



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos:
Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section VI International Technical Symposium
Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 - FAURGS- Gramado / RS

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO NA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM DE FENÓLICOS DO BAGAÇO DE UVA

K. E. L. Mazza¹, A. S. C. Teles¹, T.W. Caldas², A. I. S. Brígida³, R. G. Borguini³,
R. V. Tonon³

1 – Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil – Telefone: +55 (21) 3938 7351 – e-mail: (karenelbert@gmail.com, aline_cascaes@yahoo.com.br).

2 – Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR-465, Km 7 – CEP. 23.897-000, Seropédica, RJ, Brasil – Telefone: +55 (21) 2682-2910 – e-mail: (thaiswilhelm@gmail.com)

3 – Embrapa Agroindústria de Alimentos, Avenida das Américas, 29.501, Guaratiba, CEP 23020-470, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Telefone: +55 (21) 3622-9623, Fax: +55 (21) 3622-9713 – e-mail: (ana.iraidy@embrapa.br, renata.borguini@embrapa.br, renata.tonon@embrapa.br).

RESUMO – Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito das variáveis de processo sobre a extração de compostos fenólicos do bagaço de uva por ultrassom. O bagaço proveniente da produção de espumante foi seco e moído e submetido à extração etanólica assistida por ultrassom, variando-se potência (1000 a 3000 W/L), concentração de ácido cítrico na solução (0 a 3%) e razão sólido:líquido (1:5 a 1:15). O teor de compostos fenólicos totais nos extratos obtidos variou de 6.485,21 a 11.732,67 mg AGE.100 g⁻¹ e o de antocianinas totais, de 692,85 a 1.093,44 mg AGE.100 g⁻¹. As extrações mais eficientes ocorreram quando foram utilizadas potências de ultrassom mais altas, maiores concentrações de ácido e menor razão sólido/líquido. O ultrassom mostrou-se uma alternativa promissora para extração dos compostos fenólicos e antocianinas presentes no bagaço de uva.

ABSTRACT – This work aimed to evaluate the effect of the ultrasound process variables on the extraction of phenolic compounds from grape pomace. The pomace, obtained from wine sparkling production, was dried and ground and submitted to ultrasound-assisted ethanolic extraction. Power (1000 to 3000 W/L), citric acid concentration (0 to 3%) and solid:liquid ratio (1:5 to 1:15) was studied. The total content of phenolic compounds in the obtained extracts ranged from 6,485.21 to 11,732.67 mg GAE.100 g⁻¹ and the total anthocyanins, from 692.85 to 1,093.44 mg GAE.100g⁻¹. More efficient extractions have occurred when it was applied higher ultrasound potencies, acid concentrations and lower solid:liquid ratio. The ultrasound showed to be a promising alternative for extraction of phenolic compounds and anthocyanins from grape pomace.

PALAVRAS-CHAVE: Syrah; resíduos; vitivinicultura; compostos fenólicos; antocianinas.

KEYWORDS: Syrah; residue; viticulture; phenolic compounds; anthocyanins.

1. INTRODUÇÃO

A uva é uma das frutas mais cultivadas no mundo e é utilizada principalmente para a produção de sucos e vinhos, além do consumo *in natura*. O Brasil é o décimo segundo produtor mundial, com produção de 1.453.889 toneladas no ano de 2014 (IBGE, 2014), das quais cerca de 80% são utilizadas na produção de vinhos (KAMMERER et al., 2004).



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos:
Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section VI International Technical Symposium
Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 - FAURGS- Gramado / RS

A produção brasileira de uva se concentra no Sul do país, principalmente no Rio Grande do Sul. Contudo, nas últimas décadas esta produção tem se expandido para outras regiões, como Mato Grosso, Goiás e Vale do Rio São Francisco (CAMARGO et al., 2010), onde o clima apresenta variabilidade intra-anual, possibilitando a produção de uvas e vinhos durante todo o ano.

Diversos resíduos são gerados na produção de vinhos e sucos de uva tais como sarro, borra, engaço, bagaço e outros, sendo o bagaço o principal, representando cerca de 15% do peso da uva processada (KAMMERER et al., 2004).

O bagaço de uva possui um alto teor de compostos fenólicos, tais como antocianinas, ácidos fenólicos, flavonoides e estilbenos, uma vez que durante a vinificação ocorre uma extração apenas parcial destes compostos. Dessa forma, a extração dessas substâncias representa uma alternativa de obtenção de produtos com alto valor agregado, que podem ser utilizados como ingredientes nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, podendo também ser considerados corantes naturais (BAYDAR, ÖZKAN & ÇETIN, 2007; FONTANA, ANTONIOLLI & BOTTINI, 2013).

Técnicas de extração convencionais (extração em leito agitado) e não convencionais (extração assistida por ultrassom, com fluido supercrítico, assistida por micro-ondas, acelerada por solvente) vêm sendo utilizadas para extrair substâncias bioativas de resíduos vegetais, sendo as técnicas não convencionais reconhecidas pelo menor tempo de extração, aumento do rendimento e melhor qualidade dos extratos (WANG & WELLER, 2006).

A maior eficiência na extração assistida por ultrassom tem sido atribuída principalmente às forças de cavitação resultantes do ultrassom, que envolvem a implosão de bolhas formadas no meio líquido durante sua aplicação. Essa implosão gera rápida compressão adiabática dos gases e vapores dentro das bolhas ou cavidades e, como consequência, altas temperaturas e pressões são produzidas, resultando em uma melhor extração (GONZÁLEZ-CENTENO, 2014).

Diante do exposto, este trabalho visou avaliar o efeito da potência do ultrassom, razão sólido:líquido (S:L) e concentração de ácido cítrico, sobre a extração etanólica assistida por ultrassom do bagaço de uva do Semiárido brasileiro, visando-se obter extratos ricos em compostos fenólicos, que possam ser utilizados como corantes e/ou antioxidantes naturais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram utilizados resíduos da uva Syrah, provenientes do processo de produção de espumantes, fornecidos pela Vinícola Ouro Verde, do grupo Miolo (Casa Nova, Bahia).

O bagaço foi seco a 45°C em secador de bandejas, durante 24 horas, e em seguida moído em moinho de martelo Mill 3000, produzindo um pó de tamanho médio de $270,8 \pm 26,4 \mu\text{m}$.

2.2 Extração assistida por ultrassom

A extração etanólica do bagaço de uva foi realizada utilizando-se uma sonda ultrassônica UIP1000hdT (Hielscher, Alemanha) com frequência de 20 kHz, fixando-se o tempo de extração em 3 minutos, em sistema batelada de 40 mL. A temperatura inicial de



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos:
Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section VI International Technical Symposium
Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 - FAURGS- Gramado / RS

operação foi de 26 ± 2 °C. Após o tratamento, os extratos obtidos foram filtrados sob vácuo em papel de filtro qualitativo para as determinações analíticas.

O efeito das condições de processo foi analisado de acordo com um delineamento composto central rotacional 2^3 com triplicata no ponto central, totalizando 17 ensaios. Os fatores avaliados foram a potência de ultrassom (1000 a 3000 W/L), a razão sólido:líquido (1:5 a 1:15) e a porcentagem de ácido cítrico adicionado à solução total (0 a 3%), conforme a Tabela 1. As respostas avaliadas foram o teor de compostos fenólicos totais e o teor de antocianinas totais.

Tabela 1: Condições do delineamento composto central rotacional

| Níveis | Potência (W/L) | % Ácido | Razão S:L |
|--------|----------------|---------|-----------|
| -1,68 | 1000 | 0 | 1:5 |
| -1,0 | 1400 | 0,6 | 1:7 |
| 0 | 2000 | 1,5 | 1:10 |
| +1,0 | 2600 | 2,4 | 1:13 |
| +1,68 | 3000 | 3,0 | 1:15 |

2.4 Métodos analíticos

O conteúdo de fenólicos totais foi determinado por método colorimétrico utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (SINGLETON & ROSSI, 1965), sendo os resultados expressos em mg ácido gálico equivalente (AGE).100 g⁻¹ de bagaço.

O teor de antocianinas totais foi determinado pelo método espectrofotométrico do pH diferencial, descrito por Giusti e Wrolstad (2001). Os resultados foram expressos em mg cianidina-3-glicosídeo.100 g⁻¹ de bagaço.

2.6 Análise estatística

A Análise de Variância (ANOVA), o teste de falta de ajuste, a determinação dos coeficientes de regressão e a obtenção das superfícies de resposta foram realizadas com o auxílio do software Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Compostos fenólicos

O teor de compostos fenólicos totais presentes nos extratos variou de 6485,21 a 11732,67 mg AGE.100 g⁻¹. Estes valores foram consideravelmente maiores que os obtidos por González-Centeno et al. (2014), utilizando também o ultrassom para extração de bagaço de uva Syrah proveniente de espumante rosé. No entanto, os autores realizaram uma extração aquosa e utilizaram o bagaço úmido e não triturado (portanto, com menor superfície de contato). Além disso, o equipamento utilizado pelos autores foi ultrassom do tipo banho enquanto neste trabalho foi utilizado um ultrassom de ponteira.

Os dados obtidos foram ajustados por um polinômio de segunda ordem. A equação codificada obtida para representar o teor de fenólicos totais (FT), dentro das faixas estudadas de potência do ultrassom, concentração de ácido e razão S:L foi a Eq. 2:

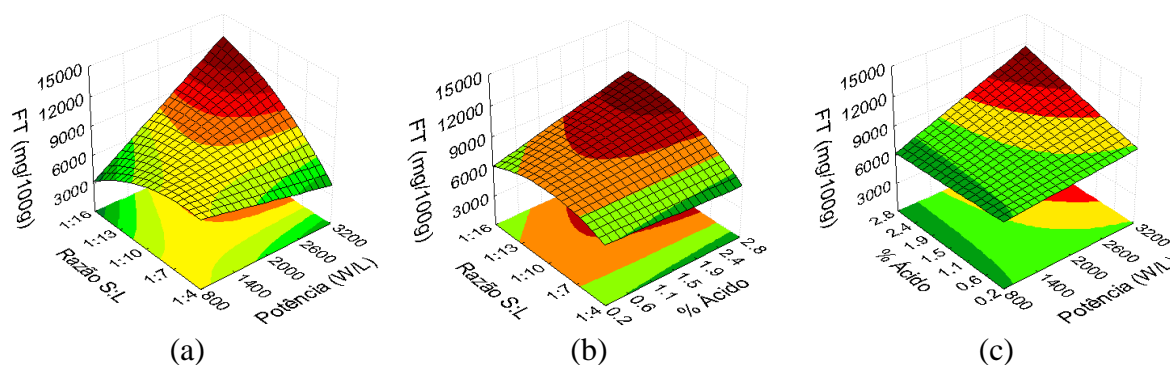


$$FT = 8158,1 + 795,9x_1 + 500,3x_2 + 566,5x_3 - 336,0 x_3^2 + 371,9x_1x_2 + 783,3x_1x_3 + 381,5x_2x_3 \quad (R^2 = 0,906) \quad [2]$$

Onde x_1 , x_2 e x_3 são a potência do ultrassom, a concentração de ácido e a razão S:L, respectivamente.

As superfícies de resposta apresentadas na Figura 1 permitem verificar a influência das variáveis sobre os teores de compostos fenólicos totais.

Figura 1 - Superfícies de resposta para fenólicos totais, nas condições de: (a) 1,5% de ácido; (b) 2000 W/L; (c) S:L = 1:10.



De acordo com a Figura 1, o aumento de potência, porcentagem de ácido e de quantidade de solução, ou seja, menor razão S:L, levou a um aumento no teor de compostos fenólicos, sendo a potência do ultrassom a variável que mais influenciou a resposta avaliada.

O aumento na potência do ultrassom acarreta em um aumento nos efeitos de cavitação e, conseqüentemente, em aumento da transferência de massa do analito para o solvente. Estes resultados estão de acordo com o observado por González-Ceteno et al. (2014), que obtiveram maior teor de compostos fenólicos de bagaço de uva com o aumento da potência de ultrassom.

Em relação à razão S:L, quanto maior a quantidade de solução extratora, maior o gradiente de concentração entre o bagaço e a solução, resultando, portanto, em uma extração mais eficiente. Comportamento semelhante foi observado por Bucic-Kojić et al. (2007).

O aumento na concentração de ácido também acarretou em um aumento da extração de fenólicos, embora este efeito tenha sido menos pronunciado, indicando que pHs mais baixos favorecem a extração de compostos fenólicos.

3.2 Antocianinas

Os dados obtidos foram ajustados por um polinômio de segunda ordem. A equação codificada obtida para representar o teor de antocianinas totais (AT), dentro das faixas estudadas de potência do ultrassom, concentração de ácido e razão S:L foi a Eq. 3:

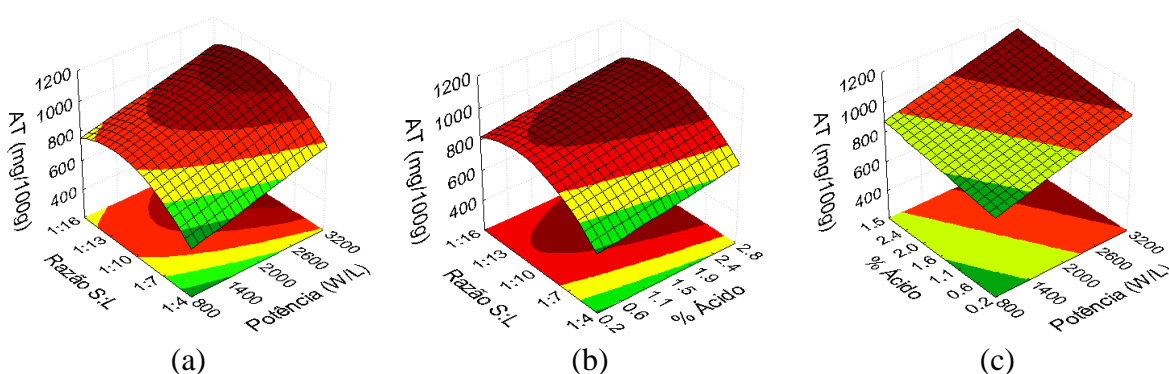
$$AT = 934,9 + 64,6x_1 + 46,4x_2 + 57,9x_3 - 41,7 x_3^2 \quad (R^2 = 0,853) \quad [3]$$



Onde x_1 , x_2 e x_3 são a potência do ultrassom, a concentração de ácido e a razão S:L, respectivamente.

A Figura 2 permite verificar a influência da potência de US, da porcentagem de ácido e da razão sólido/líquido, sobre a quantificação de antocianinas totais (AT).

Figura 2 - Superfícies de resposta para antocianinas totais nas condições: (A) 1,5% de ácido; (B) 2000 W/L; (C) S:L = 1:10.



De acordo com a Figura 2, o teor de antocianinas totais aumenta linearmente com o aumento da potência do ultrassom e com a concentração de ácido.

Assim como para fenólicos totais, maiores níveis de potência de ultrassom combinados com o aumento da porcentagem de ácido e/ou da quantidade de solução são favoráveis para a extração de antocianinas totais assistida por US.

A utilização de ácido é comum na extração de antocianinas, já que a estabilidade de seu cátion flavílio é maior, principalmente em pH próximo de 2, portanto o uso de maior proporção de ácido gera diminuição do pH, o que pode aumentar a estabilidade e melhorar a extração destes compostos (VALDUGA et al., 2008).

A energia de ultrassom induz cavitação acústica, o que promove aumento na temperatura e pressão, que, com a fragmentação pela onda de choque, pode aumentar a transferência de massa do analito para o solvente (HATJE et al., 2009). Sendo assim, o uso desta tecnologia pode acarretar em uma melhor extração das substâncias presentes na matriz.

4. CONCLUSÕES

O ultrassom mostrou-se uma alternativa promissora para extração de compostos fenólicos totais e de antocianinas totais presentes no bagaço de uva, resultando em extratos ricos nesses compostos.

Para ambas as respostas avaliadas, as extrações mais eficientes ocorreram com uma menor razão sólido/líquido, potências de ultrassom mais altas e com o aumento da concentração de ácido. Esses extratos serão ainda caracterizados em relação à capacidade antioxidante e aplicados em diferentes tipos de produtos.



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos:
Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section VI International Technical Symposium
Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 - FAURGS- Gramado / RS

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

6. REFERÊNCIAS

- Bucić-Kojić, A., Planinić, M., Tomas, S., Bilić, M., & Velić, D. (2007). Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 236-242.
- Camargo, U. A., Maia, J. D. G., Ritschek, P. (2009). *Novas cultivares brasileiras de uva*. Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos EMBRAPA. Doc. n48. Bento Gonçalves, RS.
- Fontana, A. R., Antonioli, A., & Bottini, R. (2013). Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(38), 8987-9003.
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*.
- Göktürk Baydar, N., Özkan, G., & Sema Çetin, E. (2007). Characterization of grape seed and pomace oil extracts. *Grasas y aceites*, 58(1), 29-33.
- González-Centeno, M. R., Knoerzer, K., Sabarez, H., Simal, S., Rosselló, C., & Femenia, A. (2014). 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*, 21(6), 2176-2184.
- Hatje, V., Costa, L. M., Korn, M. G. A., & Cotrim, G. (2009). Speeding up HCl extractions by employing ultrasound energy to evaluate trace elements bioavailability in sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(5), 846-852.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2014). Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1613&z=t&o=11&i=P>>, acesso em 10 de dezembro de 2015.
- Kammerer, D., Claus, A., Carle, R., & Schieber, A. (2004). Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(14), 4360-4367.
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Valduga, E., Lima, L., do Prado, R., Padilha, F. F., & Treichel, H. (2008). Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva isabel (*vitis labrusca*). *a a*, 1(2), 1.
- Wang, L., & Weller, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6), 300-312.