



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 • FAURGS • GRAMADO/RS

CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DE UVA DA VARIEDADE SYRAH DESENGORDURADA UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE

G. N. S. Costa¹, C. Mellinger-Silva², R. V. Tonon², M. C. Galdeano², E. L. Almeida¹, S. P. Freitas¹

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química – CEP 21941-909 - Rio de Janeiro – RJ - Brasil, Telefone: 55 (21) 3938-7566 - FAX 55 (21) 3938-7567 - e-mail: gislainensc@hotmail.com; eveline@eq.ufrj.br; freitasp@eq.ufrj.br.

2 - EMBRAPA Agroindústria de Alimentos – CEP 23020-470 – Rio de Janeiro – RJ, Brasil, Telefone: 55 (21) 3622-9632 - Fax: 55 (21) 3622-9713 - e-mail: caroline.mellinger@embrapa.br; renata.tonon@embrapa.br; melicia.galdeano@embrapa.br.

RESUMO – Sementes de uva são um coproduto da indústria vitivinícola. Atualmente, o óleo e os compostos fenólicos são os derivados de maior interesse comercial presentes nestas sementes. No entanto, novos estudos sugerem o uso deste coproduto como uma fonte potencial de fibra alimentar para aplicação na indústria alimentícia. Visando melhorar o rendimento de extração de fibras solúveis, aliado à utilização de um solvente renovável, este trabalho teve como objetivos avaliar a eficiência dos processos de extração do óleo e de compostos fenólicos visando à recuperação posterior de fibras alimentares do resíduo desengordurado, utilizando etanol 95% e etanol absoluto. Nas condições experimentais estudadas (72 °C / 1 h) o uso do etanol 95% não apresentou diferença significativa na extração do óleo quando comparado ao uso do etanol absoluto ($p < 0,05$). Ainda assim, o processo de extração de óleo das sementes de uva usando etanol não foi eficiente, uma vez que o teor de óleo residual na torta foi elevado.

PALAVRAS-CHAVE: coproduto; *Syrah*; fibra alimentar; desengorduramento; etanol.

ABSTRACT - Grape seeds are a byproduct of the wine industry. Actually, oil and phenolic compounds are the derivatives of most commercial interest present in these seeds. However, new studies suggest the use of this byproduct as a potential source of dietary fiber for use in the food industry. To improve the extraction yield of soluble fiber, combined with the use of a renewable solvent, this study aimed to evaluate the efficiency of oil extraction processes and phenolic compounds for subsequent recovering of dietary fiber defatted residue, using 95% ethanol and absolute ethanol. Under the experimental conditions studied (72 °C / 1 h) the use of 95% ethanol showed no significant difference in oil extraction when compared to the use of absolute ethanol ($p < 0.05$). Nevertheless, the process of oil extraction from grape seeds using ethanol was not efficient since the residual oil content in the cake was high.

KEYWORDS: byproduct; *Syrah*; dietary fiber; degreasing; ethanol.



1. INTRODUÇÃO

A viticultura brasileira, ao longo dos últimos anos vem se tornando uma atividade socioeconômica de grande importância para o país e particularmente para a região nordeste. A região do Submédio do São Francisco vem se firmando e sendo caracterizada por apresentar safras cada vez maiores e uvas finas de excelente qualidade também destinadas a produção de vinhos, sucos e outros derivados da uva (Soares e Leão, 2009; Pereira, 2013). Neste contexto, a uva *Syrah*, uma variedade tinta de origem francesa, muito vigorosa e produtiva que origina vinhos de qualidade com sabor e aroma característicos, vem se destacando na região (Elias, 2008).

Em 2012 o Brasil produziu cerca de 1,5 milhão de toneladas de uvas, sendo 57% do total destinados à produção de vinhos e derivados e 43% ao consumo *in natura* (Mello, 2013). Com a sua alta produtividade, a indústria vitivinícola vem gerando quantidades significativas de coprodutos que, em geral, são descartados na natureza ou usados como adubo e na alimentação animal (Monrad et al., 2010; Rockenbach et al., 2011).

O processo de produção de vinhos gera aproximadamente 35% de resíduos sólidos (casca, engaço, semente e polpa residual), conhecidos como “bagaço de uva” (Murga et al., 2000; Freitas, 2007; Jara-Palacios et al., 2014). As sementes representam entre 2 e 5% do peso da uva e constituem aproximadamente 15% dos rejeitos sólidos gerados pelas indústrias produtoras de vinho. Podem conter cerca de 40% de fibras, entre 10 e 20% de lipídios, 10% de proteínas, compostos fenólicos complexos, além de açúcares e minerais (Rockenbach et al., 2012). Atualmente são valorizadas pelas suas propriedades nutricionais, devido à presença de óleo rico em ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico), compostos fenólicos, além de sua elevada atividade antioxidante (Oliveira et al., 2003; Bail et al., 2008; Hanganu et al., 2012). Após a extração do óleo e dos compostos fenólicos, resta um resíduo rico em fibras, ainda pouco estudado (Luque-Rodriguez et al., 2005; Prado et al., 2014).

Pelo fato do óleo e dos compostos fenólicos hoje serem os compostos de maior interesse comercial presentes nas sementes (Barreto et al., 2015) e pela necessidade de utilização de solventes para a retirada de compostos que possam interferir na extração de fibras alimentares prejudicando seu rendimento (Pinto et al., 2011), a escolha de um solvente renovável que não cause impacto negativo na composição química do resíduo desengordurado deve ser considerado.

Existe uma variedade de solventes e misturas de solventes capazes de extrair lipídeos de sementes. Entre eles, o etanol por se tratar de um solvente biodegradável pode vir a ser um potencial substituto dos solventes fósseis sem perdas relevantes no rendimento, bem como na qualidade nutricional e funcional dos produtos finais. O etanol apresenta polaridade intermediária (4,3) entre a água (10,2) e o hexano (0,1) aumentando a extração de compostos polares, além de ser menos tóxico para o manipulador e meio ambiente (Tomazin-Junior, 2008; Silva, 2013). Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência e influência do processo de extração sólido-líquido do óleo e de compostos fenólicos nas características químicas de sementes de uva *Syrah*, utilizando etanol 95% e absoluto, buscando ao mesmo tempo viabilizar a posterior recuperação de polissacarídeos não digeríveis do resíduo desengordurado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os coprodutos (bagaço de uva da variedade *Syrah*) foram cedidos pelas Vinícolas ViniBrasil (Lagoa Grande, PE) e Vinícola Ouro Verde (Grupo Miolo, Casa Nova, BA), ambos provenientes do processo de espumantes, safras do ano de 2015. As sementes foram separadas do restante do bagaço



(cascas, engaço, polpa residual) usando uma despulpadeira (Itametal, Brasil) e, em seguida, trituradas em moinho de disco (Laboratory Mill, Perten). As sementes foram identificadas como A e B.

O tamanho de partícula da matéria-prima inicial (MP) foi determinado em um analisador de partículas a laser MICROTRAC S3500 (Microtrac Inc., Montgomery Ville, USA). A análise foi conduzida em duplicata utilizando água destilada como dispersante (índice de refração de 1,33) (AACC, 2010).

As sementes moídas foram desengorduradas conforme processo descrito por Silva (2013), com algumas modificações. A matéria-prima moída (15 g) foi colocada em erlenmeyer, com 75 mL de etanol absoluto (Et. Abs.) ou etanol 95% (Et. 95%), sob agitação constante por 1h a 72 ± 1 °C. Filtrou-se a vácuo separando o filtrado do retido. O retido, também chamado de resíduo desengordurado, foi seco em estufa com circulação de ar a 60 °C/1h para evaporação completa do solvente residual e foi armazenado sob congelamento para realização das análises.

As sementes A e B e seus respectivos resíduos desengordurados foram caracterizados quanto ao teor de extrato etéreo, compostos fenólicos totais, proteínas, açúcares totais e fibra alimentar total. O extrato etéreo foi determinado em extrator de gordura, utilizando éter de petróleo como solvente (AOCS, 2009). O teor de compostos fenólicos totais foi determinado espectrofotometricamente conforme proposto por Singleton e Rossi (1965) e modificado por Georgé et al. (2005). A quantificação de proteínas foi realizada a partir da determinação do nitrogênio total pelo método Kjeldahl utilizando-se o fator de conversão de nitrogênio de 5,75 (AOAC, 2016). A determinação de açúcares totais foi realizada pelo método espectrofotométrico (fenol-ácido sulfúrico) de Dubois et al. (1956). O conteúdo de fibra alimentar total foi determinado pelo método enzimático-gravimétrico (AOAC, 2016).

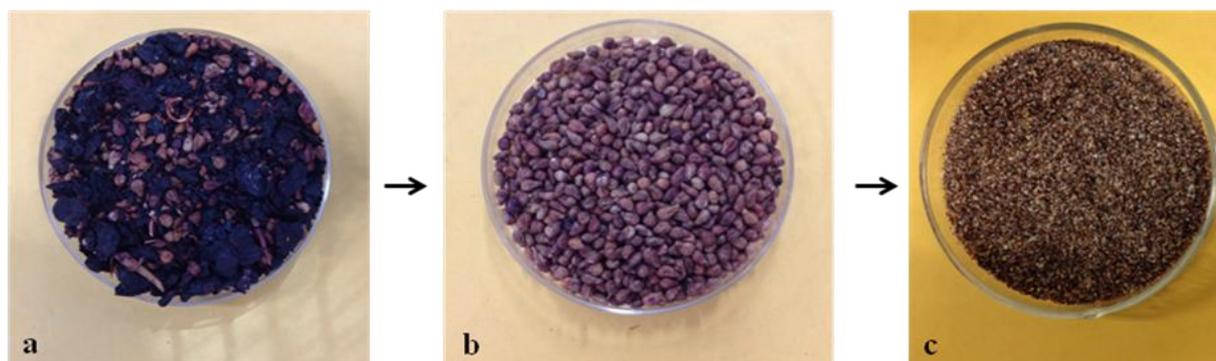
As análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão. Realizou-se análise de variância (ANOVA) utilizando o *software* STATISTICA (Statsoft Inc., USA) versão 7.0. Diferenças significativas ($p \leq 0,05$) foram avaliadas usando o teste de Tukey.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os resíduos sólidos gerados no processamento da uva (a), as sementes após separação do bagaço (b) e o resíduo desengordurado (c). As sementes de uva A e B apresentaram, após a moagem, diâmetro médio volumétrico de 716 μm e 657 μm , respectivamente. Cerca de 50% das partículas apresentaram diâmetro menor que 753 μm e 656 μm para as respectivas sementes.

Os teores remanescentes de extrato etéreo, fenólicos totais, proteínas e açúcares totais após o desengorduramento das sementes de uva (A e B) estão apresentados na Tabela 1. Houve redução do conteúdo de lipídeos presente em ambas as amostras (cerca de 28% para semente A e 35% para a semente B). Esta diferença pode estar relacionada à diferença de umidade (7,28% na semente A e 4,14% na semente B) e da granulometria do material a ser extraído. Sabe-se que a eficiência de extração é dependente, entre outros fatores, do tamanho das partículas (Tomazin-Junior, 2008) e da umidade do material oleaginoso. Quanto menor a partícula e menor a umidade ($<3\%$), maior a eficiência (Silva, 2013). Não houve diferença ($p < 0,05$) no teor de extrato etéreo, para ambas as sementes, quando se usou o álcool 95% e o álcool absoluto. Em geral, o teor de óleo residual foi elevado, cerca de 70%, indicando baixa eficiência do processo de extração.

Figura 1 – Resíduos sólidos da uva (a), sementes de uva (b) e resíduo após moagem e desengorduramento (c)



Fonte: elaboração própria.

Tabela 1 – Teores em base seca (média ± desvio padrão) de extrato etéreo, compostos fenólicos totais, proteínas e açúcares totais na matéria-prima (MP), no resíduo desengordurado com etanol a 95% (Et. 95%) e etanol absoluto (Et Abs.)

		Extrato etéreo (g/100g)	Fenólicos Totais (mg ác. gal./100g)	Proteína (g/100g)	Açúcares totais (g/100g)
SEMENTE A	MP	12,71 ± 0,18 ^{aA}	350,46 ± 1,83 ^{aA}	10,14 ± 0,04 ^{aA}	9,09 ± 0,91 ^{aA}
	Et. 95%	9,43 ± 0,27 ^b	271,78 ± 3,90 ^b	11,21 ± 0,81 ^a	15,83 ± 0,43 ^b
	Et abs.	8,63 ± 0,23 ^b	288,63 ± 1,03 ^c	12,77 ± 0,81 ^a	9,29 ± 0,97 ^a
SEMENTE B	MP	13,76 ± 0,13 ^{aB}	639,76 ± 1,52 ^{aB}	8,58 ± 0,08 ^{aB}	25,08 ± 0,52 ^{aB}
	Et. 95%	8,76 ± 0,38 ^b	175,97 ± 8,91 ^b	10,08 ± 0,13 ^b	31,90 ± 3,40 ^a
	Et. Abs.	9,14 ± 0,24 ^b	269,71 ± 7,56 ^c	11,15 ± 0,34 ^c	15,96 ± 0,85 ^b

Fonte: elaboração própria.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, para cada tipo de semente demonstram que existe diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$). Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as matérias-primas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

A redução dos compostos fenólicos foi maior na semente B (60-70%), o que pode estar relacionado à menor umidade e granulometria do material oleaginoso. Para ambas as sementes, o etanol 95% mostrou-se mais efetivo na extração de fenólicos. Em relação às proteínas, somente para a semente B houve um aumento relativo no conteúdo proteico do material submetido à extração etanólica, o que pode estar associado à redução do teor de lipídios. Este comportamento não foi observado na semente A e pode estar relacionado, conforme já comentado, à menor eficiência de extração obtida nestas sementes.

O teor inicial de açúcares totais foi maior na semente B (25,08%). Era esperado que o material extraído com etanol a 95% apresentasse um menor teor de açúcares no retido (resíduo



desengordurado), uma vez que os açúcares são solúveis em água e pouco solúveis em etanol (a solubilidade da sacarose em etanol a 95 e 99% (25°C) é 0,325 e 0,051, respectivamente (Meade e Chen, 1977). Os aumentos observados nos teores de açúcares após extração alcoólica são, mais uma vez, explicados como aumento relativo devido à redução dos teores de lipídios e compostos menores.

Os teores de fibra alimentar total das matérias-primas foram 62,18 e 59,53% para as sementes A e B, respectivamente. Valores superiores aos encontrados por Oliveira et al. (2014) para semente de uva da variedade *Cabernet Sauvignon* que apresentou teor de fibra alimentar total de 36,8%. Os teores de fibras totais após a extração com etanol 95% e etanol absoluto da semente A foram 66,31 e 64,48%, respectivamente. Para a semente B, os valores de fibra alimentar total do resíduo foram 69,09 e 63,74%, com o uso do etanol 95% e absoluto, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

As sementes de uva *Syrah* apresentam elevados teores de fibra alimentar total e compostos fenólicos. No entanto apresentam um teor de óleo não considerável para extração sólido-líquido utilizando etanol como solvente, visto que a eficiência de extração foi baixa. Dentro das condições experimentais estudadas, o uso do álcool a 95% mostrou-se mais aconselhável visto de não houve diferença significativa. Ainda assim, o processo de extração de óleo das sementes de uva com etanol 95% e etanol absoluto não foi eficiente, uma vez que o teor de óleo residual na torta foi muito alto. Ressalta-se ainda, a importância de serem testadas outras técnicas e solventes para a extração do óleo e dos compostos fenólicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC International (2010). *Approved Methods of Analysis* (11. ed.). Method 55-40.01. Particle size of wheat flour by laser instrument. Approved November 1, 1989. Reapproval November 3, 1999. <<http://dx.doi.org/10.1094/AACCIntMethod-55-40.01>>. St. Paul: AACC International.
- AOAC (2016). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. International Methods* (20. Ed). Gaithersburg: AOAC International.
- AOCS (2009). *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign: American Oil Chemists' Society.
- Bail, S., Stuebiger, G., Krist, S., Unterweger, H., & Buchbauer, G. (2008). Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 108(3), 1122-1132.
- Barretto, L. C. de O., Andrade, T. A. de, Leão, K. M. M., Moreira, J. de J. da S., & Freitas, S. P. (2015) Antioxidant Capacity Improvement of Cashew Apple Bagasse. *Chemical Engineering Transactions*, 44, 2283-9216.
- DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350-356.
- Elias, H. D. S. (2008). *Caracterização física, química e bioquímica de cultivares de videira durante a maturação* (Tese de doutorado). Universidade Federal de Lavras, Lavras. 74 p.
- Freitas, L. D. S. (2007). *Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos* (Tese de doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 227 p.



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 • FAURGS • GRAMADO/RS

- Georgé, S., Brat, P., Alter, P., & Amiot, M. J. (2005). Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1370-1373.
- Hanganu, A., Todașcă, M. C., Chira, N. A., Maganu, M., & Roșca, S. (2012). The compositional characterization of Romanian grape seed oils using spectroscopic methods. *Food Chemistry*, 134(4), 2453-2458.
- Jara-Palacios, M. J., Hernanz, D., González-Manzano, S., Santos-Buelga, C., Escudero-Gilete, M. L., & Heredia, F. J. (2014). Detailed phenolic composition of white grape by-products by RRLC/MS and measurement of the antioxidant activity. *Talanta*, 125, 51-57.
- Luque-Rodríguez, J. M., De Castro, M. L., & Pérez-Juan, P. (2005). Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. *Talanta*, 68(1), 126-130.
- Meade, G. P., & Chen, J. C. P. (1977). *Cane Sugar Handbook* (1. ed.). New York: Wiley. 947 p.
- Mello, L. M. R. (2013). Vitivinicultura brasileira: panorama 2012. *Comunicado técnico EMBRAPA/CNPV*, 137. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho.
- Monrad, J. K., Howard, L. R., King, J. W., Srinivas, K., & Mauromoustakos, A. (2010). Subcritical solvent extraction of anthocyanins from dried red grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 2862-2868.
- Murga, R., Ruiz, R., Beltrán, S., & Cabezas, J. L. (2000). Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3408-3412.
- Oliveira, G.P.; Echevenguá, M.M., & Messias, R.S. (2003). *Processo de extração e caracterização do óleo de semente de uva*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
- Oliveira, F., Bruni, G., Morais, M., Santos, R., & Crexi, V. (2014). Caracterização físico-química da semente de uva da variedade *Cabernet Sauvignon*. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(2), 3867-3874.
- Pereira, G. E. (2013). Os vinhos tropicais em desenvolvimento no Nordeste do Brasil. *ComCiência*, 149.
- Pinto, C. S. M., Dias, M. S. V., De, O. A. W., De, O. L. J. C., & Lourenço, M. (2011). *Processo para Obtenção de fibras solúveis, produto derivado e usos*. Patente WO 2011072352 A1.
- Prado, J. M., Forster-Carneiro, T., Rostagno, M. A., Follegatti-Romero, L. A., Maugeri Filho, F., & Meireles, M. A. A. (2014). Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 89, 89-98.
- Rockenbach, I. I., Rodrigues, E., Gonzaga, L. V., Caliar, V., Genovese, M. I., Gonçalves, A. E. D. S., & Fett, R. (2011). 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*, 127(1), 174-179.
- Rockenbach, I. I., Jungfer, E., Ritter, C., Santiago-Schübel, B., Thiele, B., Fett, R., & Galensa, R. (2012). Characterization of flavan-3-ols in seeds of grape pomace by CE, HPLC-DAD-MSⁿ and LC-ESI-FTICR-MS. *Food Research International*, 48(2), 848-855.
- Silva, N. K. (2013). *Extração de óleos vegetais a partir de coprodutos gerados na produção de vinhos e de suco de romã* (dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 106 p.
- Soares, J. M., & Leão, P. D. S. (2009). A vitivinicultura no semiárido brasileiro. *Embrapa Informação Tecnológica*. Petrolina: Embrapa Semi-Árido.
- Tomazin-Junior, C. (2008). *Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela* (Dissertação de mestrado). Universidade de São Paulo, Piracicaba. 64 p.