



Revisão Bibliográfica dos Resíduos da Indústria Vinícola

JULIA FELIX VIANA PEREIRA

Julho de 2022

Dissertação Submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química, área de especialização de Qualidade.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA

Julia Felix Viana Pereira - 1170168

Orientadoras:

Doutora Anabela Guedes

Doutora Leonilde Morais

Julho de 2022

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, pela vida e pela oportunidade de ter concluído mais um sonho.

Agradeço aos meus pais, Hilmar e Stella, pelos anos de investimento na minha educação e por acreditarem no meu potencial mesmo quando eu não o fiz.

À minha irmã, Paula, pela companhia, paciência e anos de parceria.

Ao meu namorado, João, que foi o meu maior incentivador nesta jornada e nunca me deixou desistir.

Às minhas orientadoras, Anabela e Leonilde, por todo o ensinamento, pelas dicas e por terem me impulsionado ao melhor.

Aos meus amigos e familiares, que com palavras de incentivo me levaram mais longe.

A todos dedico o meu trabalho e o meu muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de efetuar uma revisão bibliográfica dos resíduos produzidos na indústria vinícola. Sabe-se que há necessidade de se promover uma economia circular e o desenvolvimento sustentável, pelo que se torna necessário haver uma mudança na maneira de produção e no destino dos resíduos. Deste modo, são apresentados não apenas os resíduos da indústria vinícola, como também as suas técnicas de valorização conhecidas.

A partir do fluxograma de produção é possível analisar quais são os principais resíduos sólidos produzidos, nomeadamente o engaço da uva, gerado juntamente com as folhas na etapa de desengace, o bagaço da uva, que pode ser gerado fermentado (no caso da produção de vinho tinto) ou não fermentado (no caso da produção de vinho branco) após a prensagem das uvas, e a borra do vinho, que é obtida juntamente com o sarro no fundo dos recipientes de trasfega.

Cada um destes resíduos é analisado de modo a definir as respetivas estratégias de valorização dos mesmos. Foi possível concluir que o bagaço é o resíduo com maior potencial de valorização, não apenas pela quantidade de estudos que já existem acerca deste resíduo, como também pelo fato de ser o resíduo produzido em maior quantidade em massa.

Relativamente às estratégias de valorização, diversas técnicas de valorização foram estudadas, das quais é possível destacar a utilização dos resíduos na alimentação animal, a produção de aguardente, a geração de energia através da produção de combustíveis, a produção de matéria-prima lenhocelulósica, entre outros. No entanto, observou-se que a técnica mais estudada e aplicada à maior parte dos resíduos é a extração de compostos fenólicos, que possuem elevado potencial antioxidante e antimicrobiano. A extração destes compostos pode ser aplicada tanto ao bagaço, como ao engaço e às borras, isto é, aos três resíduos mais produzidos da indústria vinícola. Além disso, é possível otimizar as condições de extração, de modo a obter um maior teor fenólico no extrato.

Por fim, acredita-se que a valorização dos resíduos vinícolas possa ser uma solução para reduzir os resíduos inutilizados. Além disso, as técnicas de valorização podem impactar positivamente a economia devido ao potencial que os resíduos valorizados apresentam em diferentes indústrias de aplicação, especialmente alimentar, farmacêutica e cosmética.

Palavras-Chave: vinho, valorização de resíduos, bagaço, engaço, borras.

ABSTRACT

The present work was developed with the objective of carrying out a bibliographic review of the residues produced in the wine industry. The need to promote a circular economy and sustainable development makes it necessary to have a change in the way of production and the destination of waste. For this reason, not only the residues of the wine industry are presented, but also their recovery techniques known to date.

From the production flowchart it is possible to analyze which are the main solid wastes produced, namely the grape stalk, generated together with the leaves in the destemming stage, the grape pomace, which can be generated fermented (in case of red wine production) or unfermented (in case of white wine production) after pressing the grapes, and the wine lees, which is obtained at the bottom of the racks.

Each of these wastes is analyzed to define their respective recovery strategies. It was possible to conclude that pomace has the greatest potential for recovery, not only because of the number of studies that already exist on this type of waste, but also because it is the one produced in greater mass quantity.

Regarding recovery strategies, several techniques were studied, of which it is possible to highlight the use of waste in animal feed, the production of liquor, the generation of energy through the fabrication of fuels, the production of lignocellulosic raw material, among others. However, it was observed that the most studied technique, which is applied to most of the types of winery wastes, is the extraction of phenolic compounds. These compounds have high antioxidant and antimicrobial potential. Their extraction can be applied to grape pomace, stalks, and lees, that is, to the three most produced residues in the wine industry. Furthermore, it is possible to optimize the extraction conditions to obtain a higher phenolic content in the extract. Finally, it is believed that the recovery of winery wastes can be a solution to reduce unused waste. In addition, recovery techniques can positively impact the economy due to the potential that recovered waste presents in different application industries, especially food, pharmaceutical and cosmetics.

Keywords: wine, recovery of wastes, pomace, stalks, lees.

Índice

1.	Introdução e objetivos	1
1.1.	Enquadramento da dissertação.....	1
1.2.	Objetivos de dissertação.....	1
1.3.	Estrutura da dissertação.....	2
2.	A indústria vinícola	3
2.1.	Sustentabilidade na indústria vinícola.....	4
2.2.	Economia circular	5
3.	Produção de vinhos.....	7
3.1.	O processo produtivo	8
3.1.1.	Desengace.....	8
3.1.2.	Esmagamento	8
3.1.3.	Desmostagem	9
3.1.4.	Clarificação	9
3.1.5.	Fermentação	9
3.1.6.	Prensagem	10
3.1.7.	Trasfega.....	10
3.1.8.	Maturação.....	10
3.1.9.	Estabilização.....	10
3.1.10.	Filtração.....	11
3.1.11.	Engarrafamento	11
3.2.	Processos produtivos específicos e sustentáveis	11
4.	Resíduos da indústria vinícola.....	13
4.1.	Descrição dos resíduos.....	13
4.1.1.	Engaço.....	13
4.1.2.	Folhas	14
4.1.3.	Bagaço.....	14
4.1.4.	Borras	17
4.1.5.	Sarro	18
4.2.	Quantidades de resíduos.....	18
4.2.1.	Índice de resíduo por volume de vinho produzido.....	21
4.2.2.	Resíduos a nível mundial	22
4.2.3.	Resíduos em Portugal.....	23

5.	Valorização dos resíduos da indústria vinícola	25
5.1.	Engaço.....	25
5.1.1.	Fertilizantes	25
5.1.2.	Produção de ácido láctico.....	26
5.1.3.	Recuperação de polifenóis	27
5.1.4.	Propriedades papelarias.....	29
5.1.5.	Produção de ácido feniláctico	30
5.1.6.	Matéria-prima lenhocelulósica.....	30
5.1.7.	Bio surfactantes	32
5.1.8.	Desenvolvimento de bebidas licorosas	33
5.1.9.	Alimentação animal.....	34
5.1.10.	Produção de pellets.....	35
5.2.	Folhas	36
5.2.1.	Compostos fenólicos	37
5.2.2.	Compostos nutracêuticos bioativos.....	38
5.3.	Bagaço.....	39
5.3.1.	Compostagem.....	39
5.3.2.	Alimentação animal.....	40
5.3.3.	Recuperação de compostos fenólicos.....	43
5.3.4.	Produção de enzimas.....	49
5.3.5.	Geração de energia	50
5.3.6.	Produção de ácido cítrico	54
5.3.7.	Recuperação total de compostos bioativos.....	54
5.3.8.	Produção de aguardente	55
5.3.9.	Valorização das películas da uva individualmente	55
5.3.10.	Valorização das grainhas da uva individualmente	58
5.4.	Borra.....	61
5.4.1.	Produção de aguardente	61
5.4.2.	Extração de leveduras.....	62
5.4.3.	Recuperação de compostos fenólicos.....	62
5.4.4.	Recuperação de ácido tartárico	66
5.5.	Sarro	67
6.	Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	69
	Referências Bibliográficas.....	71
	Anexos	85

Anexo A – Sistemas de produção específicos.....	85
Anexo B – Quantidades de resíduos	89

Índice de Figuras

Figura 3.1 - Fluxograma generalizado de produção de vinhos tintos e brancos [6], [13], [14].	7
Figura 4.1 – Bagaço fermentado (A) e bagaço não fermentado (B) [25].	15
Figura 4.2 - Borrás de vinho [25].	17
Figura 4.3 - Quantidade de vinho produzida por categoria anualmente.	19
Figura 4.4 - Representação gráfica da quantidade de resíduos produzida em função do ano de produção.	20
Figura 4.5 - Produção de resíduos, em kg/hL em função do ano, entre 2008 e 2013, na Fundação Eugénio de Almeida.	21
Figura 4.6 - Resíduos produzidos, em kg/hL de vinho produzido, diferenciando tinto e branco [17].	22
Figura 4.7 - Quantidade de resíduos produzida anualmente no mundo.	23
Figura 4.8 - Produção de resíduos da indústria vinícola anualmente em Portugal.	24
Figura 5.1 - Resumo das valorizações do engaço da uva.	25
Figura 5.2 - Produtos de valor acrescentado gerados a partir do tratamento da biomassa lenhocelulósica do engaço da uva [66].	31
Figura 5.3 - Resumo das estratégias de valorização das folhas.	36
Figura 5.4 - Representação das principais valorizações do bagaço.	39
Figura 5.5 - Influências positivas da incorporação do bagaço da uva na alimentação de diferentes animais [84]–[90].	42
Figura 5.6 - Representação das principais valorizações da borra do vinho.	61
Figura A.1 - Sistema de produção de vinho tinto na Fundação Eugénio de Almeida [52].	86
Figura A.2 - Fluxograma de produção do vinho branco na fundação Eugénio de Almeida [52].	87

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Quantidade de vinho total produzido a partir das uvas rececionadas [52]......	19
Tabela B.1 - Produção de vinhos na Fundação Eugénio de Almeida, de 2008 a 2013 [52]. ..	89
Tabela B.2 - Produção anual de resíduos da indústria vinícola na Fundação Eugénio de Almeida entre 2008 e 2013 [52]......	89
Tabela B.3 - Produção de resíduos por hL de vinho produzido na Fundação Eugénio de Almeida de 2008 a 2013.....	90
Tabela B.4 - Resíduos produzidos por hL de vinho produzido, diferenciando tinto e branco [17], [63]......	90
Tabela B.5 - Produção de resíduos a nível mundial por ano [52].	90
Tabela B.6 - Produção de resíduos em Portugal anualmente [52]......	90

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

ABE – Acetona-Butanol-Etanol

Æ – Ácido Equivalente.

¹³C CP/MAS RMN – Solid-state Cross-Polarization Magic Angle Spinning Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (Ressonância magnética nuclear de carbono-13 de rotação de ângulo mágico de polarização cruzada em estado sólido)

CQO – Carência Química de Oxigénio

DIVMO – Digestibilidade in vitro da matéria orgânica

FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)

HGS – 4-hidroxifenil-guaiacila-siringila

HHP – High Hydrostatic Pressure (alta pressão hidrostática)

HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta-Performance)

HVED – High Voltage Electrical Discharges (descargas elétricas de alta voltagem)

MDF – Medium-Density Fiberboard (placa de fibra de média densidade)

OIV – Organisation International de la Vigne et du Vin (Organização Internacional da Vinha e do Vinho)

PEF – Pulsed Electric Fields (campo de pulso elétrico)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TFA – Ácido trifluor-acético

1. Introdução e objetivos

1.1. Enquadramento da dissertação

No âmbito da unidade curricular de Dissertação e Estágio, e como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química, na área de especialização da qualidade, foi desenvolvido o presente trabalho no ano letivo de 2021/2022 no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia (CIETI), no Instituto Superior de Engenharia do Porto.

1.2. Objetivos de dissertação

Este trabalho foi desenvolvido no Porto, em Portugal, país extremamente conhecido pela produção de vinhos de diversos tipos. Visto que há grande produção de vinhos, é pertinente haver uma abordagem dos resíduos que esta indústria produz. O presente trabalho teve como objetivo efetuar uma revisão bibliográfica dos resíduos provenientes da indústria vinícola, abordando também as estratégias de valorização destes resíduos já existentes. Para isso, foi realizada uma abordagem inicial da indústria vinícola em si, depois, será aprofundado o processo de produção generalizado dos vinhos, desde a matéria-prima e suas especificidades, até os diferentes produtos que podem ser obtidos. Assim, foi possível perceber com clareza os resíduos que são gerados. Desta forma, foram enumerados os resíduos que provêm da indústria vinícola e seguidamente foi abordado o reaproveitamento dos mesmos.

No que toca a resíduos, é especialmente importante contextualizar esse assunto no que diz respeito à sustentabilidade e à economia circular. Desta maneira, a abordagem sobre resíduos passa a ter um fim não só de tratamento e eliminação, mas uma nova aplicabilidade e possíveis destinos daquilo que seria descartado de um processo. Trata-se de um assunto relevante e pertinente uma vez que o desperdício de recursos tem ganhado destaque no que toca ao meio ambiente, já que se prevê o esgotamento dos recursos disponíveis. Sendo assim, tratar de resíduos como novas matérias-primas passa a ser uma abordagem importante e atual que contribui para o desenvolvimento sustentável.

Os diferentes resíduos da indústria vinícola foram expostos e aprofundados segundo as informações, publicações e aplicabilidades conhecidas até à presente data. O que se pretende neste trabalho é reunir uma informação completa, ou seja, uma síntese dos mais diversos resíduos que a indústria vinícola pode ter e qual a aplicabilidade de cada um deles.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação foi desenvolvida e organizada em capítulos e subcapítulos. No capítulo 1, encontra-se a introdução e os objetivos da dissertação. No capítulo 2 é feita uma breve descrição e abordagem da indústria vinícola de maneira geral, bem como de alguns conceitos de sustentabilidade e economia circular. O capítulo 3 apresenta o processo produtivo generalizado dos vinhos brancos e tintos, descrevendo as diferentes etapas envolvidas. Além disso, é efetuada uma apresentação de tendências de produção mais orientadas à sustentabilidade. No capítulo 4 é efetuada uma descrição dos resíduos sólidos diretos da produção de vinhos, suas características, composições e quantidades geradas. No capítulo 5 encontram-se as diversas maneiras existentes de valorização dos resíduos descritos, discriminadas de acordo com o resíduo em questão e por ordem cronológica de desenvolvimento.

2. A indústria vinícola

A produção e o consumo de vinhos estão presentes na história desde muitos anos atrás, sem que seja conhecido com certeza em que momento é que se deu início a esse consumo. No entanto, sabe-se que hoje o vinho é um produto comercializado por todo o mundo, tratando-se ainda de uma bebida cultural em diversos locais.

Existe uma enorme variedade de vinhos atualmente produzidos, de diversos tipos de uvas e videiras. Por isso, as castas constituem a classificação dos diferentes perfis de uvas e videiras que existem, podendo ser para consumo da fruta ou para produção de bebidas. Em Portugal, existe uma lista de castas aptas à produção de vinho que podem ser plantadas, replantadas ou enxertadas segundo o disposto no Regulamento (CE) nº 1234/2007, do Conselho, de 22 de outubro, alterado pelo Regulamento (CE) nº 491/2009, do Conselho, de 25 de maio [1].

Segundo os estudos de enologia, a qualidade do vinho se baseia não só na sua casta, isto é, não depende somente do tipo de uva plantada, mas também do solo e do clima em questão. Em Portugal, as características de um clima mediterrâneo associadas à qualidade oferecida pelo solo, permitem excelentes condições naturais para o cultivo de diferentes castas e produção de vinhos [2]. Além disso, uma vez que o solo e o clima influenciam a viticultura, as alterações climáticas também influenciam a mesma. Deste modo, a produção de vinhos está sujeita à ondas de calor, secas, frio intenso, granizo, chuvas torrenciais e o aumento sucessivo da temperatura, por exemplo [3].

Além das características naturais que envolvem a produção de vinhos, isto é, a casta da uva, o tipo de solo e o clima em questão, grande parte da qualidade do vinho é definida nos processos em si que a uva está sujeita até transformar-se em vinho. Todos os processos desde a receção da uva até o vinho final contribuem para a definição do tipo de vinho e da qualidade do mesmo. São inúmeras as possibilidades de vinhos obtidos ao explorar-se as variáveis desta produção. No capítulo 3 será abordada a produção de vinho desde a matéria-prima até o produto final ao pormenor.

Visto que este trabalho pretende abordar os diferentes resíduos da indústria vinícola, e sendo este um assunto que automaticamente remete à sustentabilidade, é necessário fazer uma contextualização breve do que envolve a sustentabilidade nessa indústria.

2.1. Sustentabilidade na indústria vinícola

Tratar acerca de sustentabilidade envolve, em si mesmo, um contexto ambiental. No que diz respeito à sustentabilidade numa indústria, facilmente são associados os temas de uso de matérias-primas, de água, de energia, de solo, de combustíveis, emissões gasosas, efluentes e resíduos, entre outros temas. Quando é abordada a sustentabilidade na indústria vinícola, é importante ter em consideração estes aspetos e, além destes, por se tratar de uma indústria de bebidas, é importante ressaltar a higiene e segurança alimentar.

É importante referir que a indústria vinícola pode ter efeitos ambientais da sua produção, como por exemplo os seus resíduos, efluentes e emissões gasosas. No entanto, a produção de vinhos também está sujeita às alterações climáticas do planeta. Deste modo, a produção de vinhos não apenas influencia o ambiente como também é influenciada pelo mesmo. Nomeadamente as alterações climáticas e o aquecimento global acabam por alterar o período de colheita ideal das uvas, devido ao aumento da temperatura média. Em Bordeaux, na França, por exemplo, nos últimos vinte anos a colheita de uvas ideal atrasou duas semanas em consequência das alterações climáticas. A quantidade de uvas por cacho, o tamanho das uvas e a qualidade do vinho também são influenciados pelas alterações climáticas [4].

No que diz respeito ao efeito da indústria vinícola no meio ambiente, é importante referir que já existem estudos de práticas sustentáveis nessa produção. Dentre elas, é possível destacar, no que diz respeito ao campo, o uso reduzido de substâncias químicas, a reutilização dos resíduos da poda e da própria uva, aplicação de compostagem para fertilização do solo, entre outras. No que diz respeito à adega, as práticas sustentáveis incluem a redução da utilização de compostos químicos na vinificação, economia energética e a utilização de embalagens sustentáveis [5].

Entretanto, é importante referir também acerca dos efeitos ambientais da produção de vinhos. A indústria vinícola possui processos tais como a lavagem das uvas, separação dos engaços, esmagamento, adição do bagaço de uva, fermentação, entre outros. Todos estes processos acabam por gerar uma grande quantidade de água, que se traduz em grandes quantidades de água residual. Estima-se que, para cada litro de vinho produzido, podem ser gerados 0,5 a 14 litros de água residual [2], [6]. Relativamente à água residual, trata-se de água que deve ser tratada, especialmente por conter muitos compostos fenólicos. A recuperação dos compostos fenólicos para diversos fins tem sido cada vez mais usual no contexto da indústria vinícola [2], [6]. Trata-se por efluentes vinícolas todos os líquidos que resultam de lavagens na adega. Normalmente, estes efluentes englobam água, açúcares, álcool, ácidos orgânicos e

polifenóis. Além destes, em menor quantidade, costuma haver detergentes e desinfetantes [7]. Para além dos efluentes, é necessário lembrar que, ao longo da produção, diversos resíduos são gerados, os quais serão mais abordados no decorrer do presente trabalho.

De maneira a avaliar a sustentabilidade, existem três indicadores que auxiliam esta análise. O primeiro deles consiste na pegada de carbono, que corresponde às emissões diretas e indiretas de gases com efeito estufa associadas a todo o ciclo de vida da produção de vinho, expressa em dióxido de carbono equivalente (CO₂ eq.). O segundo indicador consiste na pegada hídrica, representando a quantidade de água absorvida ou contaminada. Por fim, o indicador de vinha (VI), que une os resultados de seis sub-indicadores: pragas, fertilizantes, matéria orgânica do solo, compactação do solo, erosão do solo e gestão da paisagem. Este indicador é interessante uma vez que trata de práticas agronômicas da escala da vinha. Através destes três indicadores é possível efetuar uma análise do desempenho da indústria vinícola no que tange à sustentabilidade [8].

Uma vez que o tema do presente trabalho está muito relacionado com a sustentabilidade e irá se debruçar nos diferentes resíduos da indústria vinícola e as suas possíveis aplicações, é importante referir e contextualizar a importância da valorização dos resíduos através da promoção da economia circular.

2.2. Economia circular

A garantia de um futuro sustentável está intimamente ligada com o conceito de economia circular. Este conceito foi definido como “o sistema económico que substitui o conceito de ‘fim de vida’ por redução, reutilização alternativa, reciclagem e recuperação de materiais em processos de produção, distribuição e consumo.” Desta maneira, para implementar uma economia circular, é necessário que os materiais e recursos permaneçam ativos na economia pelo máximo de tempo possível, de modo a aumentar o ciclo de vida dos mesmos e minimizar a quantidade de resíduos existente [9].

Para contextualizar a economia circular, é importante diferenciá-la da economia linear. A economia linear segue o padrão de extração de matérias-primas, produção, consumo e descarte. Com o desenvolvimento económico, a quantidade de resíduos aumenta significativamente, uma vez que os materiais são extraídos do ambiente e transformados em produtos finais que se tornam resíduos ao fim do seu ciclo de vida, que costuma ser curto. Sendo assim, a geração de resíduos é uma das principais consequências da economia linear e a redução da quantidade de resíduos gerados torna-se primordial para estabelecer uma economia circular [10].

Para atingir o conceito de economia circular, é necessário desenvolver novos modelos de negócio, modelos estes que considerem a recuperação de recursos. Assim, torna-se possível atingir objetivos tais como uma política de zero resíduos e a redução dos impactos negativos da produção e consumo no meio ambiente [11].

No que diz respeito à indústria vinícola, onde este trabalho está inserido, a exploração da uva como matéria-prima e produção do vinho acarretam na geração de diversos resíduos. Com o objetivo de promover a economia circular, é necessário não só identificar estes resíduos como perceber a possibilidade de atribuir uma nova finalidade aos mesmos, para que se prolongue o ciclo de vida dos recursos e se diminua a geração de resíduos. Nos dias atuais, já existem técnicas de valorização de resíduos que permitem a reutilização dos mesmos e, portanto, prolongam o seu ciclo de vida. O grande objetivo deste trabalho é identificar os diferentes resíduos da indústria vinícola e reunir as técnicas já existentes de valorização destes resíduos.

3. Produção de vinhos

A produção de vinhos permite obter uma variedade enorme de vinhos, de diferentes uvas e, dentro da mesma categoria de uva, ainda assim vinhos diferentes. No entanto, como é intuitivo, a produção de vinhos parte da uva como matéria-prima. E, a partir desta matéria-prima, são desenvolvidos uma série de processos até que se obtenha o vinho final. Sabe-se que 140 kg de uva produzem cerca de 1 hL de vinho [12]. Neste capítulo, será abordada a produção de vinhos de maneira generalizada, uma vez que o foco principal deste trabalho é a abordagem dos resíduos gerados na produção do vinho.

Na figura 3.1 encontra-se representado um diagrama de fluxo de produção de vinhos, tanto branco quanto tinto. As etapas do processo estão representadas em retângulos e os resíduos principais do processo são representados em formato oval com linha tracejada. Além disso, é necessário ressaltar que a produção de vinhos é extremamente ampla, podendo apresentar variedades e nuances consoante o produtor e o vinho produzido. A representação que consta na figura 3.1 é generalizada.

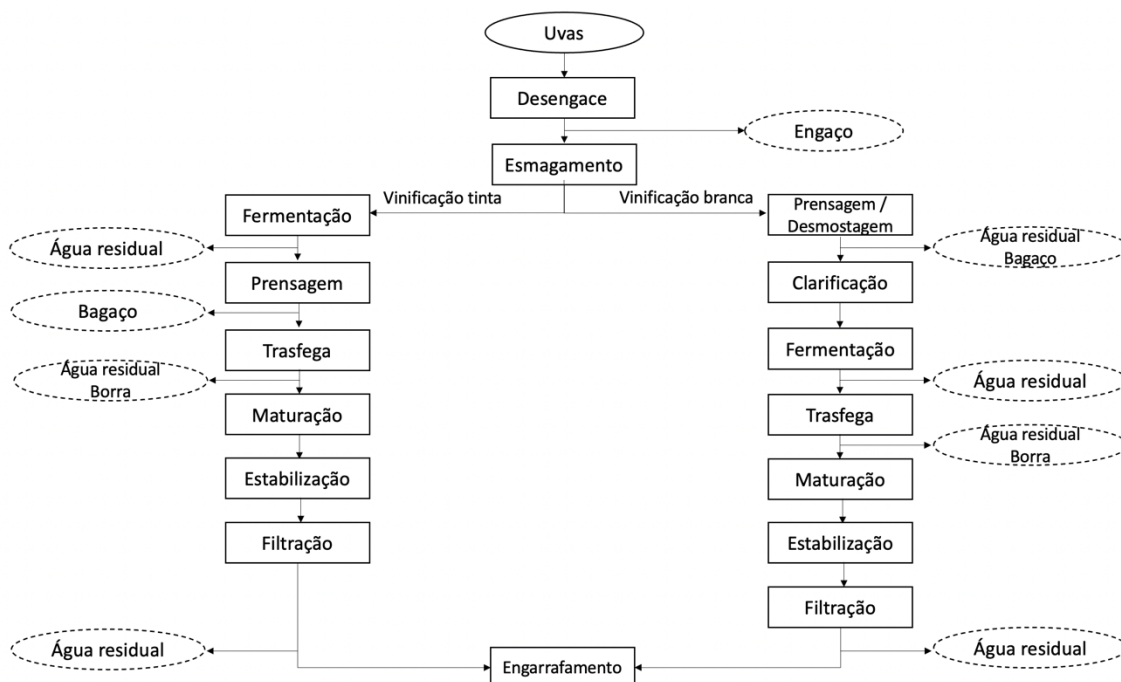


Figura 3.1 - Fluxograma generalizado de produção de vinhos tintos e brancos [6], [13], [14].

Através da figura 3.1 é possível perceber de maneira generalizada o processo produtivo de vinhos, tanto os brancos como os tintos. A diferença entre estes dois processos reside, principalmente, na etapa da fermentação. Na produção de vinho tinto, as películas, dentre as

quais a casca, e as sementes (grainhas) da uva são fermentadas juntamente com o mosto. Entretanto, na produção de vinho branco, as películas e as grainhas da uva são separadas após o esmagamento das uvas, pelo que a fermentação acontece sem a casca e as grainhas. Por isso, observa-se que na vinificação branca estes resíduos são mencionados, enquanto na vinificação tinta não são, uma vez que estão incorporados no processo de fermentação.

Nos subcapítulos que decorrem, serão descritos brevemente os processos representados na figura 3.1.

3.1. O processo produtivo

3.1.1. Desengace

Após a receção e seleção das uvas que serão utilizadas no processo produtivo, a primeira etapa de produção consiste no desengace. Trata-se de um processo no qual as uvas são empurradas através de um parafuso sem-fim para o desengaçador, que irá promover a separação das uvas dos seus engaços. Estes engaços são expelidos, constituindo o primeiro resíduo do processo. A sua remoção é importante uma vez que os engaços são compostos por taninos, substâncias que conferem um sabor amargo indesejável no vinho. As uvas, por sua vez, seguem para o esmagamento [13], [14].

3.1.2. Esmagamento

As uvas passam assim ao processo de esmagamento, no qual a matéria-prima é esmagada, e sulfitada. A sulfitação consiste na adição de dióxido de enxofre (SO_2) numa proporção de 75 mg para cada kg de uva. A sulfitação é efetuada de maneira a controlar o crescimento de leveduras e bactérias. A importância do esmagamento para a vinificação reside na liberação do sumo da uva. É importante ressaltar que não é pretendido, no esmagamento, triturar a casca e as sementes, pois, se trituradas, o vinho fica sujeito à formação de borras e um sabor herbáceo. Após o esmagamento, o processo segue de maneiras diferentes dependendo se se trata de uma vinificação tinta ou branca. Na vinificação branca, as uvas seguem para a prensagem e desmostagem, enquanto na vinificação tinta as uvas vão diretamente para a fermentação [14], [15].

3.1.3. Desmostagem

A desmostagem é uma etapa exclusiva da vinificação branca. Como já foi referido, nesta vinificação é necessário separar as cascas e sementes das uvas do mosto, pois este é fermentado individualmente. O processo é efetuado com a utilização de uma prensa, na qual a membrana interior tem o seu volume aumentado por meio de ar comprimido. Esta membrana, ao expandir, empurra as massas que vinham do esmagamento para as paredes da prensa, de modo que o mosto sai por pequenos orifícios. Um bom rendimento desta etapa é conseguido através de uma leve rotação da prensa, de maneira a garantir que toda a massa seja prensada. O mosto escoo então para a próxima etapa, enquanto as películas e grainhas que foram separadas saem do processo como resíduos. Outro resíduo possível nessa etapa são engaços que remanesceram mesmo após o desengace [14].

3.1.4. Clarificação

Ainda antes da fermentação, na vinificação branca, o mosto proveniente da desmostagem é clarificado através de centrífugas, removendo boa parte da borra do vinho. O mosto passa então por um permutador tubular, no qual sedimenta-se a borra antes da fermentação [14].

3.1.5. Fermentação

Depois do esmagamento, na vinificação tinta, e da clarificação, na vinificação branca, ocorre a etapa de fermentação do vinho. Trata-se de uma etapa na qual a temperatura e a massa volúmica são controladas, a fim de garantir a qualidade final pretendida do vinho. O processo da fermentação em si consiste na adição de leveduras, que transformam açúcares em etanol e subprodutos. Uma das leveduras mais utilizadas para a vinificação consiste na *Saccharomyces cerevisiae* [15].

Neste processo, ainda, caso o vinho não contenha a quantidade de açúcares necessária para garantir o teor alcoólico pretendido, procede-se à execução do processo de chaptalização, no qual o teor de açúcares é corrigido, adicionando-o. Para o vinho tinto, juntamente com a fermentação ocorre a maceração, na qual são extraídos compostos das partes sólidas da uva. O tempo de maceração varia consoante o destino final do vinho [15], [16].

Por fim, ainda é possível ocorrer a fermentação malolática, onde o ácido málico é convertido em ácido láctico pelas bactérias lácticas. Esta fermentação é capaz de reduzir a

acidez titulável do vinho, de modo a melhorar as suas características sensoriais. No entanto, esta fermentação espontânea pode ser interrompida se o produtor assim o pretender [13], [16].

3.1.6. Prensagem

Para a produção de vinho tinto, após a fermentação ocorre a prensagem, etapa na qual será removido o bagaço da uva e, ao mesmo tempo, garantido o rendimento do processo de maneira a aproveitar o vinho produzido evitando perdas. É importante referir que, na vinificação tinta, portanto, o bagaço residual é fermentado, uma vez que a prensagem ocorre após a fermentação. Já na vinificação branca, o bagaço residual é não fermentado, pois é separado do mosto antes da fermentação [13].

Alguns produtores de vinho tinto efetuam a separação das películas e grainhas em primeiro lugar e, posteriormente e separadamente, a prensagem. Isto porque o vinho prensado é armazenado para outros fins, por ser considerado de qualidade inferior [14].

3.1.7. Trasega

A trasega tem o objetivo de remover sólidos insolúveis remanescentes. Esta remoção é efetuada através da transferência do vinho entre recipientes. O principal resíduo gerado nesta etapa consiste na borra do vinho. No entanto, ainda que em menores quantidades, gera-se o que é denominado sarro do vinho. O sarro constitui um material sólido mais resistente, que fica encrustado nos recipientes de transferência [17].

3.1.8. Maturação

A maturação do vinho é também conhecida como o envelhecimento do vinho. Esta etapa pode acontecer antes da estabilização e filtração ou depois destas etapas. Além disso, trata-se de uma etapa com especificidades que variam consoante o vinho produzido, o produtor em questão e as características que são pretendidas no sabor, aroma e textura do vinho. Para esta etapa, é muito comum a utilização de barris de madeira, onde o vinho é armazenado pelo tempo pretendido e o aroma é conferido [13], [16].

3.1.9. Estabilização

Num dos últimos processos de produção do vinho, é necessário remover ou neutralizar algumas substâncias. Algumas destas substâncias incluem polifenóis, proteínas e ácido

tartárico. É possível estabilizar os compostos fenólicos através de reações de complexação com compostos proteicos que são adicionados. Os complexos formados são pesados e sedimentam, permitindo a sua remoção, que reduz a turbidez do vinho. Relativamente à estabilização das proteínas, esta costuma ser efetuada através de clarificação. Já a estabilização tartárica é realizada através de baixas temperaturas, que favorecem a reação do ácido tartárico com iões de potássio ou cálcio, formando sais que são removidos [15].

3.1.10. Filtração

Por fim, efetua-se a filtração do vinho, com o objetivo de reduzir as partículas presentes no mesmo. Além disso, através da filtração, ocorre a estabilização microbiológica. Alguns dos filtros mais utilizados incluem o de terras e de placas. A filtração por terras geralmente é utilizada para reter partículas de maiores dimensões, podendo ser a primeira filtração empregue no processo produtivo. A filtração por placas é capaz de reter partículas menores e alguns vinhos são ainda submetidos a filtros de membranas, que removem bactérias e leveduras, promovendo a referida estabilização microbiológica [13], [14], [16].

3.1.11. Engarrafamento

O processo de engarrafamento inclui o enchimento da garrafa com o vinho e fecho da garrafa. Este fecho é efetuado no menor intervalo de tempo possível, de modo a conservar as características do vinho, e costuma ser realizado através de uma rolhadora, no caso de vinhos com rolhas, ou capsuladoras, para vinhos que são selados com cápsulas. Além disso, as garrafas ainda irão passar pelos seguintes processos: rotulagem, embalamento, armazenamento e expedição do vinho enquanto produto final [14].

3.2. Processos produtivos específicos e sustentáveis

Tendo sido abordado o processo produtivo geral dos vinhos, tanto branco como tinto, é interessante referir alguns processos específicos de produção. No anexo A encontram-se alguns fluxogramas mais específicos de produção de vinho, tanto tinto como branco.

Além disso, face a uma necessidade de desenvolvimento de economia circular, é importante valorizar os resíduos gerados na produção do vinho (estes resíduos serão abordados no capítulo 4, bem como a valorização dos mesmos no capítulo 5). No entanto, é também importante desenvolver estratégias de produção que diminuam a geração de resíduos, isto é, que atuem à

montante da necessidade de tratar e valorizar os resíduos, tornando a própria produção mais sustentável. Em Portugal, foi fundado o Programa de Sustentabilidade dos Vinhos do Alentejo, que tem como objetivo a melhoria do desempenho ambiental, social e económico da atividade vitivinícola da região, atuando tanto na vinha como na adega [18]. Além disso, o Instituto da Vinha e do Vinho divulgou o novo livro da Elsevier/Academic Press que aborda ao pormenor como promover uma viticultura e uma produção de vinho sustentáveis [19].

As boas práticas que podem ser implementadas para o desenvolvimento de uma produção vinícola sustentável englobam desde o cultivo da uva até a expedição do vinho engarrafado. Algumas destas boas práticas são, por exemplo, a aplicação de enrelvamento, uma técnica que potencializa a fertilidade dos solos e preserva o ecossistema em questão, a redução da utilização de pesticidas, que trazem riscos ao meio ambiente, e a realização de auditorias de energia, que colaboram para a obtenção de eficiência energética na produção. A colocação de medidores de caudal, diminuição do diâmetro das mangueiras e aplicação de pistolas de pressão são técnicas que permitem a melhoria da gestão da água utilizada. A aplicação ainda de técnicas de melhoria contínua possibilita um constante desenvolvimento sustentável [18].

Relativamente ao que se espera da produção sustentável de vinho no futuro, pretende-se que haja estratégias de otimização das águas residuais, nomeadamente sistemas regenerativos, reciclagem da água e uso de água da chuva, economia energética e uso de energias renováveis, valorização dos resíduos em compostos de interesse, entre outras práticas [20].

No que diz respeito à valorização dos resíduos em compostos de interesse, serão apresentados no capítulo 4 estes resíduos e, no capítulo 5, são expostas as diferentes estratégias de valorização estudadas.

4. Resíduos da indústria vinícola

Uma vez que o processo produtivo dos vinhos é conhecido, torna-se possível abordar os resíduos que esta produção gera. Sabe-se que a etapa de desengace é responsável pela geração de engaço como resíduo, já que o objetivo desta etapa é remover o engaço das uvas. A prensagem, por sua vez, gera o bagaço da uva enquanto resíduo, que pode ser fermentado, no caso do vinho tinto, ou não fermentado, no caso do vinho branco. As trasfegas, tanto no vinho tinto quanto no branco, geram o resíduo de borra do vinho, bem como o sarro. Além destes resíduos, em diversas etapas gera-se água residual e ainda há resíduos que dizem respeito ao embalamento, rotulagem e parte administrativa. No entanto, serão abordados os resíduos sólidos diretos, uma vez que são o objeto de estudo deste trabalho.

4.1. Descrição dos resíduos

Os resíduos gerados pela produção de vinhos em sua maioria possuem diversos compostos biodegradáveis e sólidos suspensos [21]. O processo produtivo do vinho pode ser considerado “amigo do ambiente”, mas ainda assim gera cerca de 1,3 a 1,5 kg de resíduos por litro de vinho produzido, dos quais 75% é constituído por água residual [22]. Os demais resíduos da produção de vinho incluem resíduos orgânicos (bagaço da uva, incluindo sementes, polpa e peles, caules e folhas da uva), borra de vinho, emissões gasosas (CO_2 , compostos orgânicos voláteis, entre outros) e resíduos inorgânicos (terra, argila e perlite). Na Europa, os subprodutos da uva produzidos anualmente constituem 14,5 milhões de toneladas [23], [24]. Neste capítulo, serão abordados os resíduos sólidos mais comuns da indústria vinícola.

4.1.1. Engaço

Tratando-se de um resíduo orgânico da indústria vinícola, o engaço é constituído pelos pequenos caules ou cachos da uva que são removidos, em sua maioria, na etapa de desengace e constituem cerca de 3,5 a 4,5% dos resíduos de vinificação. Relativamente à quantidade de matéria-prima processada, o engaço constitui entre 1,4 e 7,0% do total. A remoção do engaço costuma ser efetuada antes do processo de vinificação, de maneira a preservar as características organoléticas do vinho [24]–[26].

Relativamente ao seu conteúdo, o engaço apresenta o conteúdo mais pobre entre os resíduos vinícolas, mas também o mais simples no que diz respeito ao processo de valorização. A constituição do engaço costuma ter 50% de humidade, podendo chegar até 80% em alguns

casos. A composição do engaço inclui ainda celulose e hemicelulose em até cerca de 40%, lenhina, taninos e proteínas. A variação do conteúdo do engaço varia especialmente de acordo com a espécie de uva em questão. O poder calorífico do engaço costuma variar entre 2000 e 2500 kcal/kg, o que permite um bom aproveitamento para combustível, convertendo a biomassa lenhocelulósica em produtos de valor acrescentado [17], [24], [25], [27].

Além disso, o engaço é muito utilizado na produção de compostos que nutrem o solo [24]. A composição do engaço também inclui proantocianidinas, que são uma espécie de polifenóis fonte de compostos adstringentes, que podem ser usados em outros processos [28]. Relativamente à composição fenólica, o engaço é maioritariamente constituído por flavan-3-óis, ácidos hidroxicinâmicos, flavonóis monoméricos e oligocénicos e estilbenos [29]. Estes compostos representam cerca de 5,8% do engaço, em base seca [30].

4.1.2. Folhas

As folhas são o resíduo da indústria vinícola que é gerado na etapa de desengace (assim como o engaço) e cuja aplicação é a menos abordada ou estudada. A informação conhecida permite concluir que a composição destas folhas inclui ácidos orgânicos, ácidos fenólicos, flavonóis, enzimas, vitaminas, carotenoides, taninos, proantocianidinas, antocianinas, lipídios, terpenos e açúcares. Esta composição pode se revelar interessante como fonte de propriedades nutricionais, isto é, as folhas possuem um elevado potencial biológico [24], [31].

Historicamente, as folhas dos cachos de uva eram utilizadas com fins medicinais, tais como hepatoproteção, efeitos de hipoglicemia e vasorelaxantes. Além disso, estas folhas poderiam ser utilizadas como anti-inflamatórios, antivirais, antifúngicos e especialmente antioxidantes [32].

4.1.3. Bagaço

O bagaço é o resíduo mais abundante da indústria vinícola e trata-se de um subproduto com ampla possibilidade de valorização. Em massa, o bagaço constitui aproximadamente 20% da uva [33]. Dos resíduos da indústria vinícola, entre 54 e 62% em massa corresponde a bagaço, que inclui as películas, grainhas e parte do engaço que não foi removido no desengace [25], [34]. É importante ressaltar que esta percentagem de resíduos depende da quantidade e do estado da matéria-prima inicial, bem como da quantidade de engaço que possa ter permanecido

da etapa de desengace [35]. Além disso, a composição do bagaço varia segundo a espécie da uva, o clima, o espaço geográfico e a tecnologia de vinificação [36].

O bagaço é obtido enquanto resíduo após a etapa de prensagem das uvas. É importante ressaltar que, na produção de vinho tinto, o bagaço resultante é fermentado, uma vez que a fermentação é efetuada antes da prensagem, isto é, o bagaço não havia sido removido antes da fermentação. Na produção de vinho branco, o bagaço resultante é não fermentado, também designado por bagaço fresco, uma vez que as uvas são prensadas antes da etapa de fermentação. [25]. Na figura 4.1, encontra-se representado o bagaço fermentado (A) e o não fermentado (B).



Figura 4.1 – Bagaço fermentado (A) e bagaço não fermentado (B) [25].

No que diz respeito à composição geral do bagaço, pode-se afirmar que a humidade do mesmo varia entre 50 e 72%, percentagem que depende da espécie de uva utilizada, do grau de maturação da uva, da localização das vinhas e inclusive do processo produtivo em questão. Da composição insolúvel do bagaço, entre 16,8 e 24,2% consiste em lenhina e menos de 4% proteína [24], [25]. Relativamente ao potencial calorífico do bagaço, este é de cerca de 1696 kcal/kg [37].

O bagaço pode ser considerado o principal subproduto da vinificação devido ao teor de álcoois, ácido tartárico, ácido linoleico, aldeídos, ésteres, ácidos voláteis, polifenóis e taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar. A quantidade destes compostos varia consoante a prensagem das uvas [24], [38]. Os compostos fenólicos, que incluem flavonoides, ácidos fenólicos, proantocianidinas e estilbenos, presentes no bagaço da uva possuem funcionalidade farmacêutica, tais como propriedades antioxidantes, eliminação de radicais livres, anticancerígenas, antifúngicas e antibacterianas, revelando um elevado potencial para a saúde humana. Dentre estas propriedades, a mais estudada e conhecida atualmente é a antioxidante [31], [39], [40].

Uma vez que o bagaço é composto maioritariamente pelas grainhas da uva e pelas películas, é importante ressaltar as características individuais destes componentes. Isto porque o bagaço pode ser valorizado no seu todo, como também separadamente entre os seus componentes [24].

4.1.3.1. Películas

As películas são correspondentes à parte externa do bago da uva, equivalendo a 7 a 12% em massa do bago. As películas correspondem a cerca de 65% do bagaço total em massa [24], [41].

Após a desidratação do bagaço e separação das grainhas e do engaço, as películas denominam-se folhelhos. Estes folhelhos representam cerca de 40 a 50% em massa do bagaço não fermentado. A composição dos folhelhos é de 20 a 27% de celulose, 10 a 15% de proteínas, até 13% de humidade, 5 a 8% de matéria gorda, até 9% de minerais e até 3% de taninos [25], [38], [41].

Sendo uma boa fonte de compostos fenólicos, o aproveitamento das películas está muito relacionado com o processo de vinificação e ainda com a extração efetuada, estando dependente do tipo de solvente, temperatura e tempo de extração, por exemplo [42], [43].

4.1.3.2. Grainhas

As grainhas correspondem a cerca de 20 a 25% em massa do bagaço húmido e cerca de 40% do bagaço prensado e desengaçado. Relativamente à uva, a grainha representa 3% em massa [17].

O conteúdo das grainhas é de cerca de 25 a 45% de água, até 40% de conteúdos fibrosos, 15 a 20% de substâncias gordas, 11% de proteínas e 7% de compostos fenólicos como taninos, além de outras substâncias tais como açúcares e minerais [34], [38]. O conteúdo fenólico das grainhas chega até 70% dos compostos extraíveis, tornando a grainha uma boa fonte de antioxidantes naturais [24], [44].

As grainhas constituem um dos subprodutos de maior potencial de combustão, para além de serem ricas nutricionalmente e benéficas à saúde humana pelo conteúdo oleico, de ácido linoleico e compostos fenólicos. Outras aplicações incluem a indústria cosmética, de rações e adubos e ainda as indústrias enológicas para extração de taninos [37], [45].

4.1.4. Borrás

A borra de vinho constitui cerca de 14% em massa dos resíduos da indústria vinícola [34]. Trata-se de um resíduo que é gerado na etapa de trasfega, uma vez que surge como precipitado nos recipientes que possuem vinho após a fermentação ou armazenamento [25]. Portanto, é um resíduo que fica localizado no fundo dos barris de vinho, incluindo também recipientes após processos como filtração e centrifugação e outros tratamentos do vinho [24].

O estado de maturação das uvas influencia diretamente a quantidade de borra que se irá formar. Outros fatores que influenciam esta quantidade são o estado das uvas no momento da vindima, o clima e até a técnica utilizada na vinificação [46]

Na figura 4.2 encontra-se representada a borra de vinho. A fotografia é da empresa Ferreira Gomes & Filhos.



Figura 4.2 - Borrás de vinho [25].

As borras de vinho são heterogéneas e, em termos físicos, contêm partes líquidas e sólidas [6]. A sua constituição apresenta um elevado teor de vinho, entre 70 e 90%, valor que é esperado uma vez que este resíduo é gerado após a trasfega do vinho entre recipientes. Além disso, as borras de vinho apresentam entre 2,5 e 4% de substâncias tartáricas e ainda outras substâncias diversas, como resquícios de grainhas, películas e engaços das etapas anteriores, partículas de terra, mucilagens (secreções ricas em polissacarídeos, entre 6,5 e 7,5% em massa das borras), leveduras de fermentação, sílica, taninos, sulfatos, compostos fenólicos, ácido pectico e pectato de cálcio, entre outras [17], [41], [47]. Além disso, as borras de vinho libertam enzimas que favorecem a hidrólise e transformação de substratos polifenólicos em compostos

fenólicos de alto interesse, como o ácido gálico e o ácido elágico [48]. A valorização das borras de vinho é interessante uma vez que é possível obter extratos ou produtos semiacabados para a utilização nas indústrias alimentar e farmacêutica [49].

4.1.5. Sarro

O sarro do vinho é referido, na maior parte da bibliografia, incorporado à borra. Trata-se de um resíduo gerado na trasfega, assim como a borra, porém mais resistente, duro e sólido, pelo que fica incrustado nos recipientes de trasfega [17]. A composição dos sarros costuma ser de 70% de bitartarato de potássio, 10% de tartarato de cálcio e 20% de outras substâncias. Portanto, o potencial de valorização está muito relacionado ao ácido tartárico contido [25].

4.2. Quantidades de resíduos

Numa análise de valorização dos resíduos, é importante haver uma perceção da quantidade de resíduos que se formam. Esta perceção é necessária não apenas de maneira generalizada, mas permite fazer a distinção da quantidade de resíduos formados por categoria, auxiliando na avaliação da valorização dos resíduos. Sendo assim, é possível perceber qual resíduo é mais rentável valorizar, uma vez que, tendo potencial de valorização, é produzido em maior quantidade. Assim, garante-se um maior aproveitamento dos componentes do resíduo em questão e maior percentagem de resíduos valorizados.

Estima-se que, para cada tonelada de uva processada, 0,13 toneladas de bagaço, 0,06 toneladas de borras, 0,03 toneladas de engaço e 1,65 m³ de efluentes sejam gerados [50]. Mais ainda, no ano de 2019 cerca de 85 milhões de toneladas de uva foram produzidas no mundo [51].

Um estudo na Fundação Eugénio de Almeida, onde são produzidos vinhos tinto, branco, rosé e espumante, permitiu avaliar quantitativamente o vinho total produzido em função da entrada de uvas e os resíduos produzidos em função desta produção no decorrer de seis anos. A produção total de vinhos desta fundação, bem como a quantidade de uvas recebida, entre os anos de 2008 e 2013, encontra-se representada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Quantidade de vinho total produzido a partir das uvas rececionadas [52].

Ano	Uvas (t)	Vinho total (hL)
2008	3431	23500
2009	4446	22700
2010	3959	28100
2011	3776	28800
2012	3324	23600
2013	4192	18900
Média	3855	24300

Na figura 4.3, encontram-se as quantidades dos diferentes vinhos produzidos entre os anos de 2008 e 2013. Os valores podem ser consultados na tabela B.1, no anexo B.

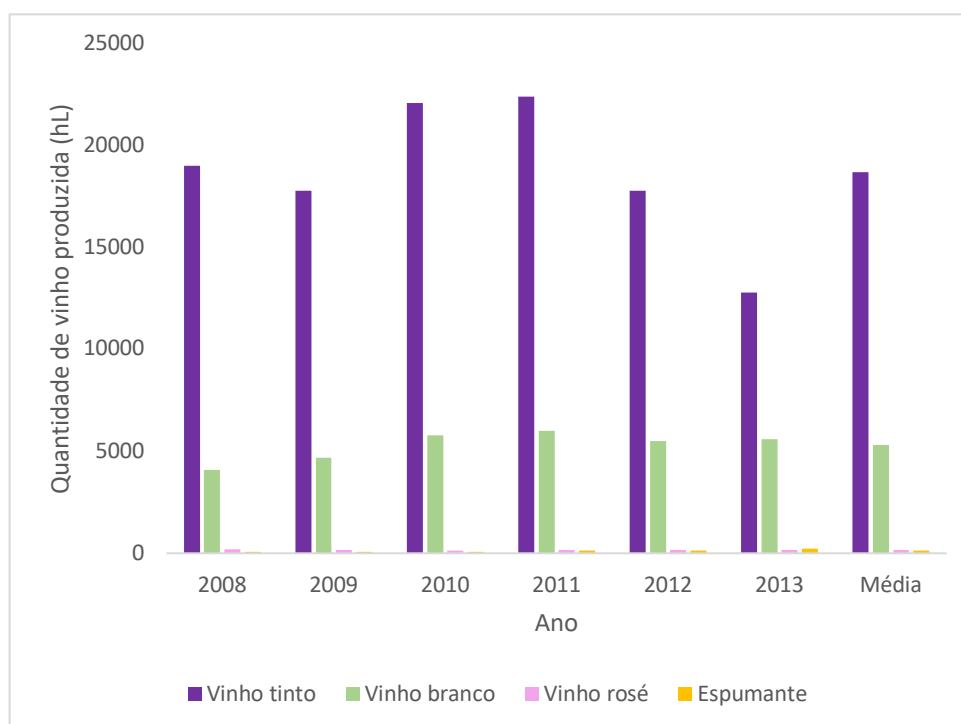


Figura 4.3 - Quantidade de vinho produzida por categoria anualmente.

A partir da tabela 4.1, torna-se possível calcular, em média, a quantidade de vinho produzido a partir de uma quantidade de uvas rececionadas, considerando que houve produção maioritária de vinho tinto, seguido pelo vinho branco, e uma menor produção de vinho rosé e espumante. Ainda assim, concluiu-se que são produzidos, em média, 6,3 hL de vinho para cada tonelada de uvas que entram no processo.

Além disso, no mesmo período de 2008 a 2013, foram analisados os resíduos gerados durante a produção do vinho. Estes resultados, também da Fundação Eugénio de Almeida, foram a fonte de elaboração da figura 4.4 e os resultados encontram-se na tabela B.2, no anexo B. É importante referir que, neste estudo, o sarro foi incluído nas borras, o bagaço engloba películas e grainhas, e o engaço inclui possíveis folhas. A figura 4.3 apresenta a quantidade de cada resíduo produzida em cada ano, entre 2008 e 2013.

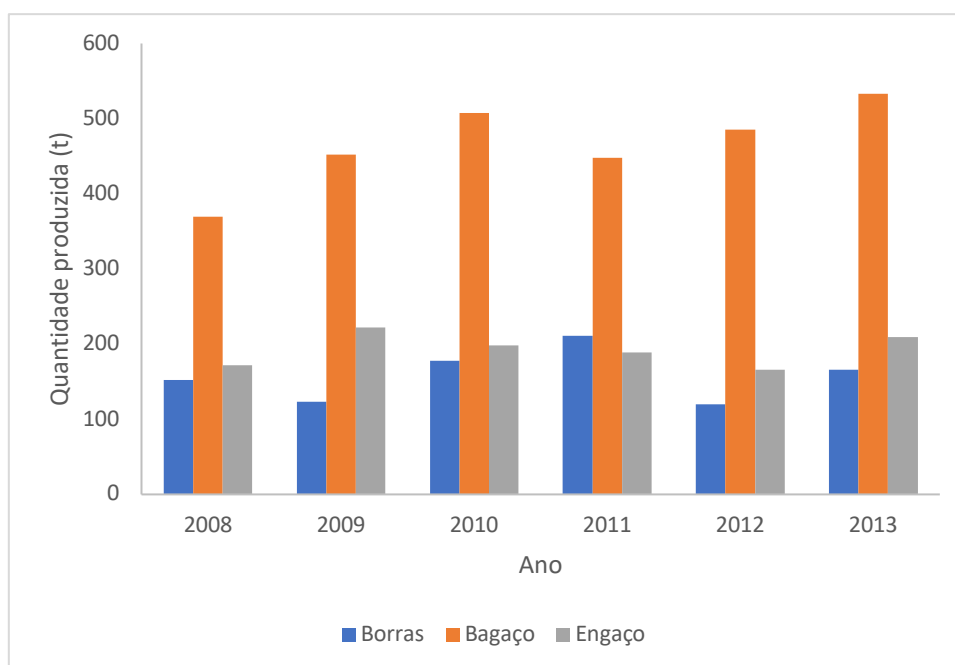


Figura 4.4 - Representação gráfica da quantidade de resíduos produzida em função do ano de produção.

A partir da análise da figura 4.4 é possível perceber que a quantidade de bagaço formado é sempre superior aos demais resíduos, tratando-se assim de um resíduo de extrema importância no que diz respeito à valorização. Isto porque o volume de produção do mesmo é maior, pelo que o potencial de valorização e reaproveitamento é maior.

Relativamente às borras e ao engaço, estes têm quantidades similares de produção. No entanto, com exceção do ano de 2011, o engaço tem maior quantidade em massa de resíduo gerado. Ainda assim, ambos os resíduos possuem potencial de valorização, visto que são resíduos com quantidades acima de 100 toneladas por ano, que ainda é bastante elevada.

4.2.1. Índice de resíduo por volume de vinho produzido

A existência de um índice de resíduo produzido por volume de vinho produzido é interessante, uma vez que permite prever a quantidade em massa (kg) de resíduos produzidos para um determinado volume (hL) de vinho produzido, obtendo-se um índice em kg/hL. Esta análise pode ser efetuada através da combinação dos resultados previamente expostos e está apresentada na figura 4.5. A tabela B.3, que originou esta figura, encontra-se no anexo B.

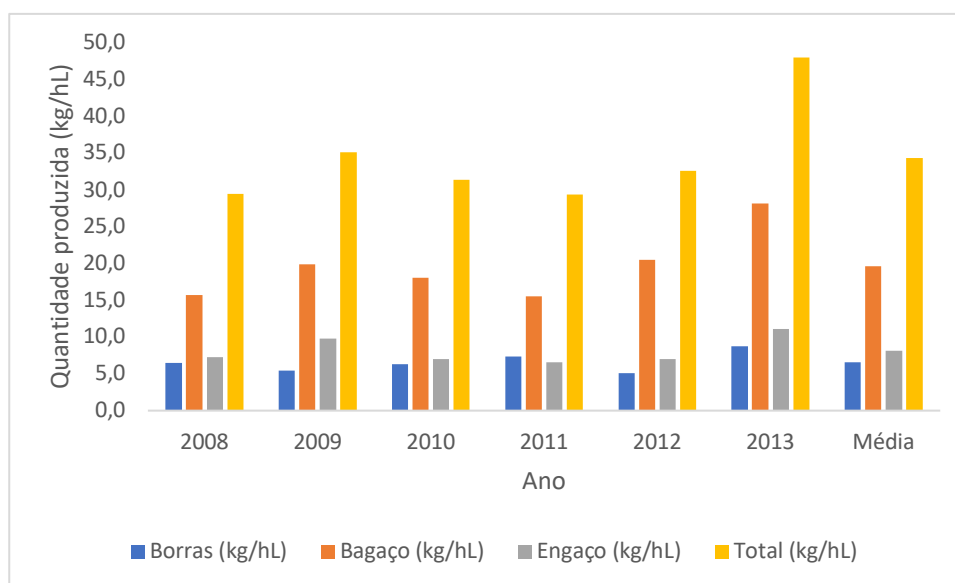


Figura 4.5 - Produção de resíduos, em kg/hL em função do ano, entre 2008 e 2013, na Fundação Eugénio de Almeida.

Através da figura 4.5, é possível perceber que o bagaço é o resíduo produzido em maior quantidade por hL de vinho produzido, com cerca de 19,7 kg/hL em média, seguido pelo engaço, com 8,1 kg/hL e, por fim, as borras, com 6,6 kg/hL. Além disso, já existem estudos que preveem a quantidade de resíduos gerados por hL de vinho produzido diferenciando o vinho tinto e o branco. Sendo assim, estes resultados são obtidos através da análise dos dois diferentes processos produtivos. Estes resultados encontram-se apresentados na figura 4.6 e a tabela B.4, que apresenta os resultados detalhados, encontra-se no anexo B. É importante referir que, neste estudo, o bagaço foi separado em películas e grainhas [17].

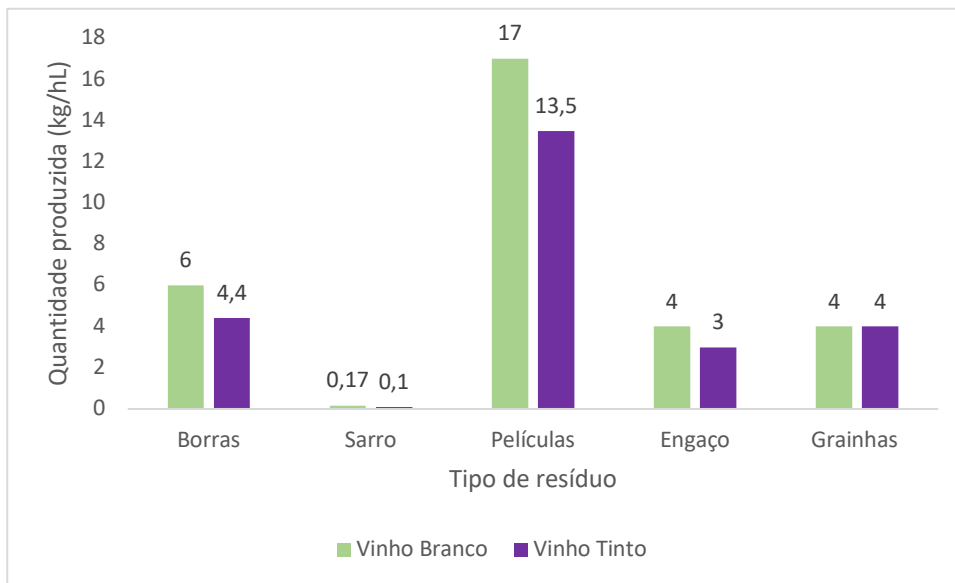


Figura 4.6 - Resíduos produzidos, em kg/hL de vinho produzido, diferenciando tinto e branco [17].

A partir da figura 4.6, é possível obter os índices de produção de cada resíduo, separando-os de acordo com a produção de vinho tinto e branco. Estes índices são utilizados em diversos estudos e empresas para prever a produção de resíduos de acordo com a quantidade de vinhos produzida [17], [25], [41], [52].

Além disso, percebe-se que as grainhas são produzidas na mesma proporção, tanto para o vinho branco quanto para o tinto. Para os demais resíduos, a produção de vinho branco gera mais resíduos do que a produção de vinho tinto. Ainda é possível concluir que as borras são geradas em maior quantidade que o engaço, tanto para o vinho tinto quanto para o branco.

A obtenção destes índices gerais de produção de resíduos por categoria, fazendo a distinção do tipo de vinho produzido, é de extrema relevância. Isto porque, a partir destes índices, uma indústria consegue facilmente prever a quantidade de resíduos gerados para o volume de vinho, tanto tinto quanto branco, produzidos.

4.2.2. Resíduos a nível mundial

A nível mundial, foi possível analisar a quantidade de resíduos produzidos, para a produção de vinho branco e tinto anualmente. Estes resultados encontram-se presentes na figura 4.7, e os dados em pormenor encontram-se na tabela B.5, no anexo B. É importante referir que, no estudo do qual estes dados foram retirados, não foi feita distinção do sarro das borras [52].

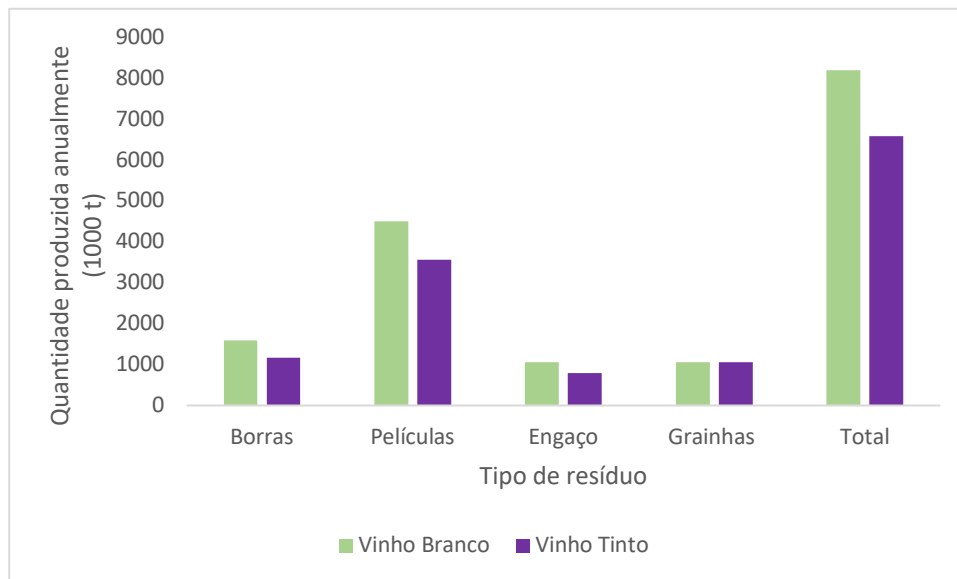


Figura 4.7 - Quantidade de resíduos produzida anualmente no mundo.

Através da análise da figura 4.7, conclui-se que a produção de vinho branco gera mais resíduos mundialmente (8,215 milhões de toneladas de resíduos por ano) do que a produção de vinho tinto (6,598 milhões de toneladas de resíduos anualmente). Em ambas as produções, o bagaço é o resíduo mais gerado, seguido das borras e, por fim, das grainhas e engaço. Segundo a Organização Internacional de Vinhas e Vinho (OIV), cerca de 75 000 toneladas de resíduos são geradas para cada milhão de hL de vinho produzido. Sabendo que a produção de vinho mundialmente equivale a cerca de 260 milhões de hL por ano, isto representa a geração anual de 19,5 milhões de toneladas de resíduos [53].

No Brasil, estima-se que a produção de vinho gere 59,4 milhões de kg de bagaço [54]. Em países como Espanha, França e Itália, os três maiores produtores de vinho no mundo, o bagaço gerado enquanto resíduo da produção de vinhos corresponde a 240 a 250 milhões de kg [55], [56].

4.2.3. Resíduos em Portugal

Da mesma maneira, existem dados de resíduos produzidos em Portugal anualmente. Estes resultados encontram-se na figura 4.8, e a tabela B.6 detalha os resultados obtidos, a qual encontra-se no anexo B. É importante referir que, no estudo do qual estes dados foram retirados, não foi feita distinção do sarro das borras [52].

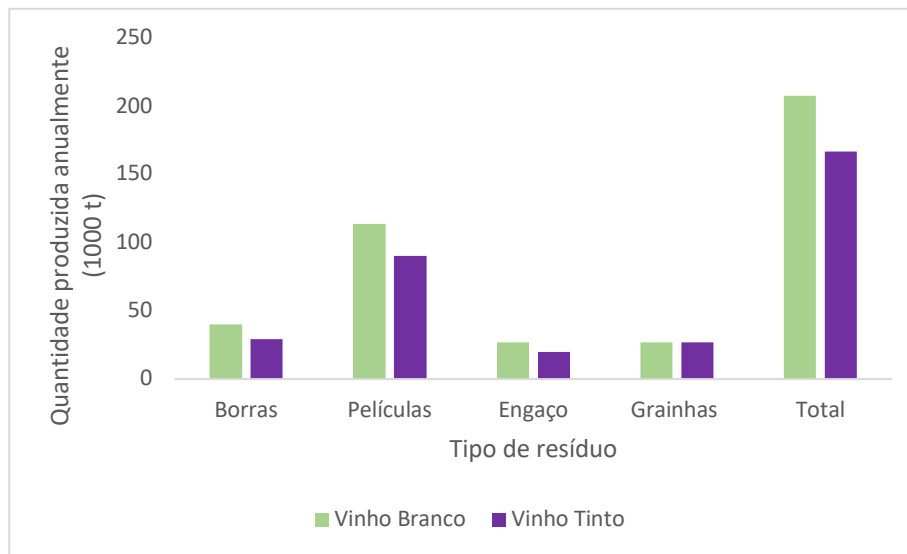


Figura 4.8 - Produção de resíduos da indústria vinícola anualmente em Portugal.

Através da análise da figura 4.8, conclui-se que, tal como a nível mundial, a produção de vinho branco gera mais resíduos (207,7 mil toneladas por ano) do que a produção de vinho tinto (166,8 mil toneladas por ano). Deste modo, Portugal representa cerca de 2,5% da produção de resíduos de vinhos brancos mundial e cerca de também 2,5% da geração de resíduos oriundos da produção de vinho tinto. Além disso, relativamente às quantidades por categoria de resíduo, o bagaço é o resíduo com maior quantidade, seguido pelas borras, grainhas e engaço.

5. Valorização dos resíduos da indústria vinícola

Após a perceção dos resíduos sólidos diretos gerados na produção de vinhos, suas características e quantidades, serão neste capítulo abordadas as diferentes estratégias de valorização de cada um dos resíduos apresentados, bem como as aplicações a que se destinam. Esta abordagem será feita segundo a categoria do resíduo por ordem cronológica de desenvolvimento.

5.1. Engaço

O engaço corresponde aos pequenos galhos e cachos da uva, removidos na etapa de desengace. A sua valorização até a presente data é ampla, apesar de não ser o resíduo de maior quantidade gerado na indústria vinícola. Na figura 5.1 encontra-se um resumo das valorizações do engaço conhecidas até a data atual, que serão descritas de seguida.



Figura 5.1 - Resumo das valorizações do engaço da uva.

5.1.1. Fertilizantes

Uma das primeiras aplicações do engaço enquanto resíduo valorizado foi o seu potencial fertilizante. Isto porque o engaço da uva possui um alto teor de fibras, como a lenhina e a celulose, e uma boa composição de minerais nutritivos, especialmente nitrogénio e potássio. Além disso, a fertilização do solo é uma estratégia simples de realização. As amostras de

engaço do estudo de Bertran et. al , 2004 foram recolhidas entre agosto e outubro na área do Mediterrâneo e apresentaram uma humidade média de 20% [57].

O processo de compostagem foi realizado num terreno descoberto em que eram colocadas duas camadas, uma de engaços e outra de terra. O projeto inicial durou 115 dias e foram montadas duas estacas, de 2,5 m de diâmetro e 1,5 m de altura, com o auxílio de um equipamento de mistura mecânico, que também ajuda a manter areação. Uma das estacas foi montada na proporção 1:1 (terra/engaços v/v) e outra na proporção 1:2 (terra/engaços v/v). Espera-se que a primeira estaca tenha proporções mais adequadas, mas que a segunda apresente uma melhor relação C:N [57].

Como resultado, observou-se que a proporção 1:2 permitiu atingir temperaturas mais altas mais rapidamente, revelando-se mais adequada para a compostagem, além de utilizar maior quantidade de resíduos. Mais ainda, a relação C:N foi similar à encontrada nos solos e os engaços estavam mais facilmente integrados à terra, proporcionando melhores resultados. Por fim, o estudo indica a necessidade de se manter a humidade acima de 55% para garantir a atividade microbiana e, para isso, recomenda-se que, nos primeiros dez dias, homogeneíze-se as estacas para garantir o teor de humidade adequado e uma distribuição homogénea da compostagem. Verificou-se ainda que, no inverno, o estado inicial dos engaços e do ambiente não necessitavam a rega das estacas devido ao teor de humidade já ser suficiente [57].

5.1.2. Produção de ácido láctico

Alguns estudos revelaram a capacidade de reaproveitar resíduos da agricultura para a obtenção de biocombustíveis, fertilizantes e aditivos orgânicos, como o ácido láctico [58]. O ácido láctico pode ser utilizado como acidificante, aromatizante, solução tampão de pH ou inibidor de deterioração bacteriana em diversos alimentos processados [59]. Normalmente, os resíduos utilizados para a produção deste ácido tinham apenas a fração celulósica e substratos amiláceos como fontes de carbono [59]. No entanto, a valorização do engaço para a produção de ácido láctico procura utilizar a hemicelulose, apesar da dificuldade de fermentação que esta apresenta [60].

O processamento do engaço da uva é efetuado em meio ácido através de uma pré-hidrólise de modo a converter os polissacarídeos da hemicelulose (xilano, manano e galactano) nos monossacarídeos correspondentes (xilose, manose e galactose). As condições de hidrólise são de 3% de H₂SO₄, 15 minutos a 130 °C, com uma proporção líquido/sólido de 8:1 (g/g). Posteriormente, é efetuada uma neutralização com CaCO₃ até um pH de 6,5 e o precipitado

formado (CaSO_4) é separado do sobrenadante por filtração [61]. As soluções sacarídeas obtidas são fontes renováveis para que seja produzido o ácido láctico sem haver emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, emissão que existe quando os substratos são combustíveis fósseis [59].

O microrganismo utilizado foi *L. pentosus*, num meio de 20 g de glucose/L, 5 g de extrato de levedura/L, 10 g de peptona/L, 5 g de acetato de sódio/L, 2 g de citrato de sódio/L, 2 g de K_2HPO_4 /L, 0,58 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /L, 0,12 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /L, 0,05 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /L e 20 g de ágar/L a 31°C por 24 h. Os inóculos foram preparados por solubilização de células de placas com 5 mL de hidrolisado esterilizado. Além disso, o extrato de levedura foi substituído por borra de vinho destilada para avaliar o efeito [59].

A fermentação foi realizada num fermentador com capacidade de 2L a 250 rpm e 1,4 L de volume de trabalho, a 31 °C e pH controlado a 5,85. Foi considerado atingido o estado estacionário em cultura contínua após terem passado três tempos de residência e três medidas consecutivas de concentração de células e substratos essencialmente equivalentes, com um máximo de 10% de desvio. O resultado foi considerado positivo, pelo que a obtenção de ácido láctico foi conseguida através da utilização de soluções sacarídeas obtidas do engaço da uva. Além disso, quando foi utilizada borra de vinho destilada, o resultado foi semelhante à aplicação do extrato de levedura, pelo que seria possível reaproveitar dois resíduos vinícolas na mesma valorização [59].

5.1.3. Recuperação de polifenóis

O engaço pode ser valorizado através do aproveitamento dos polifenóis que constituem a sua composição. No estudo de Karvela et al, 2009, os polifenóis não só são extraídos do engaço como é desenvolvida uma estratégia de otimização. Os polifenóis apresentam um elevado potencial de aplicação, uma vez que apresentam propriedades antioxidantes e eliminação de radicais livres.

Depois do desengace, engaços de diversas espécies de uvas (Savatiano, Moschofilero e Agiorgitiko) foram coletados e transferidos para um laboratório, onde foram armazenados a 40 °C [62]. Relativamente ao processo, os engaços foram liofilizados, moídos em pó fino através de um liquidificador doméstico e a clorofila foi removida com extrações sequenciais utilizando diclorometano. Cerca de 0,5 g de material isento de clorofila foi colocado em um frasco de vidro de 30 mL com 10 mL de solvente, composto por quantidades variadas de etanol diluído.

Todos os sistemas de solventes utilizados possuíam, em sua composição, ácido cítrico (1g/L) e foram ajustados ao pH pretendido com uma solução de NaOH 1N [62].

Posteriormente, as amostras são procedidas às extrações, que foram realizadas sob agitação magnética a 400 rpm, à temperatura ambiente (22 ± 2 °C) por períodos de tempo pré-determinados. Após o término da extração, os extratos foram filtrados em papel de filtro e armazenados a -20 °C até serem analisados. Todos os extratos também foram filtrados através de filtros de seringa de 0,45 µm antes das determinações [62].

Foram efetuadas as seguintes determinações: total de polifenóis, total de flavonóis, total de flavonas, proantocianidinas, atividade anti radicais livres e poder redutor. As determinações foram realizadas através de cromatografia HPLC com detetor de arranjo de díodos e através de cromatografia líquida com espectrometria de massa. A coluna HPLC era de 250 mm x 4,6 mm e foi mantida a 40 °C. Foram utilizados dois eluentes: ácido trifluor-acético (TFA) 0,05% (eluyente A) e acetonitrila com 0,05% de TFA (eluyente B). O caudal foi de 1 mL/min, seguindo o seguinte plano: 5 min com 5% B; 65 min com 50% B. A monitorização do eluato foi efetuada a 275, 290, 320 e 360 nm. Para a cromatografia líquida com espectrometria de massa, a coluna utilizada foi de 125 mm x 2 mm mantida a 40 °C. Os eluentes foram ácido acético 2,5% (eluyente A) e metanol (eluyente B), a um caudal de 0,33 mL/min, segundo o programa: 0-5 min 0% B, 5-35 min 100% B [62].

Neste estudo, concluiu-se pela primeira vez que os grupos de polifenóis e a sua concentração na amostra são cruciais para definir as condições de extração. Através do processo de otimização, tornou-se evidente que os flavonóis necessitam de serem dissolvidos em etanol a 60%, ao contrário das flavonas, que são recuperadas com etanol a 40%. Para as proantocianidinas, concentrações entre 44,2 e 53,1% de etanol apresentaram os resultados mais satisfatórios [62].

Outro fator relevante para as extrações é o pH. O pH ótimo para os flavonóis foi entre 2 e 3, apresentando maiores rendimentos. Para as flavonas, a extração foi mais eficiente a um pH entre 4,5 e 6. Já para as proantocianidinas, um pH 2 foi ótimo para a extração. Relativamente ao tempo de extração, os flavonóis apresentaram tempos ótimos entre 1 e 3,5 horas. As flavonas tiveram tempo ótimo entre 1 e 5 horas e as proantocianidinas de 5 horas [62].

Por fim, conclui-se que os engaços da uva apresentam maioritariamente flavonóis e flavonóis glicosídeos. No entanto, as proantocianidinas caracterizam o maior potencial antioxidante dos extratos obtidos. Portanto, trata-se de um estudo relevante para a abordagem

de recuperação seletiva dos compostos presentes no engaço, permitindo a extração de componentes particulares [62].

5.1.4. Propriedades papeleiras

O engaço da uva pode ser tratado como são tratadas madeiras, a fim de explorar as propriedades papeleiras do mesmo. No estudo de Costa (2010), foram utilizados engaços da espécie *Vitis vinifera*, recolhidos em 2008 na Quinta do Serrado, em Portugal. Estes engaços foram secos à temperatura ambiente e armazenados em sacos plásticos para a conservação [63].

O pré-tratamento do engaço é dado com vapor durante 5 minutos, à temperatura de 100 °C. Depois deste tempo, o reator é fechado e a temperatura aumentada até 140 °C, à pressão de 3,5 bar por 10 minutos. Num refinador, o material já tratado com vapor foi refinado. Depois disso, foi desintegrado e centrifugado, de modo a retirar o excesso de água. Por fim, o material obtido é espalhado por tabuleiros para secar à temperatura ambiente [63].

Algumas determinações são efetuadas para a caracterização do engaço, nomeadamente o teor de humidade, de cinzas, de teor de extratáveis em acetona e em água quente, proteínas, taninos, teor de lenhina, teor de celulose, hemicelulose e açúcares [63].

Após a refinação do engaço a quente, este passa por um pré-tratamento alcalino de 20 g de amostra com 600 mL de NaOH 15%. Depois, a pasta termomecânica obtida é filtrada e lavada com água destilada até a neutralização e, por fim, secas à temperatura ambiente. Por fim, as pastas passam por um processo de branqueamento a diversas condições em que variam temperatura, tempo, consistência, o teor de NaOH, de Na₂SiO₃, H₂O₂, Na₂S₂O₄ e pressão de O₂. As pastas branqueadas são constituídas basicamente por celulose (72,0%), lenhina (23,4%) e hemicelulose (4,6%). [63].

Por fim, o processo de refinação das pastas branqueadas é o que garante a formação das folhas. O objetivo da refinação é hidratar a fibra, para que esta torne-se mais flexível e quanto maior é a retenção de água nas fibras, maior é a área de contacto entre as fibras no papel, o que garante uma melhor adesão entre as fibras e as propriedades físicas e mecânicas da pasta e, por consequência, do papel produzido [64].

São avaliadas algumas características da pasta branqueada, sendo elas a drenabilidade, a gramagem e a capilaridade, para além das características físico-químicas, mecânicas e ópticas (das quais a brancura é a mais relevante). A partir destes resultados, pôde-se concluir que o engaço da uva possui propriedades papeleiras a serem reaproveitadas através da valorização da celulose, da lenhina e da hemicelulose presentes no engaço [63].

5.1.5. Produção de ácido feniláctico

Da mesma maneira que foi utilizado o engaço da uva para a produção de ácido láctico, um estudo propõe a produção de ácido láctico e também feniláctico a partir do engaço da uva hidrolisado. Os microrganismos utilizados foram *Lactobacillus plantarum* (para a produção de ácido láctico) e *L. pentosus* (para a produção de ácido feniláctico). A partir da técnica de co-cultura destas duas espécies, a hemicelulose e a celulose presentes no engaço funcionam como fontes de carbono para a produção dos ácidos mencionados [65].

Primeiramente, o engaço é tratado num homogeneizador e a biomassa resultante passa por dois tratamentos ácidos. O primeiro utiliza uma elevada proporção sólido/líquida a 30 °C. Posteriormente, uma proporção baixa de sólido/líquido a 120 °C. O hidrolisado resultante contém xilose, arabinose e glucose. Da mesma maneira que a produção de ácido láctico foi conseguida, este estudo permite comprovar também a produção de ácido feniláctico [65].

5.1.6. Matéria-prima lenhocelulósica

O engaço da uva constitui um resíduo renovável que pode ter a sua biomassa lenhocelulósica convertida em produtos de valor acrescentado, tornando-se um substituto, muitas vezes, dos combustíveis fósseis. Na figura 5.2 encontra-se um esquema do resumo dos tratamentos aplicados à biomassa lenhocelulósica do engaço da uva e do potencial de aplicação do engaço da uva quando a biomassa lenhocelulósica é explorada [66].

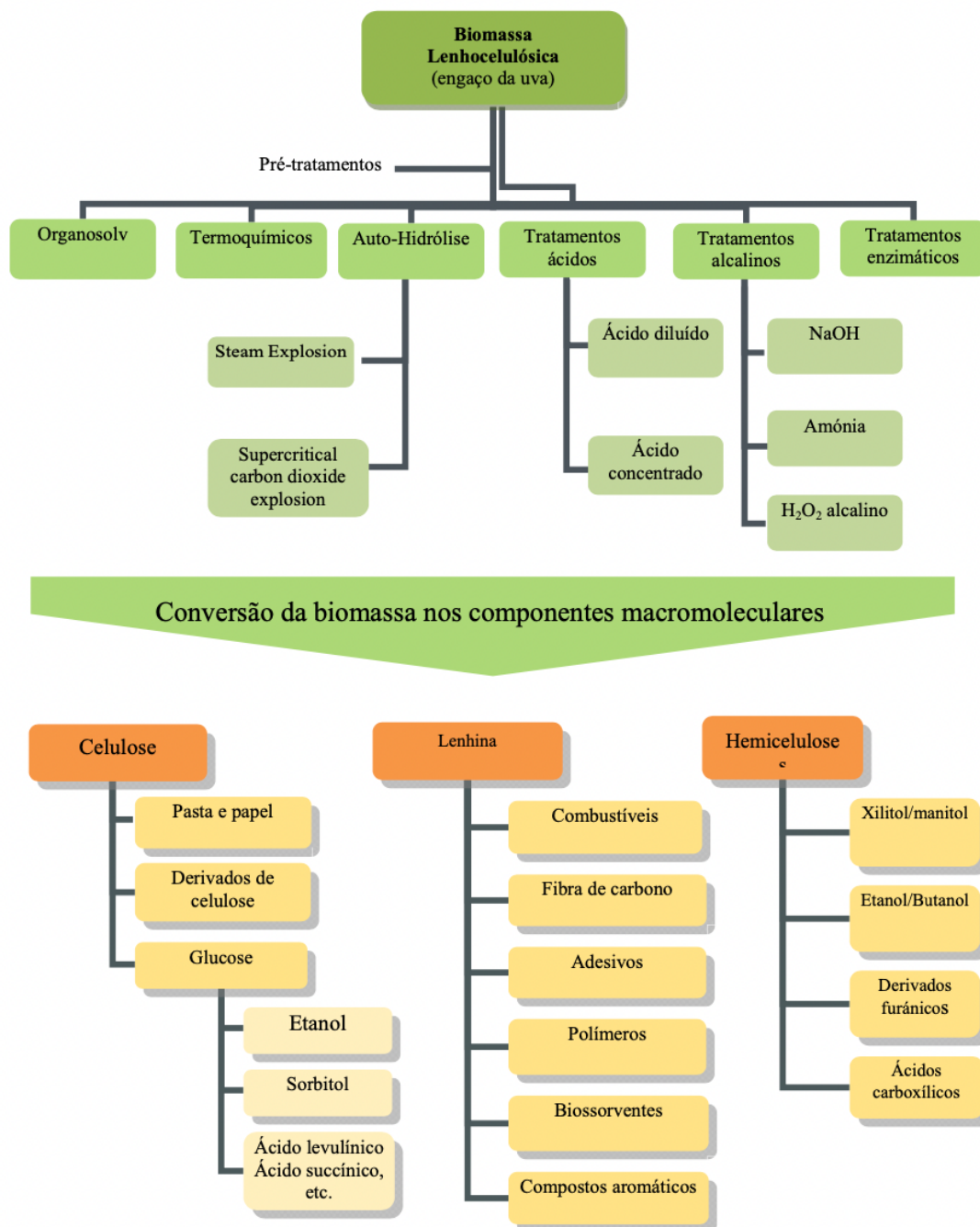


Figura 5.2 - Produtos de valor acrescentado gerados a partir do tratamento da biomassa lenhocelulósica do engação da uva [66].

Para avaliar os constituintes do engação e as suas possíveis aplicações, foram utilizados engãos de uva da variedade *Vitis vinifera*. Estes engãos foram recolhidos, secos à temperatura ambiente, moídos num moinho de martelos e peneirado até serem obtidas frações de 40-60 mesh. Relativamente às análises efetuadas, como em outros estudos, o engação foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, extratáveis (em acetona, diclorometano e em água quente), proteínas, taninos, lenhina, celulose e hemiceluloses. Além disso, a celulose foi isolada pelo método de

Kürschner-Hoffer e caracterizada por difração de raios-X. A lenhina Klason foi determinada segundo a norma Tappi T 204 om-88 e caracterizada por FTIR e ^{13}C CP/MAS RMN [66].

Através deste estudo, foi possível concluir que a lenhina do engaço é do tipo HGS, além de ser muito condensada e estruturalmente associada a outros componentes do engaço. Uma vez que trata-se de um resíduo lenhocelulósico com elevados teores de compostos fenólicos, uma aplicação interessante é a indústria de painéis MDF, inclusive porque permite uma aplicação direta, que só exige a refinação, sem qualquer processamento químico. Além disso, concluiu-se que os compostos fenólicos podem ser explorados como resinas naturais e o engaço poderia ser utilizado na produção de pellets. Outra aplicação a explorar consiste na obtenção de derivados de celulose, dado que a acetilação parcial da celulose em fase heterogénea torna possível a manipulação do grau de substituição da celulose, de modo a obter materiais biodegradáveis [66].

5.1.7. Bio surfactantes

Bio surfactantes são moléculas produzidas por microrganismos que tendem a reduzir a tensão superficial (entre líquido e gás) e interfacial (entre fases imiscíveis líquido-líquido) de soluções e ainda a formar emulsões [67]. Subprodutos agroindustriais apresentam baixo custo e possuem altos níveis de carboidratos ou lipídios que favorecem o crescimento microbiano e a síntese de bio surfactantes, constituindo assim alternativas sustentáveis interessantes na produção de bio surfactantes [68].

No estudo de Camargo et al, a bactéria *Bacillus tequilensis* foi o microrganismo utilizado para produzir os bio surfactantes. Esta bactéria foi reativada utilizando sal mineral que continha (em g/L) NaNO_3 (2,97), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,4), KCl (1,0), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1), Na_2HPO_4 (24,3), NaCl (20) e extrato de levedura (10). Desta forma, o pH foi ajustado para 7,4 e a amostra foi colocada numa autoclave a $121\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. O meio de cultura foi colocado em tomas de 50 mL em matrizes de 250 mL de capacidade e foram incubados sob agitação de 150 rpm à temperatura constante de $35\text{ }^\circ\text{C}$ por 48h [67].

Amostras de engaços de uva foram secas à temperatura ambiente, moídas até um tamanho inferior a 1 mm, homogeneizadas de maneira a evitar diferenças na composição e armazenadas com tratamentos para conseguir aproveitar as frações de celulose e de hemicelulose. O primeiro tratamento consiste numa diluição ácida para solubilizar hemiceluloses, na qual dilui-se em H_2SO_4 2% a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos utilizando uma proporção líquido/sólido de 8 g/g. O produto foi filtrado e a fase líquida foi levada a pH 6 com CaCO_3 , filtrada novamente e

finalmente a fase líquida resultante foi tratada com carvão ativado numa proporção de 10 g de hidrolisado/1 g de carvão ativo, agitada a 150 rpm por 1 hora a 25 °C, depois filtrada para obter uma solução límpida. O meio de cultura utilizado consiste no sobrenadante, que é composto maioritariamente por xilose, glicose e pequenas quantidades de inibidores, como ácido acético [61], [67].

Posteriormente, procedeu-se ao estágio alcalino e à hidrólise enzimática. Após isso, a produção de bio surfactantes foi avaliada em nove diferentes meios de cultura e, por fim, procedeu-se a um *scale up* para produção em bio reator de 2 L. Foram analisados os seguintes parâmetros: consumo de açúcares por HPLC, crescimento bacteriano, determinação da tensão superficial e extração de bio surfactante. Foi possível concluir que a bactéria *B. tequilensis* ZSB10 consumiu açúcares provenientes da hemicelulose e celulose, que foram obtidos do engaço da uva tratado, produzindo assim bio surfactantes, tanto na presença quanto na ausência de sais [67].

5.1.8. Desenvolvimento de bebidas licorosas

Um estudo de 2017 teve como objetivo a preparação de licores de engaço de sete castas diferentes, cinco tintas e duas brancas, da região do Douro. Com esta preparação, avaliou-se também o potencial em compostos bioativos, por meio da quantificação do conteúdo em compostos fenólicos (fenóis, flavonoides e orto- difenóis), bem como a atividade anti radicalar. Os engaços foram descongelados, lavados e secos em estufa durante 72 horas a uma temperatura de 40 °C. Depois, foi efetuada a moagem do engaço seco [69].

A extração dos compostos fenólicos foi realizada com 40 mg de engaço seco e moído, em 1,5 mL de metanol 70% (v/v). As amostras foram centrifugadas a 5000 rpm durante 15 minutos, depois dos quais retirou-se o sobrenadante. Este processo, desde a adição do solvente até a remoção do sobrenadante, foi realizado até o sobrenadante sair límpido. Por fim, a amostra foi colocada num balão volumétrico de 10 mL [69].

Os licores foram preparados a partir de engaços descongelados e lavados. As amostras eram preparadas com 100 g de engaço e 200 g de açúcar, que eram colocados num frasco de 1 L, ao qual foram adicionados 500 mL de aguardente vínica, com teor alcoólico de 70%. O frasco é fechado e agitado manualmente três vezes, depois é colocado em agitação à temperatura ambiente por 15 minutos. Por fim, é armazenado em local isolado de luz à temperatura ambiente. Foram retiradas amostras em alguns dias após a produção, até um total de 60 dias [69].

Foram efetuadas determinações dos teores de fenóis totais, flavonoides, orto- difenóis e da atividade anti radicalar. Foi possível concluir que as castas tintas possuem teores fenólicos mais elevados do que as castas brancas. Além disso, esses teores variam também com a própria casta e condições climáticas da produção da uva. Foi observado ainda que as castas que apresentaram teores mais elevados em compostos fenólicos tiveram o seu respetivo licor também com a maior concentração de fenólicos, e o mesmo raciocínio aplica-se para as amostras com teor fenólico mais baixo. É importante referir que, quanto maior o teor fenólico, maior o potencial biológico. Por fim, seria interessante avaliar colheitas de diferentes anos, bem como adicionar sumos cítricos aos licores para reduzir o teor alcoólico e avaliar características sensoriais [69].

5.1.9. Alimentação animal

A aplicação do engaço da uva na alimentação animal não possuía grande destaque nas pesquisas, uma vez que o engaço apresenta limitações nutricionais e teores elevados de componentes anti nutricionais, nomeadamente os compostos fenólicos, especialmente os taninos e a lenhina. A lenhina ainda possui uma relação negativa com a digestibilidade, dado que quanto maior o teor de lenhina, menor é a digestibilidade do substrato. Por isso, para que o engaço seja utilizado para a alimentação animal, é necessário aplicar tratamentos que valorizem nutricionalmente este resíduo da indústria vinícola de maneira segura e barata, podendo ser tratamentos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação destes [70], [71].

Os engaços utilizados com o fim de aplicação na alimentação animal foram recolhidos em 2016 na região do Douro através de processos manuais. Depois, foram secos em estufas com circulação de ar a 45 °C e moídos a 1 cm para o armazenamento hermético. Além dos engaços, foram utilizados três fungos de podridão branca, das seguintes estirpes: *Lentinula edodes*, *Pleurotus citrinopileatus* e *Pleurotus eryngii* [70].

Antes da colonização dos fungos, o engaço foi humidificado por 24 horas de modo a facilitar o processo. Depois, amostras de 50 g foram colocadas em matrizes, que ficaram isolados com rolhas de algodão cardado. Estas amostras foram para a autoclave a 121 °C por 30 minutos e a autoclavagem foi repetida depois de 24 horas para garantir uma melhor esterilização. De seguida, numa câmara de fluxo laminar, retirou-se 2 g de inóculo, que foi colocado nos matrizes com amostras de engaço. Estes matrizes passaram para uma estufa a 28 °C e 90% de humidade por 42 dias, dando início à fermentação. Depois da secagem das amostras a 45 °C ao fim da fermentação, as amostras foram moídas e armazenadas para serem analisadas. Os parâmetros avaliados foram: matéria seca, matéria orgânica, cinza, proteína

bruta, determinação da fibra do detergente neutro, fibra do detergente ácido e lenhina do detergente ácido. Além disso, também foi determinada a digestibilidade *in vitro* da matéria orgânica (DIVMO) [70].

Com este estudo, concluiu-se que é possível melhorar o valor nutricional do engaço da uva através do tratamento biológico com fungos de podridão branca, sendo que a estirpe *L. edodes* foi a que resultou numa redução mais significativa do teor de lenhina, bem como um aumento considerável da DIVMO do engaço. Além disso, a utilização de tempos de incubação maiores pode contribuir para uma redução mais significativa do teor de lenhina, pelo que é sugerido investigar o efeito do tempo de incubação nos parâmetros nutricionais do engaço da uva. Por fim, são necessários ainda estudos *in vivo* para avaliar a introdução deste subproduto na alimentação animal, uma vez que ainda só foram realizados estudos *in vitro* [70].

5.1.10. Produção de pellets

Desde o início da produção de pellets, por volta de 1973 com a crise do petróleo, que a sua produção e consumo aumentaram. A produção de pellets a partir do engaço de uva pode ser interessante uma vez que relewa um potencial sustentável e promove a economia circular. O estudo de Ventura, B. de 2019 busca caracterizar as pellets produzidas a partir do engaço da uva [72].

Com esta finalidade, foram recolhidos engaços da zona de Cortes, Leiria e procedeu-se à secagem natural dos mesmos. Desta matéria-prima, algumas amostras foram trituradas com o objetivo de medir os teores de humidade e cinzas. Depois, a produção de pellets começa por moer a matéria-prima com um crivo de 2 mm a uma velocidade de rotação de 1500 rpm. A produção das pellets deu-se numa peletizadora com um controlador associado. Nesta fase, é necessário adicionar água para garantir a qualidade do produto final. Foram produzidas pellets a partir da matéria-prima em diferentes condições, de modo a testar teores de humidades distintos [72].

Depois de serem produzidos, os pellets foram caracterizados, tendo sido avaliados os seguintes parâmetros: dimensão, densidade aparente, teor de finos, durabilidade mecânica, análise imediata, elemental, poder calorífico, termogravimetria em atmosfera oxidante, análise de inorgânicos das cinzas e um ensaio de combustão para avaliar a composição do efluente gasoso. Os resultados permitiram concluir que o teor de humidade da matéria-prima, neste caso do engaço, é um fator determinante para as características do produto final. Teores elevados de humidade podem desintegrar os pellets facilmente, mas teores muito baixos de humidade

podem danificar o equipamento e produzir pellets de má qualidade. O melhor resultado estudado foi com um teor de 26,5% de humidade do engaço, que produziu pellets com 22,2% de humidade, que depois são secos. Além disso, o engaço varia consoante o tipo de uva e a zona de plantação, pelo que carece de um estudo intensivo [72].

Deste modo, concluiu-se uma boa aplicação física dos pellets produzidos a partir do engaço da uva. Relativamente às condições de combustão, concluiu-se que os pellets de engaço da uva não são um combustível adequado para salamandras e caldeiras do setor doméstico, uma vez que houve acumulação de cinzas durante a combustão, impedindo a combustão completa. Recomenda-se ainda estudar o efeito da utilização do engaço de uva como matéria-prima parcial para a produção de pellets, não total. Isto porque o engaço de uva se revela promissor, mas não atende todas as condições de mercado atuais [72].

5.2. Folhas

As folhas são o resíduo da indústria vinícola produzido em menor quantidade, muitas vezes nem sendo mencionadas como resíduos. No entanto, já existem alguns estudos de valorização das mesmas. Na figura 5.3 encontra-se um resumo das estratégias de valorizações existentes para as folhas.

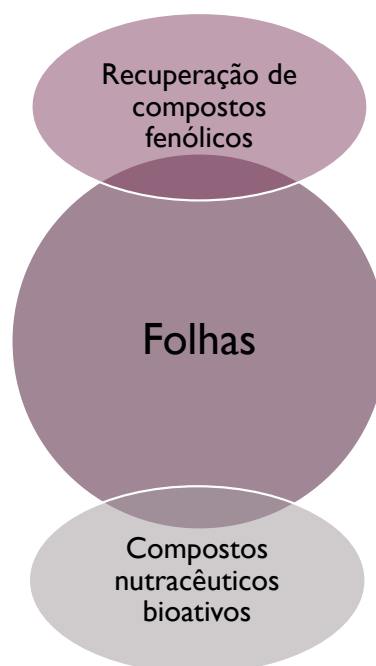


Figura 5.3 - Resumo das estratégias de valorização das folhas.

5.2.1. Compostos fenólicos

As folhas são talvez o resíduo da indústria vinícola menos abordado, uma vez que sua quantidade é inferior aos demais resíduos. Ainda assim, as folhas dos cachos de uva apresentam compostos fenólicos em sua composição que podem ser valorizados. A informação atual existente acerca da composição das folhas sugere que a composição deste resíduo possa ser interessante, apresentando ácidos orgânicos, ácidos fenólicos, flavonóis, enzimas, vitaminas, carotenoides, taninos, procianidinas, antocianinas, lipídios e açúcares [73].

No que diz respeito ao conteúdo fenólico, as folhas apresentam miricetina, ácido elágico, kaempferol, quercetina e ácido gálico como os componentes principais. Em termos quantitativos, as folhas apresentam compostos fenólicos totais de 351,6 mg/g de ácido gálico equivalente. A extração destes compostos costuma ser feita recorrendo a solventes orgânicos como acetona, etanol, metanol ou ácido fórmico. No entanto, é possível efetuar a recuperação destes compostos através de métodos mais recentemente desenvolvidos, como a extração assistida por micro-ondas, ultrassons ou ainda fluido supercrítico, sem que seja necessário recorrer a solventes orgânicos [73].

Um estudo que avaliou o potencial dos componentes fenólicos das folhas da uva efetuou a extração com 20 g de amostra seca e homogênea e etanol 80% (v/v) como solvente (100 mL), a 60 °C por 60 minutos. Os resultados permitiram concluir que as folhas apresentam potencial antioxidante e antimicrobiano, que ocorre provavelmente devido à combinação dos componentes fenólicos, não pela influência de apenas um componente principal [74].

No entanto, a aplicação dos componentes fenólicos das folhas aquando da sua capacidade antioxidante é pouco relevante quando comparada aos demais resíduos da indústria vinícola, uma vez que estes possuem maiores teores em compostos fenólicos mais interessantes nesse aspeto, especialmente as sementes. Além disso, os demais resíduos da indústria vinícola são produzidos em maior quantidade, aumentando a capacidade de valorização. Por outro lado, as folhas podem ter alguma significância no que diz respeito à atividade antimicrobiana. Ainda assim, quantitativamente, as sementes possuem maior impacto nesse aspeto do que as folhas. Portanto, a pequena quantidade de folhas geradas na produção e o menor aproveitamento que estas têm frente a outros resíduos, provoca que esta valorização não seja muito explorada nos dias atuais [73].

Outro estudo acerca da valorização das folhas na produção de vinhos efetuou a extração aquosa dos componentes fenólicos, com 5 g de amostra em 250 mL de água por 45 minutos. Este estudo analisou 20 tipos de folhas de uvas portuguesas e pode concluir, a partir dessa

diversidade na análise, que todos os extratos possuíam uma rica composição fenólica e propriedades antioxidantes, sem que fosse conseguida uma relação direta entre esses dois fatores. Além disso, concluiu-se que a bioatividade desses extratos era adequada para aplicação na indústria alimentar ou farmacêutica. Portanto, apesar da menor quantidade de produção deste resíduo, concluiu-se ser proveitosa a valorização do mesmo, podendo trazer um impacto econômico positivo para os produtores [75].

5.2.2. Compostos nutracêuticos bioativos

O uso de plantas para fins medicinais está intimamente ligado com o fato das plantas terem na sua composição uma série de compostos naturais bioativos, o que garante uma larga gama de aplicações nas indústrias farmacêutica, alimentar e cosmética. No entanto, o uso de plantas está limitado à disponibilidade dos compostos de interesse, que podem ser apresentados em pequena quantidade, ou mesmo a disponibilidade do material ser limitada. Por isso, uma estratégia interessante é o uso de produtos que são considerados resíduos da agricultura, mas que podem tornar-se recursos de valor, uma vez que apresentam elevado teor fitoquímico e valor nutricional, para além de estarem amplamente disponíveis [76].

A tecnologia de espectrometria de massa com transformada de Fourier foi utilizada devido à alta resolução e precisão. Foram determinadas as quantidades de lipídios, ácidos gordos e compostos fitoquímicos. Esses três tipos de compostos foram os presentes em maior quantidade nas amostras. Para além disso, foi quantificada a capacidade antioxidante para verificar o potencial das folhas de uva como compostos nutritivos e farmacêuticos [76].

Concluiu-se que as folhas analisadas apresentam um bom potencial para consumo animal ou humano e podem ser aplicadas como fontes de compostos bioativos. As folhas apresentam altos teores de ácidos gordos, sendo o ácido alfa-linoleico o mais abundante. Outros compostos apresentaram atividade antioxidante, nomeadamente compostos fenólicos e polifenóis. A partir deste estudo, é possível perceber que o estudo da valorização das folhas na produção de vinho possui um enorme potencial de fonte de compostos bioativos, especialmente devido à abundância deste produto natural. Algumas aplicações possíveis incluem a lavagem dos olhos, devido à atividade antisséptica, e ingredientes de alimentos [24], [76].

5.3. Bagaço

Como já foi referido no capítulo 4, o bagaço é o resíduo mais abundante na indústria vinícola. Por este motivo, trata-se do resíduo mais importante de ser estudado a nível de valorização, uma vez que a sua valorização corresponde ao reaproveitamento da maior parte dos resíduos vinícolas.

Além disso, o bagaço pode ser valorizado por inteiro, como podem ser separadas as películas e grainhas e estas serem valorizadas individualmente. Neste subcapítulo serão apresentadas tanto as estratégias de valorização do bagaço inteiro, como dos seus componentes separadamente.

Na figura 5.4 são apresentadas as principais valorizações do bagaço.



Figura 5.4 - Representação das principais valorizações do bagaço.

5.3.1. Compostagem

A compostagem é basicamente um processo bioquímico aeróbico natural no qual microrganismos transformam compostos orgânicos num produto estável e apto para o solo. A compostagem foi a primeira alternativa utilizada para reaproveitamento do bagaço na indústria vinícola, uma vez que se trata de um processo simples e económico. No entanto, esta estratégia acaba por desvalorizar os componentes que o resíduo possui, como os compostos fenólicos por exemplo [77].

Para a realização da compostagem, é necessário controlar o teor de humidade do resíduo, bem como o pH, especialmente quando se trata de um resíduo derivado de fruta, como é o caso do bagaço da uva, uma vez que apresenta um elevado teor de humidade. Por este motivo, muitas vezes é necessário reduzir a humidade e neutralizar o pH, o que gera a necessidade de um pré-tratamento do resíduo. Para dar estrutura e auxiliar este pré-tratamento, muitas vezes são utilizados agentes de volume (“*bulking agents*”). Estes agentes são também utilizados para reduzir a densidade e garantir maior porosidade. No caso da compostagem utilizando o bagaço da uva, é comum que os agentes de volume sejam aparas de barril e o próprio engaço da uva, misturados com terras filtrantes e borras de vinho [77].

Através da compostagem, já foi estudada a aplicação do bagaço de uva como fertilizante no cultivo de alface. Nesse estudo, o bagaço de uva foi empregue juntamente com o esterco de frango e comprovou-se o efeito fertilizante desses componentes em conjunto para potencializar a produção de alface [78].

Tendo em vista essas considerações, a compostagem é uma estratégia simples e pouco elaborada de valorização do bagaço da uva. Contudo, é também uma estratégia de pouco aproveitamento da composição do bagaço, pelo que foram desenvolvidas técnicas para atribuir novos destinos ao bagaço da uva.

5.3.2. Alimentação animal

A valorização de bagaços de frutas é comumente aplicada à alimentação animal. Assim como a compostagem, trata-se de uma estratégia de valorização que acaba por perder os componentes do resíduo e o seu potencial. No entanto, pela sua simplicidade de aplicação, pode ser relevante.

Nesta estratégia, o grande objetivo é potencializar o valor nutricional do bagaço da uva [79]. Uma tendência de valorização é tornar o resíduo, neste caso o bagaço da uva, um ingrediente multifuncional, que engloba as seguintes características: qualidade nutricional (conteúdo de vitaminas e fibras), estrutura do produto alimentar (estrutura de rede e porosidade, por exemplo), propriedades sensoriais, propriedades físicas e propriedades de processamento [80].

O processamento do resíduo pode ser efetuado por fermentação com a bactéria de ácido láctico, o que gera uma transformação de moléculas pequenas em estabilidade microbiana. Isto porque as bactérias e bolores presentes no bagaço são inibidas pelo ácido láctico formado. Após

a fermentação, o produto torna-se rico em fibra bruta, apresenta um pH ácido e pode ser utilizado na produção de pães e para enriquecimento de fibras em produtos de panificação [81].

É possível também utilizar o bagaço da uva para a obtenção de fibras alimentares, que podem ser usadas em produtos cárneos, na panificação, em produtos lácteos e à base de frutas [79], [82]. Os benefícios destas fibras incluem a regulação intestinal e efeitos pré-bióticos, para além de auxiliarem na modulação do sistema imunológico e redução do risco de doenças crónicas [13].

Para melhorar a funcionalidade da fibra insolúvel, as seguintes técnicas são utilizadas: deslignificação parcial através de tratamento com H_2O_2 alcalino, extrusão, encapsulamento com fibra solúvel para a geração de um produto com melhores propriedades texturais e modificação enzimática para melhorar as propriedades sensoriais [81].

O principal processo na obtenção de fibras alimentares ocorre através da extração convencional sólido-líquido com água como solvente a altas temperaturas, avaliando parâmetros para maximizar o rendimento da extração, nomeadamente razão sólido-líquido, temperatura e tempo de extração. As relações sólido-líquido variam entre 1:4 e 1:12, podendo ou não alterar o rendimento do processo [13]. A temperatura costuma ser entre 50 e 100 °C e observa-se uma relação direta entre rendimento e temperatura [83]. O tempo de extração varia entre 1 e 6 horas. Podem ainda ser utilizadas tecnologias de extração assistida por ultrassom, micro-ondas ou autoclavagem [13].

Existem ainda diversos estudos da aplicação do bagaço da uva na alimentação de diferentes animais. Na figura 5.5 são apresentadas as influências positivas do bagaço da uva na alimentação animal já estudadas e o animal ao qual o estudo destinou-se em cada caso. É importante referir que o estudo da aplicação do bagaço na alimentação animal nem sempre gera influências positivas, pelo que ainda necessita de desenvolvimento [70].



Figura 5.5 - Influências positivas da incorporação do bagaço da uva na alimentação de diferentes animais [84]–[90].

5.3.3. Recuperação de compostos fenólicos

A maneira mais recorrente de valorizar o bagaço da uva consiste em recuperar os polifenóis presentes no mesmo. Através da recuperação dos polifenóis, de maneira geral ou seletiva, é possível haver diversas aplicações. Estas aplicações costumam estar relacionadas ao potencial dos compostos, nomeadamente, sua atividade antioxidante [91], antimutagénica [92], anti-inflamatória [93], anti úlcera [94], anticarcinogénica [95] e antimicrobiana [96], além de propriedades que podem reduzir o risco de doenças cardiovasculares [97]. Devido à possibilidade de se desenvolverem estas atividades, algumas das indústrias com maior aplicação para o bagaço incluem a indústria alimentar, farmacêutica e cosmética [98].

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos pode ser utilizada, por exemplo, na preservação de alimentos, na fabricação de cosméticos fotoprotetores, como coadjuvante tecnológico em lácteos. Outra aplicação ainda inclui a formulação de corantes alimentares naturais. É importante referir, ainda, que, dependendo das condições de extração aplicadas e da espécie da uva em questão, os compostos fenólicos podem apresentar potencial antioxidante e/ou pró oxidante [13], [39].

As primeiras técnicas de recuperação de polifenóis do bagaço da uva consistem na extração através de solventes orgânicos, como a acetona, o metanol, etanol ou acetato de etilo, sendo estes solventes diluídos ou ainda um fluido supercrítico. A composição do extrato obtido irá depender do solvente utilizado, bem como da qualidade do bagaço, sua origem, composição, condições de armazenamento e o pré-tratamento aplicado. Para a aplicação em indústrias, muitas vezes é necessário purificar o extrato obtido e remover compostos inertes e indesejados, de maneira a potencializar a característica pretendida, reduzir o odor, sabor e cor o máximo possível [98].

Já foi concluído que as extrações supercríticas apresentam uma recuperação de antioxidantes que necessita de condições de extração intensas, nomeadamente uma pressão superior a 300 bar e um modificador em alta percentagem. Estas condições, bem como a grande quantidade de subprodutos comparados com o conteúdo pequeno em antioxidantes dificultam o uso de extração supercrítica para os compostos fenólicos do bagaço da uva [99], [100]. No entanto, o uso de extrações com fluidos supercríticos não inclui solventes no processo nem no produto final. Além disso, o produto final não necessita de passar por esterilização no fim do processo, uma vez que o gradiente de pressão no final do extrator provoca uma descontaminação microbiana. A ausência de luz e de oxigênio neste processo previne a

ocorrência de reações oxidativas. A degradação térmica do produto também é evitada, porque a temperatura de operação costuma ser baixa [101].

Outra conclusão já conhecida, que é também intuitiva, é a variação no teor de compostos fenólicos segundo a espécie de uva e o seu local de produção. Portanto, se for pretendida a obtenção de um composto fenólico específico, é preciso avaliar a espécie de uva mais adequada para tal [102]. Além disso, sabe-se que a utilização de partículas de menor tamanho favorece o processo de extração, aumentando a superfície de contacto entre o sólido e o solvente, pelo que é muito comum a redução do tamanho das partículas antes de ser efetuada a extração em si [43].

Os compostos fenólicos são substâncias sensíveis à temperatura, pH e luz, de maneira que os extratos obtidos podem ser bastante instáveis. Por isso, a técnica de microencapsulação dos compostos é aproveitada como alternativa para aumentar a vida útil do extrato, para além de facilitar o transporte, manipulação e estoque devido ao volume reduzido [13], [103].

Mais ainda, a extração de compostos fenólicos pode ser dada de maneira geral ou específica, isto é, quando se pretende recuperar um composto específico. Esta seletividade, dependendo do objetivo do estudo, pode ser muito valorizada [104].

De seguida serão apresentados diversos parâmetros que já foram estudados no que diz respeito à otimização da extração dos compostos fenólicos, apresentando sua influência na extração.

5.3.3.1. Influência do solvente e das condições do bagaço

A escolha do solvente a ser empregue na extração de compostos fenólicos está relacionada à aplicação pretendida para o extrato obtido. Para fins alimentares, costumam ser usados solventes em meios aquosos e misturas com solventes seguros para a saúde e segurança do consumidor. Um exemplo de solvente utilizado nestes casos é o etanol acidificado. Além disso, compostos fenólicos do bagaço da uva não costumam ser extraídos sob condições brandas, o que provoca a necessidade de serem utilizadas enzimas hidrolíticas ou ainda outras tecnologias, como alta pressão hidrostática, ultrassons e micro-ondas para facilitar a ruptura de paredes celulares e aumentar o rendimento da extração [13].

Para desenvolver um procedimento eficaz de recuperação dos compostos, foi efetuado um estudo com uvas *Vitis vinifera*, da variedade Agiorgitiko, obtidas na Grécia e armazenadas a 4 °C. Além disso, foram testados diversos solventes para a extração líquida: metanol, acetato etílico e hidróxido de sódio aquoso (3%), bem como parâmetros do processo, como a condição

do bagaço (prensado ou não, com ou sem engaços) e metodologias para potencializar a extração sólido-líquida. Foi também realizado o *scale-up* para uma unidade extratora com capacidade de 400 L com recirculação do solvente a um caudal de 120 L/h [98].

A temperatura de extração foi de 45 °C, uma vez que não é demasiado alta ao ponto de causar degradação térmica, mas permite a remoção fácil de componentes indesejados ao aumentar a pressão de vapor. A pressão variou entre 100 e 250 bar e os dois separadores tinham, cada um, 80 bar e 20-40 bar, mas operavam à mesma temperatura, de 50 °C [98].

Foi efetuada uma análise cromatográfica por HPLC para caracterizar os extratos e identificar os compostos fenólicos presentes. Além disso, foi determinada a atividade antioxidante, que é derivada da presença dos compostos fenólicos, o conteúdo total de fenóis pelo método de Foulín-Ciocalteu e, por fim, foi analisada a purificação dos compostos extraídos para possível aplicação. Os detalhes destas análises podem ser encontrados no estudo de Louli, Ragoussis e Magoulas [98].

Como conclusão, percebeu-se que o acetato etílico foi o solvente mais adequado daqueles avaliados, uma vez que o seu extrato apresentou a maior atividade antioxidante, sendo esta comparável às atividades antioxidantes já comercializadas. Para além disso, o acetato de etilo possui um baixo ponto de ebulição e não é tóxico, permitindo o uso em indústrias alimentares, farmacêuticas e cosméticas, além de garantir baixo custo do processo. Concluiu-se ainda que a eficiência do processo é maior quando o bagaço sem engaços era utilizado e com o armazenamento de menos tempo depois da produção do vinho. Relativamente à prensagem do bagaço, esta não influenciou significativamente a eficiência da extração. No que diz respeito à purificação dos compostos extraídos para a posterior aplicação dos mesmos, concluiu-se que o uso de CO₂ puro a uma pressão igual ou superior a 150 bar e à 45 °C é suficiente para potencializar as propriedades do produto, já que remove componentes com atividade antioxidante insignificante sem causar degradação, tornando-se um processo útil apesar do seu alto custo. Por fim, a extração dos compostos fenólicos possibilita reaproveitar substâncias antioxidantes através de um processo de baixo custo, que recupera compostos de alto valor adicionado e é aplicável a grandes quantidades de bagaço da uva [98].

A extração assistida por micro-ondas pode ser utilizada como um pré-tratamento ao processo de extração sólido-líquida, revelando-se interessante no que diz respeito a ultrapassar as dificuldades de implementação industrial [105].

Além disso, já foram desenvolvidos estudos que comparam outros solventes, nomeadamente o metanol, etanol e água destilada, e ainda avaliam a influência da temperatura,

do tempo de contacto e da razão sólido-líquido. Estes serão abordados no subcapítulo 5.3.3.2. Mais ainda, sabe-se que os solventes mais utilizados de maneira geral na extração de compostos fenólicos são metanol, acetona, etanol, água e acetato de etilo, sendo o solvente soluções aquosas destas substâncias ou ainda misturas destes [106].

5.3.3.2. Influência da temperatura, do tempo de contacto e da razão sólido-líquido

Outro estudo procurou avaliar o efeito da temperatura, do tempo de contacto entre o solvente e o bagaço e a razão entre eles na concentração fenólica e capacidade anti-radical do extrato obtido. Para isso, estas variáveis serão avaliadas através da eficiência do processo de extração, e as condições que maximizem a atividade anti-radical dos extratos são consideradas condições ótimas. Por fim, foram analisadas também as condições do bagaço e o seu pré-tratamento [107].

Para isso, foi estudado o bagaço de uvas Garnacha, sob dois diferentes pré-tratamentos. O primeiro consistia na prensagem. O outro pré-tratamento mantinha o bagaço em condições anaeróbias por dois meses a uma temperatura entre 25 e 30 °C, depois eram submetidos a um aumento de temperatura, até atingirem entre 120 e 130 °C e, durante este aumento, era efetuada a destilação. Os resíduos submetidos aos pré-tratamentos foram ainda secos à temperatura ambiente durante 48 horas e armazenados até serem utilizados. Amostras de 10 g foram sujeitas à extração sob agitação de 140 rpm. Os solventes utilizados foram metanol, etanol 96% e água destilada e a separação dos sólidos foi efetuada por filtração. A análise dos extratos obtidos inclui a determinação do teor de compostos fenólicos totais, através do método de Folin-Ciocalteu, seguindo as alterações de Singleton et al. Foram ainda determinados o teor de sólidos solúveis totais e a atividade anti-radical, de modo a conhecer a capacidade do extrato de doar hidrogénios, através do método descrito por Brand-Williams et al. [107]–[109].

A extração de compostos fenólicos foi mais bem-sucedida quando se utilizou metanol como solvente, uma vez que este extraiu uma maior quantidade dos compostos fenólicos. Além disso, a razão compostos fenólicos/sólidos solúveis totais foi superior em aproximadamente 30% para o metanol, enfatizando a seletividade mais elevada deste solvente na extração de compostos fenólicos. Uma maior concentração fenólica foi obtida com o metanol como solvente, a temperaturas elevadas e altos tempos de contacto, mas a baixas razões de solvente/sólido, até porque quanto menor a quantidade de solvente utilizado, maior a concentração da substância. Seguidamente ao metanol, o etanol apresentou melhor concentração fenólica. Em conclusão, a utilização mais comum de solventes na extração de compostos fenólicos consiste no metanol,

seguidamente o etanol e, por fim, a água destilada [43]. Relativamente ao pré-tratamento, as amostras sujeitas à destilação apresentaram maior concentração fenólica do que aquelas que só passaram pela prensagem. Sendo assim, a condição ótima obtida e utilizada para a caracterização do bagaço foi de uma extração dos componentes do bagaço destilado com metanol a 50 °C, durante 90 minutos a uma razão solvente/sólido de 1:1. Em suma, observou-se que o aumento da temperatura e a diminuição da razão solvente/sólido permite aumentar a concentração fenólica e a atividade anti radicais [107].

5.3.3.3. Influência de tratamentos elétricos

Alguns tratamentos elétricos já foram estudados no seu efeito à extração dos compostos fenólicos do bagaço da uva. Um estudo de 2008 avaliou a influência de um tratamento térmico combinado com o efeito de tecnologias elétricas para aumentar a seletividade da extração fenólica. Neste estudo, foram extraídos os compostos fenólicos através da aplicação de três diferentes tecnologias: campo de pulso elétrico (PEF, que significa *Pulsed Electric Fields*), extração à alta pressão hidrostática (HHP, que significa *High Hydrostatic Pressure*) e extração ultrassónica [110].

Para a tecnologia PEF, foi empregue um campo elétrico de 3kV/cm. Já para a tecnologia HHP, foram utilizadas micro autoclaves termostatizadas conectadas por válvulas e as amostras foram pressurizadas a 600 MPa. Por fim, a extração ultrassónica sucedeu-se com uma frequência de aquecimento de 35 kHz. Nas três tecnologias utilizadas, a extração foi efetuada a uma temperatura de 70 °C durante uma hora a uma razão solvente/sólido de 4,5:1, na qual o solvente era etanol 50% [110].

Como resultado, observou-se um elevado potencial e seletividade para a extração de compostos fenólicos. A tecnologia PEF aumentou em quatro vezes a atividade antioxidante quando comparada à extração controle, constituindo a tecnologia mais eficaz. O uso de HHP permitiu aumentar em três vezes a atividade antioxidante, enquanto a extração ultrassónica aumentou em duas vezes. O conteúdo fenólico com estas tecnologias revelou-se 50% superior à extração controle [110].

Além disso, no ano de 2009, estudou-se o uso de descargas elétricas de alta voltagem (HVED, que significa *High Voltage Electrical Discharges*) para acelerar a extração de matéria solúvel e polifenóis. Para isso, foram efetuadas extrações do bagaço da uva com água destilada a uma temperatura constante, tendo sido avaliadas entre 20 e 60 °C. Além disso, também se

estudou o efeito da preservação do bagaço na extração, através da adição de SO₂ e do congelamento [111].

Portanto, foram analisados bagaços frescos, mantidos a 4 °C até serem analisados, bagaços sulfurados a 0,01%, também mantidos a 4 °C e, por fim, bagaços congelados por 5 minutos a uma temperatura de -31 °C e descongelados antes de serem utilizados. O gerador de pulso de alta voltagem provocou pulsos de 40 kV e o bagaço foi extraído em água destilada a temperaturas de 20, 40 e 60 °C [111].

Através da análise dos extratos, concluiu-se que a tecnologia HVED acelerou a cinética de extração, tanto para solutos totais quanto para polifenóis, nos três tipos de bagaços analisados, sendo estes frescos, sulfurados e congelados. A resposta foi imediata à aplicação de HVED, gerando valores de extratos duas vezes superiores à extração convencional em menos tempo. Relativamente à preservação do bagaço, a adição de SO₂ provou-se mais eficaz que o congelamento. No entanto, observou-se uma sinergia na aplicação da extração de polifenóis com HVED quando combinada com preservação por congelamento. Por fim, a utilização de HVED provou reduzir o tempo de extração e a temperatura [111].

5.3.3.4. Interações sinérgicas com antibióticos

Foram estudadas interações sinérgicas entre antibióticos e os extratos de bagaço da uva, que contêm um elevado teor de compostos fenólicos. A sinergia pode expandir o espectro antimicrobiano, prevenir a resistência bacteriana e minimizar a toxicidade dos agentes, uma vez que menores concentrações, tanto dos compostos fenólicos, quanto dos antibióticos, podem ser usadas. Este efeito sinérgico foi avaliado nas bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, que foram criadas em ágar e incubadas a 37 °C durante um período de tempo de 18 a 24 horas [112].

O bagaço de uva estudado é derivado de uvas Cabernet Sauvignon obtidas no Chile. Foram analisadas amostras de 900 g e extraídas com metanol/HCl 1% (v/v) durante 18 horas a 4 °C e sob agitação constante de 100 rpm [112]. Depois, os extratos foram concentrados num evaporador a 50 °C e sujeitas à extração líquido-líquido com acetato etílico e, por fim, levadas à secura e mantidas a -20 °C [113]. Para a identificação de qual é o componente responsável pela interação sinérgica, os compostos fenólicos foram identificados e suas quantidades determinadas por cromatografia HPLC, segundo a descrição de Mendoza et al [113].

Como resultado da combinação de diferentes classes de antibióticos contra *S. aureus* e *E. coli* com o extrato do bagaço de uva, obteve-se um efeito sinérgico, de redução significativa da

concentração mínima para inibir as bactérias, até 125 vezes quando comparada à concentração do antibiótico isolado para as duas bactérias avaliadas. A concentração individual dos compostos fenólicos não revelou nenhuma relação com o efeito sinérgico observado, podendo significar que a ação conjunta dos diversos compostos é que provoca o efeito. Ainda assim, é importante referir que os compostos fenólicos mais abundantes identificados foram a quercetina, o ácido gálico, ácido protocatecuico e a luteolina. Concluiu-se, portanto, que as misturas destes antibióticos com o extrato do bagaço da uva possuem potencial para serem desenvolvidos testes de modo a avaliar o efeito dos antibióticos em diferentes classes. Além disso, a obtenção do bagaço de uva é conseguida a um baixo custo, o que beneficia esta alternativa [112].

5.3.4. Produção de enzimas

O bagaço pode ser valorizado através da sua utilização como substrato para a produção de enzimas hidrolíticas, tais como a xilanase, exo-poligalacturonase (exo-PG) e CMC-ase (que é um tipo de celulase). Essas enzimas costumam ser utilizadas para processos de clarificação em indústrias vinícolas ou de sumos. Para prevenir a inibição da produção das enzimas referidas devido à alta concentração de açúcares redutores, a composição dos nutrientes do bagaço foi ajustada através da lavagem do substrato sólido, diminuindo o excesso de açúcares redutores, com uma solução rica em sais minerais e fontes de nitrogénio, e ainda cascas de laranja, que constituem uma fonte natural de pectina, celulose e hemicelulose. Verificou-se que a inclusão de cascas de laranja aumentou o potencial de clarificação quando comparado ao bagaço isolado e os picos de atividade foram atingidos mais cedo [55], [56].

O microrganismo utilizado para produção das enzimas foi *Apergillus awamori*, o qual foi armazenado num meio de cultura composto por 1g/L de peptona, 0,5 g/L de extrato de levedura, 15 g/L de ágar, 6 g/L de xilano e 1 g/L de pectina. Os esporos foram lavados com 2 mL de NaCl 0,9% e a solução de esporos foi incubada a 30 °C por 5 dias. Depois desse tempo, 0,5 mL de NaCl 0,9% foram adicionados e o número de esporos foi contado [55].

Os substratos sólidos para a fermentação consistem no bagaço da uva e nas cascas de laranja. Estes foram tratados segundo às condições especificadas. As fermentações se deram a 30 °C e as concentrações do inóculo foram ajustadas a $4,5 \times 10^8$ esporos/g de substrato sólido, sendo este substrato bagaço de uva, casca de laranja ou uma mistura dos dois. Depois, foram adicionadas 10 g do substrato sólido e ainda uma solução de nutrientes [55].

Depois da fermentação, o conteúdo da mesma foi transferido para um matraz com 50 mL de reagente Tween 80 0,01% v/v de modo a efetuar a extração. No caso de misturas de bagaço de uva e casca de laranja, o volume do reagente foi de 70 mL. A suspensão resultante foi centrifugada a 10 000 rpm por 10 minutos a 4 °C e o sobrenadante obtido, que constitui o extrato enzimático, foi armazenado a -20 °C até ser analisado. Este estudo permitiu concluir que é possível obter altos níveis de atividade de exo-PG, xilanase ou CMC-ase a partir da mistura do bagaço de uva com cascas de laranja utilizando fermentação em estado sólido [55].

5.3.5. Geração de energia

A biomassa do bagaço da uva, resultante dos processos de extração, é constituída por um material lignocelulósico, composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Trata-se de um potencial combustível sólido e gasoso, para além de ser uma alternativa sustentável, uma vez que é encontrado em grandes quantidades e não utiliza combustíveis fósseis. A queima do bagaço na forma de material particulado, pellets ou briquetes, gera gases, que são transformados em energia. Entretanto, para que haja viabilidade no aproveitamento energético, é necessário relembrar que: o poder calorífico do bagaço é inferior ao do carvão, do gás natural e do petróleo; o bagaço apresenta um teor de humidade muito elevado, que pode dificultar a combustão, o armazenamento e o transporte; o comportamento higroscópico do bagaço complica o armazenamento; muitas vezes é necessário misturá-lo com outras biomassas para reduzir a emissão de poluentes [13], [114].

5.3.5.1. Produção de metano

Uma maneira de valorizar o bagaço e gerar energia é através da produção de metano. Uma vez que o bagaço da uva é um resíduo lignocelulósico, é possível obter metano através da digestão anaeróbia do bagaço. Um estudo procurou investigar em que aspeto o pré-tratamento ao qual o bagaço é submetido pode afetar o metano obtido. Para isso, foram aplicados diversos pré-tratamentos ao bagaço, nomeadamente: congelamento, tratamento alcalino com NaOH e NH₃, tratamento ácido com HCl, ultrassons e campos de pulsos elétricos. Alguns pré-tratamentos foram ainda combinados de modo a analisar o efeito obtido [115].

Para a análise, o bagaço recolhido é armazenado a 6 °C e são medidos os sólidos totais e o teor de polissacarídeos e lignina. Depois disso, sucede-se o pré-tratamento, findo o qual o bagaço irá passar por um processo de digestão anaeróbia até se obter o metano [115].

O processo de digestão anaeróbia é dado num reator perfeitamente agitado de volume de 12 L a uma temperatura de 37 °C durante um tempo de retenção hidráulico de 30 dias. Para atingir este parâmetro, 400 mL de lodo digerido foi drenado e o mesmo volume de bagaço foi alimentado ao reator todos os dias. A digestão sucedeu-se com uma taxa de alimentação de matéria orgânica de 2,5 kg do inóculo CQO (que significa carência química de oxigénio) por m³ por dia. A produção do biogás foi monitorizada diariamente, e este método de produção do metano já é comprovadamente eficaz [116].

Relativamente à influência do pré-tratamento na produção do metano, concluiu-se que o tratamento alcalino com NaOH foi o mais efetivo na potencialização da taxa de hidrólise do bagaço da uva e na produção do metano. A combinação deste tratamento com o congelamento resultou num aumento da produção de cerca de 68%. Verificou-se que o desenvolvimento de técnicas combinadas de pré-tratamento pode apresentar resultados interessantes [115].

5.3.5.2. Produção de etanol

O bagaço tem sido estudado a nível de produção de combustíveis, incluindo o etanol. Para este estudo, o bagaço foi recolhido nos Estados Unidos da América em 2007. Foi efetuado um pré-tratamento com ácido diluído tanto no bagaço fresco quanto no bagaço fermentado. Este pré-tratamento consiste na mistura de 10% em massa de bagaço em base seca e 1% em massa de H₂SO₄ a 120 °C por 5 minutos. Depois disso, procedeu-se à lavagem do bagaço até atingir um pH entre 5 e 6, para depois ser armazenado a 4 °C. Por fim, realizou-se a fermentação do bagaço para a produção de etanol, para bagaços que foram submetidos ao pré-tratamento ou não [117].

A preparação do inóculo foi efetuada com *E. coli* à proporção de 1:50 (v/v) numa mistura do caldo de 10 g/L de triptona, 5 g/L de extrato de levedura e 5 g/L de NaCl com uma solução de glucose a 5% numa proporção de 1:1 (v/v). A incubação foi efetuada a 37 °C durante 12 a 16 horas. As enzimas utilizadas para a sacarificação foram celulase, β-glicosidase e pectinase [117].

Para a fermentação, foram utilizados bagaços em diferentes condições, colocados numa autoclave a 121 °C e 15 psi durante 20 minutos. As enzimas foram adicionadas, bem como o inóculo de *E. coli*, sendo este numa quantidade de 0,5 mg de células/g de bagaço seco em fermentadores de 250 mL. A fermentação ocorreu a 37 °C sob agitação de 140 rpm [117].

Como resultado, observou-se um pico de concentração de etanol e depois uma tendência constante para todas as condições analisadas do bagaço. Sob as mesmas condições, o bagaço

fresco apresentou um maior rendimento na produção de etanol do que o bagaço fermentado. Sendo assim, foi possível observar que a produção de etanol é mais eficaz quando o bagaço utilizado como matéria-prima é proveniente da produção de vinho branco, e não tinto. Além disso, nos bagaços frescos em que não foi efetuado o pré-tratamento, observou-se uma maior concentração de etanol do que naqueles que foram submetidos ao pré-tratamento ácido. No entanto, para o bagaço fermentado, o pré-tratamento duplicou as concentrações de etanol quando comparados ao bagaço fermentado que não foi submetido ao pré-tratamento [117].

5.3.5.3. Produção de acetona-butanol-etanol

Para além dos combustíveis já referidos, foi abordada a produção de Acetona-Butanol-Etanol (ABE). Esta produção é efetuada a partir da fermentação do bagaço da uva. Esta fermentação é dada com esporos de *C. beijerincki*, mantidos em água destilada a 4 °C. Estes esporos foram incubados em meio anaeróbico durante 16 a 18 horas. Além deste inóculo, um segundo foi preparado contendo 3 g de glucose e 0,2 g de extrato de levedura em 100 mL de água destilada. Este meio foi autoclavado a 121 °C por 15 minutos e depois arrefecido a 35 °C. Este meio foi inoculado com cerca de 7 a 8 mL do primeiro inóculo e incubado durante 7 a 8 horas a 35 °C [118].

A solução de bagaço hidrolisado foi utilizada como meio de fermentação, tendo sido adicionadas a ela 2 g/L de extrato de levedura e esterilizados a 121 °C durante 15 minutos, depois dos quais submeteu-se a um arrefecimento à temperatura ambiente. Depois, cerca de 7 a 8 mL do segundo inóculo foram adicionados ao meio. A fermentação ocorreu em meio anaeróbico a 35 °C. Como resultado, observou-se que os açúcares hidrolisados provenientes do bagaço de uva foram uma matéria-prima qualificada para a fermentação com o objetivo de produzir ABE [118].

5.3.5.4. Produção de biocombustíveis por carbonização hidrotérmica

Uma estratégia de produção de biocombustíveis a partir do bagaço é a carbonização hidrotérmica. Esta estratégia apresenta a vantagem de consumir condições mais suaves de reação e um menor tempo de reação. Portanto, consome menos energia para uma elevada conversão. Além disso, permite a aplicação direta da biomassa com elevada humidade sem que seja necessário um pré-tratamento de secagem [119].

Num estudo, a preparação do hidrocarvão a partir do bagaço foi efetuada numa autoclave, onde 10 g de biomassa e 150 mL de água ultrapura a uma proporção 1:15 foram carbonizadas

a uma dada temperatura (180, 200 ou 220 °C) durante 1 hora. Após o período de reação, o hidrocarvão foi separado da água por filtração. O material sólido obtido foi lavado e seco a 105 °C até peso constante. Os resultados evidenciaram que a carbonização hidrotérmica representa um método promissor na conversão de resíduos em hidrocarvão de valor adicionado [119].

Outro estudo apresenta as condições ótimas da carbonização hidrotérmica, de maneira a produzir um hidrocarvão de alta qualidade, rico em compostos bioativos, minimizando o consumo de energia do processo. Estas condições são as seguintes: temperatura de 246,3 °C, tempo de espera de 1,6 horas e razão biomassa para líquido de 0,066. Estas condições apresentaram rendimento mássico de 52,64%. Além disso, verificou-se que a temperatura apresenta grande influência nas propriedades do hidrocarvão obtido, enquanto o tempo de residência e a razão sólido/líquido não são tão relevantes [120].

5.3.5.5. Produção de biocombustíveis a partir de bagaço torrado

A produção de biocombustíveis a partir do bagaço torrado também já é possível. Foi estudado um bagaço recolhido nas proximidades de Praga, na República Checa. Este bagaço foi seco sem ser aquecido e, de seguida, moído até um tamanho inferior a 1 mm. O analisador termogravimétrico foi utilizado para preparar as amostras torradas. Primeiramente, os materiais foram pesados e secos até peso constante. Em seguida, uma atmosfera inerte com nitrogénio foi introduzida antes da etapa de torrefação. O caudal constante de nitrogénio foi de 8,5 L/min. O processo foi realizado a diferentes temperaturas: 225, 250 e 275 °C por 30 minutos. Durante a torrefação, a perda de peso foi monitorada em função do tempo [121].

As conclusões do estudo indicaram que o tratamento de torrefação das amostras foi capaz de produzir melhores combustíveis quando comparados aos combustíveis produzidos a partir da biomassa original. Isto foi verificado principalmente no poder calorífico, que foi aumentado, e no conteúdo de oxigénio, que foi reduzido, quando foi efetuado o processo de torrefação. Além disso, a temperaturas mais elevadas, o poder calorífico aumentou. Por fim, a torrefação estabiliza as propriedades do material relevantes para o combustível e para armazenamento e a concentração de dióxido de carbono na combustão é significativamente reduzida quando a torrefação é aplicada, contribuindo para um impacto positivo na atmosfera [121].

5.3.6. Produção de ácido cítrico

A combinação do bagaço da uva com água residual do processamento de azeitonas verdes permite produzir ácido cítrico e valorizar ambos os resíduos. O armazenamento da água residual das azeitonas foi efetuado a -20 °C. Os meios de cultura foram preparados a 30 °C com *A. niger*. O enriquecimento da água residual das azeitonas com o bagaço de uva foi realizado a 25 °C, variando a proporção sólido/líquido e o tempo de mistura. A água residual enriquecida com os açúcares do bagaço obtida em condições ótimas foi utilizada para a fermentação. A fermentação foi efetuada com esta água resultante, bem como com NH₄NO₃ 1,1 g/L. Os frascos com esporos foram incubados a 30 °C. Foi ainda efetuado um *scale-up* do processo. Concluiu-se que a mistura de bagaço de uva proveniente da produção de vinho e água residual do processamento de azeitonas verdes resultou num nível de açúcar satisfatório, de 110 g/L e uma acidez de 5,2 utilizando *A. niger* para a produção do ácido cítrico [122].

5.3.7. Recuperação total de compostos bioativos

Um estudo de 2020 pretendeu valorizar a 100% os resíduos da produção de vinho branco numa região da Itália. O bagaço de vinho branco foi escolhido uma vez que esta tipologia de vinho gera maior quantidade de bagaço. Foram comparadas duas estratégias de extração: extração com solventes e de líquido pressurizado. O bagaço foi armazenado a -20 °C até ser utilizado e não foi seco. Além disso, foram produzidos compósitos para aplicações de embalagem, de modo a gerar zero resíduos. O polímero utilizado como matriz para os compósitos foi polihidroxialcanoato [104].

Para a extração com solvente, foram testados quatro solventes (etanol, acetonitrila, acetona e metanol) a três concentrações diferentes, de 25, 50 e 75%. Foram ainda testadas proporções sólido/líquido de 1:5 e 1:10. A incubação foi efetuada a diferentes temperaturas (30, 50 e 70 °C) durante um período de tempo (1, 2 ou 4 horas). Depois, a fibra foi separada do extrato líquido através de centrifugação [104].

Para a extração com líquido pressurizado, o bagaço congelado foi misturado a uma baixa velocidade, de maneira a permitir a rutura de películas, engaços e de parte das sementes. A extração foi efetuada com 10,63 g de bagaço, sob condições de 100 bar durante 1 hora a 80 °C, com 75% do volume de etanol 50% e 25% de CO₂, a um caudal de 8 g/min [104].

Ambos os tipos de extração foram bem-sucedidos, resultando em atividade antioxidante do extrato. A maior quantidade de recuperação fenólica deu-se à 75% de acetona através de

extração com solvente. O melhor pré-tratamento está sujeito aos compostos que se pretendem obter, bem como aos impactos económico e ambiental do processo de extração [104].

Após a recuperação fenólica, o resíduo sólido fibroso foi aplicado em concentrações de 5 a 20% (m/m) para produzir fórmulas de compósitos. Estas eram obtidas através de uma mistura fundida com a matriz do polímero. Os compósitos obtidos apresentaram propriedades térmicas e mecânicas semelhantes à matriz polimérica, apesar da significativa quantidade de fibras da uva. Portanto, o bagaço não funcionou como agente de reforço ao polímero, mas como carga de enchimento, sem causar danos no processamento e com o valor adicionado de ser um componente biodegradável de baixo custo. Sendo assim, a produção de bio-compósitos pode ser considerada uma boa abordagem, juntamente com a recuperação fenólica, para aproveitamento a 100% do bagaço da uva [104].

5.3.8. Produção de aguardente

O bagaço gerado na produção de vinho é aproveitado por uma empresa para produção de aguardente de bagaceira. Este processo se inicia com a prensagem do bagaço, de maneira a diminuir os espaços de ar. Depois, o bagaço é levado para desalcoolidores, que trabalham sob agitação contínua e com injeção direta de vapor (sobreaquecido, à pressão de 1,8 bar e temperatura de 117 °C). O vapor ascende e entra em contacto com o bagaço em agitação, de modo a evaporar e difundir o álcool presente no bagaço no vapor. O vapor, com um elevado teor alcoólico, sai pela parte superior do equipamento, para dois condensadores. O destilado obtido é denominado destilado de bagaço, apresentando um teor alcoólico de 30 a 50% v/v. Deste modo, trata-se de uma valorização já utilizada em empresas e que se prova eficiente [25].

5.3.9. Valorização das películas da uva individualmente

A valorização do bagaço pode ser feita também individualmente aos seus componentes, nomeadamente as películas e as grainhas. A valorização da película separadamente está muito ligada à recuperação de polifenóis, tal como também é efetuada no bagaço por completo. Esta valorização permite, em ambos os casos, obter propriedades interessantes para diferentes indústrias, como por exemplo propriedades antioxidantes e antimicrobianas [123]. Para além do processo de extração de fenólicos, outra valorização já aplicada às películas da uva consiste na geração da farinha destas películas, que apresenta um elevado teor fenólico e potencial

comercial [13]. Mais ainda, já é estudada a recuperação de açúcares fermentescíveis a partir das películas da uva.

5.3.9.1. Extração de compostos fenólicos

A extração de compostos fenólicos das películas da uva é dada de modo similar ao que acontece no bagaço inteiro. Sendo assim, parâmetros como a temperatura, solvente utilizado e razão sólido-líquido são cruciais para garantir uma maior eficiência do processo [43].

O aumento da temperatura favorece a extração através do aumento da solubilidade do soluto e do coeficiente de difusão, pelo que uma maior quantidade de fenóis extraídos é observada a maiores temperaturas [124]. No entanto, a partir de uma certa temperatura, normalmente 50 °C para as películas da uva, começa a haver degradação térmica, pelo que a temperatura não pode ser aumentada indefinidamente [125].

O tipo de solvente utilizado também afeta a qualidade do processo de extração e sabe-se que os solventes mais utilizados na extração de compostos fenólicos de películas de uva são: metanol, etanol e água destilada. Dentre estes, o solvente com maior capacidade de extração fenólica é o metanol, seguido pelo etanol e, por fim, a água [43]. Outro solvente que pode ser usado é o solvente alcoólico com algum teor de ácido acético, por exemplo metanol-ácido acético-água (50:3,7:46,3 v/v/v) [126]. Relativamente à proporção de solvente utilizado, aumentar a razão de solvente/soluto permite potencializar a seletividade fenólica na extração, mas é preciso conciliar este efeito com os custos associados e o desperdício de solvente [43], [127]. O tamanho das partículas e quantidade de amostra também influenciam o processo, pelo que partículas mais pequenas e amostras em grandes quantidades revelam-se mais adequadas à obtenção de fenóis [43]. O uso de enzimas na extração ajuda a romper a parede celular das películas a extrair, aumentando a concentração de compostos fenólicos obtidos no extrato [128].

Um exemplo de extração de compostos fenólicos a partir das películas da uva é apresentado num estudo de 2010, no qual 14 espécies de uva foram analisadas. Neste estudo, as películas são removidas da polpa da uva, filtradas e congeladas a -20 °C até serem analisadas. A extração é efetuada com 10 gramas de películas de uva homogeneizadas em 100 mL de etanol 80% (v/v) a 60 °C durante um tempo de contacto de 60 minutos [123].

Os resultados deste estudo permitiram concluir que as diferentes espécies de uva analisadas apresentam extratos fenólicos diferentes tanto no teor de compostos fenólicos totais quanto específicos. Além disso, concluiu-se que os extratos de películas de uva devem ser tratados

como eficientes agentes redutores, quelantes e sequestradores de radicais livres em sistemas homogéneos ou em emulsão [123]. Outra aplicação já observada derivada da extração de compostos fenólicos das películas da uva diz respeito a medicamentos com o objetivo analgésico e anti-inflamatório, apresentando ainda baixa toxicidade já comprovada [129].

5.3.9.2. Farinha da película da uva

A farinha da película da uva é um produto que pode ser gerado a partir do resíduo da película da uva seco e moído. Para utilizar essa farinha, não é necessário haver extração, de modo que se trata de uma geração económica e com menor impacto no meio ambiente. A composição desta farinha apresenta um alto teor de compostos fenólicos, antocianinas e fibras alimentares [13].

Para garantir a estabilização e evitar a degradação das películas, alguns métodos podem ser aplicados, como por exemplo a remoção de oxigénio por compactação, pulverização com sulfitos ou ácidos (sulfúrico, tartárico ou fosfórico), irradiação ou ainda remoção de humidade por secagem. Este último método é o mais utilizado, normalmente efetuado em secadores de bandeja a temperaturas entre 40 e 60 °C [130], [131]. Outro tratamento ao qual as películas normalmente são submetidas é o tratamento térmico, para reduzir a biota contaminante e dificultar a formação de micotoxinas [13].

Depois destes tratamentos, as películas são moídas, de maneira a quebrar as partículas maiores e transformá-las numa farinha homogénea. A moagem pode ser efetuada em moinhos de discos, bolas ou martelos. Depois deste processo, o material é classificado em peneiros para padronização granulométrica [13].

A aplicação da farinha obtida é ampla, podendo ser utilizada na panificação e confeitaria, em barras de cereais, suplementos, sumos entre outros produtos, conferindo cor, aroma e propriedades nutricionais, garantindo ainda propriedades antioxidantes derivadas dos compostos fenólicos. Além disso, trata-se de uma farinha sem glúten, constituindo um ingrediente relevante em dietas celíacas, garantindo a presença de fibras nos produtos alimentícios, bem como o efeito antioxidante já mencionado, e ainda melhora a conservação dos alimentos, uma vez que possui atividade antimicrobiana e efeitos de inibição da oxidação. Portanto, conclui-se que a farinha obtida das películas da uva é um produto com elevado valor comercial e uma vasta gama de aplicações. No entanto, a farinha das películas da uva apresenta uma menor concentração de compostos fenólicos do que um extrato, o que significa que é

necessário aplicar uma maior quantidade de farinha para obter o mesmo efeito do extrato, ou seja, causa menos interferências nas características sensoriais do produto formado [13].

5.3.9.3. Liberação de açúcares fermentescíveis

Para avaliar a liberação de açúcares fermentescíveis a partir das películas da uva, o primeiro processo efetuado é a secagem destas películas, a 100 °C durante 24 horas. Depois disso, foram analisados diversos tipos de pré-tratamento, nomeadamente a pré-hidrólise alcalina seguida de hidrólise ácida, pré-tratamento ácido ou alcalino e hidrólise ácida e pré-tratamentos físicos, em autoclave, em micro-ondas ou em ultrassom. Dentre estes pré-tratamentos, o alcalino, realizado com hidróxido de sódio, seguido de uma hidrólise ácida, em micro-ondas foi o que apresentou melhores resultados de açúcares fermentescíveis, nomeadamente celulose, hemicelulose e lignina. A celulose pode ser utilizada na produção de etanol, enquanto a hemicelulose pode ser a matéria-prima de produção de etanol, xilitol e ácidos orgânicos. A lignina, por fim, pode auxiliar na produção de compostos fenólicos [132]–[134].

5.3.10. Valorização das grainhas da uva individualmente

Assim como as películas, as grainhas (ou sementes) da uva também podem ser valorizadas separadamente. Existem diversas aplicações já conhecidas, dentre elas a extração de compostos fenólicos, a recuperação do óleo das sementes e a produção de combustível.

5.3.10.1. Extração de compostos fenólicos

A extração de compostos fenólicos permite a obtenção de um extrato com propriedades diversas e interessantes para serem aplicadas à indústria farmacêutica, alimentar ou cosmética. Já foi estudada também a aplicação de propriedades antioxidante e antibacteriana, derivadas do extrato das grainhas, na prevenção de doenças periodontais [135].

Outro estudo foi capaz de identificar potencial no extrato das grainhas da uva, especialmente do componente flavan-3-ol. A sua aplicação pode prevenir doenças degenerativas relacionadas ao stress oxidativo. Neste estudo, foram utilizadas grainhas das uvas *V. vinifera* e *V. labrusca* cultivadas na região Sul do Brasil e utilizando água como solvente para a extração. Esta foi realizada com 5 gramas das sementes (secas a 37 °C e armazenadas a 25 °C) e 100 mL de água destilada a 100 °C durante 30 minutos. Para a determinação da atividade antioxidante, foram realizados ensaios *in vitro* e *in vivo*, de maneira

a provar a aplicação em questão a mais níveis. Os resultados comprovaram a possibilidade, não só de extrair com água destilada os compostos fenólicos das grainhas, como a possibilidade de aplicar este extrato no que diz respeito à atividade antioxidante [136]. Um estudo mais específico da espécie *V. labrusca* apresentou um método equivalente ao referido, mas foi capaz de identificar não só atividade antioxidante no extrato como também anti-inflamatória [137].

A utilização de outros solventes, normalmente alcoólicos, também é possível. Já foi estudada a aplicação de metanol e etanol, por exemplo, que podem ser utilizados em diferentes concentrações. A extração de 0,5 g de sementes de uva previamente secas em 20 mL de etanol 50% já se revelou possível e bem-sucedida, por exemplo. Neste caso, foram ainda estudadas diferentes temperaturas de extração, dos 25 aos 80 °C, e o tempo de contacto, de 5 a 200 minutos. Como resultado, observou-se maior seletividade fenólica a temperaturas mais elevadas, nomeadamente a 80 °C, e a maiores tempos de contacto, neste caso de 200 minutos [138].

Pode-se dizer que, tanto para o bagaço completo quanto para as películas ou grainhas individualmente, são possíveis a extração de compostos fenólicos e a avaliação de diferentes parâmetros, como o solvente a utilizar, a razão sólido/solvente, o tempo de contacto, a temperatura de extração, entre outros [13].

5.3.10.2. Recuperação do óleo da semente

O óleo da semente da uva pode ser utilizado nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentar, apresentando um elevado teor de ácidos gordos insaturados. A presença de antioxidantes e esteróis colabora para um bom desempenho na aplicação de regeneração e reestruturação dos tecidos da pele. A vitamina E presente no óleo ajuda a proteger a pele e reverter a ação de radicais livres provocados por raios ultravioleta. O ácido linoleico, que constitui o ácido gordo em maior quantidade no óleo da semente da uva, auxilia a cicatrização de queimaduras e previne o surgimento de acne. Na área alimentar, a utilização engloba produtos cárneos, de modo a alterar o perfil lipídico e aumentar as propriedades nutricionais, assim como um potencial interessante devido ao elevado ponto de ebulição [13], [139].

Para a recuperação deste óleo, emprega-se normalmente uma extração sólido-líquido com solventes como hexano, éter etílico ou etanol. Para isso, as sementes são trituradas e colocadas em contacto com o solvente, que no fim da extração pode ser recuperado. Apesar do elevado rendimento desta técnica, a toxicidade dos solventes pode ser um inconveniente da mesma, bem como a necessidade de um controlo rigoroso do tempo e da temperatura de extração [13].

Outra técnica utilizada para a recuperação do óleo da semente é a prensagem mecânica, que pode ser contínua ou hidráulica. A prensa contínua apresenta uma rosca sem fim que esmaga as sementes e libera o óleo. Já a prensa hidráulica consiste num cilindro perfurado com um êmbolo que pressiona as sementes. A qualidade do óleo obtido por este método costuma ser superior ao óleo obtido por extração, e, além disso, a prensagem é um método com menores custos e impactos ambientais. No entanto, o rendimento desta técnica é inferior à extração. Para facilitar a extração por prensagem e aumentar o rendimento, podem ser aplicadas enzimas antes da prensagem, de modo a favorecer o rompimento da parede celular, facilitando a liberação do óleo [13], [140].

Podem ser ainda utilizadas extrações com ultrassons ou fluidos supercríticos. O ultrassom gera forças de cavitação, pelo que, durante a sua aplicação, as bolhas formadas no meio líquido implodem. Esta implosão provoca uma rápida compressão adiabática dos vapores, produzindo altas temperaturas e pressões [141]. A extração com fluidos supercríticos utiliza substâncias a pressão e temperatura superiores às críticas. Uma vez que apresentam menor viscosidade e alta capacidade de difusão, estes fluidos são capazes de apresentar melhores rendimentos na extração, sendo o dióxido de carbono o mais utilizado [142].

5.3.10.3. Produção de biocombustível

Até a presente data, não foram desenvolvidos muitos estudos acerca da produção de biocombustível a partir das grainhas da uva. No entanto, este biocombustível já foi testado num motor monocilíndrico de diesel sob condições estáveis. Trata-se do óleo das sementes da uva em éster metílico. As emissões de óxido de nitrogénio foram inferiores ao diesel comum, no entanto, as emissões de fumo, de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos foram superiores ao diesel comum, o que não é esperado utilizando fontes renováveis [143].

Entretanto, outros estudos conseguiram potencializar e otimizar o desempenho do biocombustível. A combinação do biocombustível a 25% com diesel comum possibilitou aumentar a eficiência em 5%, reduzindo ainda as emissões de fumo, de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Em contrapartida, as emissões de óxidos de nitrogénio aumentaram comparativamente ao diesel comum [144]. Para compensar esse aumento, foram estudadas emulsões e pós-tratamentos, que foram bem-sucedidos na redução de até 80% na emissão de óxidos de nitrogénio [145].

Por fim, testou-se a utilização de biocombustível a 30% em mistura v/v com diesel comum. Nesta aplicação, houve um ligeiro aumento no consumo de combustível devido ao poder

calorífico inferior. Como esperado, a emissão de partículas foi inferior ao diesel comum, devido às características químicas, isto é, maior teor de oxigénio e menor teor de compostos aromáticos. Em conclusão, a produção de biocombustível com sementes de uva ainda está bastante condicionada à mistura com diesel comum, pelo que é necessário aprofundar estes estudos e os efeitos da sua aplicação [146].

5.4. Borra

As borras de vinho podem ser consideradas resíduos valiosos devido a sua composição que é maioritariamente composta por vinho. Existem muitas formas de se valorizar este resíduo e, na figura 5.6 encontra-se um resumo destas técnicas.



Figura 5.6 - Representação das principais valorizações da borra do vinho.

5.4.1. Produção de aguardente

A destilação direta das borras de vinho permite recuperar a sua componente líquida e obter aguardante vínica ou álcool etílico. A aplicação deste produto é ampla nos vinhos licorosos [17]. Nas destilarias de álcool vínico, muitas vezes as borras são diluídas para facilitar a alimentação e centrifugadas, permitindo recuperar cerca de 10% de matéria em suspensão. Há ainda casos em que as borras são destiladas sem centrifugação e juntamente com a água de difusão de bagaços [147].

Há produtores de vinho que já integram a produção de aguardente a partir da borra em suas fábricas. A produção de aguardente é iniciada na recolha da borra de vinho, que é transferida para a destilaria. A destilação ocorre numa coluna onde passa vapor a uma temperatura de 110 °C e pressão de aproximadamente 2 bar. O destilado, que costuma ter um teor alcoólico de aproximadamente 77%, é armazenado e, muitas vezes, separado consoante a sua qualidade. Os destilados de melhor qualidade podem ser introduzidos no vinho do Porto, por exemplo. Já os destilados de qualidade inferior destinam-se à retificação, podendo ser usados na produção de álcool. Da destilação, é obtido ainda o rescaldo, componente que sai isento de álcool. O resíduo produzido pode ainda ser aproveitado para produzir tartaratos, uma vez que possui um elevado teor tartárico [25].

5.4.2. Extração de leveduras

As borras podem ser aproveitadas para a extração de leveduras. Trata-se de uma valorização que pode ser efetuada inclusive após a destilação das borras para obtenção de aguardente. Sendo assim, o aproveitamento do resíduo é elevado, uma vez que é possível reaproveitá-lo em pelo menos duas aplicações distintas.

Para recuperar as leveduras das borras, costuma-se efetuar centrifugação a quente numa coluna. As leveduras recuperadas possuem valor nutritivo muito baixo, o que impossibilita a sua utilização na alimentação animal, que já foi estudada com ensaios em ratos. A aplicação das leveduras consiste na compostagem com os bagaços, de maneira que a presença das leveduras equilibra o teor de Carbono/Nitrogénio do composto, que é indispensável para o processo de compostagem ser eficiente [148].

Já foi estudada também a recuperação das leveduras antes do processo de destilação das borras, para evitar que, durante a destilação, ocorra desnaturação das leveduras. Para isso, adiciona-se ácido sulfúrico às borras até ser obtido um pH 2, dissolvendo os cristais de hidrogenotartarato de potássio [149]. Após a desintegração das leveduras, também é possível extrair as proteínas. Esta extração é feita com uma solução de hidróxido de sódio a quente, seguida de uma precipitação a um pH de 3,5 [148].

5.4.3. Recuperação de compostos fenólicos

Assim como todos os demais resíduos apresentados até agora, as borras também podem ser valorizadas através da extração de compostos fenólicos, que é das mais importantes, se não a

mais importante técnica de valorização dos resíduos vinícolas. No entanto, esta técnica de valorização é mais estudada no que diz respeito ao bagaço da uva, analisando os parâmetros a otimizar e as diferentes aplicações, enquanto as borras não possuem tanta evidência na literatura [150].

O procedimento padrão de extração dos compostos fenólicos das borras do vinho consiste em secar as borras, normalmente através de centrifugação e secagem em forno, seguida da extração com solvente alcoólico a 40 °C durante 24 horas. O solvente é, na maioria das vezes, metanol ou etanol, normalmente a 75% em água. A proporção sólido-líquido pode variar, mas estabeleceu-se como padrão 1:10 (m/v) [151]. Além do processo padrão, outras técnicas vêm sido estudadas, bem como aplicações específicas dos extratos.

5.4.3.1. Extração assistida por micro-ondas

Para estudar a extração assistida por micro-ondas, as borras de vinho foram submetidas à centrifugação e secagem a 40 °C durante 48 horas num forno. Depois disso, foram peneiradas até um tamanho de 0,5 mm de partícula e armazenadas a 4 °C até serem utilizadas. Para a extração, estas borras tratadas são misturadas com o extrator, constituído por etanol 75% e ácido clorídrico 1% em água, numa proporção de 1:10 (m/v). Assim, esta mistura é submetida à extração assistida por micro-ondas a 200 W durante 17 minutos. O extrator é evaporado até um volume final de 20 g de resíduo seco por 100 mL de extrato. Por fim, 2 gramas de Aerosil-200-malto-dextrina 75:25 (m/m) são adicionadas ao extrato, homogeneizado a 50 °C e submetido a secagem com spray nas seguintes condições: caudal de 600 L/h, alimentação de 250 mL/h, 40 mbar de aspiração e temperatura de 128 °C [150].

É importante referir que outras condições de extração já foram estudadas, variando a concentração de etanol, o tempo de extração e a temperatura. Relativamente à concentração de etanol e à temperatura, ambos têm relação direta com o teor fenólico, isto é, um aumento da concentração de etanol e/ou um aumento da temperatura aumentam o teor fenólico do extrato. No entanto, temperaturas muito altas, normalmente acima dos 90 °C, podem degradar termicamente o composto. No que diz respeito ao tempo de extração, não se observa nenhuma relação com o teor do extrato [152].

Como resultado, foi possível otimizar a extração fenólica das borras, de maneira a reduzir significativamente o tempo de extração para 17 minutos (comparados a 24 horas do método convencional). A secagem por spray também facilita a aplicação industrial do método, minimizando a oxidação dos compostos e maximizando a seletividade do processo. Inclusive,

já foi testada a aplicação e comprovado o retardamento da oxidação lipídica de um alimento quando se utiliza a secagem por spray dos extratos da borra do vinho [153]. O extrato obtido foi semelhante em composição ao de sementes de uva, que são mais estudadas do que as borras, pelo que se conclui que é necessário promover a investigação das borras devido ao seu potencial antioxidante [150].

5.4.3.2. Filtração por membranas

Tanto na extração comum como na extração assistida por micro-ondas, podem ser efetuados pós-tratamentos ao extrato obtido de maneira a concentrá-lo, nomeadamente a filtração por membranas. Para isso, após a extração, os extratos hidro-alcoólicos são clarificados por microfiltração, com uma membrana de poros de 0,15 μm e depois processados com membranas poliméricas de diferentes cortes. A área efetiva de membrana estudada foi de 13,85 cm^2 e a capacidade de 300 mL, que permite ser utilizada a uma pressão de até 68,9 bar. É importante referir que as membranas foram acondicionadas em água destilada à temperatura ambiente durante 24 horas antes da filtração, de maneira a potencializar a produtividade da membrana, removendo aditivos que poderiam estar presentes na mesma. Os ensaios foram realizados com 250 mL de alimentação até serem obtidos permeados de 70 mL [154].

Como resultado, consoante a membrana utilizada foram obtidas conclusões diferentes relativamente à produtividade sob as condições estabelecidas e à retenção de compostos fenólicos e açúcares. Concluiu-se que o processamento por membranas é orientado à concentração de compostos bioativos, uma vez que as membranas estudadas não possuem seletividade dos compostos fenólicos relativamente aos açúcares. Sendo assim, podem ser utilizadas para concentrar os compostos bioativos a fim de facilitar a sua aplicação na indústria [154].

5.4.3.3. Produção de corantes

O potencial do extrato fenólico das borras do vinho na produção de corantes é conhecido há algumas décadas [155]. No entanto, recentemente o interesse neste resíduo em específico foi aumentando, uma vez que se sabe que a concentração de antocianinas nas borras pode atingir até 10 vezes mais do que a concentração deste composto nas películas da uva [156].

Um estudo analisou a produção de corantes, onde é necessário extrair os compostos orgânicos corantes contidos nas borras, e a reintrodução dos corantes para produzir eletricidade sustentável a partir de células solares fotovoltaicas. Assim, o extrato das borras funciona como

sensibilizador para células solares sensibilizadas por corante à base de dióxido de titânio (TiO₂) [157].

Para isso, foram utilizadas borras de vinhos, tanto brancos como tintos, produzidos na Itália e estas borras foram centrifugadas para remover o vinho residual contido. Foi efetuada a extração de Soxhlet, utilizando diferentes solventes, concentrações dos mesmos, tempos de extração e razões de sólido-líquido. Os solventes testados foram metanol, etanol, água e misturas dos mesmos, acidificados com 1% v/v de ácido clorídrico 37% (para manter o pH inferior a 2). A solução corante obtida foi armazenada ao abrigo da luz a 5 °C. Os compostos corantes extraídos da borra, nomeadamente taninos, antocianinas, polifenóis e catequinas foram adsorvidos nas nanopartículas de TiO₂. Os protótipos das células solares sensibilizadas por corante foram montados e testados em irradiação solar simulada e a geração de corrente elétrica foi medida [157].

Observou-se que a densidade de fotocorrente e a fotovoltagem obtidas foram comparáveis com as células solares sensibilizadas por corante obtidas a partir de corantes extraídos de vegetais e frutas. Além disso, a ampla disponibilidade e o baixo custo, uma vez que as borras são um dos resíduos do vinho, são excelentes fatores para o desenvolvimento desta tecnologia, revelando-se sustentável tanto ambientalmente como economicamente. Sendo assim, seria possível aplicar o extrato derivado das borras num recurso capaz de gerar energia elétrica sustentável [157].

5.4.3.4. Extração assistida por ultrassons

A extração dos compostos fenólicos pode ser assistida por micro-ondas, como já foi referido, mas também por outras técnicas, como o ultrassom. No estudo desta técnica, foi definido o tempo de 30 minutos de extração e razão sólido-líquido de 1:20 (g/mL) e alguns parâmetros foram avaliados, nomeadamente a concentração do solvente (40, 60 ou 80% de etanol em água) e a concentração de ácido clorídrico (0, 0,1 e 0,5%). As amostras de 1 g foram colocadas em tubos contendo 20 mL do solvente e homogeneizadas. Depois, estes tubos foram colocados num banho ultrassónico à temperatura de 20 °C durante 30 minutos. Por fim, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3500 rpm, filtradas e armazenadas [152].

A concentração de etanol teve relação direta com o teor fenólico dos extratos, enquanto a concentração de ácido clorídrico não revelou influência sobre o extrato final. Além disso, a extração assistida por ultrassons revelou uma boa performance e, devido à simplicidade da técnica e baixos custos da mesma, é uma excelente opção para *scale-up* [152].

5.4.3.5. Extração de líquido pressurizado

Outra maneira de efetuar a extração fenólica nas borras já estudada é através de líquido pressurizado. Esta técnica foi estudada num sistema de etanol diluído como solvente, e o efeito da sua composição foi estudado, assim como a temperatura, o tempo de extração e o número de ciclos. Para a realização deste estudo, 1 g da amostra de borra foi misturada com 2 g de terra de diatomáceas e colocadas numa célula com filtro de fibra de vidro de 5 mL. Estas células foram pré-aquecidas durante 5 minutos, a pressão da extração foi de 1500 psi e o volume de descarga foi definido a 60% [152].

Como resultado, observou-se que o teor fenólico aumentou quando se passou da concentração de 40 para 60% de etanol, mas reduziu quando a concentração foi de 80%. Acerca da temperatura, o aumento desta potencializou o teor do extrato, mas a partir dos 100 °C observou-se degradação térmica. Não foram observados efeitos relativamente ao tempo de extração nem ao número de ciclos. Comparando a extração assistida por micro-ondas, por ultrassons e a extração de líquido pressurizado, esta última revelou-se mais eficiente na extração das borras [152].

5.4.4. Recuperação de ácido tartárico

O ácido tartárico é um ácido orgânico cristalino e branco ($C_4H_6O_6$) que possui diversas aplicações, seja como agente acidificante, antioxidante ou intensificador de sabor, podendo ser utilizado nas indústrias vinícola, alimentar, panificadora e farmacêutica [158]. Na borra do vinho, este ácido existe sob a forma de bitartarato de potássio solúvel, que apresenta uma baixa solubilidade comparado ao ácido tartárico [159].

Para a recuperação do ácido tartárico da borra do vinho, as borras a serem analisadas foram secas a 40 °C e armazenadas até serem usadas. O objetivo era não só recuperar o ácido, mas também otimizar a dissolução do mesmo, maximizando a sua concentração e minimizando a concentração do catião de potássio na fase aquosa [159].

Uma amostra de borra de vinho é diluída em água a uma das proporções estudadas (10, 20 ou 30 mL/g de borra seca), acidificada com ácido sulfúrico até um determinado pH (2; 2,5 ou 3) e, desta forma, é adicionada uma quantidade de resina de permuta iónica (2,4 a 6 g de resina seca/g de borra seca). A mistura é agitada a 300 rpm durante 4 horas à temperatura ambiente. Depois, as amostras obtidas são centrifugadas durante 15 minutos a 4 °C para remover partículas e a resina. O ácido tartárico e o catião de potássio são medidos na solução sobrenadante [159].

Como resultado, observou-se que a dosagem de água de 10 mL/g de borra seca, o pH de 3 e 3,5 g de resina seca/g de borra seca foram as condições ótimas para recuperação do ácido tartárico em detrimento ao catião potássio, nomeadamente de 74,9% de recuperação do ácido e 98,8% de remoção do potássio. Deste modo, a recuperação do ácido tartárico através de resinas de permuta iónica é possível, pelo que é pretendido analisar futuramente o método de separação por membranas do ácido, bem como o *scale-up* do método [159].

5.5. Sarro

O sarro é o resíduo mais pobre em conteúdo, para além de ser produzido em menor quantidade. Portanto, a sua valorização não só é limitada, como pouco estudada devido à baixa aplicabilidade obtida. Ainda assim, é possível recuperar o ácido tartárico da sua composição e comercializá-lo, uma vez que possui aplicação não apenas no contexto vinícola como também nas indústrias farmacêutica e alimentar [25].

Para a remoção do sarro dos recipientes que contêm o vinho, deve ser efetuada dissolução em água quente ou ainda com vapor durante a higienização dos recipientes. A partir daí, o sarro removido é comercializado para indústrias de ácido tartárico para o reaproveitamento [160]. No entanto, não foram encontrados mais detalhes acerca deste processo.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

O presente trabalho teve como objetivo efetuar uma revisão bibliográfica dos resíduos da indústria vinícola, de maneira a identificá-los e apresentar as técnicas de valorização existentes até a presente data, uma vez que esta valorização está intimamente relacionada com o desenvolvimento sustentável e com a economia circular.

Para isso, foram identificados os principais resíduos sólidos gerados na produção do vinho. O engaço da uva e as folhas são gerados na etapa de desengace, o bagaço da uva é gerado após a prensagem da uva, seja esta efetuada antes (produção de vinho branco) ou após (produção de vinho tinto) a fermentação, a borra do vinho e o sarro, que são originados após o processo de trasfega.

Para cada um destes resíduos, foram identificados os processos de valorização aplicáveis. Concluiu-se que o bagaço é o resíduo mais estudado a nível de possibilidades de valorização, uma vez que este é o resíduo gerado em maior quantidade na indústria vinícola, o que eleva a importância da sua valorização. Além disso, foi possível concluir que a recuperação de polifenóis é transversal a todos os resíduos, à exceção do sarro, pelo que se revela uma técnica de elevada aplicação e, por isso, maior investigação. A extração destes compostos é efetuada de modo a obter um maior teor de compostos fenólicos, alterando parâmetros como o tipo de solvente, a concentração do mesmo, a temperatura e tempo de extração.

Outras técnicas revelaram-se promissoras e de grande utilidade, como por exemplo a produção de matéria-prima lenhocelulósica a partir do engaço, a geração de energia a partir do bagaço, a utilização do engaço e do bagaço na alimentação animal e a produção de aguardente a partir da borra do vinho ou do bagaço. Por fim, apesar da grande quantidade de estudos já efetuados, será necessário continuar a estudar possíveis valorizações e desenvolver as que já foram estudadas, especialmente no que diz respeito à aplicação industrial das técnicas desenvolvidas em laboratório e aos testes *in vivo* para a aplicação de compostos cujas propriedades podem ser benéficas à saúde humana. Por isso, sugere-se como desenvolvimento futuro o estudo da incorporação, especialmente da extração de compostos fenólicos, à escala industrial, tendo em atenção a otimização das condições de extração e a toxicidade dos solventes aplicados.

Referências Bibliográficas

- [1] “Lista de Castas.” <https://www.ivv.gov.pt/np4/33/> (accessed Jan. 12, 2022).
- [2] A. Pirra, “Caracterização e Tratamento de Efluentes Vinícolas da Região Demarcada do Douro.,” Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2005.
- [3] J. R. Ferrer, M. C. García-Cortijo, V. Pinilla, and J. S. Castillo-Valero, “The business model and sustainability in the Spanish wine sector,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 330, Jan. 2022.
- [4] G. Gutiérrez-Gamboa, W. Zheng, and F. Martínez de Toda, “Current viticultural techniques to mitigate the effects of global warming on grape and wine quality: A comprehensive review,” *Food Research International*, vol. 139. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2021.
- [5] M. V. Chiriaco, C. Belli, T. Chiti, C. Trotta, and S. Sabbatini, “The potential carbon neutrality of sustainable viticulture showed through a comprehensive assessment of the greenhouse gas (GHG) budget of wine production,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 225, pp. 435–450, Jul. 2019.
- [6] B. Bharathiraja *et al.*, “Critical review on bioconversion of winery wastes into value-added products,” *Industrial Crops and Products*, vol. 158, Dec. 2020.
- [7] F. Badie, “Raccordement et traitement collectif mixte des effluents vinicoles.,” *ctes du 2éme Congrès International sur le Traitement des Effluents Vinicoles.*, 1998.
- [8] D. D’Ammaro, E. Capri, F. Valentino, S. Grillo, E. Fiorini, and L. Lamastra, “A multi-criteria approach to evaluate the sustainability performances of wines: the Italian red wine case study,” *Science of the Total Environment*, vol. 799, Dec. 2021.
- [9] J. Kirchherr, D. Reike, and M. Hekkert, “Conceptualizing the circular economy: an analysis of 114 definitions.,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 127, pp. 221–232, 2017.
- [10] S. A. Neves and A. C. Marques, “Drivers and barriers in the transition from a linear economy to a circular economy,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 341, Mar. 2022.
- [11] C. Fogarassy and D. Finger, “Theoretical and practical approaches of circular economy for business models and technological solutions.,” *Resources*, vol. 9, p. 76, 2020.
- [12] A. Angioni, V. L. Garau, E. v. Minelli, M. Melis, and F. M. Pirisi, “Pesticides i the distilled spirits of wine and its byproducts.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, pp. 2248–2251, 1997.

- [13] R. V. Tonon, C. M. Silva, M. C. Galdeano, and K. M. O. Santos, “Tecnologias para o Aproveitamento Integral dos Resíduos da Indústria Vitivinícola,” 2018, [Online]. Available: www.embrapa.br/fale-conosco/sac
- [14] M. M. Marques, “Acompanhamento do processo produtivo e do controlo da qualidade de vinhos e cocktails à base de vinho,” Instituto Politécnico de Coimbra, Coimbra, 2021.
- [15] C. C. Guerra and D. Barnabé, “Vinho,” *Venturini Filho, W.G. Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento BPF/APPCC, legislação, mercado*, pp. 423–451, 2005.
- [16] D. A. Amorim, M. A. Regina, A. C. Fávero, R. v. Mota, and G. E. Pereira, “Elaboração de vinho tinto fino.,” *Informe Agropecuário, Belo Horizonte*, pp. 65–76, 2006.
- [17] M. L. L. R. Silva, “Caracterização dos subprodutos da vinificação.,” *Millenium - Revista ISPV*, pp. 123–133, 2003.
- [18] “ALENTEJO, A TRABALHAR PARA SER UMA REGIÃO VITIVINICOLA SUSTENTÁVEL,” *Programa de Sustentabilidade dos Vinhos do Alentejo. Disponível em: <https://sustentabilidade.vinhosdoalentejo.pt/pt> (Acesso: 02 de Julho de 2022).*, Jun. 02, 2022.
- [19] Costa J.M., Catarino S., Escalona J., and Comuzzo P., *Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices*. Academic Press, Elsevier., 2022.
- [20] J. M. Costa, S. Catarino, J. M. Escalona, and P. Comuzzo, “Achieving a more sustainable wine supply chain—Environmental and socioeconomic issues of the industry,” in *Improving Sustainable Viticulture and Winemaking Practices*, Elsevier, 2022, pp. 1–24.
- [21] C. Asselin and D. Delteil, “Vinificaciones: Principales operaciones unitarias comunes.,” *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos, Mundiprensa: Madrid, Spain*, pp. 418–442, 2003.
- [22] L. A. Ioannou, G. L. . Puma, and D. Fatta-Kassinou, “Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review.,” *J. Hazard. Matter.*, vol. 286, pp. 343–368, 2015.
- [23] V. Chouchouli, N. Kalogeropoulos, S. Konteles, E. Karvela, D. Makris, and V. Karathanos, “Fortification of yoghurts with grape (*Vitis vinifera*) seed extracts.,” *LWT Food Sci. Technol.*, vol. 53, pp. 522–529, 2013.
- [24] S. Maicas and J. J. Mateo, “Sustainability of wine production,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 2. MDPI, Jan. 01, 2020.

- [25] J. F. da S. P. Bernardo, “Controlo de Qualidade das Matérias Primas, Produto Intermédio e Produto Final na Ferreira Gomes & Filhos,” Instituto Politécnico de Tomar, Tomar, 2021.
- [26] J. M. Souquet, B. Labarbe, C. le Guernevé, V. Cheynier, and M. Moutounet, “Phenolic composition of grape stems,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, pp. 1076–1080, 2000.
- [27] S. O. Prozil, J. A. Mendes, D. v. Evtuguin, and L. P. Lopes, “Caracterização química e estrutural do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica,” *Millenium*, vol. 44, pp. 23–40, 2013.
- [28] A. Llobera and J. Cañelas, “Dietary fibre content and antioxidant activity of Manto Negro red grape (*Vitis vinifera*): Pomace and stem,” *Food Chem.*, vol. 101, pp. 659–666, 2007.
- [29] E. Karvela, D. P. Makris, N. Kalogeropoulos, and V. T. Karathanos, “Deployment of response surface methodology to optimise recovery of grape (*Vitis vinifera*) stem polyphenols,” *Talanta*, vol. 79, no. 5, pp. 1311–1321, Oct. 2009.
- [30] V. Katalinić *et al.*, “Polyphenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia),” *Food Chemistry*, vol. 119, no. 2, pp. 715–723, Mar. 2010.
- [31] E. Q. Xia, G. F. Deng, Y. J. Guo, and H. bin Li, “Biological activities of polyphenols from grapes,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, no. 2, pp. 622–646, Feb. 2010.
- [32] F. Fernandes *et al.*, “*Vitis vinifera* leaves towards bioactivity,” *Industrial Crops and Products*, vol. 43, no. 1, pp. 434–440, May 2013.
- [33] J. Garcia-Lomillo and M. L. Gonzalez, “Applications of wine pomace in the food industry: approaches and functions,” *Compr Rev Food Sci Food Saf.*, vol. 16, pp. 3–22, 2017.
- [34] L. M. de Campos, F. Leimann, R. Pedrosa, and S. Ferreira, “Free radical scavenging of grape pomace extracts from Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*).,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 8413–8420, 2008.
- [35] N. Boussetta, J. L. Lanoisellé, C. Bedel-Cloutour, and E. Vorobiev, “Extraction of soluble matter from grape pomace by high voltage electrical discharges for polyphenol recovery: Effect of sulphur dioxide and thermal treatments,” *Journal of Food Engineering*, vol. 95, no. 1, pp. 192–198, Nov. 2009.

- [36] A. Schieber, F. C. Stintzing, and R. Carle, “By-products of plant food processing as a source of functional compounds recent developments.,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 401–413, 2001.
- [37] W. G. Buratto, M. v. Gueri, and C. B. Roberto, “Potencial energético dos subprodutos vinícolas no Planalto Catarinense.,” *Acta Iguazu, Cascavel, v.5, Edição Especial “I Seminário de Eng. de Energia na Agricultura,”* pp. 183–194, 2016.
- [38] S. O. Prozil, “Caracterização química do engaço da uva e possíveis aplicações.,” Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [39] M. Cotoras, H. Vivanco, R. Melo, M. Aguirre, E. Silva, and L. Mendoza, “In vitro and in vivo evaluation of the antioxidant and prooxidant activity of phenolic compounds obtained from grape (*Vitis vinifera*) pomace,” *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 21154–21167, Dec. 2014.
- [40] A. R. Fontana, A. Antonioli, and R. Bottini, “Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization and biotechnological applications of phenolics.,” *J Agric Food Chem*, vol. 61, pp. 8987–9003, 2013.
- [41] M. O. F. Teixeira, “Sustentabilidade na Indústria Vinícola: Água e Resíduos.,” 2017.
- [42] A. Furiga, A. Lonvaud-Funel, and C. Badet, “In vitro study of antioxidant capacity and antibacterial activity on oral anaerobes of a grape seed extract,” *Food Chemistry*, vol. 113, no. 4, pp. 1037–1040, Apr. 2009.
- [43] M. Pinelo, A. Arnous, and A. S. Meyer, “Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 17, no. 11, pp. 579–590, Nov. 2006.
- [44] A. Bucić-Kojić, H. Sovová, M. Planinić, and S. Tomas, “Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model,” *Food Chemistry*, vol. 136, no. 3–4, pp. 1136–1140, Feb. 2013.
- [45] M. I. J. Canada, “Destilação dos Subprodutos Provenientes da Vinificação.,” Instituto Politécnico de Tomar., Tomar, 2010.
- [46] “Regulamento (CE) nº 1493/1999 do Conselho,” *Jornal Oficial das Comunidades Europeias (PT)*, vol. L179, pp. 1–84, Jul. 14, 1999.
- [47] J. A. Pérez-Serradilla and M. D. Luque de Castro, “Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract,” *Food Chemistry*, vol. 124, no. 4, pp. 1652–1659, Feb. 2011.

- [48] D. A. Vatted and K. Shetty, "Ellagic acid production and phenolic antioxidant activity in cranberry pomace (*Vaccinium macrocarpon*) mediated by *Lentinus edodes* using a solid-state system," *Process Biochemistry*, vol. 39, no. 3, pp. 367–379, Nov. 2003.
- [49] J. A. Arboleda Meija, G. P. Parpinello, A. Versari, C. Conidi, and A. Cassano, "Microwave-assisted extraction and membrane-based separation of biophenols from red wine lees," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 117, pp. 74–83, Sep. 2019.
- [50] M. Oliveira and E. D. A. Duarte, "Integrated approach to winery waste: Waste generation and data consolidation.," *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 10, pp. 168–176, 2014.
- [51] "Statistical Report on World Vitiviniculture. Disponível em: <https://www.oiv.int/en/the-international-organisation-of-vine-and-wine>. (Acesso no dia 2 de julho de 2022).," *OIV*, 2019.
- [52] C. F. B. Marçal, "Gestão integrada de resíduos do sector vinícola e análise do ciclo de vida do produto.," 2014.
- [53] OIV, "Note on the World Situation," Paris, France, Mar. 2010.
- [54] I. I. Rockenbach, L. V. Gonzaga, V. M. Rizelio, A. E. de S. S. Gonçalves, M. I. Genovese, and R. Fett, "Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking," *Food Research International*, vol. 44, no. 4, pp. 897–901, May 2011.
- [55] A. B. Díaz, I. de Ory, I. Caro, and A. Blandino, "Enhance hydrolytic enzymes production by *Aspergillus awamori* on supplemented grape pomace," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 90, no. 1, pp. 72–78, Jan. 2012.
- [56] A. B. Díaz, O. Alvarado, I. de Ory, I. Caro, and A. Blandino, "Valorization of grape pomace and orange peels: Improved production of hydrolytic enzymes for the clarification of orange juice," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 91, no. 4, pp. 580–586, Oct. 2013.
- [57] E. Bertran, X. Sort, M. Soliva, and I. Trillas, "Composting winery waste: Sludges and grape stalks," *Bioresource Technology*, vol. 95, no. 2, pp. 203–208, Nov. 2004.
- [58] H. K. Sreenath, A. B. Moldes, R. G. Koegel, and R. J. Straub, "Lactic acid from agriculture residues," *Biotechnology Letters*, vol. 23, pp. 179–184, 2001.
- [59] G. Bustos, N. de la Torre, A. B. Moldes, J. M. Cruz, and J. M. Domínguez, "Revalorization of hemicellulosic trimming vine shoots hydrolyzates trough continuous

- production of lactic acid and biosurfactants by *L. pentosus*,” *Journal of Food Engineering*, vol. 78, no. 2, pp. 405–412, Jan. 2007.
- [60] K. Hofvendahl and B. Hahn-Hagerdal, “Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources.,” *Enzyme Microbiology and Biotechnology*, vol. 26, pp. 87–107, 1999.
- [61] G. Bustos, A. B. Moldes, J. M. Cruz, and J. M. Domínguez, “Production of fermentable media from trimming wastes and bioconversion into lactic acid by *Lactobacillus pentosus*.,” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 84, pp. 2105–2112, 2004.
- [62] E. Karvela, D. P. Makris, N. Kalogeropoulos, and V. T. Karathanos, “Deployment of response surface methodology to optimise recovery of grape (*Vitis vinifera*) stem polyphenols,” *Talanta*, vol. 79, no. 5, pp. 1311–1321, Oct. 2009.
- [63] V. L. F. da Costa, “Propriedades Papeleiras das Fibras do Engaço da Uva,” 2010.
- [64] C. C. Novo, “Cozimento e Branqueamento da Pasta Kraft da Paulownia,” Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
- [65] N. Rodríguez-Pazo, J. M. Salgado, S. Cortés-Diéguéz, and J. M. Domínguez, “Biotechnological Production of Phenyllactic Acid and Biosurfactants from Trimming Vine Shoot Hydrolyzates by Microbial Coculture Fermentation,” *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 169, pp. 2175–2188, 2013.
- [66] S. O. Prozil, J. A. Mendes, D. v Evtuguin, and L. P. Cruz Lopes, “Caracterização do Engaço da Uva e Avaliação do seu Potencial como Matéria-Prima Lenhocelulósica.,” *Millenium*, vol. 44, pp. 23–40, 2013.
- [67] S. Cortés-Camargo, N. Pérez-Rodríguez, R. P. de S. Oliveira, B. E. B. Huerta, and J. M. Domínguez, “Production of biosurfactants from vine-trimming shoots using the halotolerant strain *Bacillus tequilensis* ZSB10,” *Industrial Crops and Products*, vol. 79, pp. 258–266, Jan. 2016.
- [68] F. Freitas, V. D. Alves, M. Carvalheira, N. Costa, R. Oliveira, and M. A. M. Reis, “Emulsifying behaviour and rheological properties of the extracellular polysaccharide produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on glycerol byproduct,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, pp. 549–556, 2009.
- [69] J. S. P. Pinto, “Desenvolvimento de bebidas licorosas com elevado teor de compostos bioativos através da valorização do engaço.,” Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, Vila Real, 2017.

- [70] M. de S. Anunciação, “Valorização nutricional de subprodutos da produção vinícola com fungos de podridão branca para a alimentação animal,” Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, 2018.
- [71] P. J. van Soest, “Nutritional ecology of the ruminant.,” *Second Edition Cornell University Press*, Ithaca, New York, 1994.
- [72] B. M. Ventura, “Estudo e caracterização de pellets produzidos a partir da engaçó de uva.,” Universidade de Aveiro, 2019.
- [73] E. Q. Xia, G. F. Deng, Y. J. Guo, and H. bin Li, “Biological activities of polyphenols from grapes,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, no. 2. pp. 622–646, Feb. 2010.
- [74] H. Abramovi, P. Terpinc, I. G. Mekinić, and D. Skroza, “Antioxidant and antimicrobial activity of extracts obtained from rosemary (*Rosmarinus officinalis*) and vine (*Vitis vinifera*) leaves.,” *Croat. J. Food Sci. Technol.* , vol. 4, pp. 1–8, 2012, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/233669687>
- [75] F. Fernandes *et al.*, “*Vitis vinifera* leaves towards bioactivity,” *Industrial Crops and Products*, vol. 43, no. 1, pp. 434–440, May 2013.
- [76] M. Maia *et al.*, “*Vitis vinifera* ‘Pinot noir’ leaves as a source of bioactive nutraceutical compounds,” *Food and Function*, vol. 10, no. 7, pp. 3822–3827, Jul. 2019.
- [77] S. M. Schaub and J. J. Leonard, “Cornposting: An alternative waste management option for food processing industries.,” *Trends in Food and Science Technology*, vol. 7, pp. 263–268, 1996.
- [78] A. Samuel Strassburger, C. Regina Cavichioli Lamb, and A. Dabdab Abichequer, “Resíduos orgânicos da agroindústria vinícola e da atividade avícola como fertilizante no cultivo da alface,” *Pesq. Agrop. Gaúcha*, vol. 20, pp. 84–93, 2014.
- [79] N. Martin-Carron, A. Garcia-Alonso, I. Goni, and F. Saura-Calixto, “Nutritional and physiological properties of grape pomace as a potential food ingredient.,” *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 48, pp. 328–332, 1997.
- [80] G. Laufenberg, O. Gruß, and B. Kunz, “Neue Konzepte der Reststoffverwertung in der Lebensmittelindustrie—Chancen für die Kartoffelstarkeindustrie. New concepts for the utilisation of residual products from food industry—Prospects for the potato starch industry.,” *Starch-Stärke*, vol. 48, pp. 315–321, 1996.

- [81] unther Laufenberg, B. Kunz, and M. Nystroem, “Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations,” 2003.
- [82] V. Lavelli, L. Torri, G. Zeppa, L. Fiori, and G. Spigno, “Recovery of winemaking by-products for innovative food applications,” *Italian Journal of Food Science*, vol. 28, pp. 542–564, 2016.
- [83] T. Barcellos, C. Beres, E. F. de Souza, R. I. Nogueira, C. M. Silva, and K. M. O. Santos, “Extração aquosa do bagaço de uva Merlot resultante de vinificação tinta: obtenção de fibras alimentares e compostos fenólicos,” *Associação Portuguesa de Horticultura (Actas Portuguesas de Horticultura)*, vol. 29, pp. 504–509, 2018.
- [84] S. B. Cho *et al.*, “Effects of fermented diets including grape and apple pomace on amino acid digestibility, nitrogen balance and volatile fatty acid (VFA) emission in finishing pigs,” *Journal of Animal and Veterinary Advances.*, vol. 11, pp. 3444–3451, 2012.
- [85] A. Brenes, A. Viveros, I. Goni, C. Centeno, F. Saura-Calixto, and I. Arija, “Effect of grape seed extract on growth performance, protein and polyphenol digestibilities, and antioxidant activity in chickens,” *Spanish Journal of Agricultural Research*, vol. 8, no. 2, pp. 326–335, 2010.
- [86] C. S. Choi, H. K. Chung, M. K. Choi, and M. H. Kang, “Effects of grape pomace on the antioxidant defense system in diet-induced hypercholesterolemic rabbits,” *Nutr Res Pract*, vol. 4, no. 2, pp. 114–120, 2010.
- [87] D. K. Gessner *et al.*, “Supplementation of a grape seed and grape marc meal extract decreases activities of the oxidative stress-responsive transcription factors NF- κ B and Nrf2 in the duodenal mucosa of pigs,” *Veterinaria Scandinavica*, vol. 55, no. 1, p. 18, 2013.
- [88] I. Kafantaris *et al.*, “Grape pomace improves antioxidant capacity and faecal microflora of lambs,” *J Anim Physiol Anim Nutr (Berl)*, vol. 101, no. 5, 2017.
- [89] M. L. Wang, X. Suo, J. H. Gu, W. W. Zhang, Q. Fang, and X. Wang, “Influence of grape seed proanthocyanidin extract in broiler chickens: effect on chicken coccidiosis and antioxidant status,” *Poultry Science*, vol. 87, no. 11, pp. 2273–2280, 2008.
- [90] L. Yan and I. H. Kim, “Effect of dietary grape pomace fermented by *Saccharomyces boulardii* on the growth performance, nutrient digestibility and meat quality in finishing pigs,” *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, vol. 24, no. 12, pp. 1763–1770, 2011.

- [91] B. J. F. Hudson, "Food Antioxidants.," *Elsevier Science Publishers LTD.*, 1990.
- [92] L. Liverio, P. P. Puglisi, P. Morazzoni, and E. Bombardelli, "Antimutagenic activity of procyanidins from *Vitis vinifera*," *Fitoterapia*, vol. 65, pp. 203–209, 1994.
- [93] R. Landolfi, R. L. Mower, and M. Steiner, "Modification of platelet function and arachidonic acid metabolism by bioflavonoids.," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 33, pp. 1525–1530, 1984.
- [94] M. Saito, H. Hosoyama, T. Ariga, S. Kataoka, and N. Yamaji, "Antiulcer activity of grape seed extract and procyanidins.," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, pp. 1460–1464, 1998.
- [95] G. Block, "The data support a role for antioxidants in reducing cancer risk.," *Nutr. Rev.*, vol. 50, pp. 207–213, 1992.
- [96] M. Takechi, Y. Tanaka, G. I. Nonaka, and I. Nishioka, "Structure and antiherpetic activity among the tannins.," *Phytochemistry*, vol. 24, pp. 2245–2250, 1985.
- [97] M. G. Hertog, E. J. M. Feskens, P. C. H. Hollman, M. B. Katan, and D. Kromhout, "Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study," *Lancet*, vol. 342, pp. 1007–1011, 1993.
- [98] V. Louli, N. Ragoussis, and K. Magoulas, "Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products," *Bioresource Technology*, vol. 92, no. 2, pp. 201–208, 2004.
- [99] M. Palma and L. T. Taylor, "Statistical design for optimization of extraction of polyphenols from an inert matrix using carbon dioxide-based fluids.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 391, pp. 321–329, 1999.
- [100] R. Murga, R. Ruiz, S. Beltrán, and J. L. Cabezas, "Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol.," *J. Agric. Food. Chem.*, vol. 48, pp. 3408–3412, 2000.
- [101] A. K. Chakka and A. S. Babu, "Bioactive Compounds of Winery by-products: Extraction Techniques and their Potential Health Benefits," *Applied Food Research*, vol. 2, no. 1, p. 100058, Jun. 2022.
- [102] I. I. Rockenbach *et al.*, "Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil," *Food Chemistry*, vol. 127, no. 1, pp. 174–179, Jul. 2011.
- [103] K. E. L. Mazza *et al.*, "Syrah grape skin valorisation using ultrasound-assisted extraction: Phenolic compounds recovery, antioxidant capacity and phenolic profile.," *International Journal of Food Science and Technology*, pp. 1–10, 2018.

- [104] S. Monari *et al.*, “Cascade strategies for the full valorisation of Garganega white grape pomace towards bioactive extracts and bio-based materials,” *PLOS ONE*, vol. 15, no. 9 September, Sep. 2020.
- [105] R. Sirohi *et al.*, “Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery.,” *Bioresource Technology*, vol. 314, 2020.
- [106] A. P. G. Cruz, “Recuperação de compostos bioativos a partir de resíduos da indústria vitivinícola.,” Tese de Doutorado em Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- [107] M. Pinelo, M. Rubilar, M. Jerez, J. Sineiro, and M. J. Núñez, “Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 6, pp. 2111–2117, Mar. 2005.
- [108] V. L. Singleton and J. A. Rossi, “Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents.,” *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, pp. 144–158, 1965.
- [109] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, and C. Berset, “Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity.,” *Lebensm. Wiss. -Technol.*, vol. 28, pp. 5–30, 1995.
- [110] M. Corrales, S. Toepfl, P. Butz, D. Knorr, and B. Tauscher, “Extraction of anthocyanins from grape by-products assisted by ultrasonics, high hydrostatic pressure or pulsed electric fields: A comparison,” 2008.
- [111] N. Boussetta, J. L. Lanoisellé, C. Bedel-Cloutour, and E. Vorobiev, “Extraction of soluble matter from grape pomace by high voltage electrical discharges for polyphenol recovery: Effect of sulphur dioxide and thermal treatments,” *Journal of Food Engineering*, vol. 95, no. 1, pp. 192–198, Nov. 2009.
- [112] L. Sanhueza, R. Melo, R. Montero, K. Maisey, L. Mendoza, and M. Wilkens, “Synergistic interactions between phenolic compounds identified in grape pomace extract with antibiotics of different classes against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*,” *PLOS ONE*, vol. 12, no. 2, Feb. 2017.
- [113] L. Mendoza, K. Yañez, M. Vivanco, R. Melo, and M. Cotoras, “Characterization of extracts from winery by products with antifungal activity against *Botrytis cinerea*.,” *Ind Crops Prod.*, vol. 43, pp. 360–364, 2013.
- [114] T. D. A. C. Botelho, “Efeitos da torrefacção na combustão de bagaço de uva.,” Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

- [115] J. H. el Achkar *et al.*, “Influence of pretreatment conditions on lignocellulosic fractions and methane production from grape pomace,” *Bioresource Technology*, vol. 247, pp. 881–889, 2018.
- [116] J. H. el Achkar *et al.*, “Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters,” *Waste Management*, vol. 50, pp. 275–282, Apr. 2016.
- [117] Y. Zheng *et al.*, “Ensilage and bioconversion of grape pomace into fuel ethanol,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 44, pp. 11128–11134, Nov. 2012.
- [118] Q. Jin *et al.*, “Integrated Approach for the Valorization of Red Grape Pomace: Production of Oil, Polyphenols, and Acetone-Butanol-Ethanol,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 6, no. 12, pp. 16279–16286, Dec. 2018.
- [119] J. T. Petrović *et al.*, “Fuel potential and properties of grape pomace hydrochar,” *Acta Periodica Technologica*, vol. 50, pp. 204–209, 2019.
- [120] M. Barbanera, A. Cardarelli, E. Carota, M. Castellini, T. Giannoni, and S. Ubertini, “Valorization of winery and distillery by-products by hydrothermal carbonization,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021.
- [121] B. Tamelová, J. Malat’ák, J. Velebil, A. Gendek, and M. Aniszewska, “Energy utilization of torrefied residue from wine production,” *Materials*, vol. 14, no. 7, Apr. 2021.
- [122] E. Papadaki and F. T. Mantzouridou, “Citric acid production from the integration of Spanish-style green olive processing wastewaters with white grape pomace by *Aspergillus niger*,” *Bioresource Technology*, vol. 280, pp. 59–69, May 2019.
- [123] V. Katalinić *et al.*, “Polyphenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia),” *Food Chemistry*, vol. 119, no. 2, pp. 715–723, Mar. 2010.
- [124] M. Pinelo, J. Sineiro, and M. J. Núñez, “Mass transfer during continuous solid-liquid extraction of antioxidants from grape byproducts,” *Journal of Food Engineering*, vol. 77, pp. 57–63, 2006.
- [125] J. E. Cacace and G. Mazza, “Mass transfer process during extraction of phenolics from milled berries,” *Journal of Food Engineering*, vol. 59, pp. 379–389, 2003.
- [126] G. Y. Tang *et al.*, “Potential of grape wastes as a natural source of bioactive compounds,” *Molecules*, vol. 23, no. 10, Oct. 2018.

- [127] M. Pinelo, P. del Fabbro, L. Manzocco, M. J. Núñez, and M. C. Nicoli, "Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts.," *Food Chemistry*, vol. 92, pp. 109–117, 2005.
- [128] A.-K. Landbo and A. S. Meyer, "Enzyme assisted extraction of antioxidative phenols from black currant juice press residues (*Ribes nigrum*).," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, pp. 3169–3177, 2001.
- [129] C. F. G. Silva *et al.*, "Hydroethanolic Extract of Grape Peel from *Vitis labrusca* Winemaking Waste: Antinociceptive and Anti-Inflammatory Activities," *Food Technology and Biotechnology*, vol. 60, no. 1, pp. 21–28, Jan. 2022.
- [130] N. Ayed, H. L. Yu, and M. Lacroix, "Improvement of anthocyanin yield and shelf-life extension of grape pomace by gamma irradiation.," *Food Research International*, vol. 32, pp. 539–543, 1999.
- [131] A. S. C. Teles, D. W. H. Chávez, F. dos S. Gomes, L. M. C. Cabral, and R. v. Tonon, "Effect of temperature on the degradation of bioactive compounds of Pinot Noir grape pomace during drying.," *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 21, 2018.
- [132] N. Mosier *et al.*, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.," *Bioresource Technology*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, 2005.
- [133] L. D. Klass, "Biomass for renewable energy, fuels and chemicals.," *San Diego, California – Academic Press*, 1998.
- [134] D. C. M. D. Silva, "Pré-tratamento e Hidrólise da Casca de Uva para Liberação de Açúcares Fermentescíveis DÉBORA CRISTINA MORAES NIZ DA SILVA," Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho," São José do Rio Preto, 2016.
- [135] A. Furiga, A. Lonvaud-Funel, and C. Badet, "In vitro study of antioxidant capacity and antibacterial activity on oral anaerobes of a grape seed extract," *Food Chemistry*, vol. 113, no. 4, pp. 1037–1040, Apr. 2009.
- [136] G. Scola *et al.*, "Flavan-3-ol compounds from wine wastes with in vitro and in vivo antioxidant activity," *Nutrients*, vol. 2, no. 10, pp. 1048–1059, 2010.
- [137] V. D. Kappe, J. C. F. Moreira, F. Dal-Pizzol, M. Salvador, and G. Scolal, "Antioxidant and anti-inflammatory activities of winery wastes seeds of *Vitis labrusca*," *Ciência Rural*, vol. 41, no. 7, pp. 1233–1238, 2011.
- [138] A. Bucić-Kojić, H. Sovová, M. Planinić, and S. Tomas, "Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model," *Food Chemistry*, vol. 136, no. 3–4, pp. 1136–1140, Feb. 2013.

- [139] K. Dwyer, F. Hosseinian, and M. Rod, “The Market Potential of Grape Waste Alternatives.,” *Journal of Food Research*, vol. 3, pp. 91–106, 2014.
- [140] S. Couri and S. P. Freitas, “Aplicação de enzimas na extração aquosa de óleos vegetais.,” *Ciência de Alimentos: Avanços e Perspectivas.*, vol. 2, pp. 28–32, 2001.
- [141] M. R. González-Centeno, K. Knoerzer, H. Sabarez, S. Simal, C. Rosselló, and A. Femenia, “Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (*Vitis vinifera* L.) – A response surface approach.,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, pp. 2176–2184, 2014.
- [142] K. A. Abbas, A. Mohamed, A. S. Abdulmir, and H. A. Abas, “A Review on Supercritical Fluid Extraction as New Analytical Method.,” *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, vol. 4, no. 4, pp. 345–353, 2008.
- [143] C. Sreedhar and B. Durga Prasad, “Investigating on use of different blends of white grape seed biodiesel and diesel on 4-stroke single cylinder DI diesel engine.,” *Int. J. Eng. Res. Appl.*, vol. 5, no. 2, pp. 18–23, 2015.
- [144] R. Sankar Ganesh, B. Ganesh Babu, and K. Ragupathy, “Experimental investigations on direct injection diesel engines using grape seed oil methyl ester with different bowl geometries.,” *Int. J. Green Energy*, vol. 16, no. 8, pp. 590–597, 2019.
- [145] P. Vedagiri, L. Jesu Martin, E. G. Varuvel, and T. Subramanian, “Experimental study on NOx reduction in a grape seed oil biodiesel- fueled CI engine using nanoemulsions and SCR retrofitment.,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, pp. 29703–29716, 2020.
- [146] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, Á. Ramos, D. Donoso, and L. Canoira, “WLTC and real-driving emissions for an autochthonous biofuel from wine-industry waste,” *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021.
- [147] F. L. Mateos and J. L. O. Narvion, “Tratamiento biológico de las aguas residuales de las destilerías de alcohol vínico,” *Ingeniería Química*, pp. 105–116, Feb. 1977.
- [148] M. Bourzeix, J. L. Escudier, and J. Mourgues, “Produits de diversification. Oenologie: fondements scientifiques et technologiques.,” *Lavoisier Tec & Doc, (Collection sciences et techniques agroalimentaires).*, vol. 2, pp. 1143–1179, 1998.
- [149] R. E. Solanes, M. A. Granero, and A. J. Moure, “Contribution a la revalorisation des lies de vinification.,” *Industries Alimentaires et Agricoles*, vol. 105, no. 3, pp. 161–165, 1988.

- [150] J. A. Pérez-Serradilla and M. D. Luque de Castro, "Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract," *Food Chemistry*, vol. 124, no. 4, pp. 1652–1659, Feb. 2011.
- [151] J. A. Pérez-Serradilla, R. Japón-Luján, and M. D. Luque de Castro, "Simultaneous microwave-assisted solid–liquid extraction of polar and nonpolar compounds from alperuja.," *Analytica Chimica Acta*, vol. 602, pp. 82–88, 2007.
- [152] P. Tapia-Quirós *et al.*, "Olive mill and winery wastes as viable sources of bioactive compounds: A study on polyphenols recovery," *Antioxidants*, vol. 9, no. 11, pp. 1–15, Nov. 2020.
- [153] P. Filippou, S. T. Mitrouli, and P. Varelzis, "Sequential Membrane Filtration to Recover Polyphenols and Organic Acids from Red Wine Lees: The Antioxidant Properties of the Spray-Dried Concentrate," *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 4, Apr. 2022.
- [154] J. A. Arboleda Meija, G. P. Parpinello, A. Versari, C. Conidi, and A. Cassano, "Microwave-assisted extraction and membrane-based separation of biophenols from red wine lees," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 117, pp. 74–83, Sep. 2019.
- [155] L. Bourdier, "Élaboration et utilisation des produits secondaires de la vinification.," *Bull, OIV*, vol. 602, pp. 124–146, 1973.
- [156] Á. Peralbo-Molina and M. D. L. de Castro, "Potential of residues from the Mediterranean agriculture and agrifood industry.," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 32, pp. 16–24, 2013.
- [157] M. Meneghetti *et al.*, "Sustainable organic dyes from winemaking lees for photoelectrochemical dye-sensitized solar cells," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 6, Mar. 2020.
- [158] J. M. Kassaian, "Tartaric Acid," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2003.
- [159] K. N. Kontogiannopoulos, S. I. Patsios, and A. J. Karabelas, "Tartaric acid recovery from winery lees using cation exchange resin: Optimization by Response Surface Methodology," *Separation and Purification Technology*, vol. 165, pp. 32–41, Jun. 2016.
- [160] L. M. L. R. D. Silva, "Aproveitamento de Subprodutos da Vinificação," Universidade do Porto, Porto, 2001.

Anexos

Anexo A – Sistemas de produção específicos

Neste anexo, nomeadamente nas figuras A.1 e A.2, são apresentados fluxogramas de produção de vinho específicos de uma empresa (Fundação Eugénio de Almeida).

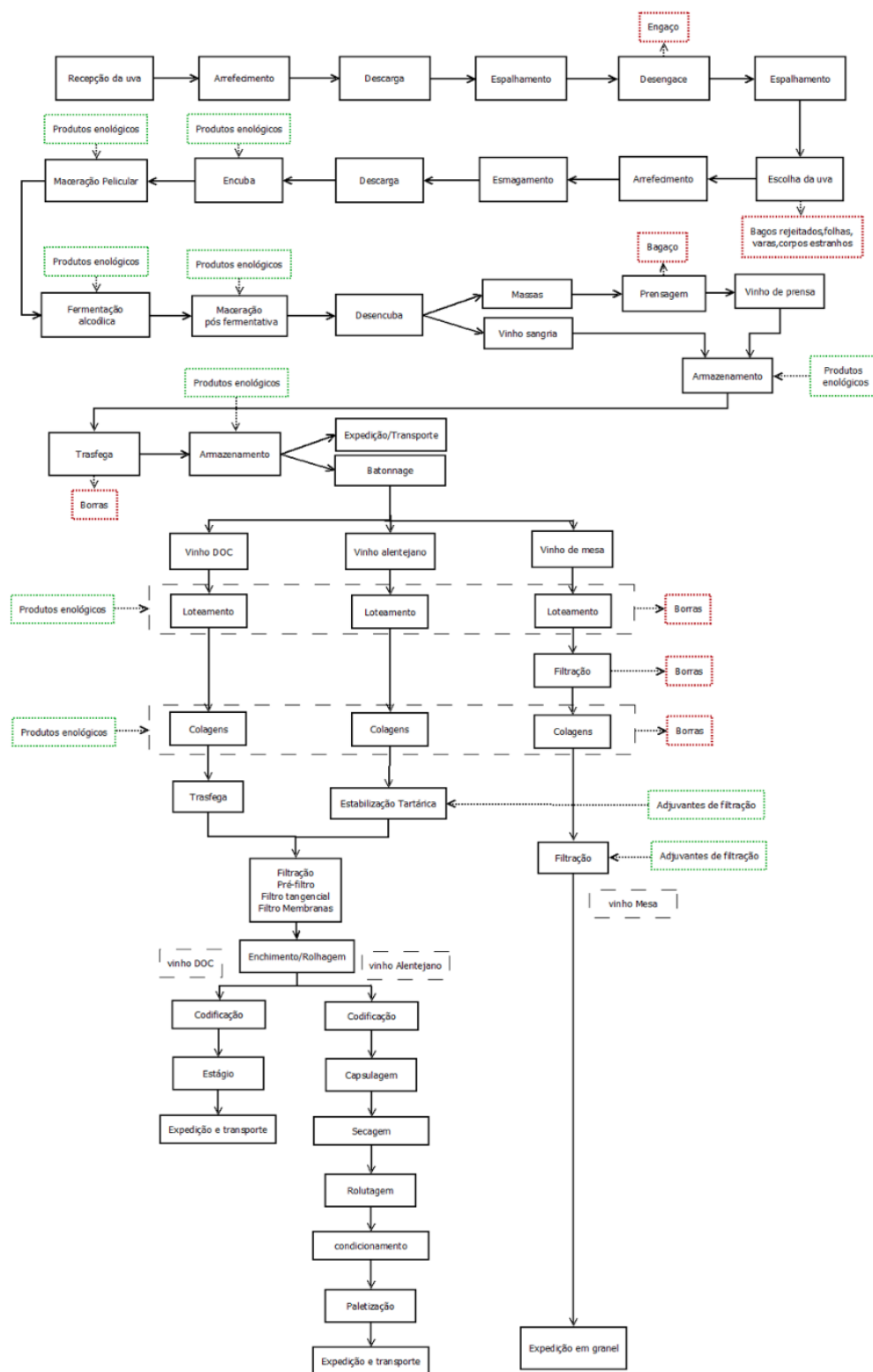


Figura A.1 - Sistema de produção de vinho tinto na Fundação Eugénio de Almeida [52].

Anexo B – Quantidades de resíduos

Neste anexo são apresentados os valores de produção de vinho, tinto, branco, rosé e espumante, em hL (Tabela B.1), para além dos resíduos resultantes dessa produção, sejam esses resíduos totais (t) (Tabela B.2) ou por hL de vinho produzido (kg/hL) (Tabela B.3) na Fundação Eugénio de Almeida entre os anos de 2008 e 2013.

Além disso, são apresentados dados da literatura referentes ao índice de produção de cada tipo de resíduo consoante o vinho produzido, isto é, tinto ou branco (Tabela B.4). Por fim, são apresentadas as quantidades (1000 t) de resíduos produzidos pela indústria vinícola mundialmente (Tabela B.5) e em Portugal (Tabela B.6), distinguindo o tipo de resíduo e de vinho produzido.

Tabela B.1 - Produção de vinhos na Fundação Eugénio de Almeida, de 2008 a 2013 [52].

Ano	Vinho tinto (hL)	Vinho branco (hL)	Vinho rosé (hL)	Espumante (hL)
2008	19000	4100	210	75
2009	17800	4700	160	75
2010	22100	5800	132	84
2011	22400	6000	155	120
2012	17800	5500	170	135
2013	12800	5600	167	228
Média	18700	5300	166	119

Tabela B.2 - Produção anual de resíduos da indústria vinícola na Fundação Eugénio de Almeida entre 2008 e 2013 [52].

Ano	Borras (t)	Bagaço (t)	Engaço (t)	Total (t)
2008	152,3	369,8	171,5	693,6
2009	123	452,2	222,3	797,5
2010	177,7	507,8	197,9	883,4
2011	211,1	447,5	188,8	847,4
2012	119,7	485	166,2	770,9
2013	166,2	533,2	209,6	909
Média	158,3	465,9	192,7	816,9

Tabela B.3 - Produção de resíduos por hL de vinho produzido na Fundação Eugénio de Almeida de 2008 a 2013 [52].

Ano	Borras (kg/hL)	Bagaço (kg/hL)	Engaço (kg/hL)	Total (kg/hL)
2008	6,5	15,7	7,3	29,5
2009	5,4	19,9	9,8	35,1
2010	6,3	18,1	7,0	31,4
2011	7,3	15,5	6,6	29,4
2012	5,1	20,6	7,0	32,7
2013	8,8	28,2	11,1	48,1
Média	6,6	19,7	8,1	34,4

Tabela B.4 - Resíduos produzidos por hL de vinho produzido, diferenciando tinto e branco [17], [63].

	Borras (kg/hL)	Sarro (kg/hL)	Películas (kg/hL)	Engaço (kg/hL)	Grainhas (kg/hL)
Vinho Branco	6	0,17	17	4	4
Vinho Tinto	4,4	0,10	13,5	3	4

Tabela B.5 - Produção de resíduos a nível mundial por ano [52].

	Borras (1000 t)	Películas (1000 t)	Engaço (1000 t)	Grainhas (1000 t)	Total (1000 t)
Vinho Branco	1590	4505	1060	1060	8215
Vinho Tinto	1166	3577	795	1060	6598

Tabela B.6 - Produção de resíduos em Portugal anualmente [52].

	Borras (1000 t)	Películas (1000 t)	Engaço (1000 t)	Grainhas (1000 t)	Total (1000 t)
Vinho Branco	40,2	113,9	26,8	26,8	207,7
Vinho Tinto	29,5	90,5	20,1	26,8	166,8