

CARVÃO ATIVADO À BASE DE LIGNINA EXTRAÍDA DE RESÍDUOS CERVEJEIROS

ACTIVATED LIGNINE-BASED COAL EXTRACTED FROM BREWERY WASTE

¹Adyson Kleyton dos Santos Vieira

¹Luisa Barcello Leite da Silva

¹Mayra Neres da Silva

¹Hugo Leonardo Andre Genier

¹Roberta Pacheco Francisco Felipetto

¹Juliano Souza Ribeiro*

¹Laboratório de Análise de Cervejas, Matérias Primas e Óleos Essenciais (Lacempoes)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - Campus Vila Velha
Av. Ministro Salgado Filho, 1000, Soteco - Via Velha - ES. CEP - 29016-010
e-mail: julianoribeiro@ifes.edu.br

*Autor de correspondência

Artigo submetido em 18/03/2021, aceito em 26/05/2021 e publicado em XX/XX/XXXX.

Resumo: O bagaço do malte de cevada é um dos principais resíduos da indústria cervejeira. Diante disso, torna-se importante testar diferentes formas de aproveitamento do mesmo ao invés de sua utilização como ração animal, ou simplesmente descarte. Em sua composição química, o bagaço do malte apresenta entre seus componentes, a lignina, uma macromolécula tridimensional amorfa com base estrutural em unidades de fenil-propano distribuídas em cadeias aromáticas, com ligações tridimensionais. Objetivou-se com esta pesquisa a produção de carvão ativado a partir da lignina, uma vez que ela é um subproduto da extração de celulose e hemicelulose do bagaço do malte de cevada. Após sua queima em mufla, este carvão apresentou resultados promissores como um adsorvente de contaminantes da água (querosene) quando testado por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta.

Palavras-Chave: Bagaço do mate de cevada, Lignina, Carvão ativado, ultravioleta, infravermelho médio.

Abstract: Barley malt bagasse is one of the main residues of the brewing industry, therefore, it is important to test different ways of using it instead of its use as animal feed, or simply disposal. In its chemical composition, the malt bagasse has among its components, lignin, an amorphous three-dimensional macromolecule with a structural base in phenyl-propane units distributed in aromatic chains, with three-dimensional bonds. This research aimed at the production of activated charcoal from lignin, since it is a by-product of the extraction of cellulose and hemicellulose from barley malt bagasse. After burning in a muffle, this charcoal showed positive results as an adsorbent for water contaminants (kerosene) when tested by absorption spectrophotometry in the ultraviolet region.

Keywords: Barley malt bagasse, Lignin, Activated charcoal, Ultraviolet, Mid infrared.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, atrás apenas da China e dos Estados Unidos da América (FLANDERS, 2020). Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja, que reúne as 3 gigantes do mercado brasileiro (Ambev, Heineken e Petrópolis), a produção nacional é de cerca de 14,1 % bilhões de litros por ano, sendo este setor responsável por 1,6% do PIB, arrecadando 21 bilhões de impostos ao ano e gerando 2,7 milhões de empregos (CERVBRASIL, 2020). A Associação ainda estima que as marcas dos três grupos responderam por 95% de toda a produção brasileira no ano passado.

Porém, nos últimos anos, as chamadas cervejas artesanais têm ganhado grande espaço no mercado brasileiro (MAPA, 2021). Estas, são cervejas caracterizadas, basicamente, pelo uso de matéria prima específica e processos de produção que oferecem características típicas, em sua maioria, refletindo um histórico-cultural e social do ambiente em que são produzidas (STEFENON, 2012). A Associação Brasileira de Cerveja Artesanal estima que a produção artesanal responda por apenas 1% do volume total e por cerca de 2,5% da receita de vendas no país. A Abracerva acredita ainda que pode multiplicar por 3 ou 4 esses números em um horizonte de 10 anos (ABRACERVA, 2018).

A partir de 2010, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, pode-se evidenciar um crescimento exponencial do número de cervejarias e microcervejarias no Brasil, e que até o momento não reduziu seu ritmo de avanço, saindo de 114 em 2010 e chegando a quase 1383 em 2020 (MAPA, 2021). Estas cervejarias e microcervejarias

encontram-se localizadas em sua maioria nas regiões Sul e Sudeste do país, que totalizam 85,6% dos estabelecimentos registrados. Entre estes, o estado do Espírito Santo, localidade de estudo deste projeto, encontra-se em 7º lugar no *ranking* de estados com maior número de microcervejarias no Brasil (MAPA, 2021). A Associação de Cervejeiros Artesanais do Espírito Santo (ACERVA-ES, 2020) divulgou em seu site que o estado do Espírito Santo já contava com cerca de 1.000 produtores caseiros de cerveja artesanal, além de 41 marcas capixabas (MAPA, 2021) reconhecidas como Barba Ruiva, Kingbier, Else, Reserva do Gerente, Altezza, Mangueteer, Mestra, dentre outras.

A produção de cerveja no estado do ES contribui para o crescimento de microempreendedores, gerando trabalho e renda para todo mercado envolto nesta produção, uma vez que é necessária a compra da matéria prima e equipamentos, alimentando, desta forma, a economia do estado. Este aumento também é causado pelo turismo local que é impulsionado por esta produção.

Como resultado deste impulso econômico, o governo do estado do Espírito Santo buscou formas de incentivar esta produção, a fim de que o mesmo se torne um polo de referência da produção de cervejas especiais, contribuindo para o turismo e competitividade neste segmento. Assim, foi sancionada em julho de 2017 uma lei que incentiva a produção de cervejas artesanais do estado, através da redução do imposto sobre a circulação de mercadorias e serviços (ICMS). A lei, aprovada pela Assembleia Legislativa no dia 31 de maio de 2017, reduziu as alíquotas de 27% para 12%.

Assim, com o crescimento do mercado de cervejarias artesanais no Brasil

crece também a necessidade de inovação do processo de produção dessas cervejas e destinação final de seus resíduos.

Durante a produção de cervejas, os resíduos gerados, principalmente do bagaço do malte de cevada, são descartados ou fornecidos como ração para animais. No Brasil, atualmente, devido ao aumento exponencial das cervejas artesanais (MAPA, 2020), estes resíduos passaram a chamar a atenção sobre seu descarte prematuro.

Assim, objetivou-se com esta pesquisa separar a lignina encontrada nos resíduos adquiridos a partir da fabricação de cervejas e transformá-la em carvão ativado para ser usado como um adsorvente de contaminantes da água.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

BAGAÇO DE MALTE DE CEVADA

A cevada, cereal da família das gramíneas *Hordeum vulgare L.*, após passar por um processo de maltagem (ROSA; AFONSO, 2015; COELHO NETO *et al.*, 2020), é um dos principais ingredientes na fabricação de cerveja.

Contudo, ao final do processo de mostura (ROSA; AFONSO, 2015), é o seu bagaço o principal resíduo sólido formado (85% dos resíduos cervejeiros) (LIMA, 2010). Ele equivale a, aproximadamente, 20% da massa total do grão de malte adicionado, inicialmente, ao processo. Este resíduo úmido é responsável, juntamente com o *trub* e a levedura residual cervejeira (outros dois resíduos), a uma perda de até 20% do volume de cerveja produzido (STEWART; PRIEST, 2006).

Embora sua composição química varie devido a diversos fatores (espécie da cevada, o processo de malteação, a moagem, a mostura dentre outros) (CELUS; BRIJS; DELCOUR, 2006; SANTOS *et al.*, 2003), o bagaço de malte apresenta-se como um material predominantemente fibroso, com significativos teores de proteínas (15 a 26%) e 70% de fibras, compostas por celulose (15,5 a 25,0%), hemicelulose (28,0 até 35,0%) e lignina (28,0% em média). Este material contém, ainda, lipídeos (3,9 a

10,0%), cinzas (2,5 a 4,5%), vitaminas, aminoácidos e compostos fenólicos (ALIYU; BALA, 2011; LIMA, 2010; ROBERTSON *et al.*, 2010, MUSSATO *et al.*, 2006; MATHIAS, 2015).

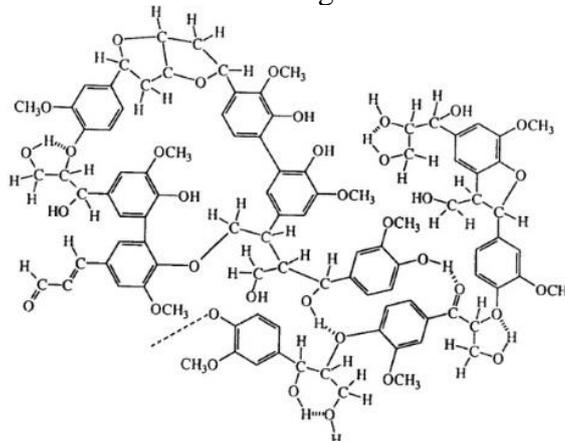
O destino usual do bagaço de malte cervejeiro é a produção de ração animal. Contudo, é possível explorar de uma forma mais científica a utilização deste subproduto, de forma a extrair ainda mais certos componentes, antes de destiná-lo como ração. Na literatura científica, vários trabalhos citam diversas aplicações, tais como bioenergia e biogás (KAFLE; KIM, 2013), bioprocessos (GENCHEVA *et al.*, 2012), suporte para imobilização celular (HASHEMI *et al.*, 2011), dentre outros.

LIGNINA

A Lignina, do latim, *lignum*, que significa madeira, foi descoberta em 1838, porém só mais tarde a molécula teve sua importância reconhecida e estudada mais a fundo (SALIBA, 2001).

É uma macromolécula tridimensional amorfa e muito complexa que faz parte da parede celular e da lamela média (membrana que une as células) dos vegetais e em tecidos vasculares. Esta molécula tem como base estrutural unidades de fenil-propano, que apresentam cadeias aromáticas, com ligações tridimensionais (Figura 1).

Figura 1: Modelo de Estrutura química da molécula de lignina.



Fonte: Adaptada de INFOESCOLA.

A lignina já aparece em diversos produtos tais como: agentes emulsificantes

para a indústria alimentícia, antioxidantes, pesticidas, fertilizantes, carvão vegetal, aditivos para concreto, além de nano cápsulas para ativos medicamentosos ou cosméticos. Vários subprodutos dela ainda vêm sendo estudados e direcionados como substitutos de derivados de petróleo (energia limpa) (TECHMELT, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material recuperado da produção de cerveja (bagaço do malte de cevada) foi lavado com água corrente até a retirada parcial dos compostos solúveis remanescentes da produção do mosto cervejeiro. Após a lavagem, o material foi secado por um período de 48 h a uma temperatura de 65 °C para evitar possíveis fermentações dos açúcares residuais ainda presentes.

Uma massa de, aproximadamente, 250 g do material seco foi colocada em um béquer de 2 L, com adição de 200 mL de solução de NaOH a 6,0 M, completando com água deionizada até atingir 15% de consistência. Após um período de descanso de 30 minutos, o material foi submetido a um processo de polpação em autoclave (ciclo de 60 minutos a uma temperatura de 121 °C, a 1,25 kgf/cm² de pressão), seguido de resfriamento a temperatura ambiente.

O material obtido foi então filtrado em um saco de tecido sintético, de modo a extrair o licor negro contendo lignina solubilizada. Neste ponto, a fração sólida foi lavada exaustivamente com água corrente até pH neutro. Este material sólido foi utilizado para a fabricação de um novo produto, cujo o pedido de patente foi submetido ao INPI (BR 10 2020 010026 2).

O licor negro foi então neutralizado com solução de ácido sulfúrico a 0,1 M para precipitação da lignina e posterior centrifugação a 3000 rpm, por 10 minutos. Após decantar o sobrenadante, a lignina precipitada foi seca em estufa por 24 h a 60° C.

Procedeu-se, então, com o tratamento térmico em mufla, empregando, aproximadamente, 5,0 gramas de lignina, com aquecimento até 360°C, por 30

minutos, a fim de proporcionar a degradação térmica e formação de carvão de lignina.

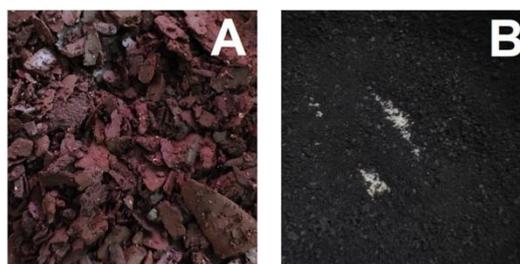
Tanto a lignina quanto o carvão foram analisados por infravermelho médio (Cary 630, FTIR Spectrometer).

Para o teste qualitativo de adsorção do material, aproximadamente 1 g do carvão foi adicionado em coluna de vidro de 20 mL e após condicionamento com água pura, uma solução aquosa saturada com querosene (hidrocarboneto líquido com temperatura de ebulição entre 150°C e 300°C) foi eluída pelo material por gravidade. Os resultados foram acompanhados por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta em um espectrofotômetro de varredura (Agilent, modelo Cary 60).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 (A e B) é possível observar a mudança das características físicas da lignina após a sua conversão em carvão.

Figura 2: (A) Lignina seca em formato de material sólido. (B) Carvão de lignina com características sólidas e quebradiças.



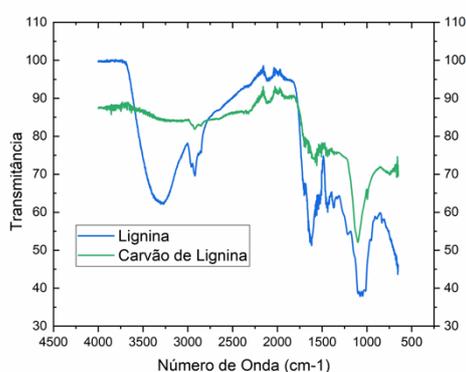
Fonte: Autoria própria.

Tanto a lignina quanto o carvão, foram submetidos a uma análise por infravermelho médio por reflectância total atenuada (ATR) para que suas características químicas pudessem ser analisadas (Figura 3).

Observando o espectro da lignina (Figura 3) e sua estrutura química (Figura 1) é possível notar a presença de estiramentos de ligações O – H (~330 cm⁻¹), estiramentos de ligação C – H entre carbonos hibridização sp³ (~2900 cm⁻¹), estiramentos de ligações C = C (~1600 cm⁻¹) e

estiramentos de ligações C – O ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$). Comparando com o espectro do carvão apenas poucas ligações C – H entre carbonos hibridização sp^3 ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) sobraram, além de resquícios de ligações C = C ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) e um número considerável de ligações C – O ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) (SILVERSTEIN *et al.*, 2014). Isso demonstra que a queima da lignina não foi completa e o carvão apresenta ainda ligações químicas que o transformam seletivos em filtrações.

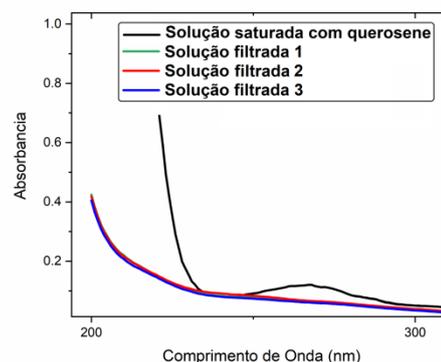
Figura 3: Espectros na região do infravermelho médio por reflectância total atenuada da lignina e do carvão ativado.



Fonte: OriginLab versão 2018.

O carvão resultante foi adicionado em coluna de vidro e condicionado com 100 mL água destilada. Após o condicionamento, três diferentes alíquotas de água saturada com querosene foram eluídas pelo carvão e analisadas entre 190 e 350 nm em um espectrofotômetro de varredura (Figura 4).

Figura 4: Gráfico de Absorção na região UV das soluções contendo querosene, antes e depois de serem passadas pela coluna contendo carvão de lignina.



Fonte: OriginLab versão 2018.

De acordo com a Figura 4, foi possível observar que a água saturada com querosene apresentou bandas características referentes a este composto (Regiões entre 220 - 230 e 260 - 290 nm). Por outro lado, as 3 amostras eluídas pela coluna de carvão de lignina apresentaram um sinal baixo, demonstrando que um elevado teor desse contaminante ficou retido no material, uma vez que, o perfil de seus ensaios está praticamente acompanhando a linha de base do espectro.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou resultados promissores com o carvão ativado à base de lignina, e o objetivo de transformação de um resíduo, antes descartado ou fornecido como ração animal, foi atingido.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPES pelo auxílio financeiro.

Ao LabPetro (UFES, Brasil) pela a realização das análises de espectroscopia FTIR (termo de Cooperação nº 0050.0022844.06.4).

REFERÊNCIAS

ABRACERVA. Associação Brasileira de Cerveja Artesanal. Disponível em: <http://abracerva.com.br/>. Acessado em 29 ago. 2018.

ACERVA – ES. Associação dos Cervejeiros Artesanais do Espírito Santo. Disponível em: acervaes.com.br/ Acesso em 29 de ago. 2018.

ALIYU, Salihu; BALA, Muntari. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **African Journal of Biotechnology**, v. 103, n. 3, p. 324-331, Academic Journals, 2011.

CELUS, Inge; BRIJS, Kristof; DELCOUR, Jan A. The effects of malting and mashing on barley protein extractability. **Journal of Cereal Science**, v. 44, n. 2, p. 203-211, Elsevier 2006.

CERVBRASIL. Associação Brasileira da Indústria da Cerveja. **Industria cervejeira esta conectada com o desenvolvimento do pais**. Disponível em: http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/industria-cervejeira-conectada-desenvolvimento-pais/ Acesso em: 12 de mar. 2020.

COELHO NETO *et al.*, Conceitos Químicos Envolvidos na Produção da Cerveja: Uma Revisão, **Revista Virtual da Química**, v. 12, n.1, p. 000-000, 2020.

FLANDERS, State of the Art. **Beer Sector in Brazil**. 2020. Disponível em: https://www.flandersinvestmentandtrade.com/export/sites/trade/files/market_studies/Beer%20study%20Brazil.pdf acessado em 13 de mar. 2020.

GENCHEVA, Petia; DIMITROV, Dimitar; DOBREV, Georgi; IVANOVA, Viara. Hydrolysates from malt spent grain with potential application in the bioethanol production. **Journal of BioScience and Biotechnology**, p. 135-141, 2012.

HASHEMI, Maryam.; RAZAVI, Seyed H.; SHOJAOSADATI, Seyed A.; MOUSAVI, Seyyed. M. The potential of brewer's spent grain to improve the production of α -amylase by *Bacillus* sp. KR-8104 in submerged fermentation

system. **New Biotechnology**, v. 28, n. 2, p. 165-172, Elsevier 2011.

INFOESCOLA. Disponível em: <https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/> Acessado em: 13 de mar. 2020.

KAFLE, Gopi K.; KIM, Sang H. Effects of chemical compositions and ensiling on the biogas productivity and degradation rates of agricultural and food processing by-products. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 553-561, Elsevier 2013.

LIMA, Urgel de Almeida. **Matérias-primas dos Alimentos**. São Paulo: Ed Blucher, p. 402, 2010.

MAPA, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/com-crescimento-de-14-4-em-2020-numero-de-cervejarias-registradas-no-brasil-passa-de-1-3-mil/anuariocerveja2.pdf>

MATHIAS, THIAGO ROCHA DOS SANTOS. Aproveitamento biotecnológico de resíduos industriais cervejeiros. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de química. Tese de Doutorado, 2015.

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

ORIGINLAB 2018. Disponível em: <https://www.originlab.com/2018>.

ROBERTSON, James A.; I'ANSON, Kerry J. A.; TREIMO, Janneke; FAULDS, Craig B.; BROCKLEHURST, Tim F.; EIJSINK, Vincent G. H.; WALDRON, Keith. W. Profiling brewers' spent grain for composition and microbial ecology at the site of production. **Food Science and Technology**, v. 43, n. 6 p. 890-896, Elsevier 2010.

ROSA, Natasha A.; e AFONSO, Júlio C. A. Química da Cerveja, **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 2, p. 98-105, 2015.
SALIBA, Eloísa O. S.; RODRIGUEZ, Norberto M.; MORAIS, Sérgio A. L.; VELOSO, Dorila P. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química, **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SANTOS, M.; JIMENEZ, J. J.; BARTOLOME, B.; GOMEZ-CORDOVES, C.; NOZAL, M. J. Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, p. 17-21, 2003.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis. X. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 8^a ed, Wiley, New York, 2014.

STEFENON, Rafael. Vantagens Competitivas Sustentáveis na Indústria Cervejeira: O caso das cervejas especiais. **Revista Capital Científico – Eletrônica**, v. 10, n. 1, 2012.

STEWART, Graham G.; PRIEST, Fergus G. **Handbook of Brewing**. 2 ed. Florida: CRC Press and Taylor & Francis Group, p.829. 2006.

TECHMELT. 2018. Disponível em: <https://techmelt.com/pt-br/blog/2018/09/06/lignina-o-petroleo-do-futuro/> Acessado em: 13 de mar. 2020.