

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DO COPRODUTO DE CERVEJARIA, BAGAÇO DE MALTE, E DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF BIOACTIVE COMPOUNDS OF BREWERY CO-PRODUCT: BREWER'S SPENT GRAIN AND DETERMINATION OF ANTIOXIDANT CAPACITY

Clécio Galvão MARTINS¹  Selene Maia de MORAIS*²  Ana Livya Moreira RODRIGUES³ 
Cristiane Duarte Alexandrino TAVARES⁴  Jorgiane da Silva Severino LIMA⁵ 

¹Especialista em Vigilância Sanitária de Alimentos, Universidade Estadual de Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil

²Pós-Doutora, Professora da Universidade Estadual de Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil

³Doutora, Professora da Universidade Estadual de Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil

⁴Doutora, Professora do Instituto Federal do Ceará, Quixadá, Ceará, Brasil

⁵Doutora, Professora da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, Ceará, Brasil

*Autor Correspondente: selenemaiademorais@gmail.com

RESUMO

Os resíduos sólidos na fabricação de cerveja são gerados, principalmente na etapa de filtração do mosto, sendo constituídos de restos de casca e polpa dos grãos, misturados, em suspensão ou dissolvidos no mosto. Uma vez que a maior parte dos compostos fenólicos dos grãos de cevada estão contidos na casca, considera-se então que o resíduo ou bagaço de malte seja uma fonte potencialmente valiosa de compostos fenólicos. Estes conferem propriedades antioxidantes importantes para o organismo, prevenindo algumas patologias, que envolvem a participação dos radicais livres. Neste trabalho foi avaliado o teor de compostos fenólicos do bagaço de malte por espectrometria no ultravioleta/visível bem como a caracterização destes compostos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O teor de fenóis totais neste extrato foi de $1,06 \pm 0,54$ mg EAG/g e $0,24 \pm 0,07$ mg EQ/g para flavonoides. A análise por CLAE revelou a presença do ácido gálico ($2,43 \pm 0,04$ mg/g de extrato) e ácido p-cumárico ($0,16 \pm 0,01$ mg/g de extrato), compostos antioxidantes conhecidos. A atividade antioxidante foi de CE50: 23,17 mg/mL, que indica a presença dos constituintes capazes de capturar os radicais livres como indicado pela análise por CLAE, caracterizando estes subprodutos como potencial fonte de compostos bioativos.

Palavras-chave: Compostos bioativos. Bagaço de malte. Atividade antioxidante.

ABSTRACT

Os resíduos sólidos na fabricação de cerveja são gerados, principalmente na etapa de filtração do mosto, sendo constituídos de restos de casca e polpa dos grãos, misturados, em suspensão ou dissolvidos no mosto. Uma vez que a maior parte dos compostos fenólicos dos grãos de cevada estão contidos na casca, considera-se então que o resíduo ou bagaço de malte seja uma fonte potencialmente valiosa de compostos fenólicos. Estes conferem propriedades antioxidantes importantes para o organismo, prevenindo algumas patologias, que envolvem a participação dos radicais livres. Neste trabalho foi avaliado o teor de compostos fenólicos do bagaço de malte por espectrometria no ultravioleta/visível bem como a caracterização destes compostos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O teor de fenóis totais neste extrato foi de $1,06 \pm 0,54$ mg EAG/g e $0,24 \pm 0,07$ mg EQ/g para flavonoides. A análise por CLAE revelou a presença do ácido gálico ($2,43 \pm 0,04$ mg/g de extrato) e ácido p-cumárico ($0,16 \pm 0,01$ mg/g de extrato), compostos antioxidantes conhecidos. A atividade antioxidante foi de CE50: 23,17 mg/mL, que indica a presença dos constituintes capazes de capturar os radicais livres como indicado pela análise por CLAE, caracterizando estes subprodutos como potencial fonte de compostos bioativos.

Keywords: Bioactive compounds. Brewer's spent grain. Antioxidant actividad.

Citar este artigo como:

Martins, C.G.; Morais, S.M.; Rodrigues, A.L.M.; Tavares, C.D.A.; Lima, J.S.S. Identificação e quantificação de compostos bioativos do coproduto de cervejaria, bagaço de malte, e determinação da capacidade antioxidante. *Nutrivisa*.v.10:e10912.2023.Doi: <https://doi.org/10.17648/nutrivisa-2023v10e10912>



INTRODUÇÃO

A cevada, *Hordeum vulgare*, é uma espécie originária do Oriente Médio e ocupa a quinta posição no que diz respeito a economia mundial. É uma cultura entre as graníferas mais produzidas, com quantidade anual média de aproximadamente 140 milhões de toneladas, sua produção concentra-se nas regiões temperadas da Europa, Ásia e América do Norte (GALON et al., 2014).

O grão de cevada é composto por uma casca externa, resistente com finalidade de proteger o grão, constituída por fibras, antioxidantes, minerais e vitaminas do complexo B (BORTOLOTTI, 2009). A cevada difere de muitos grãos, pois a fibra está distribuída na semente inteira e não apenas na camada externa, assim, quando a casca ou a camada externa é retirada, somente uma parte da fibra é perdida. Desta forma, um produto processado a partir da camada externa do grão de cevada, como o farelo pode ser nutricionalmente atraente com relação aos teores de fibra alimentar. O restante do grão retém ainda em torno de 50 % do seu valor de fibra (HELM; DE FRANCISCO, 2004).

Os constituintes principais que compõem o grão de cevada são: o amido, a proteína e a fibra alimentar, e os componentes minoritários são os lipídeos, vitaminas e minerais. Esses grupos sofrem variações químicas por fatores genéticos e ambientais (YALÇIN et al., 2007)

Dentre as espécies cultivadas de cevada, a chamada "cevada cervejeira", é a mais utilizada para a obtenção do malte utilizado na fabricação de cervejas. Malte é um termo técnico utilizado para definir a matéria-prima resultante do processo de transformação que ocorre no grão de cevada em que as sementes germinam sob condições favoráveis de temperatura, umidade, aeração interrompendo a germinação tão logo o grão tenha iniciado a criação de uma nova planta (ALMEIDA, 2014; VENTURINI FILHO, 2016). A maioria das espécies de cevada possui uma casca cimentada ao grão, que funciona como um agente filtrante contribuindo no aroma, cor e sabor do mosto, além de proteger o grão de impactos mecânicos sofridos durante o processo de malteação (EHRHARDT; SASSEN 1995).

No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, já que o país produz apenas 30 % da demanda da indústria cervejeira (BRAZ; VIEIRA, 2009). Além de sua utilização na fabricação de bebidas (cerveja e destilados), a cevada é usada na forma de

farinhas ou flocos destinadas a composição de produtos de alimentação infantil, de panificação (pães, doces e confeitados) e dietéticos; e de substitutos do café. Ela também é empregada na alimentação animal, como forragem verde, feno, silagem, grãos e na fabricação de rações, que se constitui no maior uso mundial da cevada (DE MORI; MINELLA, 2012).

A produção brasileira de cevada, para fins cervejeiros, está concentrada nos três estados da Região Sul do Brasil (RIO GRANDE DO SUL, SANTA CATARINA E PARANÁ). Clima, genética e manejo são fatores determinantes da produção de cevada com padrão de qualidade para malteação, particularmente em relação ao poder germinativo, tamanho, teor de proteína e à sanidade dos grãos (BRASIL, 2015).

Os avanços tecnológicos proporcionaram à indústria cervejeira grandes economias pela menor geração de coprodutos ao longo do processo. Contudo, certos resíduos intrínsecos à produção da bebida dificilmente têm redução de sua quantidade gerada, como o bagaço de malte, resíduo considerado como coproduto de baixo valor agregado (STEFANELLO et al., 2014).

O bagaço de malte é gerado na etapa posterior ao de mostura e esgotamento dos grãos de malte moídos, após a extração de todos os compostos solúveis para a constituição do mosto doce e sua clarificação, nesta fase o bagaço exerce importante papel de camada filtrante (MATHIAS; MELO; SERVULO, 2014). Esse coproduto é geralmente utilizado na alimentação animal de ruminantes e aves, e pesquisas abordam sua utilização também na alimentação humana, na forma de produtos de panificação (MUTHUSAMY, 2014).

O bagaço de malte é composto por 20 a 30 % de proteínas e 70 a 80 % de fibras (HERNÁNDEZ et al. 1999). Essa composição pode apresentar variações dependendo do tipo de cevada utilizada, das condições de maltagem e mosturação, e da quantidade e do tipo de adjunto adicionado (SANTOS et al., 2003).

A valorização de coprodutos agroalimentares apresenta-se hoje em dia, não só como uma necessidade, mas como uma oportunidade para obtenção de novos produtos de valor acrescentado e com grande impacto na economia das indústrias. Dependendo da matéria-prima e processamento que os originou, os coprodutos podem conter níveis variáveis de nutrientes básicos como proteína, lipídeos, minerais e hidratos de carbono (açúcares e fibras), podendo ainda incluir

compostos funcionais de elevado valor diferenciado, como por exemplo, vitaminas, carotenoides, polifenóis, peptídeos, entre outros (PINTADO; TEIXEIRA, 2015).

O bagaço de malte constitui o resíduo sólido de maior quantidade gerado no processo cervejeiro (cerca de 85% do total), sendo produzido em grandes volumes ao longo de todo ano, com baixo ou sem custo algum para sua aquisição, apresentando elevado valor nutricional (ALIYU; BALA, 2011). Em geral, para cada 100 kg de grãos processados, são gerados 125 a 130 kg de bagaço úmido, com cerca de 80 a 85% de umidade, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (FILLAUDEAU; BLANPAIN-AVET; DAUFIN 2006).

O Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja em todo o mundo, com uma produção de aproximadamente 13,5 bilhões de litros por ano. Esta produção gera em torno 2,74 bilhões de kg de bagaço de malte (ALMEIDA et al., 2017). A grande oferta desse subproduto ao longo do ano no Brasil viabiliza a sua utilização em pesquisas (GERON, 2006).

As composições típicas do resíduo cervejeiro variam, mas sempre incluem altos níveis de fibra dietética, proteína e particularmente, aminoácidos essenciais, bem como níveis apreciáveis de minerais, polifenóis e lipídios, o que representa características nutricionais altamente desejáveis para o consumo animal e do ponto de vista dietético humano (STEFANELLO, 2014).

Os fenóis predominantes no bagaço de malte são os pertencentes a classe dos ácidos hidroxicinâmicos. Os principais representantes e que apresentam-se em maiores quantidades são: ácido ferúlico, ácido p-cumárico, ácido sinápico e ácido cafeico (SZWAJGIER et al., 2010). Outros constituintes presentes no bagaço de malte são óleos vegetais que contêm ácidos graxos essenciais e níveis significativos de outros compostos bioativos, tais como tocoferóis, fitoesteróis e carotenoides que ajudam na prevenção de doença cardiovascular através dos seus efeitos antioxidantes que protegem as biomoléculas da ação de radicais livre (ARRANZ et al., 2008).

Considera-se então que o resíduo seja uma fonte potencialmente valiosa de compostos bioativos. Assim surgiu o interesse de identificar e determinar esses compostos bioativos presentes no bagaço de malte para que possam ser utilizados como um aditivo natural

para conservação de alimentos, como também agentes conservadores e mantenedores da saúde, através da ação antioxidante atuando diretamente no estresse oxidativo do organismo prevenindo algumas patologias, que envolvem a participação dos radicais livres como o câncer, doenças cardiovasculares, dentre outras.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção do material e extratos.

O bagaço de malte para obtenção do extrato foi fornecido por uma cervejaria da Região Metropolitana de Fortaleza. O material foi mantido em repouso com álcool etílico 96 por sete dias para obtenção do extrato hidroalcolólico de bagaço de malte (EBM). A marcha fitoquímica para identificação dos compostos orgânicos bioativos foi realizada com base na metodologia descrita por Matos, 1998.

Determinação de compostos fenólicos totais.

O teor de fenóis totais foi determinado usando a metodologia de Sousa et al. (2007) em triplicata por meio de espectrofotometria na região do UV visível, utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu. Para tanto, foram pesados 7,5 mg do extrato e este dissolvido em metanol. Em seguida transferido para balões volumétrico de 25 mL e o volume final completado com metanol. Transferiu-se uma alíquota de 100µL dessa solução para um balão de 10 mL, adicionou-se 500µL do reagente de Folin-Ciocalteu e agitando durante 30 segundos. Posteriormente, foram acrescentados 6 mL de água destilada e 2 mL de solução de Na₂CO₃ a 15% e esta mistura foi agitada novamente por 1 minuto, completando-se o volume do balão com água destilada até o volume final de 10mL.

Um controle negativo foi preparado com metanol e os demais reagentes, exceto o extrato. A solução foi mantida sob proteção de luz e após de 2 horas mediu-se a absorbância das amostras a 750 nm em espectrofotômetro BioMate® 5 UV-Vis (THERMO ELECTRON CORPORATION). Para a determinação do teor de fenóis totais, interpolou-se os valores de absorbância, contra uma curva de calibração do padrão ácido gálico (0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,25, e 0,5 mg/mL), expressos como equivalentes de ácido gálico (EAG) por grama de extrato.

Determinação de flavonoides totais

A determinação do teor de flavonoides totais foi feita por meio de espectroscopia na região do visível pelo método proposto por Funari e Ferro (2006). Para a quantificação de flavonoides na amostra, preparou-se uma solução pela dissolução de 20 mg da amostra em 10 mL de etanol (concentração de 2 mg/mL). Transferiu uma alíquota de 2 mL desta solução para um balão volumétrico de 25 mL em seguida adicionou 1 mL da solução de cloreto de alumínio a 2,5% e completado o volume com etanol. Após 30 min determinou-se a absorvância da amostra a 425 nm, em espectrofotômetro. Para a determinação do teor de flavonoides, interpolou-se os valores de absorvância, contra uma curva de calibração do padrão quercetina (0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,25, e 0,5 mg/mL), expressos como equivalentes de quercetina (EQ) por grama de extrato.

Análise dos compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) foi realizada com um sistema Shimadzu Proeminência Auto Sampler (SIL-20A) HPLC (SHIMADZU, QUIOTO, JAPÃO), equipado com bombas de êmbolo Shimadzu LC-20AT ligados a um DGU 20A5 desgaseificador com um CBM 20A integrador, detector de arranjo de diodos SPD-M20A e software LC 1.22 SP1. As análises cromatográficas foram realizadas utilizando uma coluna Shim-pack CLC-ODS 250x4.6mm,5µm. As fases móveis C e D eram de acetonitrila e água Milli-Q. Acidificou-se a água Milli-Q para o pH 2,8 com ácido fosfórico, e foi utilizado o gradiente de solvente como se segue: 0-15 min, uma eluição isocrática com C:D (20:80 v / v); 17-25min, variação linear até C:D (40:60 v / v); 25-40 min, uma eluição isocrática com C:D (20:80 v / v). A taxa de fluxo foi de 1,0 mL / min, com um volume de injeção de 20 µL e os comprimentos de onda de 350nm. Soluções estoque de referências de padrões foram preparadas com metanol de HPLC. Os picos da cromatografia foram confirmados pela comparação dos tempos de retenção com os padrões de referência e pelo espectro DAD (200 a 400nm).

Avaliação da atividade anti-radical livre DPPH

Para avaliação da atividade antioxidante do extrato foi utilizado o método do DPPH (1,1-difenil-2-picrilhidrazil). 3,9 mL de uma solução metanólica do radical

livre DPPH (6,5x10⁻⁵M) foi misturado com 0,1 mL das amostras, nas concentrações de 10000, 5000, 1000, 500, 100, 50, 10 e 5 ppm. Após 60 minutos, a absorvância foi medida em 515 nm e em seguida calculado a CE50 (concentração eficiente média), quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50% (YEPEZ et al., 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da abordagem fitoquímica utilizando a metodologia de Matos (1998), um método qualitativo, isto é, apenas para identificar metabólitos que estão presentes, foram identificados os seguintes compostos químicos: fenóis e taninos, apresentou também uma classe de flavonoides específicos que são as flavonas, flavononas e xantonas, todos esses fazem parte do grupo denominado de compostos fenólicos. Houve presença de esteroides livres.

Estes metabólitos secundários encontrados conferem funcionalidade ao alimento, portanto, alimentos saudáveis que nutram e que tragam benefícios à saúde é uma busca constante por consumidores adeptos ao estilo de vida contemporâneo baseados em alimentos chamados alimentos funcionais que fortalecem o organismo, previnem e combatem doenças.

Balasundram et al. (2006) descrevem que compostos fenólicos já se mostraram eficazes no combate a alergias, aterosclerose, inflamações, como também antimicrobiana, antitrombótica, cardioprotetora e vasodilatadora, contudo, o principal efeito dos compostos fenólicos tem sido atribuído à ação antioxidante em alimentos.

Sob o ponto de vista nutricional, os flavonoides são reconhecidos como agentes antioxidantes capazes de inibir a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), além destes reduzem significativamente as tendências a doenças tromboticas (RAUHA et al., 2000). Quando em alimentos, os flavonoides agem de forma a poupar o consumo de vitamina C, evitando a formação de radicais livres. (KOO; SUHAILA, 2001).

Quanto aos esteroides os benefícios advindos destes metabólitos à saúde humana destacam-se a diminuição nos níveis de colesterol no sangue; redução nos riscos de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e inibição do surgimento de certos tipos de tumores malignos (PEREIRA; CARDOSO, 2012).

Para a quantificação dos compostos fenólicos totais e flavonoides utilizou-se o método espectrofotométrico, uma técnica muito difundida e empregada no universo da pesquisa devido a disponibilidade do instrumento, simplicidade nos procedimentos, facilidade no manuseio, sinal de reposta rápido na obtenção dos resultados, tem uma precisão e exatidão comparado a outros métodos de análises de ponta, como cromatografia, por exemplo. Essa técnica é muito mais econômica, pois oferecem operações simples. O resultado da quantificação das substâncias ativas encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 – Quantificação das Substâncias ativas presentes no EBM comparado com outros autores

AUTOR	SUBSTÂNCIAS BIOTATIVAS	
	Fenóis totais	Flavonoides
Melo (2010)	1,35 mg EAG ^a /g	*
Almeida <i>et al.</i> (2017)	3,80 mg EAG ^b /g	1,49 mg EQ ^b /g
Autor	1,06 mg EAG ^a /g	0,24 mg EQ ^b /g

^a Equivalente de Ácido Gálico. ^b Equivalente de Quercetina. * Não quantificado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Melo (2010) em seu estudo avaliou a eficiência de solventes para extração de compostos fenólicos totais presente no bagaço de malte preparando extratos com álcool 80 % e somente água como solventes obtendo maior extração em meio alcóolico cerca de 1,35 EAG mg/g comparado ao aquoso de 0,56 EAG mg/g. Valor muito próximo encontrado neste trabalho que foi de 1,06 EAG mg/g, referente ao teor de fenóis totais, preparado com etanol 96%. Almeida *et al.* (2017) também avaliaram as proporções de solventes água/álcool para a extração de compostos fenólicos no bagaço de malte e a ideal encontrada foi a que apresentou uma proporção de 80:20 (água/álcool) que obteve 3,80 mg EAG/ g para fenóis totais e 1,49 mg EQ /g para flavonoides, concentrações consideráveis comparadas ao obtidas neste trabalho, o que pode observar uma maior extração destes compostos em mistura água-álcool, confirmando que estes compostos apresentam de média a alta polaridade.

O tipo e origem das amostras e a técnica de extração utilizada podem ser apontadas como as principais razões para as diferenças verificadas. Na verdade, a

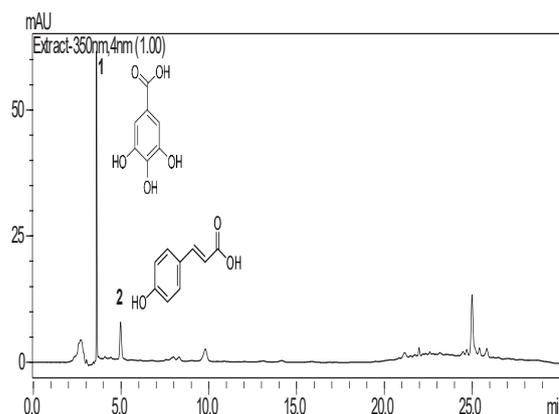
técnica de extração é provavelmente o fator mais influente, uma vez que o bagaço de malte é um material lignocelulósico que contém uma quantidade significativa de ácidos fenólicos esterificados na parede celular, tornando sua recuperação mais difícil (MOREIRA *et al.* 2012; MENESES *et al.* 2013). Geralmente, as técnicas convencionais de extração, como extração com solvente por agitação mecânica, extração à quente (SOXHLET), extrações enzimáticas e hidrólise alcalina requerem recuperação dos solventes utilizados na preparação dos extratos, submetendo os polifenóis extraídos à degradação térmica e diminuindo o conteúdo fenólico do extrato (MOREIRA *et al.*, 2013).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o tipo mais versátil e mais amplamente empregado de cromatografia por eluição. Essa técnica é utilizada pelos químicos para separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos (SKOOG, 2009). Neste trabalho aplicou-se esta técnica para identificar e quantificar os compostos fenólicos presentes no EBM.

Os teores de compostos fenólicos do EBM determinados por CLAE no comprimento de onda 350 nm podem ser observados na figura 1.

Os teores variaram entre 0,16 e 2,43 mg/g, estão descritos na tabela 2. Foram identificados a presença de dois ácidos fenólicos em que o de maior concentração

Figura 1 – Cromatograma do extrato hidroalcóolico do bagaço de malte



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

foi o ácido gálico com teor de 2,43 mg/g de extrato.

Os compostos fenólicos são de grande interesse para os consumidores, pois contribuem na funcionalidade dos alimentos, como foi dito anteriormente, e na melhoria da qualidade dos alimentos seja por aplicação

Tabela 2 – Parâmetros cromatográficos dos compostos fenólicos analisados do EBM

COMPOSTOS FENÓLICOS	TEMPO DE RETENÇÃO	BANDA UV	mg/g
Ácido gálico (1)	3,59 min	350 nm	2,43 ± 0,04
Ácido p-cumárico (2)	8,30 min	350 nm	0,16 ± 0,01

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os compostos fenólicos são de grande interesse para os consumidores, pois contribuem na funcionalidade dos alimentos, como foi dito anteriormente, e na melhoria da qualidade dos alimentos seja por aplicação direta ou como estabilizadores alimentares. Em paralelo desempenha um papel importante na prevenção de doenças advindas do estresse oxidativo como aterosclerose, diabetes e doenças neurodegenerativas. São constituídos por anéis aromáticos ligados a hidroxilas, tendo como principais classes as dos ácidos fenólicos e flavonoides (ARNOSO; COSTA; SCHMIDT, 2019).

O ácido gálico é um ácido trihidroxibenzóico pertencente a classe dos ácidos fenólicos e está presente em muitas plantas medicinais e alimentos, e é conhecido por seu grande potencial antioxidante capaz de eliminar radicais livres, como ânions superóxidos, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radicais hidroxilo e ácido hipocloroso bem como o aumento na ativação das enzimas antioxidantes. (KIM ET AL, 2006; SAIBABU et al., 2015; GARUD; KULKARNI, 2018). Foi sugerido que essa atividade de eliminação de radicais livres poderia explicar o efeito benéfico do ácido gálico sobre o estresse oxidativo; KILIC et al, 2019).

O ácido p-cumárico, pertencente a classe dos ácidos hidroxicinâmicos, apresentam propriedades antioxidantes e este efeito in vitro demonstrou ser semelhante àquele exibido pelos antioxidantes bem conhecidos como α-tocoferol e ácido ascórbico (MCCARTHY et al., 2012). Ele é um dos ácidos, assim como outros ácidos hidroxicinâmicos, comumente encontrados na maioria dos alimentos esterificados ao ácido quínico, ácido tartárico ou carboidratos e derivados, podendo ser encontrados na forma livre em alimentos como o tomate e a cerveja (OLIVEIRA; BASTOS, 2011).

Kikuzaki e colaboradores (2002) avaliaram a atividade antioxidante de vários ácidos fenólicos incluindo o ácido p-cumárico e evidenciou a ação antioxidante

sobre o radical livre DPPH. Há relatos também sobre o efeito de inibição da oxidação de LDL humano in vitro numa relação dose-dependente (ANDREASEN et al., 2001), haja vista que o LDL oxidado é um marcador de risco de doença cardiovascular, que causa principalmente a aterosclerose (YOSHIDA; KISUGI, 2010).

Os ácidos fenólicos, particularmente ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos são metabólitos secundários de plantas encontrados extensivamente em alimentos vegetais. Estes ácidos fenólicos são atualmente o foco de atenção, devido ao seu potencial para atuar como antioxidante, anti-inflamatório e compostos anticancerígenos (NAGASAKA et al., 2007).

Através do método utilizando o radical livre DPPH foi mensurado o poder de tornar estável este radical, baseado na transferência de elétrons que tem relação direta na atividade antioxidante, e isso é mostrado por meio da descoloração da solução radicalar que apresenta coloração roxa e quando atinge seu estado estável converte-se em uma solução de coloração amarelo claro, quanto mais tender-se para esta cor maior é sua ação antioxidante (OLIVEIRA et al., 2009).

O EBM apresentou atividade antioxidante com CE₅₀: 23,17 mg/mL (tabela 3). A maioria dos estudos expressam os resultados como o valor CE₅₀ definido como a quantidade de antioxidante necessária para diminuir a concentração inicial de DPPH em 50%, por meio da porcentagem de inibição contra a concentração de extrato (SCHERER; GODOY, 2009).

Tabela 3 – Atividade antioxidante do Extrato hidroalcoólico do bagaço de malte

MÉTODO	VALOR CE ₅₀
DPPH	23,17 ± 0,22 mg/mL

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Almeida et al. (2017) estudaram a atividade antioxidante do extrato de bagaço de malte e obtiveram em seu estudo CE₅₀: 6,63 mg/mL utilizando o mesmo método do DPPH. Essa diferença de valores no CE₅₀ pode estar relacionada com a concentração e a presença de outros compostos bioativos, além de compostos fenólicos ácidos que estejam presentes no resíduo cervejeiro, como tocoferóis, fitoesteróis

e carotenoides, pois a composição fitoquímica pode variar devido a variedade da cevada, tempo de colheita, o processo de malteação, maceração e a técnica utilizada no processo cervejeiro.

A presença do ácido gálico, um potente antioxidante, e do ácido p-cumárico pode contribuir na ação antioxidante, isto foi comprovado no estudo realizado por Scherer e Godoy (2009) com óleos essenciais de cravo da Índia e observou que a ação antioxidante dos compostos fenólicos ácidos aumenta com o grau de hidroxilação. Como também Balasundram e colaboradores (2006) constataram que a atividade antioxidante dos compostos fenólicos está diretamente relacionada com a estrutura, principalmente do número e das posições dos grupos hidroxilas e da natureza das substituições nos anéis aromáticos.

CONCLUSÃO

O Extrato hidroalcolólico de bagaço de malte (EBM) é rico em compostos fenólicos e taninos, como também compostos flavonoídicos do grupo das flavonas, flavononas e xantonas. Pela análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência pode-se comprovar a presença desses compostos, quantificados pelo método espectrofotométrico, e identificados o ácido gálico e ácido p-cumárico como também determinado suas concentrações. Metabólitos estes com atividades biológicas importantes para combater os radicais livres que ajudam na manutenção da saúde.

O extrato hidroalcolólico do bagaço de malte apresentou atividade antioxidante permitindo a utilização deste material em substituição aos antioxidantes sintéticos, com finalidade em conservação de alimentos, proporcionando uma alimentação segura e funcional, haja vista que são capazes de atuar diretamente no estresse oxidativo que é responsável por desencadear doenças como aterosclerose, inflamações celulares, dentre outras.

Portanto, novos estudos biológicos devem ser direcionados com intuito de avaliar o EBM e substâncias isoladas como também diversos métodos de aplicação, cuja finalidade seja de assegurar os potenciais usos dos compostos biotativos encontrados e agregar valor a este produto de descarte da indústria cervejeira.

REFERÊNCIAS

ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, Ethiopia, v.10, n.3, p.324–331, 2011.

ALMEIDA, A. R. Compostos bioativos do bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana. 2014. 76 f. Dissertação (MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ARRANZ, S.; CERT, R.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; CERT, A.; SAURA-CALIXTO, F. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. *Food Chemistry*, Amsterdã, v. 110, n.4, p. 985-990, 2008.

ALMEIDA, A. R.; GERALDO, M. R. F.; RIBEIRO, L. F.; SILVA, M. V.; MACIEL, M. V. D. O. B.; HAMINIUK, C. W. I. Bioactive compounds from brewer's spent grain: phenolic compounds, fatty acids and in vitro antioxidant capacity. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v.39, n.3, p.269-277, 2017.

ANDREASEN, M. F.; LANDBO, A. K.; CHRISTENSEN, L. P.; HANSEN, Å.; MEYER, A. S. Antioxidant effects of phenolic rye (*Secale cereale* L.) extracts, monomeric hydroxycinnamates, and ferulic acid dehydrodimers on human low-density lipoproteins. *Food Chemistry*, Amsterdã, v.49, n.8, p.4090-4096, 2001.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, Amsterdã, v. 99, n.1, p.191-203, 2006.

BORTOLOTTI, C. M. Caracterização de farinhas de cevada e o efeito da sua incorporação sobre a qualidade do pão de forma. 2009. 138 f. Dissertação (MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS) – Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

BRAZ, J. M.; VIEIRA, A. A. Bagaço de cevada na alimentação animal. *Revista eletrônica Nutritime*, Viçosa, v.6. p. 973-979, 2009.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Indicações Técnicas para a Produção de Cevada Cervejeira nas Safras 2015 e 2016. Passo Fundo: Embrapa, 2015.
- GARUD, M. S.; KULKARNI, Y. A. Gallic acid attenuates type I diabetic nephropathy in rats. *Chemico-biological Interactions*, Amsterdã, v. 282, p.69-76, 2018.
- EHRHARDT, P.; SASSEN, H. A Cevada. Vassouras: Senai, 1995. 33 p.
- FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, Lake Garda, v. 14, p.463-471, 2006.
- FUNARI, C. S.; FERRO, V. O. Análise de própolis. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 1, p. 171-178, 2006.
- GALON, L.; FORTE, C.T.; KUJAWISKI, R.; RADUNZ, A. L.; DAVID, F. A.; PERIN, G.F.; CASTOLDI, C.T.; RADUNZ, L.L. Eficácia e fitotoxicidade de herbicidas aplicados para o manejo de plantas daninhas em cevada. *Revista Brasileira de Herbicidas*, Londrina, v.13, n.2, p.105-116, 2014.
- GERON, L.J.V. Caracterização química, digestibilidade, fermentação ruminal e produção de leite em vacas alimentadas com resíduo de cervejaria nas rações. 2006. 116 f. Tese (DOUTORADO EM ZOOTECNIA) – Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- HERNANDEZ, A. M., RODRÍGUEZ, J. L., LOPEZ, B., & ZERQUERA, O. L. Caracterización química y funcional del afrecho de malta. *Alimentaria*, Madrid, v.302, p.105-107, 1999.
- HELM, C. V.; DE FRANCISCO, A. Chemical characterization of Brazilian hulness barley varieties, flour fractionation, and protein concentration. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 61, n. 6, 2004.
- KIKUZAKI, H., HISAMOTO, M., HIROSE, K., AKIYAMA, K., & TANIGUCHI, H. Antioxidant properties of ferulic acid and its related compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Amsterdã, v.50, n.7, p.2161-2168, 2002.
- KOO, H.M.; SUHAILA, M. Flavonoid (myricetin, quercetin, kaempferol, luteolin, and apigenin) content of edible tropical plants. *Jornal Agriculture Food Chemistry*, Amsterdã, v.49, n. 6, p.3106-3112, 2001.
- KIM, S.; JUN, C.; SUK, K.; CHOI, B.; LIM, H.; PARK, S., SEUNG HO LEE, HYE-YOUNG SHIN, DAE-KEUN KIM, TAE-YONG SHIN. Gallic acid inhibits histamine release and pro-inflammatory cytokine production in mast cells. *Toxicological Sciences*, England, v. 91, n. 1, p. 123-131, 2006.
- MATOS, F.J.A. Introdução à Fitoquímica Experimental. Fortaleza: UFC, 1998. 150 p.
- MATHIAS, T. R. S.; MELLO, PPM de; SERVULO, E. F. C. Caracterização de resíduos cervejeiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. Anais... Florianópolis: COBEC, 2014. p. 1-8.
- MCCARTHY, A. L.; O'CALLAGHAN, Y. C.; CONNOLLY, A.; PIGGOTT, C. O.; FITZGERALD, R. J.; O'BRIEN, N. M. Phenolic extracts of brewers' spent grain (BSG) as functional ingredients—Assessment of their DNA protective effect against oxidant-induced DNA single strand breaks in U937 cells. *Food chemistry*, Amsterdã, v.134, n.2, p.641-646, 2012.
- MELO, P. S. Composição química e atividade biológica de resíduos agroindustriais. 2010. 100 f. Dissertação (MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2010.
- MENESES, N.G.T; MARTINS S.; TEIXEIRA J.A; MUSSATTO S.I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, Portugal, v.108, p. 152-158, 2013.
- MORAES, A. B. J.; COSTA, G. F.; SCHMIDT, B. Biodisponibilidade e classificação de compostos fenólicos. *Nutrição Brasil*, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 39-48, 2019.

- MOREIRA, M. M.; MORAIS, S.; CARVALHO, D. O.; BARROS, A. A.; DELERUE-MATOS, C.; GUIDO, L. F. Brewer's spent grain from different types of malt: Evaluation of the antioxidant activity and identification of the major phenolic compounds. *Food Research International*, Ottawa, v. 54, n.1, p. 382-388, 2013.
- MOREIRA, M.M.; MORAIS S.; BARROS A.A.; DELERUE-MATOS C.; GUIDO L.F. A novel application of microwave-assisted extraction of polyphenols from brewer's spent grain with HPLC-DAD-MS analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.403, n.4, p.1019-1029, 2012.
- MORI, C.; MINELLA, E. Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da cevada. Passo Fundo: Embrapa, 2012. 28 p.
- MUTHUSAMY, N. Chemical Composition of Brewers Spent Grain – a Review. *International Journal of Science, Environment and Technology*, Índia, v.3, n. 6, p. 2109-2112, 2014.
- PEREIRA, R. J.; CARDOSO, M. G. Metabólitos secundários vegetais e benefícios antioxidantes. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, n. 4, p. 146-152, 2012.
- NAGASAKA, R.; CHOTIMARKORN, C.; SHAFIQU, I. M.; HORI, M.; OZAKI, H.; USHIO, H. Anti-inflammatory effects of hydroxycinnamic acid derivatives. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v.358, n.2, p.615-619, 2007.
- OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009.
- OLIVEIRA, D.M.; BASTOS, D.H.M. Biodisponibilidade de ácidos fenólicos. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1051-1056, 2011.
- PINTADO, M. E.; TEIXEIRA, J. A. Valorização de subprodutos da indústria alimentar: obtenção de ingredientes de valor acrescentado. *Boletim de Biotecnologia*, Portugal, p.10-12, 2015.
- RAUHA, J. P.; REMES, S.; HEINONEN, M.; HOPIA, A.; KAHKONEN, M.; KUJALA, T.; PIHLAJA, K.; VUORELA, H.; VUORELA, P. Antimicrobial effects of Finnish plant extracts containing flavonoids and other phenolic compounds. *International Journal of Food Microbiology*, v.56, n.1, p.3-12, 2000.
- SANTOS, M.; JIMÉNEZ, J. J.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; DEL NOZAL, M. J. Variability of brewer's spent grain within a brewery. *Food Chemistry*, Amsterdã, v.80, n.1, p.17-21, 2003.
- SKOOG, J.; HOLLER, F. D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre: Bookman, 2009. 91 p.
- SAIBABU, V.; FATIMA, Z.; KHAN, L. A.; HAMEED, S. Therapeutic potential of dietary phenolic acids. *Advances in pharmacological sciences*, n.1, p. 1-10, 2015.
- SOUSA, C. D. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. D.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; S. BARROS, E. D.; M. ARAÚJO, P. B.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.
- STEFANELLO, F. S.; FRUET, A. P. B.; SIMEONI, C. P.; CHAVES, B. W.; DE OLIVEIRA, L. C.; NÖRNBERG, J. L. Brewer's spent grain: bioactivity of phenolic compounds; applicability in animal nutrition and functional foods. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, Santa Maria, v.18, p.1-10, 2014.
- SZWAJGIER, D.; WAŚKO, 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, n.3, p.293-303, 2010.
- SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M. C. T.; GODOY, H. T. Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa. *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*, Botucatu, v. 11, n. 4, p. 442-449, 2009.

KILIC, K.; SAKAT, M. S.; AKDEMIR, F. N. E.; YILDIRIM, S.; SAGLAM, Y. S.; ASKIN, S. Protective effect of gallic acid against cisplatin-induced ototoxicity in rats. *Brazilian Journal of Otorhinolaryngology*, v. 85, n.3, p.267-274, 2019.

VENTURINI FILHO, W. G. *Bebidas Alcoolicas: ciência e tecnologia*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2016. 492 p.

YALÇIN, E.; CELIK, S.; AKAR, T.; SAYIM, I.; KOKSEL, H. Effects of genotype and environment on β -glucan and dietary fiber contents of hull-less barley grown in Turkey. *Food Chemistry, Turkey*, v. 101, p. 171-176, 2007.

YEPEZ, B.; ESPINOSA, M.; LÓPEZ, S.; BOLANOS, G. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. *Fluid Phase Equilibria*, v.194, p. 879-884, 2002.

YOSHIDA, H.; KISUGI, R. Mechanisms of LDL oxidation. *Clinica Chimica Acta*, v. 411, p. 1875-1882, 2010.

RECEBIDO EM: 26.6.2023

ACEITO EM: 05.7.2023