

EXTRAÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA DAS VARIEDADES CABERNET SAUVIGNON E BORDÔ EXTRAÍDO POR SOXHLET

M. L. MENEZES^{1*}, J. F. MEDEIROS², V. Y. KAJIHARA², M. S. C. SAKAMOTO², S. T. D. BARROS², N. C. PEREIRA²

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso de Engenharia Química

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: maraisalm@hotmail.com

RESUMO

O óleo de semente de uva tem características muito interessantes como propriedades antioxidantes, hidratantes, regeneradoras e de manutenção da pele e, também, a de aumentar o bom colesterol e diminuir o mau colesterol, triglicérides, e conseqüentemente os riscos de doenças cardiovasculares. Neste trabalho, foi utilizada uma técnica de extração convencional, o Soxhlet, para a extração do óleo de semente de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô secas às temperaturas de 30 a 80°C, utilizando-se como solventes o diclorometano, o acetato de etila e o n-hexano. Após a extração, foram determinadas as melhores condições de extração. Em seguida, o óleo extraído com diclorometano, o qual apresentou maior teor de óleo extraído, e com n-hexano, solvente convencional na indústria, com sementes secas à 40 e 80°C, foram caracterizados quanto ao perfil de ácidos graxos, viscosidade, massa específica, teor de umidade, índice de refração, índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação e matéria insaponificável. Com isso, pode-se verificar que os tratamentos não resultaram em óleos de composições muito distintas, com muitos parâmetros físico-químicos dentro do padrão de qualidade da ANVISA (1999), mesmo que o óleo analisado não tenha sido tratado.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a vitivinicultura é uma prática consolidada, sendo que o país, em âmbito internacional, ocupou 16º lugar em produção de uvas e 15º lugar em produção de vinhos em 2006 (OLIVEIRA, 2010). Em 2014, segundo a União Brasileira de Vitivinicultura - UVIBRA -, o país produziu mais de 600 000 toneladas de uva.

De acordo com Campos (2005), com relação ao total de uvas produzidas no Brasil, de 50 a 60 % são direcionadas para a elaboração de vinhos, sucos e outros derivados, sendo gerada uma significativa quantidade de resíduos. Na elaboração de vinhos, a cada 100 litros, são gerados cerca de

31,7 kg de resíduos na produção de vinho branco e cerca de 25 kg na de vinho tinto.

Esses resíduos vêm sendo utilizados como complemento na ração animal e adubo nos vinhedos (AHMADI e SIAHSAR, 2011). Grande parte desses resíduos é constituída das sementes das uvas, as quais possuem cerca de 10 a 20 % de óleo, dependendo da variedade da uva (CAO e ITO, 2003).

O óleo de semente de uva é rico em tocoferol (vitamina E - antioxidante) principalmente sob a forma de alfa-tocoferol. Também possui grandes quantidades de ácidos graxos, destacando-se o elevado teor de ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial ao ser humano (MORETTO e FETT, 1998), tornando, assim, a extração do

óleo de semente de uva uma opção de destino mais nobre para este resíduo.

Como método de extração convencional de óleos a partir de grãos e sementes, tem-se o Soxhlet, no qual o óleo é extraído por meio de um solvente em refluxo contínuo. O uso de solvente tem a vantagem de produzir um farelo com menos de 1% de óleo, independente do teor inicial, tornando o método interessante, principalmente quando se utilizam grãos com baixo teor de óleo (OLIVEIRA, 2010).

Assim, sabendo-se que os estudos sobre a extração e a caracterização do óleo de semente de uvas brasileiras são escassos, é necessária uma maior pesquisa nesta área para que este produto seja oferecido ao mercado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Matéria-Prima

Antes do processo de extração, as sementes passaram por um processo de limpeza. Primeiramente, as sementes foram colocadas em peneiras e limpas em água corrente para a retirada de cascas, engajo e açúcar.

Em seguida, as sementes foram lavadas com água deionizada e com água deionizada aquecida a 100°C. Elas foram então secas à temperatura ambiente, embaladas em sacos plásticos e guardadas sob refrigeração.

Para as extrações por Soxhlet, as sementes foram previamente secas em secador convectivo de leito fixo nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s.

Antes de cada extração, as sementes serão trituradas em um triturador modelo TE-345 por 10 segundos, homogeneizadas e trituradas por mais 10 segundos.

2.2 Extração por Soxhlet

Para as extrações com Soxhlet foram utilizados como solventes o n-hexano (PE: 68°C), o acetato de etila (PE: 77,1°C) e o

diclorometano (PE: 40,7°C), sendo as extrações realizadas na temperatura de ebulição do solvente.

As extrações do óleo foram realizadas em duplicata com aproximadamente 10 g de sementes previamente limpas, secas e moídas e 300 mL de solvente.

Os períodos de tempo estudados foram de 4, 8, 16 e 24 horas. Após o período de extração, a amostra contendo o óleo e o solvente ficou recolhida no balão. Em seguida, o óleo em solvente foi levado a um evaporador rotativo Fisatom 802 para a recuperação do solvente. O cálculo do teor de óleo extraído por Soxhlet foi realizado conforme a Equação 1.

$$\% \text{ Teor de óleo} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{semente}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que: $m_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo extraída, em gramas, e m_{semente} é a massa de sementes de uva, em gramas, utilizada em cada extração.

2.3 Caracterização Físico-Química do Óleo

A caracterização físico-química do óleo foi realizada para os óleos extraídos com diclorometano, o qual apresentou melhor condição de extração, e com n-hexano, solvente comumente utilizado industrialmente, nas temperaturas de extração de 40 e 80 °C.

Os parâmetros avaliados para a caracterização dos óleos extraídos foram: identificação e quantificação dos compostos orgânicos, por meio da cromatografia em fase gasosa. Além da cromatografia, foram realizadas as seguintes análises de acordo com a metodologia oficial do Instituto Adolfo Lutz (1985): índice de acidez, índice de saponificação, matéria insaponificável, índice de iodo e índice de refração, bem como massa específica, viscosidade e teor de umidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 3 apresentam as superfícies de resposta para a avaliação dos teores de óleo extraídos por Soxhlet utilizando as sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon.

Figura 1 - Superfície de resposta para a extração utilizando o acetato de etila como solvente

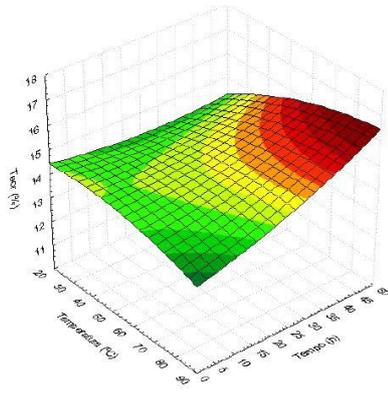


Figura 2 - Superfície de resposta para a extração utilizando o n-hexano como solvente

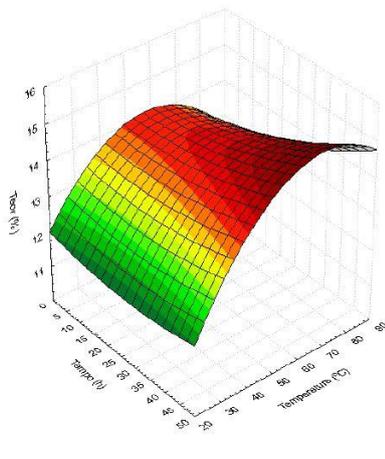
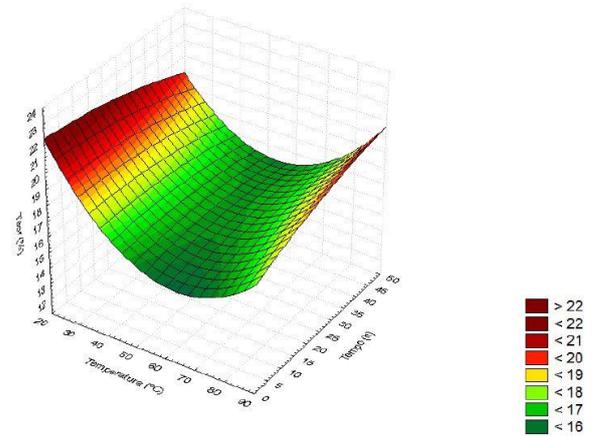


Figura 3 - Superfície de resposta para a extração utilizando o diclorometano como solvente



As Figuras 4 a 6 apresentam as superfícies de resposta para a avaliação dos teores de óleo extraídos por Soxhlet utilizando as sementes de uva da variedade Bordô.

Figura 4 - Superfície de resposta para a extração utilizando o acetato de etila como solvente

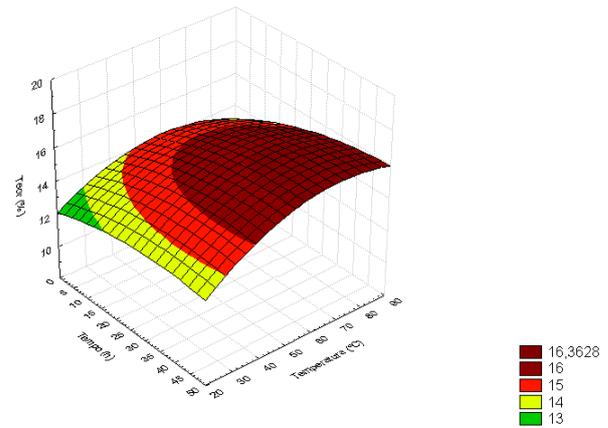


Figura 5 - Superfície de resposta para a extração utilizando o n-hexano como solvente

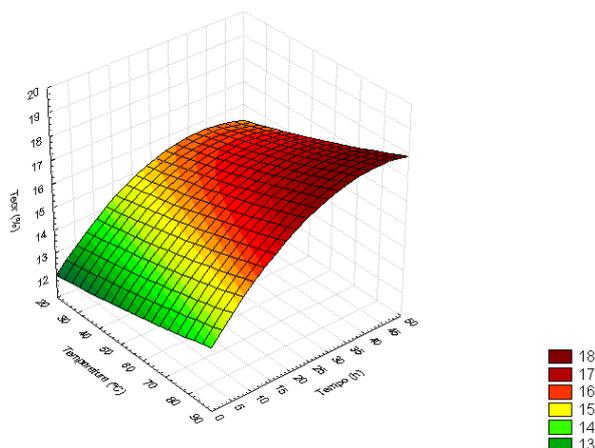
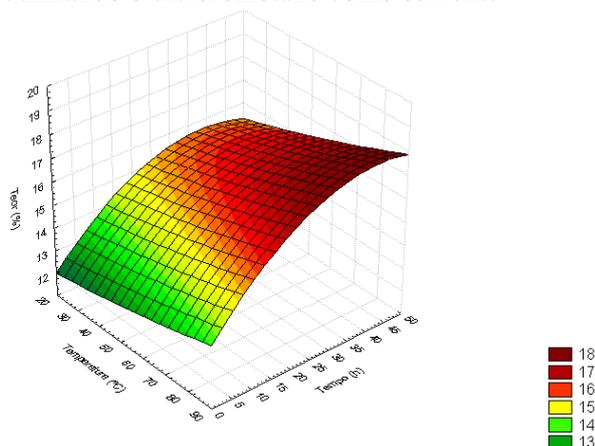


Figura 6 - Superfície de resposta para a extração utilizando o diclorometano como solvente



Por meio das Figuras 1 a 6, é possível verificar que a melhor condição de extração para ambas as variedades de sementes estudadas, com base no teor de óleo, foi obtida a altas temperaturas (80°C) e utilizando o diclorometano como solvente.

Um fator importante quanto ao solvente é a capacidade de difusão que o diclorometano possui, devido a sua pequena estrutura. Esta característica faz com que haja uma maior facilidade na entrada do solvente nos poros das sementes, uma vez que é fácil entender que solventes menores terão um acesso mais fácil que os solventes de maior volume.

Além disso, dentre os solventes, o diclorometano é o que apresenta menor ponto de ebulição (40,7°C). Deste modo, este é o solvente que realizou o processo de lixiviação mais vezes, acarretando, assim, em uma maior transferência de massa.

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentados os resultados da análise de variância para a extração por Soxhlet, utilizando como solvente o diclorometano e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

Tabela 1 - Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados médios	f	p-valor
Temperatura	54,1306	1	54,1306	14,4805	0,0004
Temperatura ²	41,6763	1	41,6763	11,1488	0,0015
Tempo	0,7374	1	0,7374	0,1972	0,6587
Tempo ²	1,0619	1	1,0619	0,2841	0,5962
Temperatura*	8,6521	1	8,6521	2,3145	0,1340
Tempo					
Erro Total	201,8614	54	3,7382		
Correção Total	308,1197	59			

Tabela 2 - Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados médios	f	p-valor
Temperatura	0,0490	1	0,0490	0,0259	0,8727

Temperatura ²	0,0410	1	0,0410	0,0231	0,8792
Tempo	16,6686	1	16,6686	8,8166	0,0044
Tempo ²	13,8383	1	13,8383	7,3195	0,0091
Temperatura*	0,2676	1	0,2676	0,1415	0,7082
Tempo					
Erro Total	102,0917	54	1,8905		
Correção Total	132,9562	59			

Pela Tabela 1, para as sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon, verificou-se que utilizando o diclorometano como solvente, somente a temperatura de secagem das sementes foi significativa, uma vez que o p-valor é menor que 5%. Já pela Tabela 2, utilizando sementes de uva da variedade Bordô, o tempo foi significativo no processo.

As Tabelas 3 e 4 apresentam a quantificação dos principais ácidos graxos presentes no óleo de semente de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo de sementes de uva, utilizando o diclorometano como solvente

Ácido graxo (em mg/g de óleo)	Nomenclatura	Cabernet Sauvignon		Bordô	
		40°C	80°C	40°C	80°C
C 16:0	Palmítico	79,98 ^b ± 0,36	80,24 ^b ± 0,80	68,37 ^a ± 2,10	65,16 ^a ± 0,45
C 18:0	Estearico	37,88 ^b ± 0,23	38,62 ^b ± 0,06	32,22 ^a ± 0,21	30,88 ^a ± 0,34
C 18:1n-9	Oleico	139,78 ^a ± 0,64	138,30 ^a ± 0,41	176,81 ^c ± 1,25	164,46 ^b ± 0,39
C 18:2n-6	Linoleico	668,13 ^c ± 1,85	665,67 ^c ± 3,06	652,55 ^b ± 9,42	636,51 ^a ± 2,46

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos do óleo de semente uva, utilizando-se o n-hexano como solvente

Ácido graxo (em mg/g de óleo)	Nomenclatura	Cabernet Sauvignon		Bordô	
		40°C	80°C	40°C	80°C
C 16:0	Palmítico	125,19 ^b ± 0,42	112,87 ^a ± 0,36	126,34 ^b ± 0,79	115,5 ^a ± 0,30
C 18:0	Estearico	67,81 ^a ± 0,20	75,50 ^b ± 0,21	65,05 ^a ± 0,18	89,32 ^c ± 0,25
C 18:1n-9	Oleico	205,42 ^b ± 0,78	199,32 ^b ± 0,69	178,87 ^a ± 0,58	173,97 ^a ± 0,66
C 18:2n-6	Linoleico	600,27 ^b ± 2,34	609,03 ^a ± 3,06	595,55 ^a ± 2,94	598,45 ^a ± 2,87

Os resultados obtidos mostram que o óleo das sementes de ambas as variedades apresentam composições similares, sendo que o ácido graxo encontrado em maior quantidade foi o linoleico. A Tabela 5 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo refinado de semente de uva, segundo as normas da ANVISA (1999).

Tabela 5 - Quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo de semente de uva refinado

Ácido graxo	Nomenclatura	mg/g de óleo
-------------	--------------	--------------

C 16:0	Palmítico	55 - 110
C 18:0	Estearico	30 - 60
C 18:1	Oleico	120 - 280
C 18:2	Linoleico	580 - 780

Fonte: ANVISA (1999).

Comparando os dados das Tabelas 3 e 5, verifica-se que a composição de ácidos graxos do óleo das duas variedades de uva apresentam-se dentro das especificações da ANVISA (1999) utilizando-se o diclorometano como solvente. Em

contrapartida, conforme Tabelas 4 e 5, para o óleo extraído com n-hexano, apenas os ácidos oleico e linoleico apresentam-se dentro da faixa esperada, sendo que os ácidos palmítico e esteárico encontram-se acima do valor especificado.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados das análises de densidade relativa, teor de umidade (%), índice de acidez em ácido

oleico (%), índice de iodo (Wijs), índice de refração (n_D^{40}), índice de saponificação (mg KOH/g de óleo) e matéria insaponificável (%). As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 6 - Análises físico-químicas do óleo de semente de uva extraído com diclorometano

	Cabernet Sauvignon		Bordô		ANVISA
	40°C	80°C	40°C	80°C	
Densidade Relativa	0,950 ^b ± 0,001	0,934 ^b ± 0,001	0,940 ^b ± 0,001	0,943 ^b ± 0,001	0,923 - 0,926
Teor de Umidade	0,30 ^d ± 0,01	0,26 ^c ± 0,01	0,34 ^d ± 0,01	0,22 ^b ± 0,01	-
Índice de Acidez	1,08 ^a ± 0,02	1,08 ^a ± 0,06	0,97 ^a ± 0,07	0,83 ^a ± 0,02	Máximo 0,3
Índice de Iodo	134,4 ^b ± 0,4	135,1 ^b ± 0,3	132,7 ^b ± 0,6	132,4 ^b ± 0,3	130 - 138
Índice de Refração	1,463 ^a ± 0,001	1,468 ^a ± 0,001	1,467 ^a ± 0,001	1,463 ^a ± 0,001	1,473 - 1,477
Índice de Saponificação	190,8 ^a ± 0,7	190,6 ^a ± 0,2	188,3 ^a ± 0,6	188,8 ^a ± 0,2	188 - 194
Matéria Insaponificável	2,00 ^b ± 0,03	1,50 ^a ± 0,03	1,50 ^a ± 0,02	1,50 ^a ± 0,02	Máximo 2,0

Tabela 7 - Análises físico-químicas do óleo de semente de uva extraído com n-hexano

	Cabernet Sauvignon		Bordô		ANVISA
	40°C	80°C	40°C	80°C	
Densidade Relativa	0,909 ^a ± 0,001	0,898 ^a ± 0,001	0,914 ^a ± 0,001	0,907 ^a ± 0,001	0,923 - 0,926
Teor de Umidade	0,16 ^b ± 0,01	0,16 ^b ± 0,01	0,10 ^a ± 0,01	0,12 ^a ± 0,01	-
Índice de Acidez	1,05 ^a ± 0,04	0,93 ^a ± 0,04	2,50 ^b ± 0,04	2,58 ^b ± 0,04	Máximo 0,3
Índice de Iodo	82,241 ^a ± 0,004	83,360 ^a ± 0,004	83,154 ^a ± 0,004	80,705 ^a ± 0,004	130 - 138
Índice de Refração	1,458 ^a ± 0,001	1,462 ^a ± 0,001	1,468 ^a ± 0,001	1,461 ^a ± 0,001	1,473 - 1,477
Índice de Saponificação	186,878 ^a ± 0,008	186,518 ^a ± 0,008	188,989 ^a ± 0,008	189,408 ^a ± 0,008	188 - 194
Matéria Insaponificável	1,42 ^a ± 0,02	1,45 ^a ± 0,03	1,44 ^a ± 0,02	1,47 ^a ± 0,03	Máximo 2,0

Para o óleo extraído com o diclorometano, as análises de massa específica, índice de refração e índice de acidez, que revelam o nível de degradação do óleo, não se apresentaram dentro das normas especificadas pela ANVISA (1999) para óleo refinado. Outras análises, índice de saponificação, matéria insaponificável e índice de iodo se apresentaram dentro das especificações da agência citada, sendo esses resultados aplicados a ambas as variedades de sementes e às diferentes temperaturas de secagem.

Por outro lado, para o óleo extraído com o n-hexano como solvente, obteve-se que apenas as análises de índice de saponificação, apenas para a variedade Cabernet Sauvignon, e de matéria insaponificável ficaram dentro das especificações, devendo-se levar em consideração que o óleo analisado não foi submetido a nenhum tipo de tratamento após a extração.

As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores de viscosidade, em cP, em temperaturas de 20 a 70 °C para o óleo de semente de uva.

Tabela 8 - Viscosidade do óleo de semente de uva extraído com diclorometano

T (°C)	Cabernet Sauvignon		Bordô	
	40°C	80°C	40°C	80°C
20	33,70	42,90	17,50	26,00
30	24,00	29,70	13,00	18,90
40	17,60	21,30	10,30	14,20
50	13,40	15,90	8,00	10,90
60	10,30	12,00	6,30	8,60
70	8,10	9,30	5,30	7,00

Tabela 9 - Viscosidade do óleo de semente de uva extraído com n-hexano

T (°C)	Cabernet Sauvignon		Bordô	
	40°C	80°C	40°C	80°C
20	40,42	27,11	63,03	44,64

30	27,18	20,50	43,12	30,35
40	19,44	15,62	29,41	21,92
50	14,06	12,11	20,62	16,40
60	10,54	10,20	15,34	12,50
70	7,81	8,35	11,93	9,96

Por meio das Tabelas 8 e 9, observa-se que a viscosidade dos óleos analisados tem um comportamento decrescente em relação ao aumento da temperatura, comportamento esperado para todo líquido, e que, quanto maior a temperatura, menor esta variação.

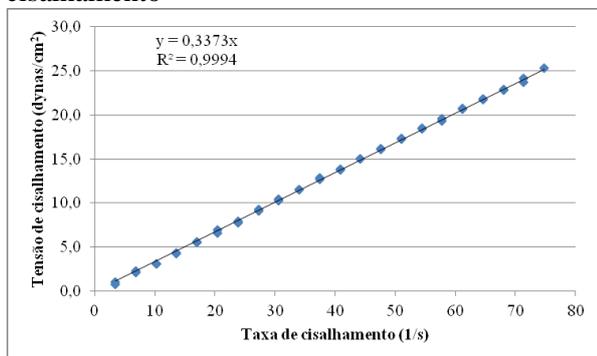
Além disso, verifica-se que o óleo da variedade Cabernet Sauvignon extraído com diclorometano tem a viscosidade maior que a da variedade Bordô para o mesmo solvente, sendo que a 20 °C, obtiveram-se valores de viscosidade de 33,70 e 42,90 cP para a primeira variedade seca às temperaturas de 40 e 80 °C, respectivamente, e, para a segunda, 17,50 e 26,00 cP para a menor e maior temperaturas de secagem, respectivamente.

Em contrapartida, para o n-hexano, a viscosidade do óleo de semente de uva da variedade Bordô é maior que o da Cabernet Sauvignon, sendo que a 20 °C, obtiveram-se valores de viscosidade de 63,03 e 44,64 cP para a primeira variedade seca às temperaturas de 40 e 80 °C, respectivamente, e, para a segunda, 40,42 e 27,11cP para a menor e maior temperaturas de secagem, respectivamente.

Pode-se verificar, ainda, que no caso do diclorometano, enquanto a viscosidade do óleo aumenta quanto maior a temperatura de secagem das sementes, para ambas as variedades, para o n-hexano a viscosidade diminui aumentando a temperatura de secagem.

A Figura 7 mostra a relação da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, à temperatura de 20°C para o óleo das sementes da variedade Cabernet Sauvignon secas à 40°C e extraído com diclorometano.

Figura 7 - Tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento



A Figura 7 mostra que a equação de reta tem bom ajuste para os dados experimentais, com o valor de R^2 muito próximo de 1, sendo que este mesmo comportamento também foi obtido para as demais condições. Além disso, a equação da reta ajustada tem coeficiente linear diferente de zero, o que classifica o óleo de semente de uva como fluido newtoniano.

4 CONCLUSÃO

Quanto ao processo de extração, foi verificado que os teores de óleo são maiores quanto maior a temperatura de secagem das sementes e maior o tempo de extração. Os maiores teores de óleo, 20% e 17%, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, foram obtidos utilizando sementes secas em elevadas temperaturas, 80°C, tempo de extração de 16 horas e o diclorometano como solvente.

Quanto ao processo de caracterização, foi obtido que o óleo de semente de uva apresenta principalmente ácido linoleico em sua composição. Além disso, muitas propriedades físico-químicas avaliadas apresentam-se dentro das especificações da ANVISA (1999) para óleo de semente de uva refinado, mesmo que o óleo estudado não tenha passado por qualquer tratamento. Todos os óleos analisados apresentaram um comportamento de fluido que acompanha o modelo Newtoniano.

Assim, a produção do óleo de semente de uva a partir de uvas produzidas no país é uma alternativa promissora de utilização de um dos resíduos da vinificação, gerando um subproduto com alto valor agregado, tendo em vista a situação das empresas brasileiras que importam produtos a base deste óleo.

NOMENCLATURA

- % Teor de óleo: é o teor de óleo extraído em cada experimento (m/m).
- $m_{\text{óleo}}$: é a massa de óleo extraída, em gramas.
- m_{sementes} : é a massa de sementes de uva utilizada na extração, em gramas.

REFERÊNCIAS

AHMADI, S. M.; SIAHSAR, B. A. Analogy of physicochemical attributes of two grape seeds cultivars. **Food Technology**, v.38, n.2, p.291-301, 2011.

ANVISA, 1999. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482-99.html>>. Acesso em: 10/10/11.

BRASIL. União Brasileira De Vitivinicultura. **Produção de uvas, elaboração de vinhos e derivados**. Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <http://www.uvibra.com.br/pdf/safra_uva2003-2014.pdf>. Acesso em: 1 de junho de 2015.

CAMPOS, L. M. A. S. **Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera): parâmetros do processo e modelagem matemática**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CAO, X.; ITO, Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1021, p. 117-124, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**, Ed. Varela, São Paulo, 1998.

OLIVEIRA, D. A. **Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (Vitis Vinífera) das variedades Merlot e Syrah**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Estadual de Maringá e ao CNPq pelos apoios estrutural e financeiro concedidos.