

III-029 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS DA VITIVINICULTURA VISANDO A PRODUÇÃO DE COAGULANTES ORGÂNICOS

Cristiane Lisboa Giroletti⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Mestra e doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes⁽²⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Fernanda Megiolaro⁽³⁾

Biotechnóloga pela Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Mestra em Ciência e Biotecnologia pela UNOESC.

Maria Ângeles Lobo- Recio⁽⁴⁾

Doutora em Química. Professora Adjunta do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, (UFSC).

Maria Eliza Nagel Hassemer⁽⁵⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professora adjunta no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

RESUMO

O cultivo da uva no Brasil encontra-se em expansão constante e vem movimentando a economia, principalmente devido a comercialização nacional e internacional de seus derivados. Entretanto, a geração de subprodutos deste setor também tem crescido de maneira acentuada. Dentre os resíduos de maior relevância estão o bagaço e os engaços da fruta. Os engaços por sua vez, não possuem valor comercial e simplesmente são descartados como resíduos no meio ambiente. Contudo é sabido que este material é fonte de compostos fenólicos que podem ser extraídos e aproveitados em várias aplicações industriais. Este trabalho objetivou caracterizar os engaços de uva da espécie *Vitis labrusca*, visando seu aproveitamento para produção de coagulantes orgânicos a base de taninos. A caracterização físico-química do material foi realizada pelos parâmetros de umidade, cinzas e matéria orgânica. Para a determinação de substâncias tânicas aplicou-se dois métodos distintos: *Folin-Ciocalteu* e *Stiasny*. Os resultados mostraram que os engaços são compostos por 99,8% de matéria orgânica e 0,2% de cinzas, com umidade de 7,17%. O teor de tanino total foi de 19%, sendo que destes 3,84% correspondem aos taninos hidrolisáveis e 15,18% aos taninos condensados.

PALAVRAS-CHAVE: Engaços de uva, taninos, produção de uvas, *Stiasny*, *Folin-Ciocalteu*.

INTRODUÇÃO

A abundância de subprodutos da agricultura brasileira representa uma importante fonte de matéria prima para a produção de energia e para o desenvolvimento de novos produtos. Na prática, a dinâmica do aproveitamento de subprodutos promove o crescimento econômico e ao mesmo tempo contribuem para preservação do meio ambiente, reduzindo a extração de recursos naturais não renováveis.

A produção de uvas é uma das maiores culturas de frutas do mundo. Estima-se que no ano de 2017, a área brasileira plantada destinada à vitivinicultura foi superior a 74 mil hectares, compreendendo tanto a área de uva para processamento como para o consumo *in natura*. A produção esperada para o ano de 2018 é de 1,4 milhão de toneladas (EPAGRI, 2017).

Nas últimas décadas importantes avanços tecnológicos do setor vitivinícola permitiram a expansão do cultivo da uva e da produção de seus derivados. Entretanto, estima-se que 20% de toda a massa de uva colhida é descartada como resíduo, sendo esta parcela composta por bagaços e engaços (EPAGRI, 2016).

O bagaço da uva é proveniente do esmagamento do grão da fruta, através de um processo de separação do suco ou mosto. Este resíduo é constituído pela película, sementes e restos da polpa da fruta. Em condições normais, o bagaço equivale a 15% do peso do grão. O engaço é formado pela armação do cacho da uva que suporta o fruto e representa de 3% a 7% do peso total do cacho da uva (Cataluña, 1984). Por apresentarem substâncias tânicas, que podem conferir sabor adstringente alterando as características de produtos derivados da uva, o bagaço e os engaços são indesejáveis no processamento da fruta (Branan, 2008). Diferentemente do bagaço da uva que possui várias aplicações biotecnológicas, os engaços são considerados resíduos sem nenhum valor comercial e simplesmente são descartados no meio ambiente. Entretanto é sabido que este material é fonte de taninos, que podem ser extraídos e aproveitados para o desenvolvimento de novos produtos.

Os taninos são compostos por unidades monoméricas flavonoides (polifenólicos) polimerizados em vários graus de concentração apresentando pesos moleculares compreendidos entre 500 e 3000 Dalton (Pizzi, 1993; Vanacôr, 2005). De acordo com sua forma estrutural, os taninos são divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Comercialmente os taninos condensados são os preferidos, devido ao fato de que esta classe de tanino é encontrada em maior abundância na natureza e também por permitir uma série de aplicações, compreendendo a produção de resinas, curtimento de couros, produção de corantes, produtos farmacêuticos, adesivos para madeira e derivados (Brígida e Rosa, 2003).

Neste contexto, o presente estudo objetivou caracterizar os engaços de uva visando seu aproveitamento para produção de coagulantes orgânicos a base de taninos. Um material que atualmente é descartado como resíduo, pode representar uma excelente fonte de matéria prima para a produção de agentes remediadores no tratamento de água e efluentes.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Laboratório Tratamento de Água, Efluentes e Resíduos Industriais (LABTRAT), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). Os engaços de uvas da espécie *Vitis labrusca*, foram coletados durante os meses de fevereiro e março de 2018 em uma propriedade rural localizada no interior do município de Videira-SC. No laboratório, os engaços foram higienizados com para retirada de resíduos grosseiros. A Figura 1 apresenta uma amostra dos engaços *in natura*.



Figura 7. Engaços de uva *in natura*.

Caracterização físico-química

A caracterização físico-química foi realizada pelo teor de umidade, cinzas e matéria orgânica seguindo as recomendações da Norma D6403 (ASTM, 2014). Considerando que os engaços de uva foram submetidos à uma secagem, para a posterior extração e determinação de substâncias tânicas, as análises de umidade compreenderam amostras dos engaços *in natura* e dos engaços previamente preparados para a extração do tanino. Desta maneira analisou-se o teor de umidade real dos engaços e o teor de umidade final dos engaços, após secagem.

Extração e quantificação de substâncias tânicas

Para extração e posterior quantificação de taninos, os engaços de uva foram secos em estufa a 60 °C por um período de 12 horas, sendo revolvidos a cada 2 horas. Após este período foram macerados e manualmente triturados em um moinho. A Figura 2 apresenta uma amostra dos engaços preparados.



Figura 2: Engaços de uva secos e triturados.

A extração do tanino foi realizada num extrator de Soxhlet. Os solventes utilizados foram água e etanol. O extrato hidro alcoólico foi submetido a análises de taninos hidrolisáveis pelo método *Folin- Ciocalteu* e de taninos condensados pelo método de *Stiasny* descrito por Guangcheng et al., (1991).

Taninos hidrolisáveis- Método Folin-Ciocalteu

O teor de taninos hidrolisáveis foi determinado por espectrofotometria tendo como base uma curva de referência construída com diferentes concentrações de ácido tânico. O padrão com ácido tânico foi utilizado por ser um tanino hidrolisável, é muito provável que este reagente seja o melhor padrão de tanino comercialmente disponível. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 760 nm.

Teor de taninos condensados- Método de Stiasny

O método de *Stiasny* avalia gravimetricamente produtos precipitados pela reação dos taninos com o formaldeído, na presença de ácido clorídrico (HCL). Em determinadas condições, os taninos formam complexos insolúveis que podem ser separados por filtração simples. O índice de *Stiasny* foi calculado pela equação 1. Paralelamente, também foram obtidos o teor de sólidos totais (ST), sólidos insolúveis (SI) e sólidos solúveis (SI).

$$I \% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

I = Índice de *Stiasny* (%).

m1= massa de sólidos em 50 mL de extrato (g).

m2 = massa do precipitado tanino - formaldeído – HCL (g).

A quantidade de taninos condensados presente no extrato foi obtida pela multiplicação do índice de *Stiasny* com teor de sólidos totais conforme equação 2.

$$TTC (\%) = \frac{TST \times I}{100} \quad (2)$$

Onde:

TTC = Teor de taninos condensados (%).

TST = Teor de sólidos totais (%).

I = Índice de *Stiasny* (%).

Este estudo também seguiu algumas recomendações da NBR 14362 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008) e da Norma D6401 (ASTM, 1999). Sendo que esta última é destinada exclusivamente à determinação do teor de taninos e não taninos solúveis em extratos tânico extraídos de plantas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da composição química assim como outras características dos engaços da uva tem sido estudada com o objetivo de desenvolver possíveis áreas de aplicação e valorização deste subproduto da vitivinicultura. A Tabela 1 apresenta a caracterização físico-química dos engaços de uva realizada neste estudo.

Tabela 1. Características físico-químicas dos engaços da uva.

Parâmetros	Unidade (%)
Matéria orgânica	99,8
Cinzas	0,2
Umidade real	7,17
Umidade após preparo	0,9

É possível observar uma discrepância entre o teor de matéria orgânica de cinzas no material analisado. Esta diferença era esperada, uma vez que os engaços de uva são materiais de origem essencialmente vegetal. O baixo teor de cinzas corresponde a resíduos inorgânicos que permaneceram nas amostras após o tratamento térmico. A umidade real dos engaços foi de 7,17%. Uma perda acentuada de 87% da umidade foi observada após o preparo das amostras.

Em relação às substâncias tânico, a curva de referência (Figura 3) construída com diferentes concentrações de ácido tânico permitiu quantificar os taninos hidrolisáveis presentes no extrato. O acréscimo da absorbância esteve diretamente relacionado com a concentração de ácido tânico.

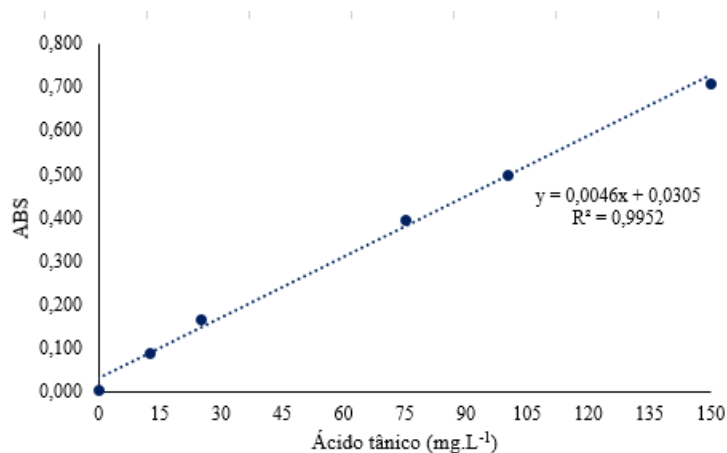


Figura 3: Curva de calibração para leitura de taninos hidrolisáveis, concentração de ácido tânico (mg.L⁻¹) versus absorbância (ABS).

A partir da equação da reta foi calculada a concentração de taninos hidrolisáveis presentes nos engaços de uva. Os valores ficaram na ordem de 38,4 g.L⁻¹. Transformando em % equivalente ao ácido tânico, as amostras de engaços apresentaram um percentual de 3,84% de taninos hidrolisáveis.

A determinação de taninos condensados foi realizada pelo Método de *Stiasny*. O número de *Stiasny* representa a fração de tanino isolado que é uma indicação da pureza dos extratos de polifenol (*Stiasny*, 1906). Nas condições determinadas por este método, os taninos formam complexos insolúveis conforme apresenta a Figura 4a. Uma filtração simples permitiu a separação dos complexos de tanino (Figura 4b).

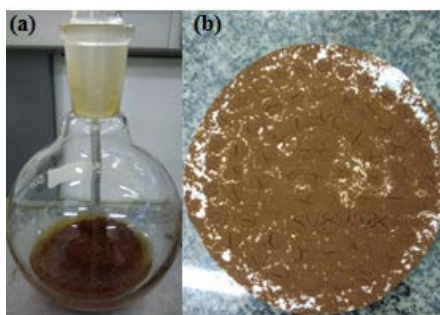


Figura 4: (a) Reação do formaldeído com taninos condensados. (b) Complexo de tanino após filtração e secagem.

O Índice *Stiasny* foi de 70,58% e o teor de taninos condensados foi 15,18%. Estes resultados indicam que os engaços de uva possuem uma grande quantidade de polifenóis, os quais podem reagir com o formaldeído proporcionando cadeias de taninos condensados desejáveis na síntese de novos produtos. O teor de sólidos totais das amostras foi de 21,1%. A porcentagem de sólidos solúveis, ou seja, materiais não voláteis presentes em extrato de tanino foi de 7,9% e o teor de sólidos insolúveis foi de 13,6%. Apesar da literatura ser bastante escassa quanto à quantificação de taninos presentes em engaços de uva, o teor de taninos condensados aqui determinados condizem com os resultados obtidos por Costa (2010). A autora relata um percentual que varia entre 16 e 21%.

A soma dos taninos hidrolisáveis e dos taninos condensados representa o teor de tanino total presentes nos engaços de uva. Neste estudo a quantificação de taninos, na espécie *Vitis labrusca* revelou um percentual de 19% de taninos totais. Este rendimento é considerado bastante promissor, visto que algumas das espécies mais conhecidas por seu alto teor de taninos, apresentam um percentual máximo de 20% deste composto. É o caso da *Psidium ruum* (Araçá-pitanga) com 20% de taninos totais, a *Lippia Alba* (Erva cidreira) com 18,9%, a *Psidium guajava* (Goiabeira) com 17%, a *Acacia mearnsii* (Acácia negra) com 14% de taninos e a *Vitis vinifera* (uva) com 15,9% (Pansera et al., 2003; Prozil, 2008). Dentre as espécies aqui citadas, a *Acacia mearnsii* possui maior aplicação industrial, inclusive para a produção de agentes coagulantes para o tratamento de água. Considerando o percentual de taninos presentes nos engaços de uva, fica evidenciado que este material também pode ser empregado como fonte de taninos para a produção de novos coagulantes orgânicos.

CONCLUSÕES

Os taninos vegetais têm sido quantificados por diversos tipos de ensaios, como precipitação de metais ou proteínas e por métodos colorimétricos, sendo esses últimos mais comuns. Entretanto, ainda não existe uma metodologia consolidada para a determinação de taninos em extratos tânico visando a produção de coagulantes orgânicos. Neste contexto destaca-se a relevância de pesquisas que desenvolvam ou adaptem técnicas analíticas, permitindo assim a caracterização de matérias prima para o desenvolvimento de novos produtos.

Os engaços de uvas mostraram-se promissores como fonte de taninos, apresentando um percentual de 3,84% de taninos hidrolisáveis e 15,18% de taninos condensados. Comparados aos teores de taninos presentes em outras espécies vegetais já utilizadas comercialmente os engaços de uva representam uma excelente opção, bem como uma alternativa sustentável para obtenção de taninos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D - 6401: Standard Test Method for Determining Non-Tannins and Tannin in Extracts of Vegetable Tanning Materials. 4p, 1999.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D - 4901: Standard Practice for Preparation of Solution of Liquid Vegetable Tannin Extracts. Pennsylvania, 2016.
3. APHA - American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.

4. BRANAN, R. G. Effect of grape seed extract on physicochemical properties of ground, salted, chicken thigh meat during refrigerated storage at different relative humidity levels. *Journal of Food Science*, v.73, n.1, p.36-40, 2008.
5. BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. F. Determinação do teor de taninos na casca de coco verde (*Cocos nucifera*). *Proceedings of the Interamerican Society for Tropical Horticulture*, v. 47, n. 1, p. 25-27, 2003.
6. CATALUÑA, E.V. As uvas e os vinhos. 3 ed. São Paulo: Globo, 1991. 215 p.
7. COSTA, V.L.F. Propriedades papeleiras das fibras do engaço da uva. Dissertação de mestrado. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.
8. EPAGRI- Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. Síntese anual da agricultura de Santa Catarina. 203p. 2017.
9. GUANGCHENG, Z.; YUNLU L.; YAZAKI, Extractives yields, Stiasny values and polyflavanoid contents in barks from six Acacia species in Australian. *Australian Forestry*, Queen Victoria. 3, n. 54, p. 154-156, 1991.
10. PANSERA, M.R.; SANTOS, A.C. A.; PAESE, K.; WASUN, R.; ROSSATO, M. ROTA, L.D.; PAULETTI, G.F.; SERAFINI, L.A. Análise de taninos totais em plantas aromáticas e medicinais cultivadas no Nordeste do Rio Grande do Sul. *Revista brasileira de Farmacognosia*, v. 13, n1, p. 17-22, 2003.
11. PIZZI, A.; STEPHANOU, A. Fast vs. Slow-reacting non modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, v.52, p. 218-222, 1994.
12. PROZIL, S.O., Caracterização Química do Engaço da Uva e Possíveis Aplicações. Dissertação de Mestrado Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
13. VANACÔR, R. N. Avaliação do coagulante Veta Organic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.