

Extração aquosa do bagaço de uva ‘Merlot’ resultante de vinificação tinta: obtenção de fibras alimentares e compostos fenólicos

Thaisi Barcellos^{1,3}, Carolina Beres², Erika Fraga², Regina Isabel Nogueira², Caroline Melinger-Silva² & Karina Maria Olbrich dos Santos²

¹ Centro Universitario Estadual da Zona Oeste - UEZO, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Rio de Janeiro, RJ, 23070-200. Email: thaisibarcelos@ymail.com

² Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29.501, Rio de Janeiro, RJ, 23020-470. Email: carolberes@gmail.com erika.fraga@embrapa.br, caroline.mellinger@embrapa.br, regina.nogueira@embrapa.br, karina.dos-santos@embrapa.br

Resumo

O bagaço de uva proveniente da produção de vinho contém teor elevado de compostos fenólicos de interesse para saúde humana e sua recuperação possibilita a produção de ingredientes funcionais para incorporação em alimentos. Os compostos fenólicos das frutas encontram-se geralmente ligados aos polissacarídeos da parede celular vegetal que, quando recuperados por meio de extração aquosa, geram extratos ricos em fibras solúveis associadas aos polifenóis. Este trabalho teve como objetivo determinar o teor de compostos fenólicos e fibras alimentares e a atividade antioxidante de extratos aquosos do bagaço de uva ‘Merlot’ oriundo da produção de vinho tinto da Região Sul do Brasil. Após secagem (50 °C, 16 horas), o resíduo foi separado em duas frações, casca e sementes com engaços, ambas submetidas à extração aquosa a 85 °C, 3 horas, razão soluto:solvente 1:7, sob agitação. Os extratos líquidos foram filtrados e secos por atomização. Os extratos em pó da casca (EAC) e sementes com engaços (EAS) foram analisados quanto ao teor de compostos fenólicos e antocianinas totais, fibra alimentar e capacidade antioxidante. Em média, o EAC apresentou 30,07 ± 0,55 g 100 g⁻¹ de fibra alimentar total, 3.485,63 ± 0,16 mg eq. ácido gálico (EAG) 100 g⁻¹ de compostos fenólicos, 144,46 ± 5,50 mg 100 g⁻¹ de antocianinas e atividade antioxidante 406,33 ± 4,50 µmol Trolox g⁻¹. O EAS apresentou 25,58 ± 0,13 g 100 g⁻¹ de fibra alimentar, 18.18,55 ± 0,36 mg EAG 100 g⁻¹ de fenólicos totais, 159,70 ± 5,83 mg 100 g⁻¹ de antocianinas e atividade antioxidante 835,12 ± 6,35 µmol Trolox g⁻¹. O processo de extração aquosa utilizado possibilitou a recuperação de fibras antioxidantes e compostos fenólicos do bagaço de uva e os extratos em pó, ricos em compostos bioativos, tem potencial de aplicação como ingredientes para a indústria agroalimentar.

Palavras-chave: viticultura, resíduos agroindustriais, polifenóis, compostos bioativos, antocianinas.

Abstract

Aqueous extraction of Merlot grape pomace from red winemaking process: recovery of dietary fiber and phenolic compounds.

The grape pomace from wine making process contains high content of phenolic compounds and other substances of interest for human health. Recovery of bioactive compounds from this residue enables the production of functional ingredients for food products. Polyphenols from fruits are usually attached to polysaccharides of plant cell

walls, and can be retrieved through aqueous extraction, generating extracts rich in both soluble fiber and phenolic compounds. This work aimed to determine the content of phenolic compounds and dietary fiber, and the antioxidant activity of aqueous extracts of 'Merlot' grape pomace from red wine production in the South Region of Brazil. The residue was dried at 50° C for 16 hrs, and separated into two fractions, skin and seed with stems, both subject to aqueous extraction for 3 hours at 85 °C, 1:7 substrate:solvent ratio, under agitation. The liquid extracts were filtered, and spray-dried. Powdered extracts of grape skin (EAC) and of seeds with stems (EAS) were analysed for phenolic compounds, anthocyanins, dietary fibre, and antioxidant capacity. In average, EAC presented $30.07 \pm 0.55 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ of total dietary fibre, and $3,485.63 \pm 0.16 \text{ mg galic acid equivalent (GAE) } 100 \text{ g}^{-1}$ of total phenolic compounds, $144.46 \pm 5.50 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$, anthocyanins and antioxidant capacity $406.33 \pm 4.50 \text{ } \mu\text{mol Trolox } \text{g}^{-1}$. EAS showed $25.58 \pm 0.13 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$ dietary fibre, $18,128.55 \pm 0.36 \text{ mg GAE } 100 \text{ g}^{-1}$ total phenolics, $159.70 \pm 5.83 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ anthocyanin and antioxidant capacity of $835.12 \pm 6.35 \text{ } \mu\text{mol Trolox } \text{g}^{-1}$. The process of aqueous extraction enabled the recovery of antioxidant dietary fibre and phenolic compounds from grape pomace, and the powdered extracts, rich in bioactive compounds, exhibit potential for application as ingredients by the food industry.

Keywords: viticulture, agroindustrial waste, polyphenols, bioactive compounds, anthocyanins.

Introdução

A produção de vinho e suco de uva está em franca expansão no Brasil e origina um grande e crescente volume de bagaço, composto por cascas, sementes e engaços. Este bagaço, que constitui cerca de 20-15% da uva utilizada para a produção de vinho, contém teor elevado de compostos fenólicos e outras substâncias bioativas de interesse para saúde humana, que não são extraídos no processo de produção de vinho. A recuperação destes compostos possibilita a valorização desse resíduo agroindustrial, através da geração de ingredientes funcionais.

Os efeitos benéficos das uvas para a saúde são atribuídos principalmente aos compostos fenólicos que apresentam atividade antioxidante, anti-inflamatória e cardioprotetora e tem sido associados à redução do risco de doenças cardiovasculares e outras doenças crônicas não-transmissíveis (Fontana et al., 2013; Georgiev et al., 2014). Estes compostos fenólicos presentes na casca e sementes das uvas, geralmente polifenóis, incluem flavonoides e não flavonoides, principalmente antocianinas, catequinas, flavonóis, ácidos fenólicos e estilbenos (Katalinic et al., 2010; Rubilar et al., 2007). Localizadas principalmente na casca de uva, as antocianinas são também responsáveis pela coloração das uvas tintas e de produtos derivados como o suco e o vinho tinto.

Os polifenóis das frutas encontram-se, em geral, ligados aos polissacarídeos das paredes celulares vegetais por meio de pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas. Em função desta configuração, processos de extração aquosa a quente têm sido avaliados como alternativa sustentável para a obtenção de extratos ricos em fibras solúveis associadas a polifenóis.

O conceito de fibras antioxidantes, proposto por Saura-Calixto (2010), contempla a constatação de que as fibras alimentares exercem atividade fisiológica relevante na proteção do organismo humano contra processos oxidativos mediados por radicais livres. Essa função antioxidante tem sido atribuída à associação entre

polissacarídeos não digeríveis, classificados como fibras alimentares, e polifenóis presentes em determinados alimentos de origem vegetal, como frutas e cereais (Saura-Calixto, 1998). A ingestão regular de fibras antioxidantes, carreadoras de polifenóis, tem sido associada à redução do risco de doenças crônicas não transmissíveis, sendo recomendada para a promoção da saúde.

O presente trabalho teve como objetivos determinar o teor de compostos fenólicos, antocianinas e fibras alimentares, bem como a capacidade antioxidante de extratos em pó obtidos do bagaço de uva 'Merlot' oriundo da produção de vinho tinto da Região Sul do Brasil.

Material e Métodos

O bagaço de uva 'Merlot' proveniente de vinificação tinta foi fornecido pela Vinícola Aurora (Bento Gonçalves, Brasil). O bagaço bruto foi submetido à secagem a 50°C por 16 h em secador de bandejas e separado em duas frações: farinha da casca e sementes com engaços. Ambas as frações foram submetidas à extração aquosa a 85°C por 3 hs, com proporção soluto:solvente de 1:7 e agitação mecânica contínua. O processo foi realizado em tacho de aço inox com camisa de vapor. Os extratos brutos obtidos foram filtrados em malha de nylon (150 µm) e o líquido foi submetido à secagem por atomização em *spray-dryer* piloto, com temperatura de entrada de 160 ± 1°C e temperatura de saída de 95 ± 1 °C. Os extratos em pó da farinha da casca (EAC) e da fração sementes com engaços (EAS) foram estocados a -16 ± 1 °C até o momento das determinações analíticas.

Foram determinados o teor de compostos fenólicos e antocianinas totais, o teor de fibra alimentar e a capacidade antioxidante dos extratos EAC e EAS. A análise de compostos fenólicos foi realizada com base na reação de Folin Ciocalteau, segundo Georgé et al. (2005), com resultados expressos em equivalente de ácido gálico (EAG). A concentração de antocianinas totais foi determinada por espectrofotometria, pelo método de pH diferencial descrito por Giusti & Wrolstad (2001), com resultados expressos em equivalente de cianidina-3-glucosídeo.

O teor de fibra alimentar total, solúvel e insolúvel foi determinado segundo Mañas & Saura-Calixto (1995), com adaptações. A capacidade antioxidante dos extratos foi verificada pelo método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity), conforme Zuleta et al. (2009), com resultados expressos em equivalente de Trolox.

Resultados e Discussão

O Quadro 1 apresenta os resultados das análises de compostos fenólicos, antocianinas, fibras alimentares e atividade antioxidante dos extratos em pó EAC e EAS, obtidos do bagaço de uva Merlot.

Em média, sob as mesmas condições de extração, o EAS apresentou teor de compostos fenólicos cerca de seis vezes superior ao encontrado no EAC, e o dobro de sua atividade antioxidante (ORAC). As diferenças encontradas podem ser atribuídas às diferentes estruturas vegetais constituintes às duas frações do bagaço de uva utilizadas neste estudo, casca e sementes com engaços, conforme relatado também relatada por outros autores (Brenes et al., 2016; Kabir et al., 2015). A função fisiológica de cada tecido vegetal é determinante na constituição química e entrelaçamentos intermoleculares das paredes celulares das plantas, permitindo um fino controle da rigidez, permeabilidade, cor e outros aspectos que diferenciam esses tecidos. A semente, em especial, tem por principal função a germinação da nova planta e, levando em consideração as temperaturas amenas do solo, a ausência de luz e a alta umidade, o

processo germinativo ocorre em ambiente propício para o desenvolvimento de patógenos, especialmente fungos. Desta forma, é comum observar um elevado teor de metabólitos secundários em sementes, dentre os quais encontram-se os compostos fenólicos (Baily, 2004). Cabe destacar que a determinação de compostos fenólicos totais realizada, baseada na reação de Folin Ciocalteu, engloba grande diversidade de moléculas com ação redutora e que os resultados observados na análise podem refletir a ação conjunta de outros metabólitos secundários, além dos compostos fenólicos quantificados.

Em média, a concentração de antocianinas totais de ambos os extratos ficou próxima de 150 mg por 100 g de extrato em pó (quadro 1). No entanto, considerando-se o conteúdo de compostos fenólicos totais de cada extrato, verifica-se que a proporção de antocianinas totais foi muito superior no extrato EAC, obtido da fração casca do bagaço de uva. Adicionalmente, a concentração de antocianinas monoméricas foi cerca de quatro vezes mais elevada no EAC, em comparação com a do EAS. Estes achados justificam-se pela maior concentração de antocianinas na casca das uvas, que está relacionada à coloração dos frutos e dos produtos derivados. Em função do elevado conteúdo de antocianinas, ambos os extratos em pó obtidos tem potencial de aplicação como corantes em alimentos, como no caso de produtos lácteos (Tseng & Zhao, 2013).

O teor de fibra alimentar total dos extratos obtidos da casca e das sementes com engaços foi cerca de 25 e 30 g por 100g de extrato em pó, respectivamente, como previamente observado em outras variedades de uvas (Beres et al., 2017). Verificou-se a predominância de fibras solúveis em ambos os extratos secos, com fibras insolúveis e lignina presentes em menor proporção (quadro 1). Estes resultados são compatíveis com o processo de obtenção empregado, extração aquosa a quente. É natural observar maior quantidade de fibras solúveis, uma vez que estas conseguem migrar das paredes celulares vegetais, a partir do afrouxamento intermolecular das mesmas, sob ação da temperatura. A caracterização química dos polissacarídeos que compõem as fibras solúveis está sendo realizada, mas a literatura já aponta que neste tipo de extrato obtido de bagaço de uva os polissacarídeos pécticos são comumente encontrados, o que agrega maior valor ao insumo, uma vez que eles são considerados importantes moduladores imunológicos (Beres et al., 2017).

Conclusões

Os resultados indicam que o processo de extração aquosa a quente empregado possibilitou a recuperação de fibras alimentares e compostos fenólicos de ambas as frações do bagaço de uva, casca e sementes com engaços. Os extratos em pó EAS e EAC apresentam potencial de aplicação pela indústria agro-alimentar como ingredientes fonte de fibras e compostos fenólicos antioxidantes benéficos para saúde humana.

Agradecimentos

À EMBRAPA, pelo auxílio financeiro, ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica (PIBIC) e à Vinícola Aurora, pelo fornecimento do bagaço de uva.

Referências

- Bailly, C. 2004. Active oxygen species and antioxidants in seed biology. *Seed Science Research* 14(2): 93-107.
- Beres, C., Costa, G.S., Cabezudo, I., Silva-James, N.K., Teles, A.S.C., Cruz, A.P.G., Mellinger-Silva, C., Tonon, R.V., Cabral, L.M.C. & Freitas, S. 2017. Towards

- integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. *Waste Management*, in press, corrected proof.
- Brenes, A., Viveros, A., Chamorro, S. & Arija, I. Use of polyphenol-rich grape by-product in monogastric nutrition. A review. 2016. *Animal Feed Science and Technology* 211:1-17.
- 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 Agriculture and Food Chemistry* 61:8987–9003.
- 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* 53:1370-1373.
- Georgiev V., Ananga, A. & Tsoleva, V. 2014. Recent advances and uses of grape flavonoids as nutraceuticals. *Nutrients* 6:391-415.
- Giusti, M.M. & Wrolstad, R.E. 2001. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. In Wrolstad, R. E. (Ed.). *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. New York: Wiley.
- Kabir, F., Tow, W.W., Hamauzu, Y., Katayama, S., Tanaka, S. & Nakamura, S. 2015. Antioxidant and cytoprotective activities of extracts prepared from fruit and vegetable wastes and by-products *Food Chemistry* 167:358-362.
- Katalinić, V., Možina, S.S., Skroza, D., Generalić, I., Abramović, H., Miloša, M., Ljubenković, I., Piskernik, S., Pezo, I., Terpinč, P. & Boban, M. 2010. Polyphenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape skin extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia). *Food Chemistry* 119: 715–723.
- Mañas, E. & Saura-Calixto, F. 1995. Dietary fiber analysis: methodological error sources. *European Journal of Clinical Nutrition* 49:158-162.
- Rubilar, M., Pinelo, M., Shene, C., Sineiro, J. & Nuñez, M.J. 2007. Separation and HPLC-MS identification of phenolic antioxidants from agricultural residues: almond hulls and grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55:10101-10109.
- Saura-Calixto, F. 1998. Antioxidant dietary fibre product: a new concept and a potential food ingredient. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:4303-4306.
- Saura-Calixto, F. 2010. Dietary fiber as a carrier of dietary antioxidants: an essential physiological function. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59:43-49.
- Tseng, A. & Zhao, Y. 2013. Wine grape pomace as antioxidant dietary fibre for enhancing nutritional value and improving storability of yogurt and salad dressing. *Food Chemistry* 138:356-365.
- Zuleta, A., Esteve, M.J., Frasquet, I. & Frígola, A. 2007. Vitamin C, vitamin A, phenolic compounds and total antioxidant capacity of new fruit juice and skim milk mixture beverages marketed in Spain. *Food Chemistry* 103:1365-1374.

Quadro 1 - Teor de compostos fenólicos, antocianinas e fibras alimentares, e capacidade antioxidante de extratos aquosos em pó do bagaço de uva ‘Merlot’ (média \pm desvio padrão)

Parâmetros	Extratos em pó do bagaço de uva	
	EAC ¹	EAS ²
Compostos fenólicos totais (mg EAG 100 g ⁻¹) [*]	3.485,63 \pm 0,16	18.128,55 \pm 0,36
Antocianinas totais (mg 100 g ⁻¹) ^{**}	144,46 \pm 5,50	159,70 \pm 5,8
Antocianinas monoméricas (mg 100 g ⁻¹)	56,37 \pm 2,32	13,37 \pm 1,41
Capacidade Antioxidante (μ mol TE g ⁻¹) ^{***}	406,33 \pm 4,50	835,12 \pm 6,35
Fibra alimentar total (g 100 g ⁻¹) ^{****}	30,07 \pm 0,55	25,58 \pm 0,13
Fibras solúveis (g 100 g ⁻¹)	18,71 \pm 0,57	19,26 \pm 0,44
Fibras insolúveis + lignina (g 100 g ⁻¹)	11,35 \pm 0,12	6,32 \pm 0,02

*EAG = Equivalente ácido gálico, n = 6; ** Equivalente cianidina -3-glucosídeo, n = 6; *** TE = Trolox Equivalente, n = 6; **** n = 3.

¹ EAC = Extrato em pó obtido da fração casca do bagaço de uva

² EAS = Extrato em pó da fração sementes com engaços do bagaço de uva