poucos estudos relacionados. Tal fato evidencia a necessidade de mais estudos utilizando essa tecnologia para possibilitar a sua utilização na desalcoolização de cervejas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os procedimentos empregados na fase experimental são abordados neste capítulo.

3.1 Membranas

Membranas de osmose direta da *Hydration Technologies and Innovations* (HTI, US) foram utilizadas nos experimentos desse estudo. As membranas possuem camada seletiva de triacetato de celulose (CTA) e vêm acondicionadas em glicerina dentro de uma embalagem hermeticamente fechada. As amostras das membranas foram recortadas e lavadas sucessivamente com água deionizada para hidratar e retirar a glicerina antes de serem usadas nos testes. As amostras foram acondicionadas em geladeira imersos em água deionizada a fim de manter suas características. No dia da realização do experimento, a amostra de membrana a ser utilizada era mantida em água à temperatura ambiente por cerca de 30 minutos, colocada na unidade e enxaguada novamente.

Segundo o fabricante e dados da literatura, a membrana possui uma faixa de trabalho de pH entre 4 e 8, rejeição salina, entre 96 e 99 % e permeância de água de aproximadamente $0,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ (CATH, 2016; AMBROSI, 2017, 2018).

3.2 Reagentes

O preparo das soluções foi feito utilizando reagentes com pelo menos 99 % de grau de pureza analítico e água deionizada, a 20 °C. Cloreto de sódio (NaCl), sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) e cloreto de magnésio (MgCl_2) foram usados para o preparo das soluções osmóticas (SO). Por sua vez, etanol e sacarose foram utilizados para o preparo da solução de alimentação (SA) sintética. Soluções aquosas de ácido cítrico 1 M e citrato de sódio 1 M foram utilizadas para tamponar as soluções osmóticas e a solução de alimentação sintética.

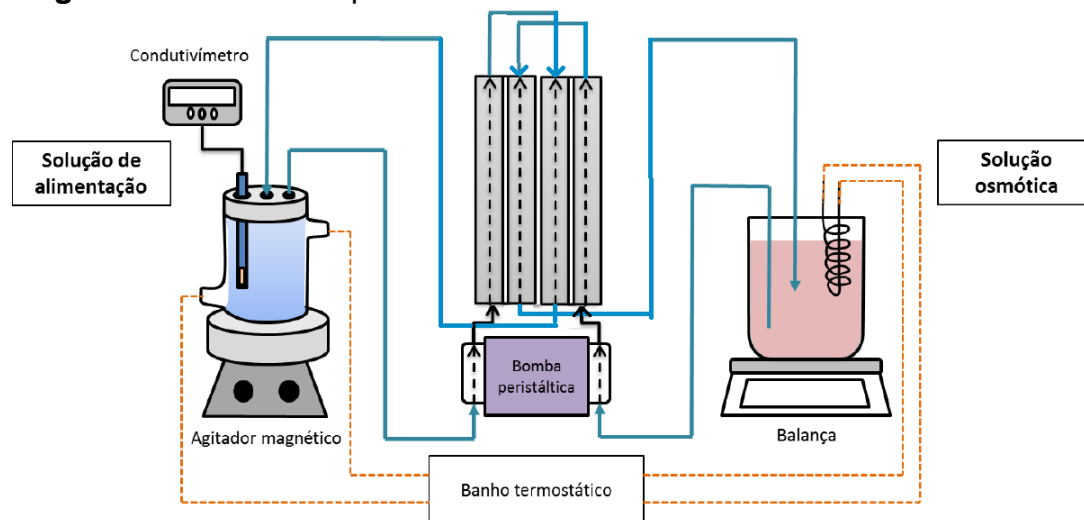
A cerveja artesanal utilizada nos testes de remoção de etanol foi do estilo IPA (*Indian Pale Ale*), da marca comercial Vento Livre IPA, com aproximadamente 6,9 % volume de álcool. Amostras de cerveja clarificada e não clarificada foram utilizadas. A cerveja utilizada foi removida diretamente do

tanque fermentador para ser utilizada nos experimentos após ser considerada como produto acabado. Essa cerveja foi denominada cerveja não clarificada. Uma amostra também retirada do fermentador era separada em um frasco e armazenada por sete dias em uma geladeira mantida a 2 °C, separada o fundo, a parte superior foi considerada como cerveja clarificada.

3.3 Unidade de Osmose Direta de Bancada

Uma unidade de bancada de osmose direta foi utilizada para a realização de todos os experimentos deste estudo. A unidade utilizada é representada esquematicamente na Figura 3.

Figura 3: Desenho esquemático da unidade de bancada de osmose direta.



Fonte: Adaptado de Ambrosi et al. (2017)

A unidade conta com dois módulos de suporte para as membranas dispostos em série, cada um com uma área de 20 cm², uma bomba peristáltica modelo Masterflex L/S 77200-60 (Cole Palmer, EUA) para bombear em contracorrente sobre a membrana a solução osmótica (SO) e a solução de alimentação (SA). As duas soluções tiveram as temperaturas controladas por banhos termostáticos modelo Q214, (Quimis, BR). A variação da condutividade elétrica da SA foi monitorada usando um condutivímetro digital modelo Digimed DM3/célula DMC-010M (Digimed, BR) para verificação do transporte de sais da SO para a SA. O fluxo permeado foi obtido pelo monitoramento do ganho de massa da solução osmótica situada em cima de uma balança analítica modelo BL3200H (Shimadzu, JP). A SA foi mantida homogênea por um meio de agitador magnético modelo TMA10CF (Thelga, BR).

3.4 Procedimento Experimental

Os experimentos foram divididos em etapas, realizados de acordo com a seguinte ordem:

- caracterização da membrana (pré-teste);
- teste de remoção de etanol;
- caracterização da membrana (pós-teste).

Os detalhes de cada etapa são explicados na sequência.

3.4.1 Caracterização das Membranas

A caracterização das membranas com relação ao desempenho hidráulico é muito importante pois apesar de as amostras de membranas utilizadas nos testes (área de 20 cm²) serem provenientes de uma mesma folha de membrana maior, elas podem apresentar diferenças de desempenho. A caracterização também foi realizada posteriormente ao teste de remoção do etanol para avaliação do *fouling* das membranas.

Todas as caracterizações foram realizadas em tempo de corrida de 45 min, utilizando 2000 mL de solução NaCl 1 Molar como SO e 200 mL de água deionizada como SA. As duas soluções foram mantidas a 20 °C e a velocidade de escoamento de ambas as soluções foi de 12,5 m/s.

3.4.2 Testes de remoção de etanol com amostra de cerveja

As condições de operação foram temperatura das soluções mantidas em 15 °C e tempo de corrida de 300 minutos. A solução osmótica foi preparada de forma a ter pressão osmótica superior à pressão osmótica da cerveja, sendo uma solução aquosa com sacarose 1 M e MgCl₂ 0,52 M. Foram definidos três testes diferentes, realizados em duplicata, para avaliação do *fouling* das membranas:

- cerveja IPA clarificada
- cerveja IPA não clarificada
- solução sintética (produzida com água deionizada, 6,7 % vol. de etanol e 2,6 % mássico de sacarose).

3.5 Análises

Amostras da solução de alimentação antes e depois dos testes de remoção de etanol foram coletadas para análise. A concentração de etanol foi determinada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em corridas de 30 minutos, realizadas em duplicata, utilizando o equipamento Series 200, (PerkinElmer, US) e coluna cromatográfica Rezex RHM H⁺, temperatura de 80 °C e vazão de fase móvel (água MilliQ) de 0,6 ml/min. Para essa análise, as amostras foram diluídas 20 vezes. As amostras também foram analisadas quanto à turbidez, com turbidímetro HI 98703 – Portable Turbidimeter (Hanna Instruments, US).

As soluções osmóticas, tanto das caracterizações quanto dos testes de remoção de etanol tiveram seu índice de refração medido em refratômetro manual. Ainda, o teor de sólidos suspensos foi determinado para a cerveja clarificada e a não clarificada. As amostras de cerveja foram filtradas a vácuo utilizando papel filtro quantitativo Unifil, 12,5 cm de diâmetro. Os filtros foram pesados antes da filtração e secos em forno por 2 horas a 105 °C. Após a secagem, foram resfriados e pesados novamente para calcular a quantidade de sólidos suspensos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

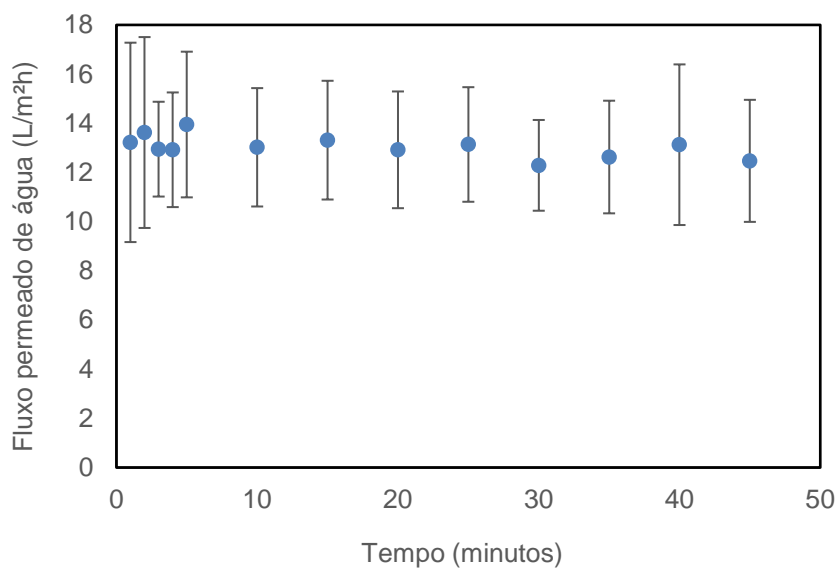
Neste capítulo, são apresentados os resultados e a discussão após realização de todas as análises da fase experimental. Ao todo, foram realizados seis experimentos dois relacionados à cerveja não clarificada, dois à cerveja clarificada e dois à solução sintética.

Considerando que o principal objetivo deste trabalho é analisar o fenômeno de *fouling* nas membranas de osmose direta no processo de desalcoolização de cerveja, as duas principais comparações foram realizadas usando uma cerveja clarificada e a uma amostra não clarificada.

4.1 Caracterização da membrana pré-processo de desalcoolização

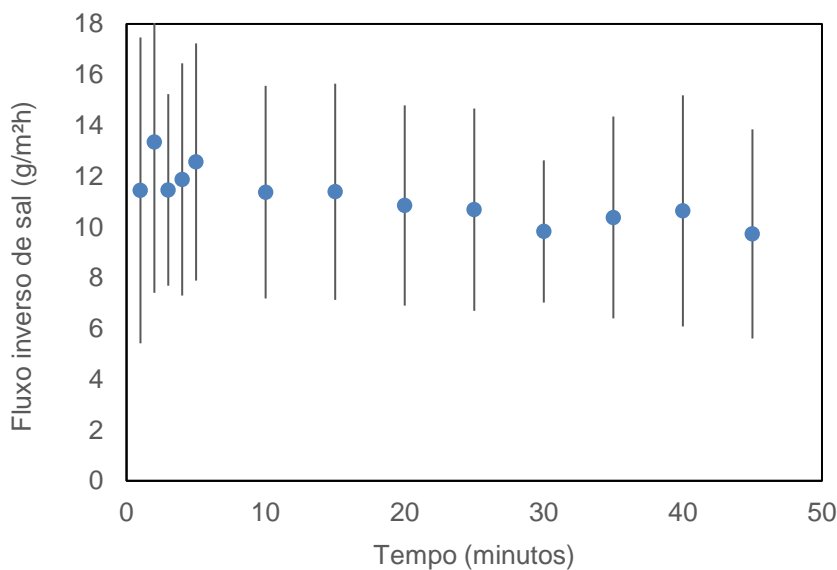
Na Figura 4 pode ser visualizado a variação do fluxo permeado de água e na Figura 5 o fluxo inverso de sal com o tempo para a etapa de caracterização das membranas, antes da etapa de remoção de etanol. Os valores apresentados correspondem à média dos seis experimentos com as barras de desvio padrão. Percebe-se que as amostras de membrana apresentam fluxos constantes após cerca de vinte minutos de operação, sendo este tempo considerado necessário para o sistema se estabilizar.

Figura 4: Variação do fluxo permeado de água com o tempo na etapa de caracterização das membranas, antes do processo de desalcoolização.



Condições de operação: solução de alimentação água deionizada, solução osmótica 1 M NaCl, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 20 °C.

Figura 5: Variação do fluxo inverso de sal com o tempo na etapa de caracterização das membranas, antes do processo de desalcoolização.



Condições de operação: solução de alimentação água deionizada, solução osmótica 1 M NaCl, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 20 °C.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de fluxo de água médios (J_a) e os de fluxo inverso de sal médios (J_s) obtidos na etapa de caracterização das membranas.

Tabela 1: Valores médios de fluxo de água (J_a) e de fluxo inverso de sal (J_s) antes do processo de desalcoolização com cerveja clarificada, cerveja não clarificada e com a solução sintética.

Experimento	J_a (L/m ² .h)	J_s (g/m ² .h)
Cerveja clarificada 01	11,8	10,6
Cerveja clarificada 02	9,0	4,8
Cerveja não clarificada 01	15,4	16,2
Cerveja não clarificada 02	12,7	8,2
Solução sintética 01	13,9	12,0
Solução sintética 02	14,7	13,1
Média	12,9	10,8
Desvio Padrão	2,3	4,0

Condições de operação: solução de alimentação água deionizada, solução osmótica 1 M NaCl, velocidade tangencial das correntes 12,5 cm/s e temperatura das soluções 20 °C.

Os valores encontrados de fluxo médio, tanto para a água quanto para o sal, são próximos para a maioria dos experimentos realizados. Uma diferença maior é notada no experimento cerveja clarificada 02, mas ela pode ser considerada aceitável considerando a pequena área de membrana utilizada nos módulos da unidade experimental. Os resultados estão de acordo com os observados na literatura para este tipo de membrana (AMBROSI, 2018).

4.2 Etapa de remoção de etanol

Na Tabela 2 estão apresentados o teor de sólidos suspensos e a turbidez média das cervejas clarificada e não clarificada utilizadas nas etapas de remoção de etanol e avaliação do *fouling* das membranas.

Tabela 2: Teor de sólidos suspensos e turbidez da cerveja clarificada e da cerveja não clarificada utilizadas na etapa de remoção de etanol.

Amostra	Sólidos suspensos (mg/L)	Turbidez (NTU)
Cerveja clarificada	87,5	13,7
Cerveja não clarificada	2597,5	125

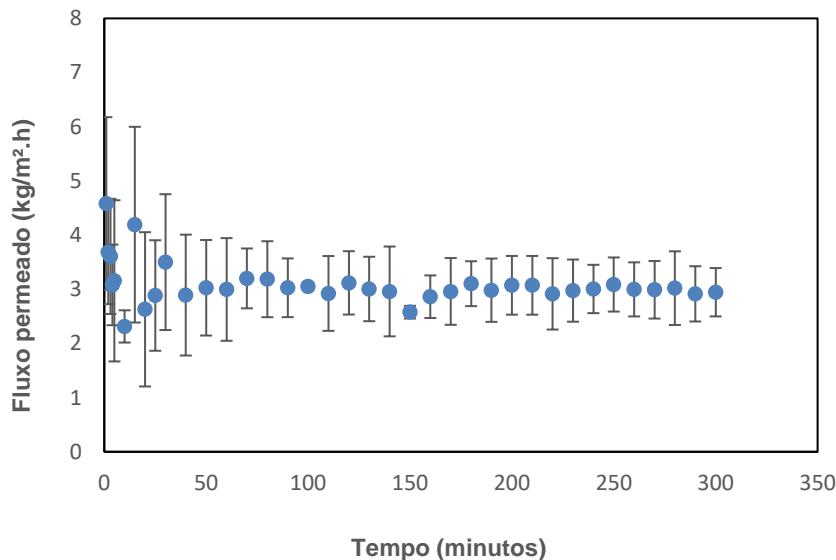
A quantidade de sólidos suspensos da cerveja não clarificada é aproximadamente trinta vezes superior à da cerveja clarificada, enquanto a turbidez é aproximadamente nove vezes maior. Em um primeiro momento, os

resultados indicam que no processo de remoção de etanol da cerveja não clarificada pode ocorrer deposição de material sobre a superfície da membrana. Essa hipótese será verificada na sequência da apresentação dos resultados.

Remoção de etanol de cerveja clarificada

Na Figura 6 é apresentada a variação do fluxo permeado (J_p) com o tempo na etapa de remoção de etanol da cerveja clarificada. Os dados correspondem à média dos dois testes com o desvio padrão observado. É possível notar que após cerca de 40 minutos em que o sistema está estabilizando, o fluxo médio fica praticamente constante.

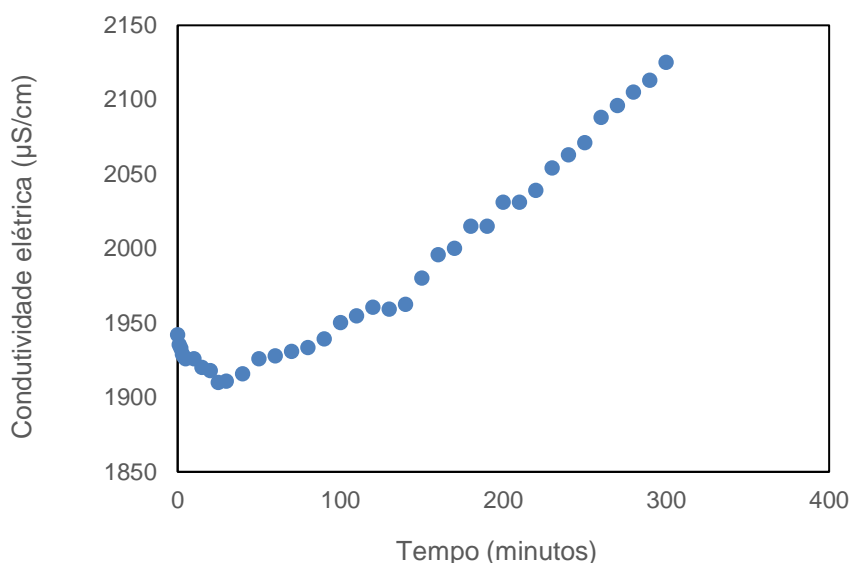
Figura 6: Variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja clarificada.



Condições de operação: solução de alimentação cerveja IPA clarificada, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de $MgCl_2$, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

Na Figura 7 é apresentada a variação da condutividade elétrica da solução de alimentação com o tempo. No início há uma queda do valor da condutividade elétrica, o que pode estar associado a uma leve migração de sais presentes na cerveja para a solução osmótica. Após esse equilíbrio o aumento da condutividade é linear demonstrando que há concentração de sais na cerveja. Isso ocorre devido à concentração dos sais já presentes na cerveja, uma vez que água e etanol estão sendo removidos constantemente, mas também devido à passagem de magnésio e de cloretos a partir da solução osmótica, definida como fluxo inverso de sal.

Figura 7: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja clarificada.



Condições de operação: solução de alimentação cerveja IPA clarificada, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de $MgCl_2$, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

Para verificar a redução do fluxo permeado ao longo do teste, foi determinado o fluxo médio entre os tempos de 60 a 120 minutos e entre 240 e 300 minutos, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de fluxo médio de permeado no início e no fim do experimento de desalcoolização com a cerveja clarificada.

Tempo (min)	Fluxo permeado médio (kg/m ² .h)
60 - 120	3,1 ± 0,1
240 - 300	3,0 ± 0,1

Nota-se que para o tempo de experimento realizado, não houve uma redução significativa do fluxo permeado, o que indica que não houve uma deposição de material sobre a superfície da membrana no processo de desalcoolização de cerveja clarificada que poderia levar à redução do desempenho.

O fluxo de etanol obtido nos testes foi igual a $3,2 \pm 0,6$ Kg/m².h Na Tabela 4 são apresentados os teores de etanol das amostras de cerveja clarificada antes e após a remoção de etanol, além do valor considerando a reposição de água na solução de alimentação para retornar ao volume inicial. A reposição de água

se faz necessária para retornar a concentração dos solutos, que não passam pela membrana e são concentrados durante o processo, aos valores originais. Dessa forma, pode-se observar que a redução do teor alcoólico nos 300 minutos de experimento foi em média de 28,5 %.

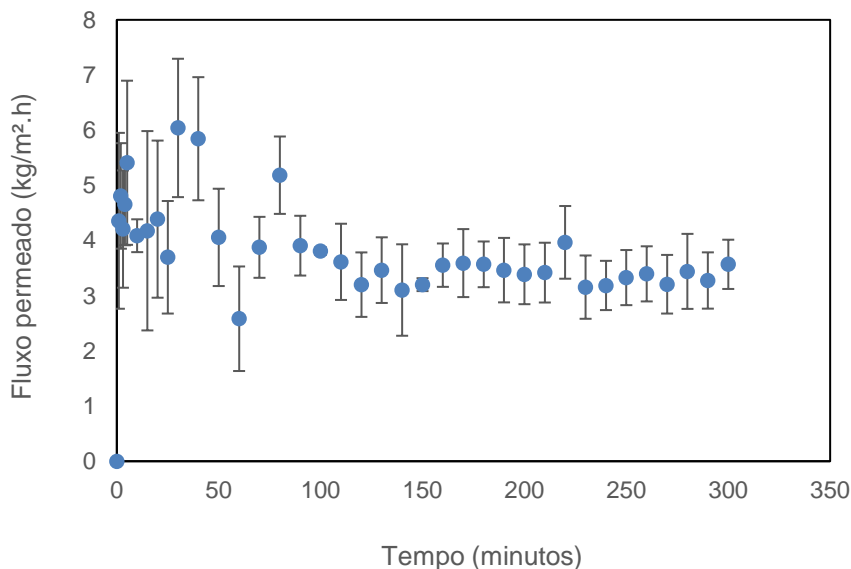
Tabela 4: Teor alcoólico das amostras de cerveja clarificada antes e após os experimentos de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.

Amostra	Teor alcoólico (% vol.)			Redução percentual (%)
	Antes	depois	corrigido	
Cerveja clarificada 1	6,9	6,2	5,1	26
Cerveja clarificada 2	6,4	5,4	4,5	31
Média	6,7 ± 0,4	5,8 ± 0,6	4,8 ± 0,4	28,5 ± 3,5

Remoção de etanol de cerveja não clarificada

Na Figura 8 está apresentada a variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de remoção de etanol com cerveja não clarificada.

Figura 8: Variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de desalcoholização de cerveja não clarificada.



Condições de operação: solução de alimentação cerveja IPA não clarificada, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de MgCl, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

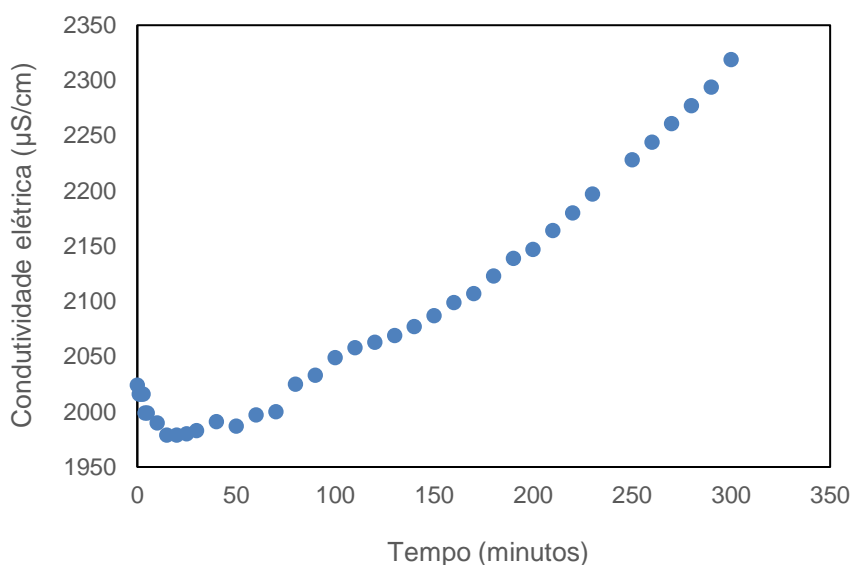
Observa-se que o sistema levou cerca de 50 minutos a mais para estabilizar nos testes com cerveja não clarificada como solução de alimentação, o que pode estar associado a uma conformação da camada de material sobre a

superfície da membrana. Apesar disso, o fluxo permaneceu estável durante o restante do teste.

Na

Figura 9 é apresentada a variação da condutividade elétrica da solução de alimentação com o tempo para a cerveja não clarificada. É possível observar que ocorreu o mesmo fenômeno observado na cerveja clarificada.

Figura 9: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de desalcoolização de cerveja não clarificada.



Condições de operação: solução de alimentação cerveja IPA não clarificada, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de $MgCl_2$, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de fluxo permeado entre os tempos 60 e 120 minutos e entre 240 e 300 minutos.

Tabela 5: Fluxo de permeado médio no início e no fim do experimento de desalcoolização com a cerveja não clarificada.

Tempo (min)	Fluxo permeado médio ($kg/m^2.h$)
60 - 120	$3,7 \pm 0,8$
240 - 300	$3,3 \pm 0,1$

Observa-se que o fluxo de permeado médio obtido nos experimentos com a cerveja não clarificada foi cerca de 20 % maior do que aquele observado nos testes com cerveja clarificada. Este resultado não tem relação com o tipo de

solução de alimentação utilizado, mas sim com o desempenho das amostras de membranas, uma vez que as amostras utilizadas nos testes com cerveja não clarificada apresentaram fluxo permeado de água cerca de 35 % maior.

A redução do fluxo na última hora de experimento foi cerca de 10,8 % maior do que nos testes com cerveja clarificada, o que indica uma leve deposição de material suspenso da solução sobre a superfície da membrana.

O fluxo de etanol obtido nos testes foi igual a $4,2 \pm 0,7$ kg/m².h. Os valores de remoção do etanol foram maiores em comparação com os apresentados nos experimentos com cerveja clarificada, mas a diferença não é relevante. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Teor alcoólico das amostras de cerveja não clarificada antes e após experimento de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.

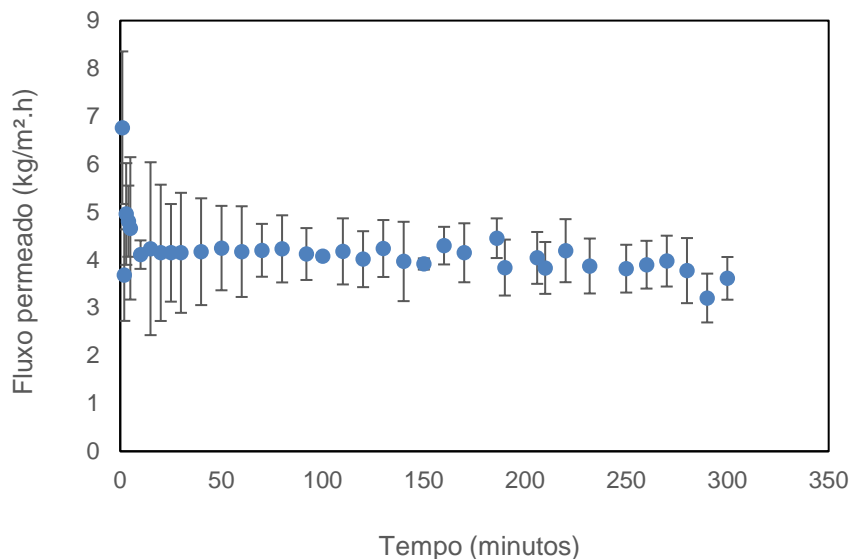
Amostra	Teor alcoólico (% vol.)			Redução percentual (%)
	antes	depois	corrigido	
Cerveja clarificada 1	6,7	5,4	4,5	33
Cerveja clarificada 2	6,7	5,5	4,6	32
Média	6,7	$5,5 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$33 \pm 0,7$

A remoção de etanol similar dos experimentos utilizando cerveja clarificada e não clarificada junto com a redução de fluxo médio na última hora de experimento (Tabela 5) indica que as membranas de osmose direta sofreram nenhum ou pouco *fouling* durante a remoção de etanol.

Remoção de etanol de solução sintética

Na Figura 10 está apresentada a variação do fluxo permeado com o tempo para a etapa de remoção de etanol da solução sintética preparada com sacarose e etanol.

Figura 10: Variação do fluxo de permeado com o tempo para a etapa de remoção de etanol de solução sintética de sacarose e etanol.

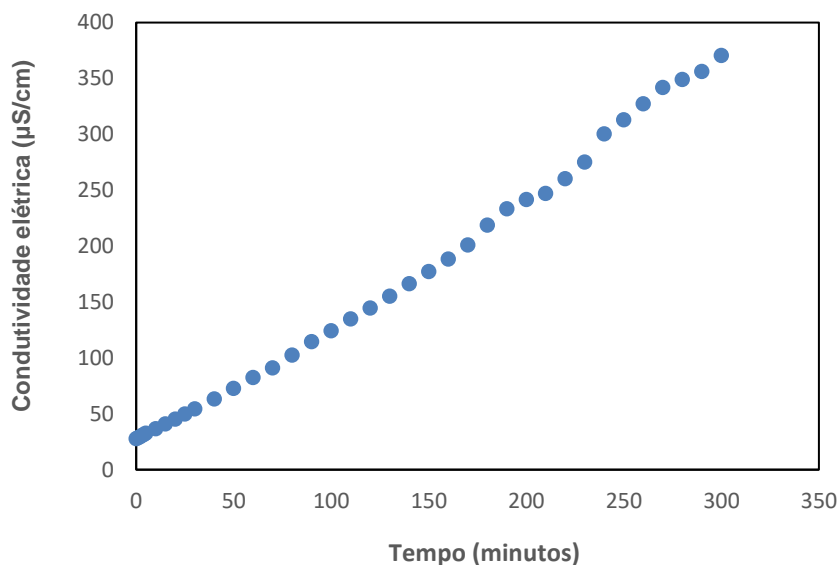


Condições de operação: solução de alimentação solução sintética, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de $MgCl_2$, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

Observa-se que o sistema estabilizou rapidamente ao trabalhar com a solução sintética, uma vez que não há presença de sólidos em suspensão que levam algum tempo para formar uma leve camada depositada sobre a membrana.

Como pode ser observado na Figura 11, diferentemente de quando utilizado cerveja como alimentação, a condutividade elétrica varia linearmente com o tempo desde o início do teste, pois a solução sintética não apresenta sais dissolvidos.

Figura 11: Variação da condutividade elétrica com o tempo para a etapa de remoção de etanol de solução sintética sacarose e etanol.



Condições de operação: solução de alimentação solução sintética, solução osmótica 1 M sacarose e 0,52 M de $MgCl_2$, velocidade de escoamento tangencial de 12,5 cm/s e temperatura das soluções de 15 °C.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de fluxo permeado médio obtidos.

Tabela 7: Valores de fluxo de permeado médio no início e no fim do experimento de desalcoolização com a solução sintética.

Tempo (min)	Fluxo permeado médio (kg/m ² .h)
60 - 120	4,1 ± 0,1
240 - 300	3,7 ± 0,3

A queda no fluxo permeado médio na última hora de experimento foi de 9,8 %. Esse valor é próximo ao encontrado para os outros dois experimentos. Ou seja, a diminuição do fluxo não é causada pelos sólidos suspensos da cerveja.

O fluxo de etanol obtido nos testes foi igual a 4,2 ± 0,2 kg/m².h. Os valores de remoção de etanol são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Teor alcoólico das amostras solução sintética antes e após experimento de remoção de etanol. O percentual volume corrigido leva em consideração a recuperação de água na solução de alimentação.

Amostra	Teor alcoólico (% vol.)			Redução percentual (%)
	antes	depois	corrigido	
Solução sintética 1	6,7	5,2	4,6	33
Solução sintética 2	6,7	5,4	4,5	32
Média	6,7	5,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1	33 ± 0,7

Os valores obtidos para a remoção de etanol para a solução sintética são similares àqueles encontrados nos experimentos com cerveja, tanto com a clarificada, como com a não clarificada. Esse resultado reforça o potencial que a osmose direta tem na desalcoolização de cervejas, uma vez que a cerveja não precisa ser clarificada, reduzindo gastos com esse processo. Além disso, isso é muito importante na grande quantidade e universalidade dos estilos de cerveja existentes.

Uma busca por agentes osmóticos que não transportem sal para a cerveja (solução de alimentação) necessita de mais estudos, sendo esse, hoje, um grande desafio para esta técnica.

4.3 Caracterização da membrana pós-processo de desalcoolização – avaliação da tendência ao *fouling*

A caracterização das membranas após a etapa de remoção de etanol tem como objetivo verificar se o desempenho hidráulico das amostras foi alterado devido ao *fouling* ou à alguma outra modificação das membranas. Na Tabela 9 e na Tabela 10 são apresentados os valores de fluxo permeado de água e inverso de sal, respectivamente.

Tabela 9: Comparação dos fluxos permeado de água (J_a) antes e após a desalcoolização da cerveja clarificada, não clarificada e da solução sintética etanol/sacarose.

Experimento	J_a (L/m ² .h)		Redução Percentual do fluxo (%)
	Pré remoção	Pós Remoção	
Cerveja clarificada 01	11,8	9,3	21
Cerveja clarificada 02	9,0	7,6	16
Cerveja não clarificada 01	15,4	11,6	25
Cerveja não clarificada 02	12,7	8,2	9
Solução sintética 01	13,9	12,0	7
Solução sintética 02	14,7	13,1	6

Condições de operação: solução de alimentação água deionizada, solução osmótica NaCl 1 M, vazão das correntes 12,5 cm/s, temperatura 20 °C.

Tabela 10: Valores de fluxo inverso de sal (J_s) antes e após os experimentos com cerveja clarificada, não clarificada e com a solução sintética etanol/sacarose, com a respectiva redução percentual.

Experimento	J_s (kg/m ² .h)		Redução Percentual do fluxo (%)
	Pré remoção	Pós Remoção	
Cerveja clarificada 01	10,6	5,5	48
Cerveja clarificada 02	4,8	3,2	33
Cerveja não clarificada 01	16,2	9,2	43
Cerveja não clarificada 02	8,2	5,9	28
Solução sintética 01	12,0	11,9	1
Solução sintética 02	13,1	12,7	3

Condições de operação: solução de alimentação água deionizada, solução osmótica NaCl 1 M, vazão das correntes 12,5 cm/s, temperatura 20 °C.

A redução do fluxo permeado de água para os testes com a cerveja clarificada foi em média 18,5 %, valor próximo ao obtido no teste com cerveja não clarificada (17 %). Esta redução pode estar relacionada à deposição de material particulado da cerveja sobre a membrana ainda nos primeiros minutos do experimento, uma vez que o fluxo se estabilizou em ambos os casos. Vale ressaltar que existe uma variação entre os experimentos de mesma natureza, decorrente das variações das características das membranas. Este resultado pode ser comprovado observando a menor redução do fluxo permeado de água

obtido na caracterização das amostras que trataram a solução sintética, uma vez que esta não apresenta sólidos em suspensão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objetivo desse trabalho foi avaliar a tendência ao *fouling* de membranas de osmose direta durante a desalcoolização de cerveja artesanal. Foram utilizadas amostras de cerveja clarificada, cerveja não clarificada e uma amostra sintética de etanol/sacarose nos experimentos em corridas realizadas em duplicata por cinco horas. As amostras iniciais e finais dos experimentos foram analisadas em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) assim como os fluxos de permeado e fluxo inverso de sal durante os experimentos.

A partir das análises, foi observado que o fluxo de permeado se manteve constante durante as cinco horas de experimento para os três grupos de solução de alimentação avaliados. A análise de HPLC também mostrou que não houve diferença significativa na remoção de etanol nos três experimentos. A remoção percentual média de etanol foi de 31 % e a conservação do fluxo de permeado praticamente constante durante o tempo testado sugere a possibilidade de realização de experimento por mais tempo para que a remoção de etanol seja completa e o teor de etanol da cerveja fique dentro dos valores recomendados na legislação.

Portanto, entende-se que o objetivo do trabalho foi alcançado. Este trabalho contribui para a área de pesquisa dos estudos de processos de separação de membranas, especificamente no desenvolvimento da técnica de osmose direta, e para levantar a possibilidade do uso dessa técnica num mercado que apresenta crescimento exponencial e que trabalha no desenvolvimento de novos produtos.

Contudo, o desenvolvimento da osmose direta precisa avançar para que possa ser utilizado em cervejarias, principalmente com relação à seletividade das membranas e ao desenvolvimento de soluções osmóticas específicas, que reduzam o fluxo inverso de sal. Deve-se buscar solutos que não interfiram nas propriedades organolépticas da cerveja.

Como possibilidades de trabalhos futuros sugere-se a pesquisa sobre a possibilidade do uso de outros agentes osmóticos e também de uma unidade de bancada com sistema fechado para que não ocorra volatilização de aromas.

REFERÊNCIAS

ACHILLI, A.; CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. *Journal of Membrane Science*, v. 364, n. 1-2, p. 233–241, 2010.

AMBROSI, A. Desalcolização de cerveja – Avaliação da remoção de etanol de soluções aquosas por osmose direta. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016

AMBROSI, A. *et al.* Impact of Osmotic Agent on the Transport of Components Using Forward Osmosis to Separate Ethanol from Aqueous Solutions. *AIChE Journal*, p. 1–9, 2017.

AMBROSI, A *et al.* Transporte f componentes in the separation of ethanol from aqueous dilute solutions by forward osmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, p. 2967-2975.

BRÁNYIK, T. *et al.* A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *Journal of Food Engineering*, v. 108, n. 4, p. 493–506, 2012.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Brasil, Brasil, 2009.

CATARINO, M. *et al.* Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis. *Separation Science and Technology*, v. 42, n. 13, p. 3011–3027, 2007.

CATARINO, M. Production of non-alcoholic beer with reincorporation of original compounds. [s.l.] Universidade do Porto, 2010.

CATARINO, M.; FERREIRA, A.; MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 341, n. 1-2, p. 51–59, set. 2009.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, v. 281, n. 1–2, p. 70–87, 2006.

FERREIRA, A. Cervejarias artesanais no Brasil. Instituto da cerveja Brasil. 2016. Disponível em: Acesso em: 14/62018.

Food Processing, Crit Rev Food Sci Nutr. 2016;56(2):266-91. doi: 10.1080/10408398.2012.724734.

HINDY, S. A Revolução da Cerveja Artesanal. Brasil. 2015.

<https://www.cervesia.com.br/artigos-tecnicos/cerveja/historia-da-cerveja/1-a-cerveja-e-sua-historia.html>. Acesso em 14/06/2018.

<https://www.cervesia.com.br/artigos-tecnicos/cerveja/historia-da-cerveja/2-a-historia-da-cerveja-no-brasil.html>. Acesso em 14/06/2018.

Marcusso, EF; Müller, CV. A cerveja no brasil: O ministério da agricultura informando e esclarecendo. Ministério da Agricultura, 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pastapublicacoes-DIPOV/a-cerveja-no-brasil-28-08.pdf>. Acesso em 15/06/2018

MCCUTCHEON, J.; BUI, N.N.; Forward Osmosis. 2015.

MORADO, R. Larousse da cerveja. São Paulo: Larousse, 2009.

MULLER, R. The effects of mashing temperature and mash thickness on wort carbohydrate composition. Journal Institute of Brewing, v. 97, p. 85–92, 1991.

PETKOVSKA, M.; LESKOSEK, I.; NEDOVIC, V. Analysis of mass transfer in beer diafiltratin with cellulose-based and polysulfone membranes. Institution of Chemical Engineers, v. 75, n. 4, p. 247–252, 1997.

Rastogi, NK, Opportunities and Challenges in Application of Forward Osmosis in

SANTOS, S. DE PAULA. Os Primórdios da Cerveja no Brasil. [s.l.] Atelie, 2003.

SOHRABVANDI, S. et al. Alcohol-free Beer: Methods of Production, Sensorial Defects, and Healthful Effects. Food Reviews International, v. 26, n. 4, p. 335–352, 2010.

ZHAO, S.; ZOU, L.; MULCAHY, D. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis-nanofiltration system using divalent draw solute. Desalination, v. 284, n. 0, p. 175– 181, 2012.