

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**THARIANE CARVALHO BICAS**

**VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS:  
POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS E DE  
BIOTECNOLOGIA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2016**

THARIANE CARVALHO BICAS

**VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS:  
POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS E DE  
BIOTECNOLOGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Departamento de Química - DAQUI – UTFPR – *Campus* Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

Coorientador: Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha

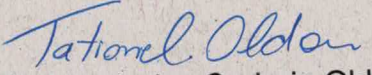
**Pato Branco**

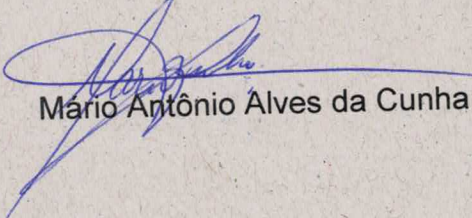
**2016**

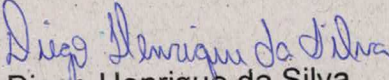
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Valorização de subprodutos industriais: potencial utilização em indústrias alimentícias e de biotecnologia**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº 1.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Tatiane Luiza Cadorin Oldoni

  
Mario Antonio Alves da Cunha

  
Diego Henrique da Silva

## DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho ao meu pai Armando Lucas Rodrigues Bicas, por todo esforço que fez para que eu pudesse realizar este sonho. Meu querido pai, que nunca deixou que eu desistisse desse objetivo, a você dedico todo meu amor carinho e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não representa apenas o término de um ciclo, mas a abertura para novas conquistas. E sem a ajuda de algumas pessoas, eu não estaria comemorando!

Agradeço primeiramente a minha família. Meus pais Armando e Rosanda Bicas e avós Pedro e Nilvanda Carvalho que depositaram em mim toda a sua confiança para sair de casa em busca da realização desse sonho, e nunca deixaram de me ajudar, por mais dificultoso que fosse. A meus irmãos Thálissa e Waldyr que disponibilizaram a mim seu carinho fraternal, imprescindível em meio a tantos obstáculos.

Não poderia deixar de citar o Allan Péricles Lucinda, que sempre me apoia, compreende e dedica a mim muito amor, respeito e carinho. Me apoiou e colaborou de muitas formas para que eu pudesse concluir esse trabalho! Pé muito muito obgda! A Fabíola e Marcelo Ohde, que sempre estiveram me apoiando e contagiando com toda a alegria e carinho, pra que eu me sentisse sempre motivada e não desistir desse sonho.

Aos meus amigos e parceiros de pizza e churrascos na madrugada, Jéssica Vieira Santos e Jeferson Sena, casal JJ vocês foram essenciais pra parte 2 dessa jornada. Principalmente por ela ter existido e ser concluída!

As companheiras de apê (Letícia e Amália), que sempre me ajudaram e cuidaram. Em especial a Tile mais parceira desse Monte Carmelo Amália Soares dos Reis. Minha querida amiga, sem sua ajuda talvez eu não tivesse conhecido e nem apreciado tanto a vida científica. Muito menos me mantido mentalmente estável para a finalização desse trabalho, obrigada minha amiga, de todo meu coração.

Ao Professor Davi Costa Silva, que desde meu ingresso na área de Química, acreditou no meu potencial, sempre amigo e solidário com palavras, ensinamentos e conselhos. Principalmente por ter apresentado minha futura e assim orientadora Tatiane Luiza Cadorin Oldoni.

Tati meu muito obrigada por toda paciência, dedicação, ensinamentos e compreensão, que com seu carinho de “mãe científica”, me ajudou muito e por muitas vezes cedeu a mim sua qualidade de ser mãe.

Ao professor Mário Cunha, pela ideia, ajuda, ensinamentos e muita compreensão quando aceitou em me coorientar neste trabalho.

Aos professores do DAQUI, que colaboraram de todas as formas para minha graduação, em especial ao Henrique Emilio Zorel Junior, Leandro Zatta, Mariana Sikora, Sirlei Dias Teixeira, Edimir Andrade, Solange Carpes e Vanderlei Aparecido de Lima.

Aos amigos que esta caminhada me proporcionou, sempre queridos, nossa grande Família LAQUA/Central! Roberta Roncatti, Pedro Ricardo Benvenuti, Eduarda Lays Camenar, Vitor Hiroyuki Nomura, Uily Martins, Cíntia Boeira Batista, Amanda Lima, Marciele Fabris, Cristian Souza, e em especial a Anna Paulla Simon e Anaclara Prasniewski que me acolheram com todos os sentimentos que possam caber em uma amizade. Sem a ajuda de vocês, talvez eu não tivesse sobrevivido a todos os acontecimentos que ocorreram neste ano. Minhas grandes amigas a amizade de vocês serão sempre recordadas, de maneira singular. Muito obrigada Fofucha e neguinha.

Ao mestrando Diego Henrique Silva, por toda colaboração a este trabalho (na parte prática e na banca), e a amizade que cresceu em meio a outros compromissos.

Aos meus irmãos científicos sempre solícitos e queridos, Matheus, Cleidiane, Nathalie e Mariéli.

A todos, meu muito obrigada!

## EPÍGRAFE

“A solidariedade é o sentimento que melhor expressa  
o respeito pela dignidade Humana”.

Franz Kafka

## RESUMO

BICAS, Thariane C. Valorização de Subprodutos Agroindustriais: Potencial Utilização em Indústrias Alimentícias e de Biotecnologia. (42) f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

O Brasil tem sua economia fortemente baseada no agronegócio, destacando-se, dentre seus inúmeros setores, as indústrias alimentícias. Entretanto, durante as etapas do processamento agroindustrial, são gerados largas quantidades de subprodutos, os quais podem suscitar problemas ao meio ambiente, quando descartados inadequadamente. Com o objetivo de apresentar uma proposta mais nobre para a utilização dos subprodutos bagaço e engaço de uva, gerados em agroindústria vinícola, e bagaço de maçã, oriundo do processamento de geleias, foram realizadas a caracterização de tais biomassas por meio de análises físico-químicas e cromatográficas. A hidrólise ácida empregada nos resíduos teve o objetivo de disponibilizar os açúcares fermentescíveis para posterior identificação e quantificação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-IR) e (CLAE-DAD) para a avaliação do potencial nutricional e biotecnológico destes. Os subprodutos avaliados apresentaram elevado valor nutricional, com destaque para os altos teores de carboidratos, que variaram de 36,47; 42,36 e 55,01 g 100.g<sup>-1</sup> para os resíduos de bagaço de uva, bagaço de maçã e engaço de uva, respectivamente. Apresentaram ainda consideráveis teores de proteínas, embora sejam biomassas de origem vegetal. Os açúcares identificados e quantificados por CLAE-IR foram glicose, xilose, celobiose e arabinose. Entre os resíduos estudados, o bagaço de maçã destacou-se frente a metodologia de hidrólise empregada, pois apresentou maior quantidade de açúcares identificados e quantificados, dentre os padrões disponíveis, sendo a xilose encontrada em maior concentração (7,40 g.L<sup>-1</sup>). A análise por CLAE-DAD possibilitou a identificação e quantificação dos compostos tóxicos furfural e hidroximetilfurfural (HMF), que provém da degradação de hexoses e pentoses presentes na matriz hemicelulósica. Contudo, a quantidade destes compostos nos hidrolisados não é considerado capaz de inibir o crescimento microbiológico. Os teores de açúcares fermentescíveis sugerem que estas biomassas apresentam potencial a ser explorado como substrato em processos fermentativos e indicam que é possível agregar valor aos resíduos regionais, tornando-os insumos a serem utilizados nas indústrias alimentícias e de biotecnologia.

Palavras chave: Açúcares fermentescíveis. Bagaço de maçã. Bagaço de uva. CLAE. Engaço de uva.



## ABSTRACT

BICAS, Thariane C. Valuation By-products Agroindustrial: Potential Use in Food Industries and Biotechnology. (42) p. Work Completion of course (Bachelor of Chemistry), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Brazil has its economy strongly based on agribusiness, highlighting, among its numerous branches, the food industries. However, during the agro-industrial processing steps, large quantities of byproducts are generated, resulting in problems to the environment. Aiming to present a more noble usage for grape pomace and stems by-products, generated by the wine agro-industry, and apple pomace by-products, coming from jellies processing, the biomasses were characterized by physical-chemical and chromatographic analysis. The acid hydrolysis of these wastes was aimed to provide the fermentable sugars for later identification and quantification by High Performance Liquid Chromatography (HPLC-RI) and (HPLC-DAD) for the evaluation of the nutritional and biotechnological potential. The by-products showed high carbohydrate content ranging from 36.47 to 42.36 and 55.01 g 100.g<sup>-1</sup> for grape pomace, apple pomace and grape stems wastes, respectively. Despite being vegetable biomasses, the by-products still exhibit significant protein content. The sugars identified and quantified by HPLC are glucose, xylose, arabinose and cellobiose. Among the wastes used in this study, the apple pomace showed the best results for the employed hydrolysis methodology, since it had the highest number of identified and quantified sugars, given the available standards, being xylose the one with higher concentration levels (7.40 g.L<sup>-1</sup>). The HPLC-DAD Analysis enabled the identification and quantification of the toxic compounds furfural and hydroxymethylfurfural (HMF), which comes from the degradation of hexoses and pentoses present in hemicellulose matrix. Nevertheless, the amount of these compounds in the hemicellulose hydrolysate is not considered to not represent microbial growth inhibition risks. The fermentable sugars levels suggest that these biomasses have the potential to be exploited as a substrate in fermentation processes and indicated that it is possible to value the regional industrial by-products, making them suitable as components in the food and biotechnology industries.

Keywords: Fermentable sugar. Apple pomace. Grape pomace. HPLC. Grape stems.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo da composição lignocelulósica .....	18
Figura 2 - Estrutura da celobiose .....	19
Figura 3 - Estrutura hemicelulósica .....	20
Figura 4 - Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina .....	21
Figura 5 - Reação de desidratação de hexoses .....	22
Figura 6 - Fluxograma das atividades a serem desenvolvidas .....	23
Figura 7 - Cromatograma dos padrões analíticos.....	32
Figura 8 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de uva. ....	33
Figura 9 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de maçã .....	33
Figura 10 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de engaço de uva .....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de uvas para o processamento e consumo no Brasil em toneladas.....	17
Tabela 2 - Composição centesimal das farinhas dos subprodutos de Bagaço de uva (BU), Bagaço de maçã (BM) e Engaço de uva (EU). ....	29
Tabela 3 - Coeficiente de determinação e tempo de retenção dos padrões analíticos e hidrolisados. ....	31
Tabela 4 - Principais açúcares presentes em biomassas de hidrolisados hemicelulósicos de diferentes biomassas. ....	32
Tabela 5 - Teor de compostos fenólicos totais e compostos inibidores dos hidrolisados hemicelulósicos.....	34

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
3.1	PANORAMA DO CULTIVO DE UVA E MAÇÃ .....	16
3.2	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	17
3.3	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	17
3.3.1	Celulose .....	18
3.3.2	Hemicelulose.....	19
3.3.3	Lignina.....	20
3.4	HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS .....	21
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1	OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	23
4.2	COMPOSIÇÃO PROXIMAL DOS SUBPRODUTOS .....	24
4.2.1	Umidade.....	24
4.2.2	Determinação de lipídeos.....	24
4.2.3	Determinação de proteínas .....	25
4.2.4	Determinação de resíduo mineral (cinzas).....	25
4.2.5	Determinação de fibra bruta.....	25
4.2.6	Determinação de carboidratos .....	26
4.3	HIDRÓLISE DOS SUBPRODUTOS DE UVA E MAÇÃ.....	26
4.4	DETERMINAÇÃO DE AÇUCARES FERMENTESCÍVEIS .....	26
4.5	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS .....	27
4.5.1	Identificação e quantificação de compostos fenólicos e aldeídos, HMF e Furfural.....	27

<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>29</b>
5.1	COMPOSIÇÃO PROXIMAL .....	29
5.2	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS .....	31
5.3	PERFIL FENÓLICO DOS SUBPRODUTOS ATRAVÉS DE ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA UV-VIS E CROMATOGRÁFICA CLAE-DEAD.....	34
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A região Sul do Brasil destaca-se pelo cultivo de uvas e maçãs que, com a crescente expansão do plantio, além de destinadas para o consumo *in natura*, também são processadas em indústrias de suco e vinho (IBGE, 2015). As indústrias vitivinícolas e produtoras de sucos geram grande quantidade de subprodutos (bagaço e engaço) e a disposição inadequada desses materiais pode ocasionar problemas para a lavoura, como acidificação do solo e a contaminação de água de rios ou lagos próximos. Atualmente, há a preocupação por parte dos produtores quanto ao destino destes resíduos, os quais são destinados principalmente para alimentação de animais e compostagem (SOUZA, 2004).

As biomassas lignocelulósicas provenientes dos subprodutos agroindustriais possuem alto valor nutricional e energético, isso justifica o grande interesse em usá-las como matéria prima em bioprocessos, para exploração como fontes energéticas renováveis. O grande consumo de combustíveis fósseis gera dúvidas em relação ao futuro, devido às reservas petrolíferas não se apresentarem como uma fonte energética renovável. Questiona-se, se este tipo de combustível será suficiente para atender a demanda consumidora, justificando a crescente busca por fontes energéticas renováveis (JAMBO *et al.*, 2016; KAMZON; ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 2016).

Os subprodutos agroindustriais necessitam de tratamentos para serem convertidos em materiais com potencial aproveitamento. Por meio de hidrólise químicas e enzimáticas podem ser obtidos hidrolisados com grande quantidade de açúcares e substratos importantes para o desenvolvimento de microrganismos nos processos fermentativos. Os açúcares utilizados no processo de fermentação podem produzir compostos de alto valor industrial como etanol e xilitol (VENKATESWAR RAO *et al.*, 2015; WANG, M. *et al.*, 2016).

Cada biomassa apresenta características intrínsecas e, em função disso, há a necessidade da caracterização química e avaliação do seu potencial para o aproveitamento biotecnológico.

Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar as biomassas de resíduos agroindustriais de uva e maçã, visando seu melhor aproveitamento biotecnológico nas indústrias de produção de energia, biocombustíveis e alimentícia.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar as biomassas de bagaço e engaço de uva (*Vitis labrusca*) variedade Bordô, e do bagaço de maçã (*Malus domestica*) variedade Gala, provenientes do processamento de suco e vinho da região sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina, visando seu aproveitamento na indústria biotecnológica de etanol e xilitol e em indústrias alimentícias.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as biomassas por meio da composição proximal, análise de proteína, lipídeos, umidade, cinzas, carboidratos e fibras;
- Realizar a pré-hidrólise ácida de cada biomassa;
- Quantificar os teores de açúcares disponíveis na matriz hemicelulósica;
- Determinar os teores de compostos fenólicos totais;
- Quantificar e identificar os compostos fenólicos nos hidrolisados hemicelulósicos.
- Identificar e quantificar os compostos de inibição Hidroximetilfurfural (HMF) e furfural.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 PANORAMA DO CULTIVO DE UVA E MAÇÃ

O Brasil tem seguido como o terceiro colocado no *ranking* mundial de produção de frutas. Entretanto, de acordo com o IBGE, o consumo de frutas por habitante ao ano chega a 33 quilos quando deveria ser consumir em torno de 100 quilos ao ano por habitante. (“Anuário Brasileiro da Fruticultura”, 2015)

Os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul prevalecem na produção de cultivares de maçã e os produtores agroindustriais enxergaram na região serrana uma nova perspectiva de produção, juntamente com a mão de obra familiar e de pequenos produtores. A expansão do cultivo teve sua maior variação na década de 1990 em relação a década de 2000, onde o aumento produtivo foi mais intenso (BITTENCOURT, 2008). O cultivo das macieiras é mais significativo na região de São Joaquim em relação à Fraiburgo, o motivo é condicionado ao clima mais ameno e úmido (PANDOLFO, 2007).

O Panorama do comércio brasileiro da maçã tem crescimento gradual a cada ano. A destinação da fruta em sua grande maioria é para o processamento. Tendo em vista que a maçã necessita de temperaturas amenas para o seu desenvolvimento, o valor comercial da fruta no primeiro semestre é inferior ao segundo semestre do ano (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2013).

A uva e seus derivados possuem grande atividade antioxidante, compostos fenólicos e antocianinas (VILAS BOAS et al., 2014). Os compostos fenólicos são produtos do metabolismo especializado das plantas, substâncias caracterizadas pela presença de pelo menos um grupo hidroxila ligado a um anel aromático (BRAVO, 1998).

Por trazer grandes benefícios à saúde, o consumo das frutas e de produtos oriundos do processamento de uva tem aumentado cada vez mais entre os brasileiros. O mercado consumidor de suco e vinho tem crescido de 15 a 20 % a cada ano, o que justifica o acréscimo do processamento da uva (Tabela 1) (IBRAVIN, 2009).

Tabela 1 - Produção de uvas para o processamento e consumo *in natura* no Brasil em toneladas

<b>Discriminação/Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>
<b>Processamento</b>	708.042	678.169	557.888	836.058	830.915
<b>Consumo <i>in natura</i></b>	691.22	667.550	737.554	627.423	624.894
<b>Total</b>	1.399.262	1.345.719	1.295.442	1.463.841	1.455.809

Fonte: (MELLO, 2013) - Embrapa Uva e Vinho, considerando os dados oficiais de uva para processamento do RS, e uma estimativa para os demais estados brasileiros.

### 3.2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

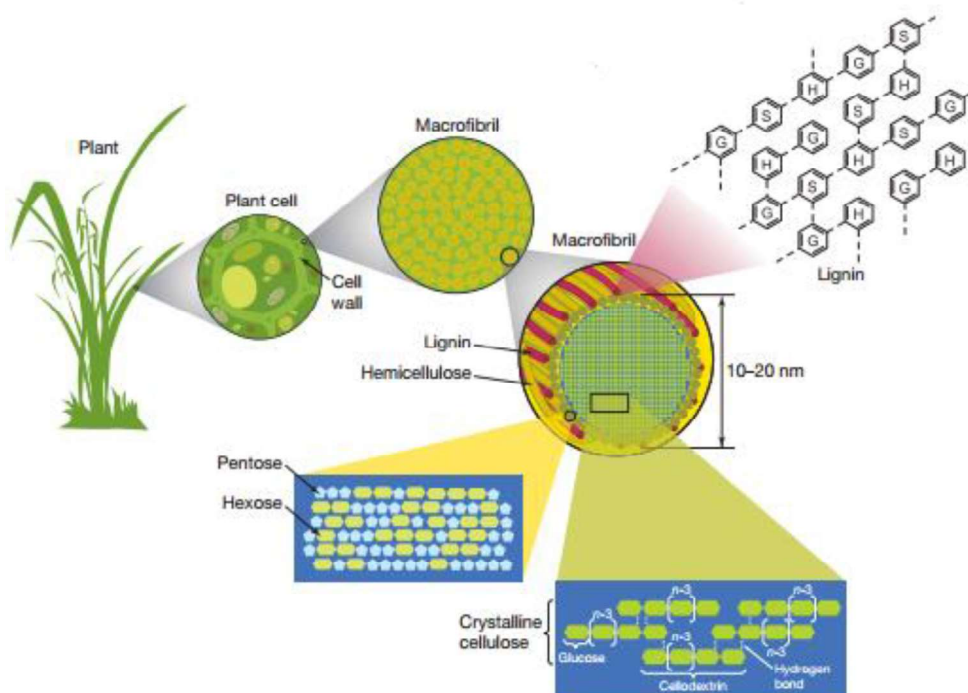
Os resíduos agroindustriais inicialmente apresentam-se como potenciais poluidores quando descartados de maneira incorreta no ambiente. A contaminação de recursos hídricos e solos ocorrem normalmente por lixiviação. O Brasil é considerado um dos maiores produtores agroindustriais, motivo que impulsiona o interesse na melhor destinação dos resíduos provenientes do processamento de insumos (ROSA et al., 2011).

O aumento do consumo de insumos faz um paralelo com a geração de resíduos. O processamento, transporte inapropriado, perdas na produção e o desperdício no uso, são responsáveis pela geração destes resíduos, que são considerados recursos naturais renováveis, fontes lignocelulósicas e de baixo custo (SANTOS, DIEGO TRESINARI et al., 2006).

### 3.3 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa proveniente de resíduos agroindustriais é uma fonte valiosa de energia. Compreende-se como biomassa lignocelulósica todos os resíduos oriundos do processamento vegetal, sendo eles, agroindustriais, madeireiros, gramas perenes, entre outros. A parede celular vegetal tem como principais constituintes a celulose, hemicelulose e a lignina (Figura 1) (CANILHA, LARISSA et al., 2012;

CARVALHO et al., 2015; RABELO et al., 2011). Junto com estes compostos as biomassas também possuem pequena quantidade de cinzas (resíduos minerais) e extrativos. A composição lignocelulósica específica da parede celular vegetal depende de cada biomassa e pode variar de acordo com o ano de colheita, tipo de solo, fertilizantes entre outros fatores (PEREIRA, 2010).

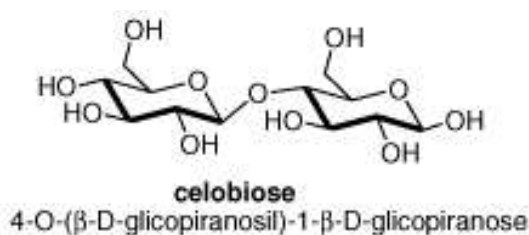


**Figura 1 - Esquema representativo da composição lignocelulósica**  
**Fonte: Adaptado RUBIN, (2008).**

A celulose é um dos maiores componentes da parede celular vegetal representando cerca de 30-40% do total, a hemicelulose também tem grande importância em relação a parede celular vegetal, sua estrutura mais complexa gera ramificações, sendo seu teor entre 30-35%. Outro componente, importante na proteção das plantas e impermeabilidade é a lignina, que representa entre 11-25% da composição total da parede celular vegetal (DZIEMIANOWICZ et al., 2015).

### 3.3.1 Celulose

A celulose é um homopolímero insolúvel, linear e de alta massa molecular, é resultado da união glicosídica  $\beta(1\rightarrow4)$  de subunidades de D-glicose. Sua hidrólise parcial produz dímeros de celobiose, enquanto a hidrólise completa resulta em moléculas de glicose. A celulose tem fórmula molecular empírica de  $(C_6H_{10}O_5)_n$  onde n tem um valor mínimo de 200 e pode ultrapassar 7000. Na figura 2 estão representadas as ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  de duas subunidades de D-glicose resultando no dímero celobiose.



**Figura 2 - Estrutura da celobiose**  
Fonte: Adaptado FERREIRA et al., (2009).

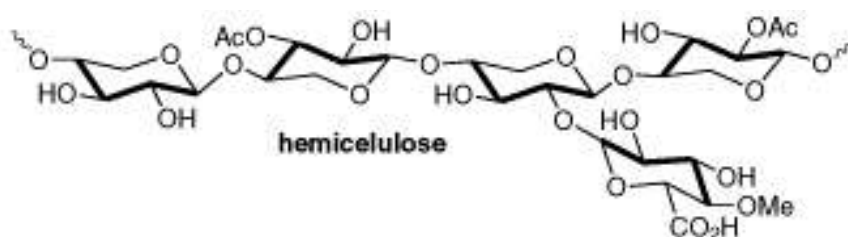
A junção sequencial de dímeros de celobiose resulta em longas cadeias (fibrilas elementares) unidas covalentemente por pontes de hidrogênio e força de van der Waals. A celulose apresenta forma cristalina e pequena parte da sua estrutura não tem forma definida. A parte estrutural amorfa, permite que a celulose sofra degradação (PÉREZ et. al., 2002).

### 3.3.2 Hemicelulose

Constituída por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  e por vezes  $\beta(1\rightarrow3)$ -glicosídicas a partir de monossacarídeos de D-xilose, D-manose, D-galactose, L-arabinose, 4-O-metilglucurônico e ácidos galacturônico, a hemicelulose é um heteropolissacarídeo de massa molecular de menor valor em relação a celulose. A hemicelulose é o segundo maior constituinte da parede celular vegetal sendo a D-xilose e a L-arabinose os açúcares predominantemente encontrados na fração hemicelulósica. Com baixo grau de polimerização a hemicelulose não apresenta estrutura cristalina, e encontra-

se intercalada com as fibrilas da celulose proporcionando elasticidade e impedindo que elas entrem em contato (SÁNCHEZ, 2009).

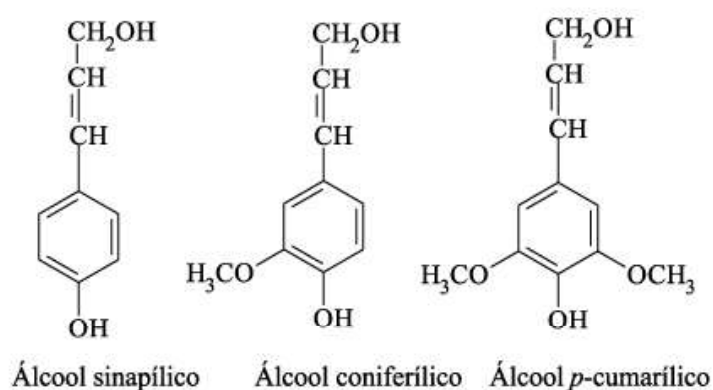
A hemicelulose está intimamente ligada a celulose definindo propriedades estruturais da parede celular vegetal são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, participando da regulamentação do crescimento e desenvolvimento das plantas (LI et al., 2015; WANG, S. et al., 2015; YAO et al., 2015).



**Figura 3 - Estrutura hemicelulósica**  
**Fonte: Adaptado FERREIRA et al., (2009).**

### 3.3.3 Lignina

Dentre os constituintes da parede celular vegetal, encontra-se a lignina que tem a função de vedação, apoio estrutural, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano e o estresse oxidativo. A lignina está fortemente ligada a hemicelulose e celulose, é uma macromolécula aromática, amorfa e insolúvel em água, é constituído basicamente por unidades de fenilpropano, unidos por ligações não hidrolisáveis. Este polímero tem sua formação através da desidrogenação mediada por peroxidase de três álcoois: *trans*-coniferílico, *p*-cumarílico e sinapílico (fig. 4). Sua estrutura provém de ligações C-C e aril-éter (SÁNCHEZ, 2009).



**Figura 4 - Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina**  
**Fonte: BUDZIAK et al., (2004).**

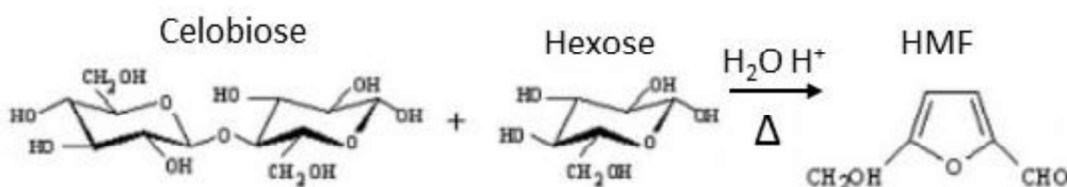
### 3.4 HIDRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O planeta carece de formas alternativas para obtenção de energia renovável, tendo conhecimento de o quão rico em estruturas e moléculas energéticas, os resíduos provenientes das agroindústrias ganham cada vez mais o apreço dos pesquisadores. No material lignocelulósico onde a celulose encontra-se compactada e complexada na matriz junto com a hemicelulose e lignina, tem-se uma estrutura cristalina e ordenada com regiões amorfas. A necessidade de ter as macromoléculas dispersas e disponíveis, agrega cada vez mais valor aos de pré-tratamentos. (FENGEL; WEGENER, 1989; SUN; CHENG, 2002).

A partir do conhecimento prévio dos constituintes lignocelulósicos da parede celular vegetal emprega-se o processo de hidrólise, dispondo de um catalizador que disponibilize no meio os carboidratos presentes na biomassa. Vários processos de hidrólise têm sido utilizados, entretanto o mais eficiente e utilizado consiste em liberar no meio os açúcares presentes na biomassa. Os processos hidrolíticos podem ter origem alcalina, ácida, hidrotérmica e enzimática (Figura 5) (CARDONA; QUINTERO; PAZ, 2010; MOSIER et al., 2005)

A eficiência da produção de compostos biotecnológicos está correlacionada com o metabolismo de cada microrganismo. Para isso faz-se da escolha do método mais apropriado para a obtenção do substrato que seja de melhor metabolização. Logo, se o açúcar a ser utilizado for pentoses ou hexoses, comumente tem sido utilizado a hidrólise ácida, onde por vezes é empregado o ácido sulfúrico como

catalizador (MOSIER et al., 2005; SANTOS, DIEGO T et al., 2008; SCORDIA; COSENTINO; JEFFRIES, 2013; VILLARREAL et al., 2006).



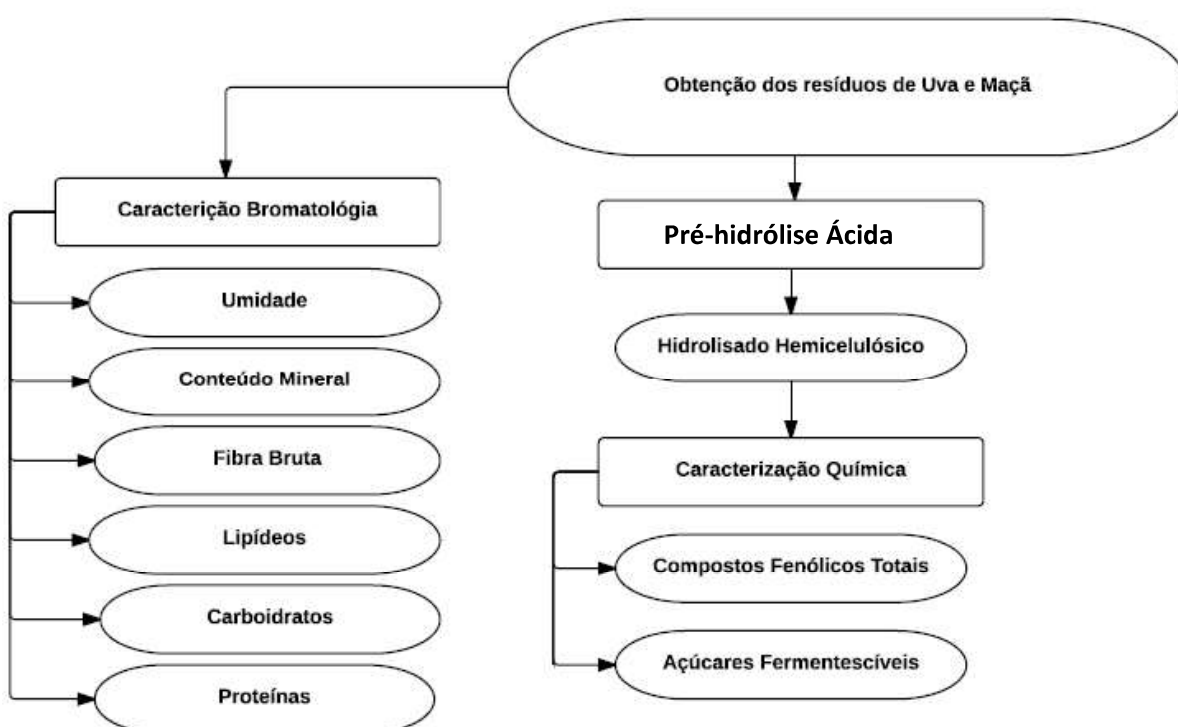
**Figura 5 - Reação de desidratação de hexoses**  
Fonte: Adaptado FENGEL; WEGENER, (1989).

Após a obtenção do material hidrolisado, alguns autores ressaltam que este material deve passar por um processo de destoxificação, a fim de evitar que no bioprocesso ocorra declínio do rendimento frente a obstáculos provenientes da hidrólise, sendo eles pH baixo, compostos tóxicos e extensão da fase de latência (CANILHA, L; SILVA; SOLENZAL, 2004; MOSIER et al., 2005; SCORDIA; COSENTINO; JEFFRIES, 2013; VILLARREAL et al., 2006).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Os subprodutos vitivinícolas – bagaço e engaço de uva *Vitis labrusca*, da variedade Bordô, foram obtidos do processamento de vinhos na cidade de Mariópolis, região sudoeste do estado do Paraná. O bagaço de maçã (*Malus domestica*) da variedade Gala foi coletado em indústria produtora de suco de maçã localizada na cidade de Treze Tílias, no estado de Santa Catarina. As coletas dos materiais foram realizadas no primeiro semestre de 2014, e na sequência os produtos foram liofilizados, triturados, homogeneizados e armazenados a  $-18^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises. As atividades foram desenvolvidas de acordo com o fluxograma abaixo (Fig. 6).



**Figura 6 - Fluxograma das atividades a serem desenvolvidas**  
Fonte: Arquivo pessoal



## 4.2 COMPOSIÇÃO PROXIMAL DOS SUBPRODUTOS

Para a caracterização do bagaço e engaço de uva e do bagaço de maçã foi realizada análise bromatológica clássica que inclui os parâmetros de umidade, lipídeos, proteínas, resíduo mineral (cinzas), fibra bruta e carboidratos, para tanto foram empregadas metodologias descritas pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

### 4.2.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado pela variação de massa conforme Equação 1 (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

$$100 \cdot \frac{N}{P} = \text{Umidade \% } m/m \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

N= n° de gramas de umidade (perda de massa em gramas);

P= n° de gramas da amostra.

### 4.2.2 Determinação de lipídeos

Para a determinação de lipídeos foi empregado o método de extração por Soxhlet. Este método consiste na solubilização da fração lipídica utilizando-se solvente orgânico em refluxo durante 4 horas. Após o período, a fração etérea é determinada por gravimetria (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008).

### 4.2.3 Determinação de proteínas

Foi determinado o teor de proteínas pelo método de Kjeldahl de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolf Lutz (2008). Este método é baseado na quantificação de nitrogênio orgânico total considerando que as proteínas alimentares apresentam em média 16% de nitrogênio. A metodologia consiste em digestões ácidas e básicas onde o nitrogênio é convertido em sal de amônia. Em seguida a amostra foi destilada com indicador adequado e a quantidade de nitrogênio presente foi quantificada por titulometria. A quantidade de nitrogênio obtido foi convertido em proteína pelo fator de conversão (6,25) que é baseado na existência média de 16% de nitrogênio, nas proteínas alimentares.

### 4.2.4 Determinação de resíduo mineral (cinzas)

Para a determinação de cinzas a amostra é previamente carbonizada e em seguida submetida à incineração completa em mufla a 550°C durante 1 hora. A quantidade de cinzas foi determinada por análise gravimétrica (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

### 4.2.5 Determinação de fibra bruta

Para a determinação de fibra bruta, as amostras foram submetidas a digestões ácidas e básicas seguida de filtragem em cadinho de Gocch. As frações de fibra bruta foram determinadas por gravimetria (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

#### 4.2.6 Determinação de carboidratos

O teor de Carboidratos foi determinado por diferença entre os parâmetros da composição centesimal (TAGLE, 1981).

### 4.3 HIDRÓLISE DOS SUBPRODUTOS DE UVA E MAÇÃ

A produção dos hidrolisados teve início com a extração dos compostos extratíveis, realizada em aparelho Soxhlet com 250 mL de etanol (92,8%) e água destilada, realizando 3 ciclos para cada solvente, posteriormente a amostra foi seca. Para a hidrólise ácida foi usada a proporção de 0,3 g da amostra, em tubos de ensaios e 3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72% p/p), em banho maria a 30 °C, durante uma hora o material foi agitado manualmente a cada 10 minutos. Posteriormente o material foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL, e adicionado 84 mL de água destilada diluindo o ácido para 4% p/v. Os frascos foram autoclavados por uma hora à 121 °C. Depois de resfriado o conteúdo foi filtrado. O filtrado foi coletado e avolumado em balão de 100 mL precisamente (JR; MANCILHA; SATO, 1997).

### 4.4 DETERMINAÇÃO DE AÇUCARES FERMENTESCÍVEIS

As concentrações de açúcares assim como ácido acético, foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para análise por CLAE foi injetado um volume de 10 µL dos hidrolisados nas concentrações de 2% para o hidrolisado de bagaço de uva, 1% para o hidrolisado de engaço de uva e 0,4% para o hidrolisado de bagaço de maçã, em um cromatógrafo a líquido acoplado a um detector de índice de refração. Para identificação foi utilizado o tempo de retenção dos padrões. A coluna analítica utilizada foi a HPX 87H (300 mm x 7,8 mm, 5µm) marca BIORAD, mantida a 45°C. A fase móvel utilizada foi ácido sulfúrico na

concentração  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  a eluição foi em modo isocrático com o fluxo de  $0,6 \text{ mL}$  por minuto. Para este trabalho foram utilizados padrões autênticos de glicose, celobiose, frutose, arabinose, xilose e ácido acético. As amostras foram previamente filtradas em cartuchos de extração em fase sólida Sep-Pak (C18 - Waters) e filtro  $0,45 \mu\text{m}$ .

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A determinação de compostos fenólicos totais foi realizada de acordo com o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu descrito por Singleton et al. (1999), utilizando ácido gálico como padrão.

Os hidrolisados de bagaço de uva e engaço de uva foram diluídas 50 vezes, enquanto o resíduo de maçã 10. Uma alíquota de  $0,5 \text{ mL}$  do extrato diluído é acrescida e misturada com  $2,5 \text{ mL}$  do reagente Folin-Ciocalteu diluído 1:10. A mistura ficou em repouso durante 6 minutos ao abrigo da luz. Em seguida adicionou-se  $2,0 \text{ mL}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4%. As soluções foram conservadas ao abrigo de luz, à temperatura ambiente e após 2 horas foi realizado as leituras das absorbâncias à  $740 \text{ nm}$ . Os resultados foram expressos em  $\text{mg}$  equivalente em ácido gálico por grama de amostra ( $\text{mg EAG.g}^{-1}$ ) e calculados por meio de uma curva padrão previamente construída com concentrações que variam de  $1,25$  a  $62,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

##### 4.5.1 Identificação e quantificação de compostos fenólicos e aldeídos, HMF e Furfural.

Para a quantificação e identificação dos compostos fenólicos na matriz hemicelulósica foi injetado em um cromatógrafo a líquido acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos utilizando o espectro de absorção na região ultravioleta com comprimentos de onda de  $280$  e  $320 \text{ nm}$ . Utilizou-se a injeção da mistura de  $15$

padrões (ácidos caféico, gálico, ferúlico, cumárico, salicílico, siríngico e vanílico; flavonoides canferol, catequina, epicatequina, miricetina, rutina e quercetina; o estilbeno resveratrol, e mistura de Hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, em uma concentração que variou de 5 a 120 mg L<sup>-1</sup>. Fluxo e temperatura de forno da coluna de 1,0 mL.min<sup>-1</sup> e 30°C e com o volume de injeção de 10 µL. Para a identificação foi utilizado também o tempo de retenção dos padrões. A coluna analítica utilizada foi de fase reversa C-18 (250 mm x 4,6 mm, 5 µm) Varian. A composição de fase móvel (A) H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>COOH (98:2) e (B) H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>COOH:CH<sub>3</sub>CN (58:2:40). E gradiente iniciando com 5% de fase B, 20% B em 2 min, em 15 min 25% B, 25 min 85% B, 30 min 85% B, 33 min 20% B, e 36 min 5% de B até 45 min.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 COMPOSIÇÃO PROXIMAL

Os resultados relacionados aos parâmetros de composição nutricional das biomassas diferiram estatisticamente entre si ( $p < 0,05$ ) e tais diferenças ocorrem devido a composição química e estrutural de cada biomassa. O teor de água encontrado para os três subprodutos variou de 2,03 e a 12,04 g 100.g<sup>-1</sup> de amostra base seca (Tabela 2). Este valor está de acordo com o estabelecido pela Anvisa (1978) para farinhas, que é de até 15 g 100.g<sup>-1</sup>, deste modo o bagaço e engaço de uva e o bagaço de maçã, secos e triturados de maneiras adequadas, podem incrementar formulações na indústria de alimentos.

Tabela 2 - Composição centesimal das farinhas dos subprodutos de Bagaço de uva (BU), Bagaço de maçã (BM) e Engaço de uva (EU).

Componente	Composição centesimal (g 100.g <sup>-1</sup> )		
	BU	BM	EU
<b>Umidade</b>	2,03 ± 0,21 <sup>c</sup>	12,04 ± 0,50 <sup>a</sup>	7,50 ± 0,03 <sup>b</sup>
<b>Proteínas</b>	8,25 ± 0,03 <sup>b</sup>	5,71 ± 0,12 <sup>c</sup>	8,50 ± 0,05 <sup>a</sup>
<b>Lipídeos</b>	10,72 ± 0,01 <sup>b</sup>	13,78 ± 0,01 <sup>a</sup>	4,05 ± 0,01 <sup>c</sup>
<b>Resíduo Mineral</b>	4,03 ± 0,04 <sup>b</sup>	1,91 ± 0,07 <sup>c</sup>	8,11 ± 0,15 <sup>a</sup>
<b>Fibra Bruta</b>	38,50 ± 0,21 <sup>a</sup>	24,20 ± 0,12 <sup>b</sup>	16,83 ± 0,51 <sup>c</sup>
<b>Carboidratos</b>	36,47 ± 0,02 <sup>c</sup>	42,36 ± 0,30 <sup>b</sup>	55,01 ± 0,37 <sup>a</sup>

Valores expressos como média (n=3) ± desvio padrão. As mesmas letras nas colunas não diferem significativamente ao nível de 0,05 de acordo com ANOVA.

O conteúdo de proteínas para os subprodutos variou entre 5,71 e 8,50 g 100.g<sup>-1</sup>. Os resíduos de uva apresentaram os maiores teores de proteína, com destaque para o engaço. Llobera; Cañellas (2007) verificaram, para o bagaço de uva da cultivar *Vitis vinifera*, um teor de 12,2% de proteínas. O teor de proteína encontrado para o bagaço de maçã foi duas vezes superior ao encontrado por Rupasinghe *et al.*, (2008) comparando dois cultivares de maçã.

De acordo com Jackson, (2008) o teor de proteína da uva pode variar de acordo com o cultivar. A maior quantidade de proteína está presente na polpa da

uva. Para a elaboração do vinho na etapa de prensagem, dependendo da intensidade, pode ocorrer a redução do teor de proteínas solúveis no bagaço. No final do processo de fermentação, muitas proteínas precipitam com os taninos, principalmente na elaboração do vinho tinto.

O maior teor de lipídeos foi encontrado na biomassa de maçã, sendo mais de duas vezes superior ao teor do engaço de uva. Essa quantidade deve-se aos compostos cerosos presente na casca da maçã que são solubilizados facilmente no solvente usado no método analítico empregado na extração. Os resultados obtidos neste estudo para o bagaço de maçã, corroboram com os de (COELHO; WOSIACKI, 2010) . O bagaço de uva apresentou elevada quantidade de lipídeos por conter sementes em sua composição. As sementes de uva são constituídas por 7 a 20 g  $100.g^{-1}$  de lipídeos, sendo 90% ácidos graxos insaturados, como o ácido linoleico e oleico, que representam 70 e 15%, respectivamente do total de ácidos graxos das sementes de uva (MATTHÄUS, 2008).

O conteúdo de resíduo mineral encontrado para o bagaço de uva, bagaço de maçã e engaço de uva foram de 4,03; 1,91 e 8,11 g  $100.g^{-1}$  respectivamente. O engaço de uva detém maior conteúdo mineral devido à quantidade de compostos tânicos presente em sua estrutura fibrosa.

Os teores de fibra bruta variaram entre 16,83 a 38,50 g  $100.g^{-1}$ . De acordo com a Anvisa um produto possui alto teor de fibras quando apresenta 6 g de fibra para 100 g do produto sólido. Paganini et al., (2005) verificaram em seu estudo o teor 20,04 g  $100.g^{-1}$  de fibra bruta para o bagaço de maçã, semelhante aos obtidos neste estudo.

O conteúdo de carboidratos para a biomassa de bagaço de uva foi de 36,47 g  $100.g^{-1}$ , o bagaço de maçã obteve o teor de 42,36 g  $100.g^{-1}$  seguido do engaço de uva com 55,01 g  $100.g^{-1}$ . O teor de carboidratos é um forte indicativo da quantidade de açúcares e conteúdo amiláceos presente na biomassa. Estes açúcares podem ser de caráter redutor ou não, em ambos os casos são de grande importância para a indústria biotecnológica e alimentícia.

## 5.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS

A análise por CLAE possibilitou a identificação e quantificação de cinco compostos por meio da comparação dos tempos de retenção dos resíduos com os padrões autênticos empregados na análise (Tabela 3).

Tabela 3 - Coeficiente de determinação e tempo de retenção dos padrões analíticos e hidrolisados.

Padrões Analíticos	(R <sup>2</sup> )	Tempo de Retenção (min)			
		Padrões	BU	BM	EU
<b>Celobiose</b>	1,0000	7,3	-	-	-
<b>Glicose</b>	0,9999	8,8	8,8	8,8	8,8
<b>Xilose</b>	0,9999	9,5	9,5	9,5	9,5
<b>Arabinose</b>	0,9996	10,4	10,4	10,4	10,4
<b>Ác. Acético</b>	1,0000	15,2	15,1	15,1	15,1

O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) atesta a qualidade e ajuste do modelo, neste trabalho o modelo de calibração foi construído com 5 pontos, e os coeficientes de determinação de cada padrão chegaram a valores muito próximos de 1,0 e 1,0 precisamente (Tabela 3). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (ARAGÃO; VELOSO; ANDRADE, 2009), pois o valor quanto mais próximo de 1,0 considera-se evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (RIBANI et al., 2004; ARAGÃO; VELOSO; ANDRADE, 2009).

Os açúcares identificados e quantificados nos hidrolisados foram a glicose, xilose e arabinose (Figura 7). O bagaço de maçã apresentou a maior quantidade dos açúcares xilose e arabinose, 7,40 e 4,22 g.L<sup>-1</sup> respectivamente (Tabela 4) em relação ao bagaço de uva e engaço de uva. Em outro estudo para resíduo de maçã, foram encontrados os teores de 11,10; 6,93 e 7,85 g.L<sup>-1</sup> para xilose, glicose e arabinose respectivamente (DALANHOL, 2014). Os resultados encontrados neste estudo, seguiram de acordo com os trabalhos realizados por outros autores, quanto



ao teor de xilose ser superior ao teor de glicose e arabinose (ARRUDA et al., 2011; CANILHA; CARVALHO; SILVA, 2006; MUSSATO; ROBERTO, 2002; SENE et al., 2011).

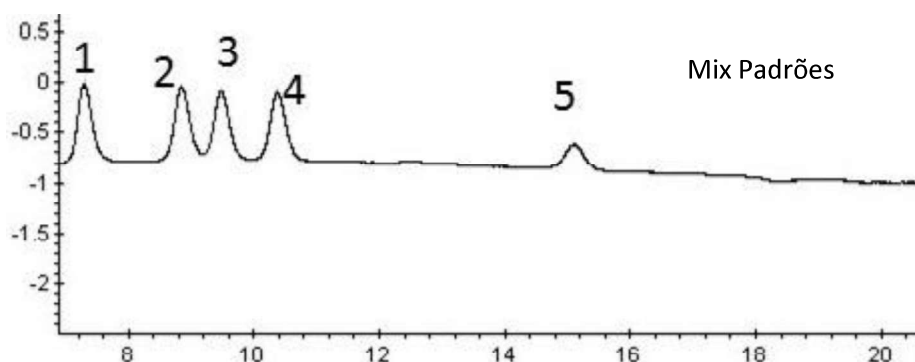


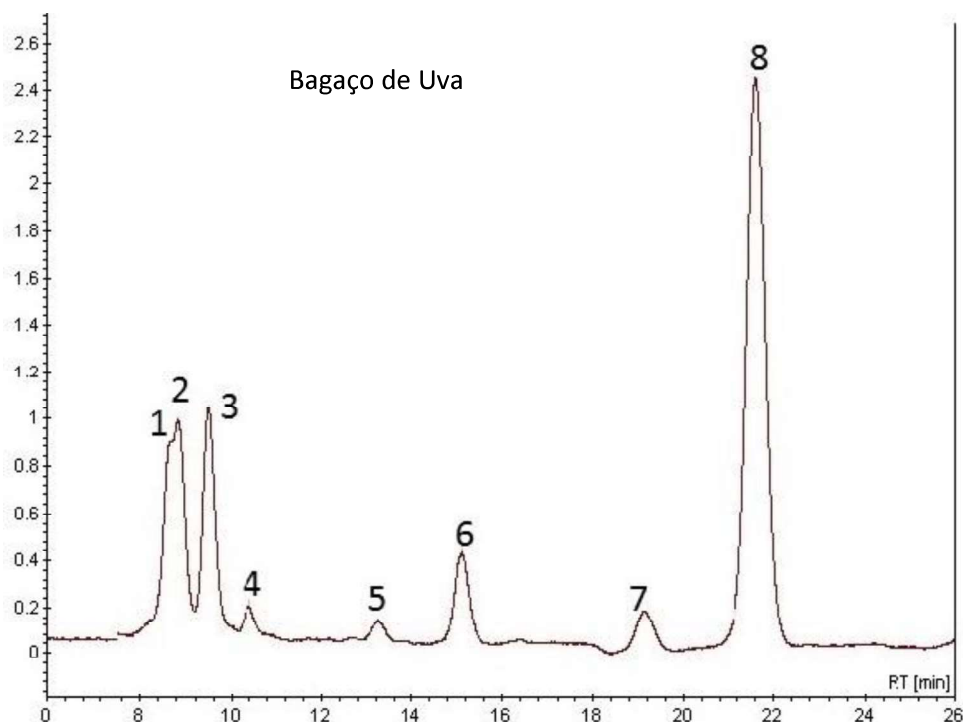
Figura 7 - Cromatograma dos padrões analíticos. 1 celobiose; 2 glicose; 3 xilose; 4 arabinose; 5 ácido acético

Tabela 4 - Principais açúcares presentes em biomassas de hidrolisados hemicelulósicos de diferentes biomassas.

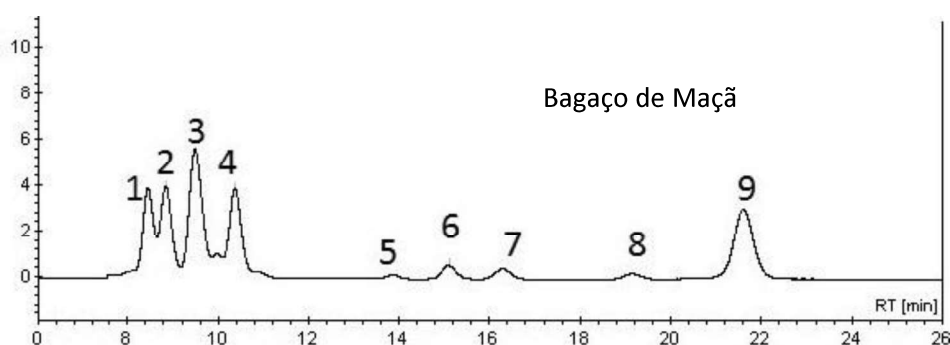
Hidrolisados	Açúcares em g.L <sup>-1</sup>			Referência
	Glicose	Xilose	Arabinose	
Bagaço de Uva	5,59	7,16	0,87	Neste trabalho
Bagaço de Maçã	2,89	7,40	4,22	Neste trabalho
Engaço de Uva	6,19	6,55	1,41	Neste trabalho
Bagaço de Cana	1,82	15,73	1,45	ARRUDA et al., 2011
Palha de Sorgo	2,10	17,69	1,81	SENE et al., 2011
Palha de Trigo	4,40	15,40	2,20	CANILHA; CARVALHO; SILVA, 2006
Palha de Arroz	3,29	18,33	3,40	MUSSATO; ROBERTO, 2002

A metodologia de pré-hidrólise empregada permitiu hidrolisar e romper as diversas ramificações existentes na fração hemicelulósica, porém não foi totalmente eficiente quando comparada com outros trabalhos. Apesar da eficiência da hidrólise não ter sido máxima, foram identificados outros sinais nas análises cromatográficas que sugerem a presença de outros compostos de natureza semelhante aos

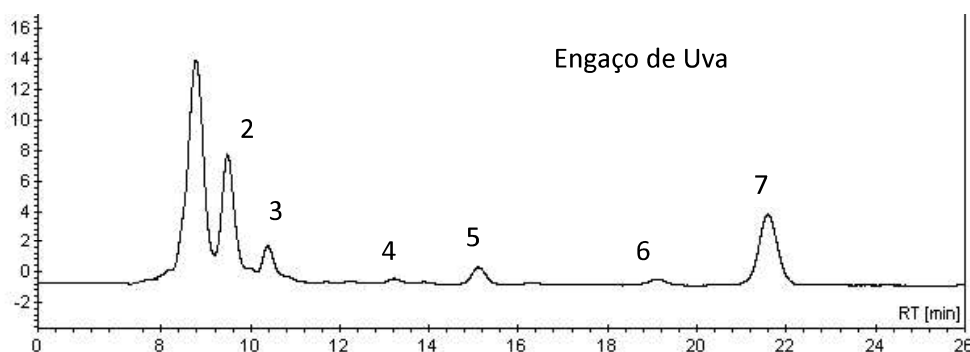
compostos estudados, como pode ser observado nos cromatogramas obtidos por CLAE (Figuras 8, 9 e 10).



**Figura 8 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de uva, 2 glicose; 3 xilose; 4 arabinose; 6 ácido acético; 1,5,7 e 8 sem padrão de referência.**



**Figura 9 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de maçã, 2 glicose; 3 xilose; 4 arabinose; 6 ácido acético; 1,5,7,8 e 9 sem padrão de referência**



**Figura 10 - Cromatograma do hidrolisado hemicelulósico de engaço de uva, 1 glicose; 2 xilose; 3 arabinose; 5 ácido acético; 4,6 e 7 sem padrão de referência**

### 5.3 PERFIL FENÓLICO DOS SUBPRODUTOS ATRAVÉS DE ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA UV-VIS E CROMATOGRÁFICA CLAE-DEAD

A importância da quantificação e identificação de compostos fenólicos é atribuída às suas funções no organismo humano e estes compostos são produtos do metabolismo secundário de plantas (NACZK; SHAHIDI, 2004). Entretanto, o superaquecimento de açúcares resulta em compostos furânicos tóxicos. Os resultados foram obtidos por meio de uma curva padrão de ácido gálico e estão apresentados na tabela abaixo (Tabela 5).

**Tabela 5 - Teor de compostos fenólicos totais e compostos inibidores dos hidrolisados hemicelulósicos**

<b>Amostra</b>	<b>(mg EAG*.g<sup>-1</sup>)**</b>	<b>HMF g.L<sup>-1</sup></b>	<b>FURFURAL g.L<sup>-1</sup></b>
<b>Bagaço de uva</b>	3,930 ± 0,15a	0,067	0,160
<b>Bagaço de maçã</b>	0,785 ± 0,03c	0,173	0,493
<b>Engaço de uva</b>	3,851 ± 0,12b	0,067	0,185

\*EAG: Equivalente em ácido gálico. \*\*Valores das médias das triplicatas ± desvio padrão. Médias seguidas de letra diferente na mesma coluna diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey (p<0,05).

A partir dos resultados de compostos fenólicos totais, obtidos por análise espectrofotométrica (Tabela 5) foi verificado o teor destes compostos nos três hidrolisados a um nível de 95% de confiança pelo teste de Tukey. Dentre os

hidrolisados analisados, os provenientes de subprodutos de uva, apresentaram maior quantidade de compostos fenólicos totais, sendo de 3,9 mg EAG.g<sup>-1</sup> para o bagaço de uva e 3,8 mg EAG.g<sup>-1</sup> para o engaço de uva, com variação significativa entre as amostras. Em estudo realizado pelo nosso grupo de pesquisa, os resultados obtidos para o teor de fenólicos antes do processo de hidrólise foi de 33,9; 52,0 e 8,32 mg EAG.g<sup>-1</sup> para o bagaço de uva engaço de uva e bagaço de maçã respectivamente (DA SILVA, 2016).

O que indica que o processo de hidrólise empregado neste trabalho, diminuiu em pelo menos 10 vezes o conteúdo fenólico dos subprodutos, esta redução pode ser atribuída a temperatura, pressão e natureza do solvente, em que foram conduzidos (ODABAŞ; KOCA, 2016). Entretanto, a análise espectrofotométrica não possibilita a identificação de quais compostos tiveram sua extração reduzida.

A caracterização por CLAE-DAD, permitiu a identificação e quantificação dos compostos fenólicos nas amostras hidrolisadas através da comparação do tempo de retenção e perfil de absorção na região do ultravioleta e visível com padrões disponíveis. Destaca-se à identificação e quantificação do HMF e furfural que possuem absorção na região de 283 nm e 276 nm e eluíram em 6,37 e 7,79 minutos respectivamente, nas condições de análise empregada (Tabela 5).

Dalanhol, 2014, em estudo realizado com o bagaço de maçã da cultivar Fuji, quantificou os teores de 0,30 e 0,15 g.L<sup>-1</sup> para o furfural e HMF precisamente partindo do mesmo processo de pré-hidrólise. As quantidades dos compostos de inibição são influenciadas pela quantidade de hexoses e pentoses presente na matriz hemicelulósica, pois são provenientes da desidratação destes açúcares. a quantificação obtida para os três resíduos estudados bagaço de maçã, bagaço de uva e engaço de uva, não foram considerados inibitórios quando comparados a outros trabalhos, sendo eles de 2,5 e 0,8 g.kg<sup>-1</sup> de furfural e HMF respectivamente (EWANICK; BURA, 2011; SOCCOL *et al.*, 2010) .

## 6 CONCLUSÃO

A caracterização dos subprodutos permite sugerir que estes materiais apresentam potencial a ser explorado na indústria alimentícia para formulações de produtos com elevado valor nutricional e características funcionais. O alto teor de carboidratos e fibra bruta agrega valor às biomassas, quanto ao seu emprego como substrato. A metodologia de pré-hidrólise empregada nos resíduos de bagaço de uva, bagaço de maçã e engaço de uva, possibilitou quantificar e identificar açúcares e compostos inibidores por CLAE da fração hemicelulósica. Sendo assim os subprodutos das indústrias de vitivinicultura e de geleias estudados, apresentam potencial como substrato para processos fermentativos, carecendo de estudos em relação a hidrólise que aumentem a disponibilidade dos açúcares, viabilizando o seu uso nas indústrias de biotecnologia.

## 7 REFERÊNCIAS

(ANVISA), A. N. D. V. S. **Aprova Normas Técnicas Especiais CNNPA nº 12** Brasília - DF, 1978.

**Anuário Brasileiro da Fruticultura.** Disponível em: <[http://www.grupogaz.com.br/tratadas/eo\\_edicao/4/2014/03/20140325\\_3d8463877/flip/#5/z](http://www.grupogaz.com.br/tratadas/eo_edicao/4/2014/03/20140325_3d8463877/flip/#5/z)>. Acesso em: 6 maio. 2015.

ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. C.; ANDRADE, J. B. Validação de métodos cromatográficos de análise – um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da “química verde” na determinação de metilxantinas em bebidas. **Química Nova**, Vol. 32, n. 9, p. 2476-2481, 2009.

BITTENCOURT, C. C. **PANORAMA DA CADEIA DA MAÇÃ NO ESTADO DE SANTA CATARINA: UMA ABORDAGEM A PARTIR DOS SEGMENTOS DA PRODUÇÃO E DE PACKING HOUSE.** Florianópolis. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Economia. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition reviews**, v. 56, n. 11, p. 317–33, nov. 1998.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399–403, 2004.

BURITI, F. C.A.; DOS SANTOS, K. M.O.; SOMBRA, V. G.; MACIEL, J. S.; TEIXEIRA SÁ, D. M. A.; SALLES, H.O.; OLIVEIRA, G.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A.; MOREIRA, A. C. O. M.; MOREIRA, R. A.; EGITO, A. S. Characterisation of partially hydrolysed galactomannan from *Caesalpinia pulcherrima* seeds as a potential dietary fibre. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 512–521, 2014.

CANILHA, L.; SILVA, J. B. DE A.; SOLENZAL, A. I. N. Eucalyptus hydrolysate detoxification with activated charcoal adsorption or ion-exchange resins for xylitol production. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1909–1912, 2004.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, F. A. F.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; DA SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of

hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, 2012.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; SILVA, J. B. A. E. Xylitol bioproduction from wheat straw: hemicellulose hydrolysis and hydrolyzate fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1371–1376, 2006.

CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Bioresource Technology Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4754–4766, 2010.

DE CARVALHO, D. M.; SEVASTYANOVA, O.; PENNA, L. S.; DA SILVA, B. P.; LINDSTRÖM, M. E.; COLODETTE, J. L. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, p. 118–126, 2015.

COELHO, L. M.; WOSIACKI, G. Avaliação sensorial de produtos panificados com adição de farinha de bagaço de maçã. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 582–588, 2010.

COUTO, L. C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L. F.; CÂMARA, D. Vias De Valorização Energética Da Biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, p. 71–92, 2004.

DA SILVA, R. C. O. **Validação de metodologia analítica por clae-dad para determinação de compostos fenólicos e atividade biológica em coprodutos agroindustriais**. PATO BRANCO. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

DALANHOL, K. C. F. **Avaliação do desempenho das leveduras *Candida guilliermondii* e *Kluyveromyces marxianus* em hidrolisado hemicelulósico de bagaço de maçã**. LORENA. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Univer Industrial na Área de Conversão de Biomassa). Universidade de São Paulo 2014.

DZIEMIANOWICZ, W.; KOTARSKA, K.; SWIERCZY, A. Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation Study on the decomposition of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 75, 2015.

EWANICK, S.; BURR, R. The effect of biomass moisture content on bioethanol yields from steam pretreated switchgrass and sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2651–2658, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. DA; SILVA, F. D. C. DA. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623–638, 2009.

GINSON, J.; PANDA, S. K.; BINDU, J.; KAMALAKANTH, C. K.; GOPAL, T. K. S.; Effect of high pressure treatment on microbiological quality of Indian white prawn (*Fenneropenaeus indicus*) during chilled storage. **Food Microbiology**, v. 46, p. 596–603, 2015.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistematico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_\[mensal\]/Fasciculo/lspa\\_201503.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201503.pdf)>. Acesso em 15. out. 2015.

IBRAVIN. **Indicadores de Avaliação**. Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/public/upload/downloads/1377632437.pdf>> Acesso em 02. Março. 2016.

J. PÉREZ, J. MUÑOZ-DORADO, T. DE-LA-RUBIA, J. MARTÍNEZ. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int Microbiol**, 5 (2002), pp. 53–63

JAMBO, S. A. et al. A review on third generation bioethanol feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 756–769, 2016.

JR, A. P.; MANCILHA, I. M.; SATO, S. ACID hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, p. 25–28, 1997.

KAMZON, M. A.; ABDERAFFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Promising bioethanol processes for developing a biorefinery in the Moroccan sugar industry. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.

LI, J.; ZHANG, H.; DUANA, C.; LIU, Y.; NI, Y. Bioresource Technology Enhancing hemicelluloses removal from a softwood sulfite pulp. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 11–16, 2015.

LLOBERA, A.; CAÑELLAS, J. Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto



Negro red grape (*Vitis vinifera*): pomace and stem. **Food Chemistry**, v. 101, p. 659–666, 2007.

MATTHÄUS, B. Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight? **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 7, p. 645–650, 2008.

MELLO, Loiva Maria Ribeiro de. **Viticultura Brasileira: Panorama 2012**. Comunicado Técnico, Embrapa Uva e Vinho, Bento Gonçalves, 2013. Disponível em:< <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/comunicado/cot137.pdf>>. Acesso em: 16/08/2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A. **Cenário da cadeia produtiva da maçã**. 6. v. 54, n. 61, 2013.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673–686, 2005.

MUSSATTO, S. I., AND INÊS CONCEIÇÃO ROBERTO. "Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz." **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento** 5.28 (2002): 34-39.

NACZK, MARIAN; SHAHIDI, FERREIDON. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography**. n.1-2, p. 95–111 , 2004.

ODABAŞ, H. İ.; KOCA, I. Application of response surface methodology for optimizing the recovery of phenolic compounds from hazelnut skin using different extraction methods. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 114–124, 2016.

OLDONI, T. L. C. **Isolamento e identificação de compostos com atividade antioxidante de uma nova variedade de própolis brasileira produzida por abelhas da espécie *Apis mellifera***. 104 f. PIRACICABA. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo, 2007.

PAGANINI, C.; NOGUEIRA, A.; SILVA, N. C.; WOSIACKI, G. Aproveitamento de bagaço de maçã para a produção de álcool e obtenção de fibras alimentares. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 6, p. 1231–1238, 2005. Editora UFLA.

PANDOLFO, C. Estimativas dos impactos das mudanças climáticas nos zoneamentos da cultura da banana e da maçã no Estado de Santa Catarina.

**Agropecuária Catarinense**. n. 49, p. 0–4, 2007.

PEREIRA, F. C. **Avaliação da capacidade de bioconversão de hexoses e pentoses em bioetanol por *Spathaspora arborariae***. 105 f. PORTO ALEGRE. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

RABELO, S. C.; CARRERE, H.; FILHO, R. M.; COSTA, A. C.; Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7887–7895, 2011.

RAO, L. V.; JYOSTHNA KHANNA GOLI, J. K.; GENTELA, J.; KOTI, S. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 299–310, 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. e MELO, L.F.C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, Vol. 27, Nº.5, 771-780, 2004.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R.C. Valorização De Resíduos Da Agroindústria. In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. **Anais...** Foz do Iguaçu v. I, p.98–105, 2011.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, August, p. 841–845, 2008.

RUPASINGHE, H. P. V.; WANG, L.; HUBER, G. M.; PITTS, N. L. Effect of baking on dietary fibre and phenolics of muffins incorporated with apple skin powder. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1217–1224, 2008.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues : Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009.

SANTOS, D. T.; BOUTROS, F. S.; DOS SANTOS, J. C.; PÉREZ, V. H.; DA SILVA, S. S. Potencialidades e aplicações da fermentação semi-sólida em biotecnologia. **Janus**, n. 4, p. 164–183, 2006.

SANTOS, D. T.; SARROUH, B. F.; RIVALDI, J. D.; ATTILIO CONVERTI, A.; SILVA, S. S. Use of sugarcane bagasse as biomaterial for cell immobilization for xylitol production. **Journal of Food Engineering** v. 86, p. 542–548, 2008.

SCORDIA, D.; COSENTINO, S. L.; JEFFRIES, T. W. Effectiveness of dilute oxalic acid pretreatment of *Miscanthus 3 giganteus* biomass for ethanol production. **Biomass & bioenergy**. v. 9, 2013.

SENE, L.; ARRUDA, P. V.; OLIVEIRA, S. M. M.; FELIPE, M. G. A. Evaluation of sorghum straw hemicellulosic hydrolysate for biotechnological production of xylitol by *Candida guilliermondii*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 3, p. 1141–1146, 2011.

SINGLETON, VERNON. L.; ORTHOFER, RUDOLF.; LAMUELA, ROSA. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, San Diego, v. 299, p. 152-178, 1999.

SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MEDEIROS, A. B. P.; KARP, S. G.; BUCKERIDGE, M.; RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; BON, E. P.S.; DE MORAES, L. M. P.; ARAÚJO, J. A.; TORRES, F. A. G. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4820–4825, 2010.

SOUZA, M. N. **Degradação E Recuperação Ambiental E Desenvolvimento Sustentável**.f. VIÇOSA. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal - Universidade Federal de Viçosa, 2004.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1–11, 2002.

VILAS BOAS, A. C.; HENRIQUE, P. C.; LIMA, L. C. O.; DECARLOS NETO, A. D. Antioxidant activity, anthocyanins and organic acids content of grape juices produced in Southwest of Minas Gerais, Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 5, p. 480–486, out. 2014.

VILLARREAL, M. L. M.; PRATA, A. M. R.; FELIPE, M. G. A.; ALMEIDA E SILVA, J. B. Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, p. 17–24, 2006.

WANG, M.; ZHOUB, D.; WANG, Y.; WEI, S.; YANG, W.; KUANG, M.; MA, L.; FANG, D.; XU, S.; DU, S. Bioethanol production from cotton stalk: A comparative study of various pretreatments. **Fuel**, v. 184, p. 527–532, 2016.

WANG, S.; RU, B.; DAI, G.; SUN, W.; QIU, K.; ZHOU, J. Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 211–218, 2015.

YAO, S.; NIE, S.; YUANA, Y.; WANGA, S.; QIN, C. Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 21–27, 2015.