

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO ENGAÇO DA UVA E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL COMO MATÉRIA-PRIMA LENHOCELULÓSICA

CHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF GRAPE STALKS AND EVALUATION OF ITS POTENTIAL AS LIGNOCELLULOSIC RAW MATERIALS

SÓNIA O. PROZIL ¹
JOANA A. MENDES ²
DMITRY V. EVTUGUIN ³
LUÍSA P. CRUZ LOPES ⁴

¹ Investigadora da FCT pela Universidade de Aveiro – Portugal. (e-mail: prozilsonia@gmail.com)

² Investigadora da FCT pelo Instituto Politécnico de Viseu – Portugal. (e-mail: joanasmendes@gmail.com)

³ Professor Associado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro – Portugal. (e-mail: dmitry@dq.ua.pt)

⁴ Professora Adjunta, Departamento de Ambiente, Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu e investigadora do Centro de Estudos em Educação, Tecnologias e Saúde (CI&DETS) do Instituto Politécnico de Viseu – Portugal. (e-mail: lvalente@amb.estv.ipv.pt)

Resumo

O presente estudo avalia a composição química detalhada do engaço da uva de modo a encontrar novas formas para a sua valorização. O engaço da uva é um subproduto vinícola de origem lenhocelulósica, com 30-31% de celulose, 21% de hemicelulose, 17-18% de lenhina, 15-16% de taninos e cerca de 6,0% de proteínas. A análise dos monossacarídeos mostrou que, a seguir à celulose, a xilana é o segundo polissacarídeo mais abundante no engaço (ca. 12%). A celulose foi isolada pelo método *Kürschner* e *Hoffer* e foi caracterizada por difração de raios-X (DRX). Esta análise revelou a existência de uma célula unitária típica de celulose I com um elevado grau de cristalinidade (ca. 75%). Também foi possível verificar uma elevada abundância de compostos extratáveis em água (ca. 24%), atribuídos principalmente a sais inorgânicos solúveis, taninos hidrolisáveis e pectinas. A lenhina Klason foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética

tendo-se verificado tratar-se de uma lenhina do tipo HGS, com predominância de unidades guaiacilo.

Palavras-chave: engaço da uva, celulose, lenhina, xilanas.

Abstract

The present study evaluates the detailed chemical composition of grape stalks to find new forms of recovery. Grape stalk is a by-product from winemaking process of lignocellulosic source with 30-31% cellulose, 21% hemicellulose, 17-18% lignin, 15-16% tannin and about 6.0% protein. Analysis of monosaccharides showed that, after cellulose, the xylan is the second most abundant polysaccharide in stalks (ca. 12%). Cellulose was isolated by the Kirscher and Hoffer method and was characterized by X-ray diffraction (XRD). This analysis revealed the existence of a typical unit cell of cellulose I with a high degree of crystallinity (ca. 75%). It was also observed a high abundance of water extractable compounds (ca. 24%), attributed to mainly soluble inorganic salts, hydrolysable tannins and pectins. Klason Lignin was characterized by infrared spectroscopy and magnetic resonance spectroscopy and it was found that this is a HGS lignin-type, predominantly with guaiacyl units.

Keywords: grape stalks, cellulose, lignin, xylan.

1. Introdução

O setor vitivinícola em Portugal é um dos setores mais representativos da economia agrícola, com uma produção média anual de 7 milhões de hL de vinho (a região do Douro e Alentejo são as que mais contribuem para a produção anual, com cerca de 40%) o que lhe confere o estatuto de um dos maiores produtores mundiais de vinho ^[1]. Por sua vez, a elevada produção de vinho gera uma grande produção de subprodutos, sendo por isso importante desenvolver estudos para a utilização destes subprodutos, uma vez que estes representam uma perda de recursos. O tratamento de subprodutos da vinificação está a merecer cada vez maior atenção, quer seja com vista ao seu aproveitamento, quer seja devido exclusivamente a preocupações ambientais. Neste sentido a nova OCM (Organização Comum do Mercado) vitivinícola propõe medidas de cariz ambiental, designadamente no que diz respeito à eliminação de

subprodutos da produção de vinho, aos efeitos no solo (erosão, compactação, perda de matéria orgânica), à utilização intensa de produtos fitofarmacêuticos, ao recurso crescente à irrigação em determinadas regiões, entre outros problemas causados pela produção vitivinícola ^[2].

Face às exigências da União Europeia, torna-se necessário introduzir requisitos ambientais mínimos para o setor, tais como novas soluções de valorização e de tratamento dos subprodutos. A Figura 1 ilustra, de uma forma simplista, o processo de vinificação, assim como os seus subprodutos, gerados ao longo das diferentes etapas, mostrando que a produção de vinho e o aproveitamento dos seus subprodutos se integram num contexto de biorrefinaria. O bagaço constitui o maior subproduto, com cerca de 14 Kg/hL de vinho, seguindo-se as borras com uma média de 10,4 Kg/hL de vinho. Relativamente ao engaço este é o primeiro subproduto obtido no processo de vinificação e é produzido com uma média de 3,5 Kg/hL de vinho ^[3]. Tendo em conta a produção média anual de 7 milhões de hL de vinho podemos esperar cerca de 24,5 milhões de Kg de engaço da uva. Os subprodutos vinícolas não representam um resíduo perigoso, mas o seu alto teor de matéria orgânica e a sua produção sazonal pode contribuir para potenciais problemas de poluição ^[4].

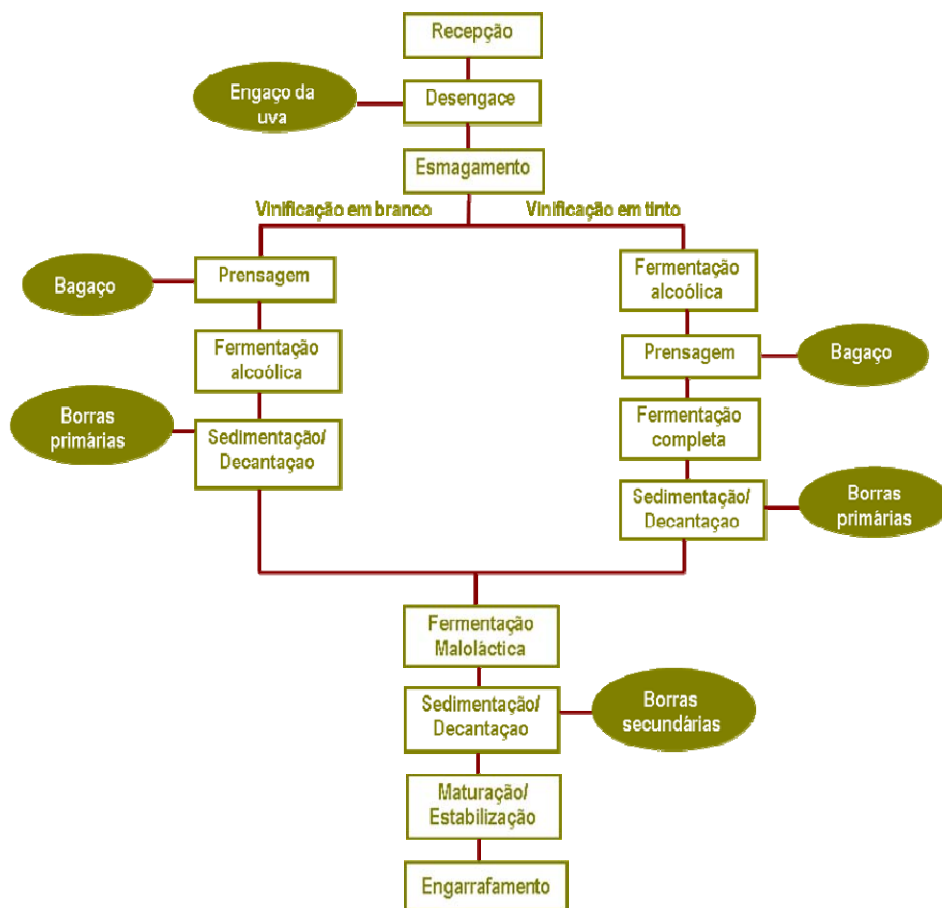


Figura 1: Diagrama do processo de vinificação em tinto e em branco e respectivos subprodutos ^{adaptado de [5]}.

O engaço da uva é um resíduo lenhocelulósico de caráter renovável e não competitivo com os produtos alimentares. Deste modo, o engaço insere-se no conceito de biorrefinaria no que se refere à conversão da biomassa lenhocelulósica em produtos de valor acrescentado (energia, combustíveis, materiais e produtos químicos), e representa uma alternativa para os produtos obtidos a partir dos recursos fósseis. A Figura 2 apresenta vários processos de pré-tratamento da biomassa e possíveis utilizações dos componentes macromoleculares (celulose, lenhina e hemiceluloses) no sentido de obter potenciais produtos de valor acrescentado. Atualmente, as aplicações do engaço da uva estão limitadas, essencialmente, à sua utilização como fertilizante ^[6, 7]. Um estudo detalhado sobre composição química do engaço é de primordial importância

para definir as possíveis áreas de utilização do engaço da uva e para explicar as dificuldades encontradas no seu processamento. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química e as principais características estruturais dos componentes macromoleculares do engaço da uva.

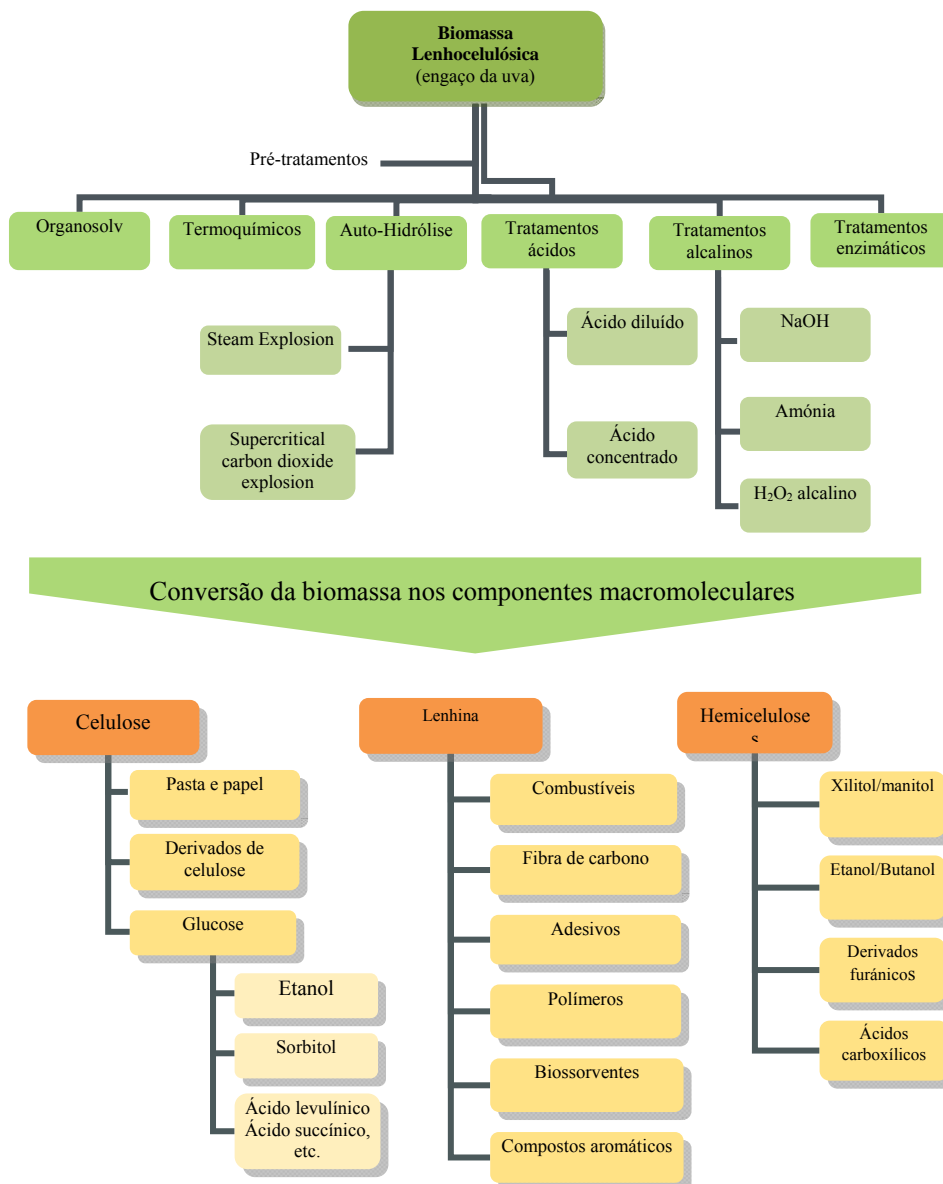


Figura 2: Potenciais produtos de valor acrescentado obtidos a partir do pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados engaços de uva da variedade *Vitis vinífera* L. (Toriga Nacional), recolhidos após desengace numa das quintas do grupo Tavfer (Quinta do Serrado em Penalva do Castelo). O material recolhido foi seco à temperatura ambiente, moído num moinho de martelos (Retsch cross-beater mill SK1) e peneirado até obter frações de 40-60 mesh.

2.2 Métodos

2.2.1. Análise Química

O engaço foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, extratáveis (em acetona, diclorometano e em água quente), proteínas, taninos, lenhina, celulose e hemiceluloses. O teor de cinzas foi determinado por calcinação do material a 525°C, de acordo com a norma Tappi T 211 om-93. O teor de extratáveis em acetona e diclorometano foi determinado através de extrações em Soxhlet de acordo com a norma Tappi T 204 om-88. A determinação do teor de extratáveis em água quente foi realizada com uma solução de citrato de amónia (0,10 g / mL), durante 1 hora, sob refluxo. O teor de proteínas foi determinado pelo tratamento do engaço livre de extratáveis em acetona com uma solução de 1% de pepsina em 0,1 N HCl, a 37°C durante 16 horas^[8]. Para a determinação de taninos, o engaço extraído em acetona e livre de proteínas foi sujeito a refluxo com uma solução de NaOH a 0,3%, sob atmosfera de azoto durante 1 hora. O material extraído foi filtrado e lavado com água quente até à neutralização e seco a 60°C até peso constante. O teor de taninos foi determinado gravimetricamente. Para a determinação da lenhina Klason utilizou-se engaço livre de extratáveis, proteínas e taninos. A lenhina Klason foi determinada segundo a norma Tappi T 204 om-88 e caracterizada por FTIR e ¹³C CP/MAS RMN. A celulose foi isolada pelo método Kürschner-Hoffer^[9] e posteriormente foi caracterizada por difração de raios-X. As xilanas foram extraídas da holocelulose obtida por deslignificação com ácido peracético (85°C, 30 min, 14% AcOOH) com dimetilsulfóxido^[10]. As xilanas isoladas foram submetidas a análise dos açúcares neutros e caracterizadas por RMN de ¹H. Os açúcares neutros foram determinados por GC/FID na forma de acetatos de alditol^[11].

2.2.2. Análise da celulose por difração de raios-X

A celulose isolada pelo método Kürschner-Hoffer foi caracterizada por difração de raios-X num difratómetro Philips MPD X'Pert usando Cu-K fonte α ($\lambda = 0,154$ nm) numa gama de 2θ entre 2-40° e um varrimento de 0,02°/scan. O grau de cristalinidade da amostra foi determinado segundo a literatura^[12].

2.2.3. Análises de FTIR e RMN CP/MAS de ^{13}C

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C foram efetuados num espectrómetro Bruker Avance 400 com um campo magnético de 9,4 T. As amostras foram colocadas num rotor de zircónia, seladas com tampas de Kel-FTM e colocadas em rotação a 7 kHz. Os parâmetros de aquisição usados foram os seguintes: pulso de protões de 4 μs (90°), tempo de contacto de 2 μs , atraso de 4 s e 7000 scans.

Os espectros de FTIR das amostras foram adquiridos num espectrofotómetro Mattson 7000 FTIR, com uma resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e 64 scans, registados na região do infravermelho médio, que se estende no intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

2.2.4 Análise de RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H da xilana isolada foi registado num espectrómetro de RMN FT BRUKER AMX 300, à temperatura ambiente. A xilana foi dissolvida em D_2O contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna. O número de pulsos de 90° aplicados foi 300 scans com duração de 12 μs e um intervalo entre pulsos de 14s.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização química do engaço da uva

Com vista a uma melhor compreensão do engaço da uva e à avaliação do seu potencial como fonte de novos materiais, foi necessário proceder a uma caracterização química detalhada do material. Os resultados obtidos da caracterização química do engaço da uva são dados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do engaço da uva.

Composição	%, m/m
Cinzas	7,0
Extratáveis	
Acetona	2,3
Diclorometano	1,0
Água quente	23,7
Celulose <i>Kürschner - Höffer</i>	30,3
Proteínas ^a	6,1
Taninos ^b	15,9
Lenhina <i>Klason</i> ^c	17,4
Hemiceluloses	21,0

^a corrigido para o teor de extratáveis

^b corrigido para o teor de extratáveis e proteínas

^c corrigido para o teor de extratáveis, proteínas e taninos

A análise da Tabela 1 mostra que o teor de cinzas obtido (7,0%) é semelhante aos descritos na literatura ^[4]. Relativamente ao teor de extratáveis, em diclorometano e acetona, este assemelha-se ao teor de extratáveis das madeiras de folhosas (1-5%) e de resinosas (3-8 %) ^[13]. Recentes estudos revelaram que a composição dos extratáveis em diclorometano e acetato de etila são essencialmente ácidos gordos saturados e insaturados, bem como triterpenos e álcoois superiores ^[14-16]. Por sua vez, o teor de extratáveis em água quente mostrou-se muito superior (23,7 %) em relação aos extratáveis em água quente de algumas folhosas (5,71%). Este valor tão elevado pode ser explicado pela remoção de sais inorgânicos solúveis, polissacarídeos e de taninos hidrolisáveis que adicionam cor acastanhada aos extratos. O teor de proteínas foi determinado pelo tratamento de uma amostra de engaço livre de extratáveis com uma solução de pepsina a 1%. O teor de proteínas é cerca de 6%, um valor semelhante ao teor de proteínas de outras plantas anuais, como é o caso do Kenaf ^[8] e da banana ^[17]. Os taninos juntamente com as hemiceluloses, celulose e lenhina constituem os componentes primários dos tecidos lenhosos. Em alguns tecidos, como folhas e cascas, os taninos podem ser mais abundantes do que a lenhina ^[18]. O teor de taninos foi avaliado pela extração com NaOH a 0,3% do engaço da uva livre de extratáveis e proteínas. O valor obtido (15,9%) foi bastante superior comparativamente ao teor de taninos determinados pela extração com metanol: água (1:1) ^[15]. Esta diferença pode ser explicada pela variação da origem do engaço, bem como pela contribuição de taninos condensados solúveis em solução alcalina com elevado peso molecular e de taninos hidrolisáveis que são facilmente degradados em condições alcalinas. O teor de lenhina foi determinado como resíduo de ácido-insolúvel (lenhina Klason) após a remoção de extratáveis em acetona, proteínas, e taninos, uma vez que estes compostos interferem na determinação da lenhina devido à coprecipitação/ condensação com a mesma ^[9]. Esta abordagem permitiu determinar seguramente o teor de lenhina (17,4%), um valor muito inferior do que é apresentado em alguns estudos (cerca de 33-47%) onde se procedia a uma análise direta do engaço ^[4, 14, 15]. Relativamente à determinação da celulose pelo método Kürschner-Hoffer (30,3%), esta encontra-se dentro da gama descrita na literatura (24-38%) para o engaço da uva ^[4, 14]. Assim, a celulose representa o maior componente do engaço da uva, seguindo-se as hemiceluloses (21%), convencionalmente determinadas pela diferença de pesos do engaço da uva (100%) e das percentagens de extratáveis em acetona (2,3%), proteínas (6,1 %), taninos (15,9%), lenhina (17,4%), celulose (30,3%) e cinzas (7,0%) (Tabela 1). Para uma caracterização mais alargada da fração polissacarídica do engaço da uva, realizou-se a análise aos açúcares neutros na matéria-prima original e na holocelulose. A Tabela 2 apresenta-nos a composição média em monossacarídeos no engaço e na holocelulose.

Tabela 2: Composição média dos monossacarídeos (% m) no engaço e na holocelulose*.

Monossacarídeos	Engaço da uva	Holocelulose
Ramnose	1,7	0,4
Fucose	<0,2	-
Arabinose	5,5	-
Xilose	20,4	22,3
Manose	4,8	1,4
Galactose	4,9	1,0
Glucose	62,7	74,9

*o rendimento da holocelulose foi de 41,0%.

Pelos resultados obtidos (Tabela 2), verificou-se que o teor de glucose indica que a maior parte da glucana é, certamente, da celulose, tendo em consideração a produção total de açúcares (51,3%) e o teor de celulose detetado (Tabela 1). O segundo monossacarídeo mais predominante no engaço é a xilose, com 20,4 %, sugerindo-nos a presença de xilanas. Tendo em conta o teor dos polissacarídeos no engaço da uva (51,3%), o teor relativo de xilose e contributo médio de ácidos urónicos nas xilanas (à volta de 10% m/m), o teor de xilanas espectável ronda os 12%. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados em estudos anteriores ^[4, 15]. A composição de açúcares (Tabela 2) revelou uma quase completa retenção de xilanas na holocelulose, cujo rendimento foi de 41,0% e uma remoção quase completa da galactanas, arabinanas, mananas, após tratamento com ácido peracético. O desequilíbrio entre a glucana no engaço e na holocelulose (tendo em consideração a produção total de açúcares e a análise do rendimento da holocelulose), indicam que pelo menos 6-7% de glucana no engaço deve ser de origem não-celulósica.

Os métodos espectroscópicos têm sido muito utilizados na caracterização química de materiais lenhocelulósicos. A Figura 3 apresenta o espectro de FTIR do engaço da uva, onde se pode observar a presença de vários sinais entre 4000-500 cm⁻¹. A banda a 3409 cm⁻¹ é atribuída aos grupos hidroxilos (vibrações de alongamento) a partir de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. As bandas de 2921 cm⁻¹ e 2852 cm⁻¹ sugerem a presença de compostos alifáticos (vibrações de alongamento simétricas e assimétricas). A presença de polissacarídeos, é confirmada pela banda a 1735 cm⁻¹, que é atribuída ao alongamento em ésteres dos grupos C=O [15, 17-18]. A banda de 1612 cm⁻¹ corresponde ao alongamento de ligações C=C e pode ser atribuída a compostos aromáticos, possivelmente lenhina ou taninos. As bandas de 1263 cm⁻¹ e 1062 cm⁻¹ correspondem a componentes de lenhina, e a banda de 1263 cm⁻¹ está relacionada com as unidades guaiacilo da lenhina [15, 19].

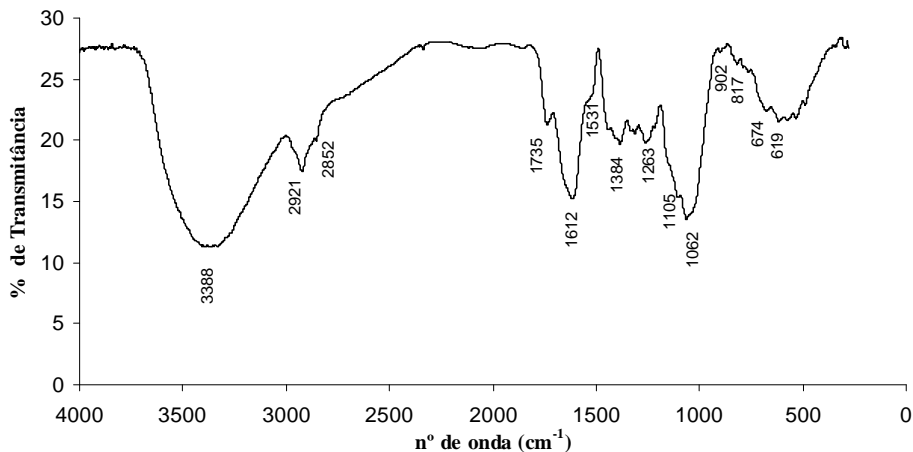


Figura 3: espectro de FTIR do engaço da uva.

A espectroscopia de ressonância magnética (RMN) veio corroborar os resultados obtidos por FTIR, acrescentando mais alguns detalhes na composição química do engaço. A partir do espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C é possível verificar a natureza complexa deste material. Na Figura 4 podemos observar a presença de picos correspondentes à celulose e hemiceluloses entre 60 e 105 ppm [13]. Os sinais entre 62-64 ppm estão associados ao C-6 da celulose e hexosanas e ao C-5 das xilanas e pentosanas, enquanto as ressonâncias entre 70-80 ppm são atribuídos ao C-2,3,5 da celulose e hexosanas e ao C-2, 3,4 das xilanas e pentosanas [13-15]. A celulose C-4 da celulose e hexosanas pode ser observado entre 84-90 ppm e o C-1 da celulose e xilanas entre 101-104 ppm. Os picos a cerca de 174 ppm e 21 ppm estão relacionados com as ressonâncias dos grupos acetilos das hemiceluloses [14-15]. Os grupos metóxilos (OCH_3) de unidades estruturais de lenhina originam sinal a cerca 56 ppm. A região entre 100 e 125 ppm é característica dos carbonos terciários da lenhina. Por outro lado, os carbonos quaternários não oxigenados da lenhina originam sinais entre 126-136 ppm, enquanto os carbonos oxigenados originam sinais entre 136 e 156 ppm [14-16]. A maioria dos sinais dos taninos são coincidentes com os sinais da lenhina e hidratos de carbono, mas o pico a 145 ppm é típico dos taninos condensados [14-15]. Através do RMN de estado sólido de ^{13}C pode-se concluir que o engaço da uva é constituído principalmente por celulose, hemiceluloses, lenhina e taninos, sendo por isso um material de natureza lenhocelulósica.

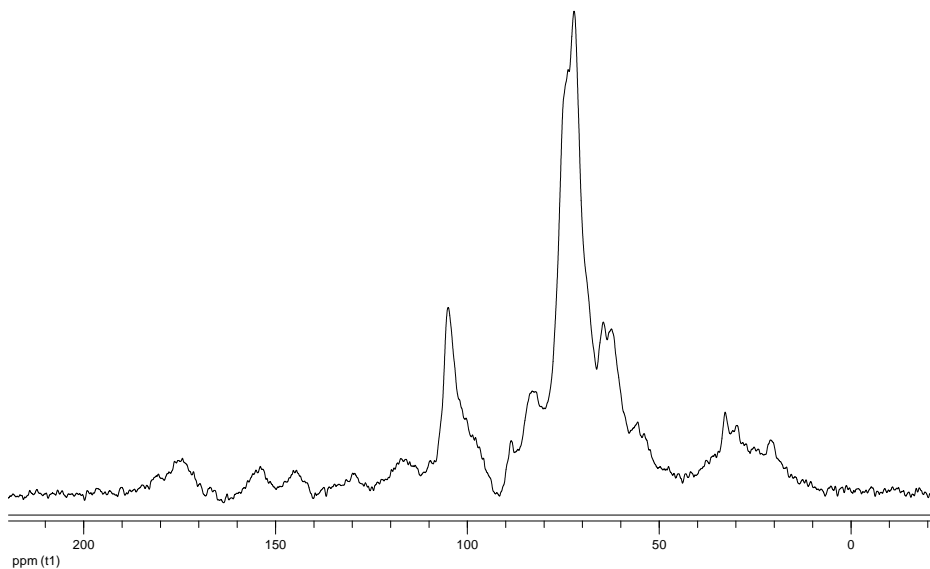


Figura 4: espectro de ^{13}C CP/MAS RMN do engaço da uva.

3.2 Análise estrutural da celulose

A celulose isolada pelo método Kürschner-Hoffer foi caracterizada por difração de raios-X com o objetivo de obter informação sobre a sua estrutura cristalina: grau de cristalinidade e as dimensões gerais da célula unitária avaliadas com base nas reflexões características do difractograma, conforme está ilustrado na Figura 5. Os parâmetros gerais da célula unitária foram idênticos aos encontrados na celulose tipo I [12, 19].

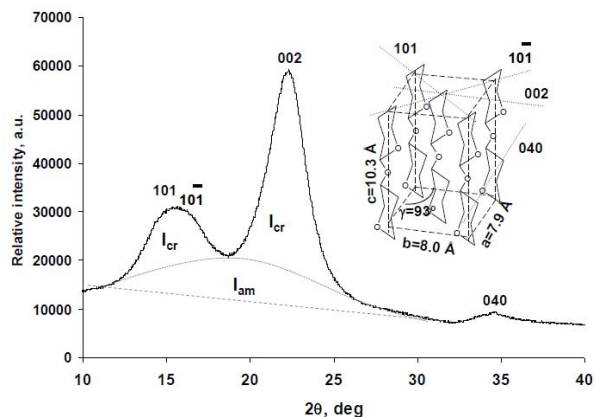


Figura 5: Difractograma da celulose isolada.

A largura média dos cristalitos da celulose, avaliada no plano reticulado 002 (d_{002}) foi de 4,2 nm, valor típico encontrado para plantas anuais. O grau de cristalinidade da celulose isolada do engaço da uva foi de 75,4%. Este valor é muito superior aos valores encontrados nas madeiras (55-65%), aproximando-se dos valores encontrados para a celulose do algodão ou celulose bacteriana [19]. O elevado grau de cristalinidade da celulose pressupõe um eventual aumento da força das fibras celulósicas, que pode ser importante para aplicações na indústria papelreira ou em biocompósitos.

3.3 Caracterização da Lenhina Klason

As análises de FTIR e RMN de ^{13}C efetuadas à lenhina Klason permitiram avaliar a sua composição básica (Figura 6 e 7, respetivamente). O espectro de FTIR é um espectro típico de lenhina, onde se pode observar bandas típicas a 1606, 1509 e 1423 cm^{-1} , atribuídas a vibrações do anel aromático [20]. Relativamente às vibrações das unidades seringilo (S) e guaiacilo (G) observaram-se bandas a 1317 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} . A intensidade relativa da banda em 1461 cm^{-1} , incluindo as vibrações de deformação das ligações C-H nos grupos metóxilos (T1509/T1461), é típico de lenhinas constituídas pelas unidades *p*-hidroxifenilo (H), seringilo (S) e guaiacilo (G) [20, 21]. A banda em 1714 cm^{-1} corresponde à elongação C=O de cetonas não-conjugadas na estrutura da lenhina Klason. Através da análise da lenhina Klason por FTIR ainda não é possível induzir acerca do tipo de lenhina. No entanto, este espectro fornece-nos algumas indicações a esse respeito, uma vez que visualizamos bandas características da lenhina tipo G mais intensas (1267, 916 e 854 cm^{-1}) [20].

Por outro lado, o espectro de RMN CP/MAS de ^{13}C da lenhina Klason mostra a elevada intensidade dos sinais entre 125-135 ppm (carbonos quaternário, = C <) revelando uma proporção significativa de estruturas condensadas. Estas estruturas podem surgir tanto pela condensação da lenhina nas condições de isolamento ou por estarem presentes na lenhina original do engaço. A cerca de 60 ppm podemos visualizar um sinal bastante intenso, atribuído ao C_γ nas ligações $\beta\text{-O4}$ [22]. Foram observados sinais a 173 ppm e a 25-45 ppm pertencentes a grupos carboxílicos e grupos alifáticos (- CH_2 - and - CH <), respetivamente. Este facto sugere a presença de taninos hidrolisáveis, proteínas, compostos alifáticos que não foram retirados do engaço por algum motivo ou por estarem estruturalmente associadas com a lenhina.

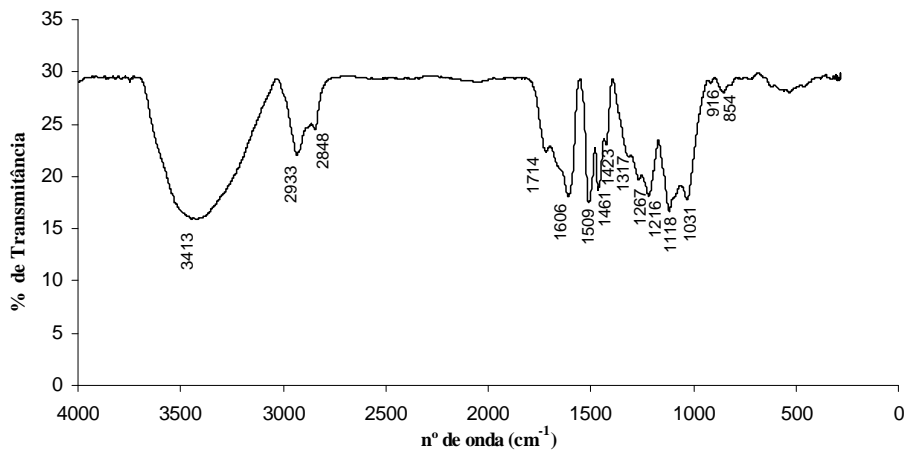


Figura 6: espectro de FTIR da lenhina Klason.

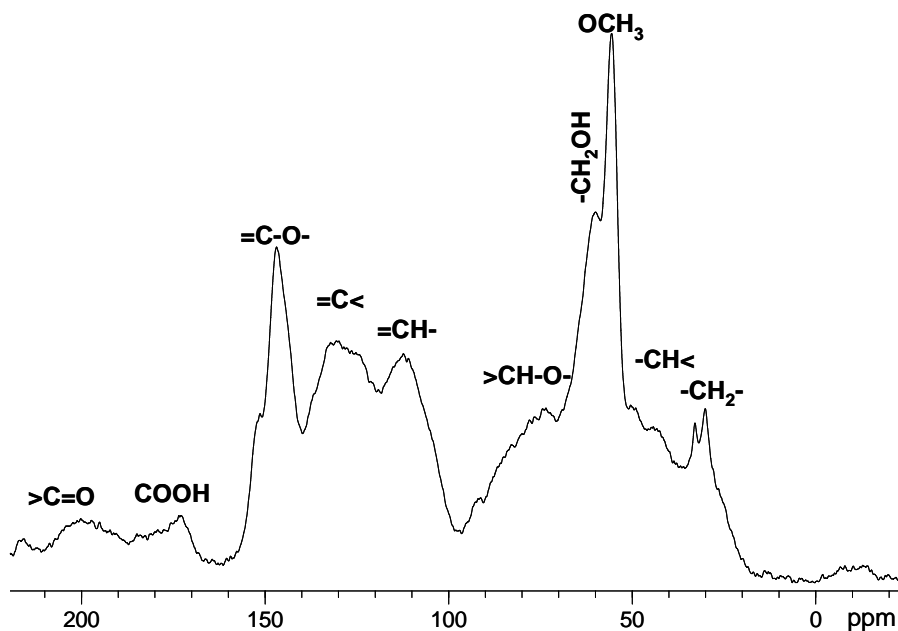


Figura 7: espectro de RMN CP/MAS de ¹³C da lenhina Klason.

3.4 Análise estrutural das xilanas

As xilanas foram isoladas das holoceluloses ao ácido peracético com DMSO [10, 23] e submetidas à análise de açúcares neutros, que confirmou a sua pureza no isolamento (xilose, 89,0%; glucose 5,5%; ácido urónico - 4,9%; rarnnose - 0,5%; e vestígios de arabinose e galactose). As características estruturais gerais da xilana foram avaliadas por RMN de ^1H em D_2O (Figura 8). A região do espectro entre 4,3-5,5 ppm representa as regiões utilizadas na integração dos prótons dos diferentes fragmentos estruturais. Todos os cálculos foram realizados por 100 unidades de anidro- β -D-xilopirranose (Xylp) de acordo com metodologias anteriores [10, 24]. O balanço total dos grupos acetilos foi efetuado pela integração dos grupos $-\text{CO}-\text{CH}_3$, a 2,05-2,30 ppm. Os resultados da distribuição dos grupos acetilos por 100 unidades de Xylp estão apresentados na Tabela 3. O cálculo do grau de acetilação (número de grupos acetilo por 100 unidades de Xylp) foi de 0,49, sendo um valor inferior ao encontrado nas xilanas de sisal, eucalipto ou Paulownia [10, 25, 26].

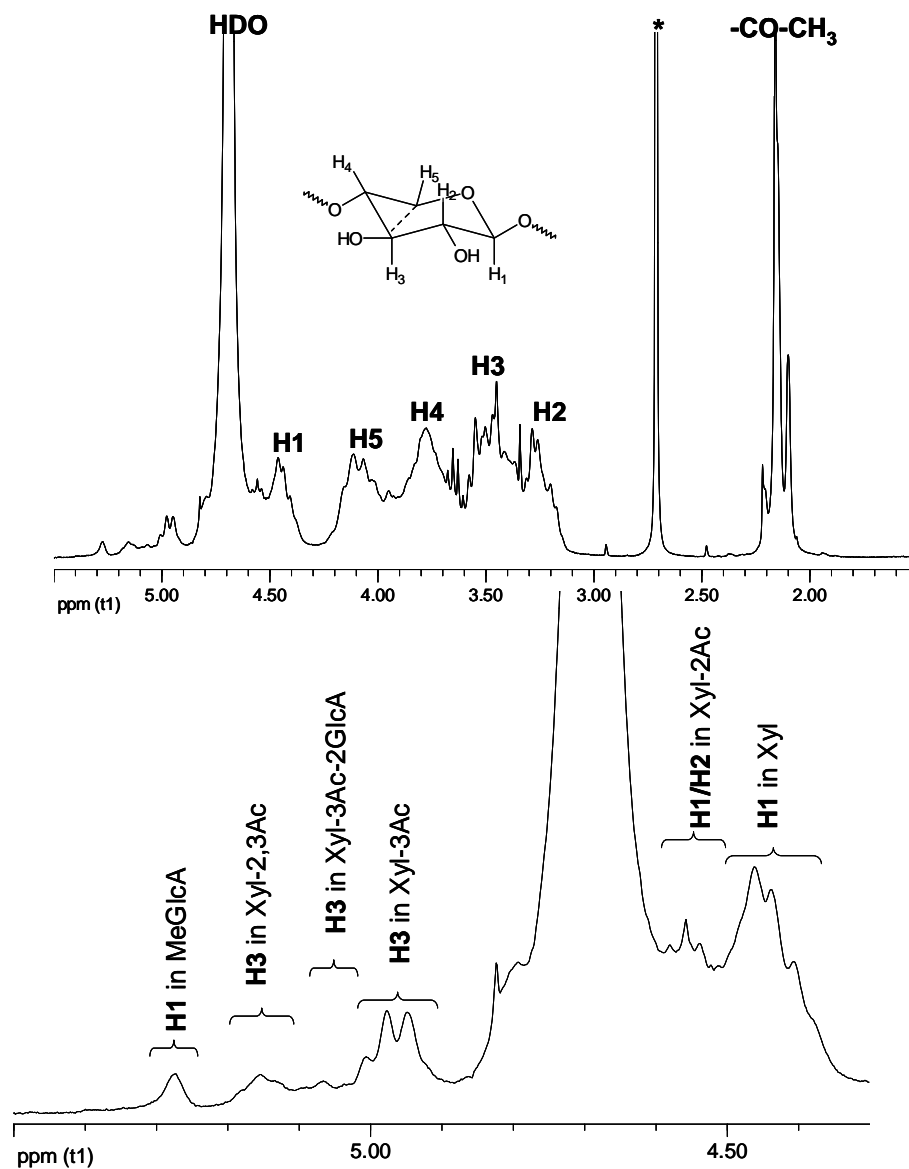


Figura 8: espectro de RMN de ¹H (D₂O, °C) das xilanas do engaço (imagem acima) e da região expandida (imagem inferior).

As designações são as mesmas apresentadas na Tabela 3.

As xilanas do engaço da uva podem ser consideradas como *O*-acetil-glucuronoxilana com uma proporção relativa de ácido metil-glucurónico (MeGlcA) ligado à cadeia da xilana (Xylp: MeGlcA = 25:1). O baixo grau de

substituição da xilana do engaço com grupos acetilos e resíduos de MeGlcA pode pré-determinar uma forte ligação à celulose e ser uma das razões para uma remoção extremamente difícil tanto em meio ácido como em meio alcalino ^[4, 15], uma vez que um elevado grau de substituição com MeGlcA favorece a remoção das xilanas, devido à maior solubilidade das xilanas ramificadas.

Tabela 3: Quantidades de grupos acetilos nas unidades estruturais das xilanas do engaço.

Fragmentação estrutural e designação	Abundância Relativa (por 100 Xylp)
→4)-β-D-Xylp(1→ (Xyl)	57
→4)[2-O-Ac]-β-D-Xylp(1→ (Xyl-2Ac)	14
→4)[3-O-Ac]-β-D-Xylp(1→ (Xyl-3Ac)	19
→4)[3-O-Ac][2-O-Ac]-β-D-Xylp(1→ (Xyl-2,3Ac)	6
→4)[3-O-Meα-D-GlcA(1→2)][3-O-Ac]-β-D-Xylp(1→ (Xyl-3Ac-2GlcAc)	4
4-O Me-□-D-GlcA(1→ (GlcA)	4

4. Conclusões e perspetivas futuras

A composição química e as características gerais das macromoléculas do engaço da uva têm sido estudadas com o objetivo de desenvolver possíveis áreas de valorização deste subproduto da vinificação. O engaço da uva é constituído por uma quantidade significativa de cinzas (7,0%) e extratáveis solúveis em água quente (cerca de 23%). O teor de celulose no engaço é relativamente baixo (cerca de 30%), mas possui um elevado grau de cristalinidade (75,4%). A lenhina do engaço é do tipo HGS, com predominância das unidades G. Os resultados obtidos indicam que se trata de uma lenhina muito condensada e estruturalmente associada a outros componentes do engaço. Visto que se trata de um material lenhocelulósico com elevados teores de material fenólico, será importante testar a utilização do engaço na indústria dos painéis (MDF - Medium Density Fiberboard - e aglomerados). Pode-se considerar a utilização do engaço na indústria dos painéis como uma aplicação direta deste material (o material é apenas refinado, não se aplicando nenhum processamento químico). O elevado teor em matéria fenólica pode funcionar como uma resina natural, substituindo deste modo as resinas sintéticas. A produção de pellets também poderá ser uma aplicação interessante.

Também será interessante testar este material para a obtenção de derivados de celulose. A acetilação parcial da celulose em fase heterogénea permite manipular o grau de substituição da celulose de forma a obter materiais potencialmente biodegradáveis e

mais amigos do ambiente. Os derivados da celulose podem ser encontrados em numerosas aplicações, incluindo filmes, componentes de extrusão, revestimentos, etc. Deste modo, o engaço da uva é um material promissor dada a sua produção média anual de 24,5 milhões de Kg, o seu carácter renovável e o seu custo reduzido (uma vez que ainda pode ser adquirido a custo zero).

Agradecimentos

Os autores desejam agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT, Portugal (Projeto PTDC/AGR-AAM/104911/2008) e ao Programa de Operação de Fatores Competitivos - COMPETE (FCOMP-01-0124- FEDER-008734) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IVV - Instituto do Vinho e da Vinha (2012). *Evolução da Produção Nacional de Vinho por Região Vitivinícola*. [cited 2012 08 de agosto]; Available from: <<http://www.ivv.min-agricultura.pt/np4/163.html>>.
2. CCE - Comissão das Comunidades Europeias (2006). Para um setor vitivinícola sustentável. *In Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu (PT)*. Bruxelas. p. 319.
3. Silva, L. M. (2003). Caracterização dos Subprodutos da Vinificação. *Millenium*, 28: 123-133.
4. Spigno, G.; T. Pizzorno & D. M. De Faveri (2008). Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource Technology*, 99(10): 4329-4337.
5. Devesa-Rey, R.; Vecino, X.; J. Varela-Alende, L.; Barral, M. T.; Cruz, J. M. & Moldes, A. B. (2011). Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Management*, 31(11): 2327-2335.
6. Bertran, E.; Sort, X.; Soliva, M. & Trillas, I. (2004). Composting winery waste: sludges and grape stalks. *Bioresource Technology*, 95(2): 203-208.
7. Bustamante, M. A.; Pérez-Murcia, M. D.; Paredes, C.; Moral, R.; Pérez-Espinosa, A. & Moreno-Caselles, J. (2007). Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresource Technology*, 98(17): 3269-3277.
8. Neto, C. P.; Seca, A.; Fradinho, D.; Coimbra, M. A.; Domingues, F.; Evtuguin, D.; Silvestre, A. & Cavaleiro, J. A. S. (1996). Chemical composition and structural features of the macromolecular components of Hibiscus cannabinus grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 5(3): 189-196.
9. Browning, B. L. (1967). *Methods in Wood Chemistry*. Vol. II. New York: Jonh Wiley & Sons.
10. Evtuguin, D.; Tomás, J.; Silva, A. S. & Neto, C. (2003). Characterization of an acetylated heteroxyylan from Eucalyptus globulus Labill. *Carbohydrate Research*, 338(7): 597-604.
11. Selvendran, R. R.; March, J. F. & Ring, S. G. (1979). Determination of aldoses and uronic acid content of vegetable fiber. *Analytical Biochemistry*, 96(2): 282-292.
12. Figueiredo, A.; Evtuguin, D. & Saraiva, J. (2010). Effect of high pressure treatment on structure and properties of cellulose in eucalypt pulps. *Cellulose*, 17(6): 1193-1202.
13. Biermann, C. J. (1996). In *Pulping Fundamentals in Handbook of Pulping and Papermaking*, Academic Press: San Diego. p. 91-97.
14. Cruz, J. M.; Dominguez, H. & Parajo, J. C. (2004). Assessment of the Production of Antioxidants from Winemaking Waste Solids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(18): 5612-5620.
15. Ping, L.; Brosse, N.; Sannigrahi, P. & Ragauskas, A. (2011). Evaluation of grape stalks as a bioresource. *Industrial Crops and Products*, 33(1): 200-204.
16. Prozil, S. O.; Evtuguin, D. V. & Lopes, L. P. Cruz (2012). Chemical composition of grape stalks of Vitis vinifera L. from red grape pomaces. *Industrial Crops and Products*, 35(1): 178-184.
17. Oliveira, L.; Cordeiro N.; Evtuguin, D. V.; Torres, I. C. & Silvestre A. J. D. (2007). Chemical composition of different morphological parts from "Dwarf Cavendish" banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. *Industrial Crops and Products*, 26(2): 163-172.

18. Hernes, P. J. & Hedges, J. I. (2004). Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6): 1293-1307.
19. Ioelovitch, M. Y.; Tupureine A. D. & Veveris, G. P. (1989). Study on the cellulose crystallinity in plant materials. *Khimiya Drevesiny*, 5: 3-9.
20. Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Methods in Lignin Chemistry*, S.Y. Lin & C.W. Dence, Editors. Springer-Verlag. pp. 83-109.
21. Oliveira, L.; Evtuguin D. V.; Cordeiro, N.; Silvestre, A. J. D.; Silva, A. M. S. & Torres, I. C. (2006). Structural Characterization of Lignin from Leaf Sheaths of "Dwarf Cavendish" Banana Plant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(7): 2598-2605.
22. Hawkes, G. E.; Smith, C. Z.; Utley, J. H. P.; Vargas, R. R. & Viertler, H. (1993). A comparison of solution and solid-state ¹³C NMR spectra of lignins and lignin model compounds. *Holzforschung* 1 47: 302-312.
23. Prozil, S. O., Costa, E. V.; Evtuguin, D. V.; Lopes, L.P. Cruz & Domingues, M. R. M. (2012). Structural characterization of polysaccharides isolated from grape stalks of *Vitis vinifera* L. *Carbohydrate Research*, 356(0): 252-259.
24. Teleman, A.; Lundqvist J.; Tjerneld, F.; Stålbrand, H. & Dahlman, O. (2000). Characterization of acetylated 4-O-methylglucuronoxylan isolated from aspen employing ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 329(4): 807-815.
25. Marques, G.; Gutiérrez, A.; del Río, J. C. & Evtuguin, D. V. (2010). Acetylated heteroxylan from Agave sisalana and its behavior in alkaline pulping and TCF/ECF bleaching. *Carbohydrate Polymers*, 81(3): 517-523.
26. Gonçalves, V. M. F.; Evtuguin, D. V. & Domingues, M. R. M. (2008). Structural characterization of the acetylated heteroxylan from the natural hybrid Paulownia elongata/Paulownia fortunei. *Carbohydrate Research*, 343(2): 256-266.

Recebido: 21 de fevereiro de 2013.

Aceite: 16 de abril de 2013.