



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LARY SOUZA OLEGÁRIO

PERFIL DE VOLÁTEIS, DE AROMA, DE VITAMINA E, ÁCIDOS
GRAXOS EM ÓLEOS EXTRAÍDOS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
DE UVA (*Vitis* spp.) POR PRENSAGEM A FRIO

SÃO CRISTÓVÃO/SE

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LARY SOUZA OLEGÁRIO

**PERFIL DE VOLÁTEIS, DE AROMA, DE VITAMINA E,
ÁCIDOS GRAXOS EM ÓLEOS EXTRAÍDOS DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE UVA (*Vitis* spp.) POR PRENSAGEM
A FRIO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de
Alimentos como requisito
parcial à obtenção do título de
Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Dr^a. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Co-orientador: Aline Camarão Telles Biasoto

Agência Financiadora: CAPES, CNPq.

SÃO CRISTÓVÃO/SE

2016

LARY SOUZA OLEGÁRIO

**PERFIL DE VOLÁTEIS, DE AROMA, DE VITAMINA E, ÁCIDOS
GRAXOS EM ÓLEOS EXTRAÍDOS DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE UVA (*Vitis spp.*) POR PRENSAGEM A FRIO**

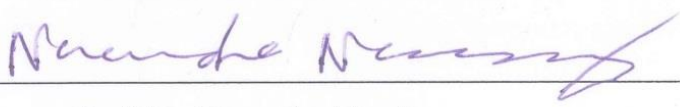
Dissertação de mestrado
aprovada no Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos em
26 de Julho de 2016.

BANCA EXAMINADORA



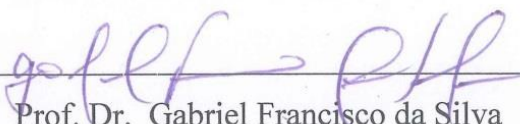
Prof. Dr.ª. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Orientadora/ PROCTA - UFS



Prof. Dr. Narendra Narain

Examinador Interno/ PROCTA - UFS



Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Examinador Externo/ NUPETRO - UFS

SÃO CRISTÓVÃO/SE

2016

Dedico este trabalho aos meus pais Lindoelson e Maria Olívia, pelo apoio incondicional e eternos ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Maria, pelos dons, pela proteção, pelo amor e aconchego.

A Profª Drª Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva, pela orientação, dedicação, competência, paciência e exemplo de profissionalismo, que me nortearam para a concretização deste trabalho.

A Drª Aline Camarão Telles Biasoto, pelas orientações e por, juntamente com a equipe da Embrapa Semi-Árido e as indústrias do Vale do São Francisco (PE/BA), viabilizarem a obtenção dos resíduos de semente de uva. Sem vocês esta pesquisa não seria realizada. Muitíssimo obrigada!

A Juliete Nogueira e Mércia Galvão, por todo auxílio, paciência, transferência de experiências e orientações.

Ao Prof. Dr. Narendra Narain, pelo constante apoio, disponibilidade, e pela estrutura de seu laboratório.

A Prefeitura do campus UFS São Cristóvão, pela disponibilização da prensa hidráulica, e a Nilson Ramalho e Glecily Ribeiro, pela amizade, apoio e paciência.

Ao Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva, pela solicitude, apoio e pela disponibilização de estrutura.

Ao Prof. Dr. João Antonio Belmino dos Santos, pelo constante auxílio e solicitude.

A todos os professores do PROCTA que contribuíram para minha formação.

As companheiras de laboratório, Mônica, Hannah, Yara, Taís, Viviane e Terezinha, e a bolsista de iniciação científica, Tuânia, pela prestatividade e auxílio durante a execução do trabalho. Ao secretário Júnior, pela amizade e auxílios.

As Engenheiras de Alimentos e eternas amigas, Julianna Karla, Juliana Moraes, Dhulia Maciely, Mariane Sampaio, Tamy Andrade e Sonja França, pelo companheirismo.

A meu irmão Laion, e a Luis Felipe, pelo amor, companheirismo e alegrias.

À CAPES e à CNPq pelo concedimento de bolsa e apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente rezam por mim e torcem para meu sucesso.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

OLEGÁRIO, L. S. Perfil de Voláteis, de Aroma, de Vitamina E, Ácidos Graxos em Óleos Extraídos de Resíduos Agroindustriais de Uva (*Vitis* spp.) por Prensagem a Frio. 2016. 142p. [Dissertação]. São Cristóvão: Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Sergipe, 2016.

RESUMO

Em 2012 o Brasil processou 830.915 toneladas de uva. Estima-se que esta atividade gerou resíduos contendo 37 mil toneladas de sementes. Na Itália, França e Espanha, as sementes de uva são aproveitadas para a extração de óleo; mas no Brasil, essa atividade é pouco explorada, embora agregue lucros ao setor industrial e reduza a poluição ambiental. O objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial dos resíduos gerados pela industrialização da uva no Brasil, para a produção de óleo destinado a aplicações culinárias e cosméticas. Sementes presentes em resíduos de cinco variedades de uvas processadas por agroindústrias do Vale do São Francisco e pela Embrapa Semiárido (PE/BA, Brasil) foram secas, moídas e submetidas à prensagem a frio sob 45 toneladas. Os óleos obtidos foram caracterizados físico e quimicamente quanto à densidade relativa e índices de peróxido, acidez, saponificação e iodo, perfil de ácidos graxos e teor de tocoferóis e tocotrienóis. Os compostos voláteis presentes no *headspace* dos óleos foram identificados comparativamente a um óleo comercial. Estes, foram isolados por SPME, separados em coluna capilar HP-5MS e analisados em sistema GC-MS. As condições de isolamento foram otimizadas variando-se a temperatura de adsorção (40°C-70°C), e o tempo de extração (20-45min.) por DCCR, e determinada por Metodologia de Superfície de Resposta e função *Desirability*. Julgadores treinados, utilizando ADQ, geraram os perfis de aroma dos cinco óleos, comparativamente a três óleos comerciais, e os resultados analisados por ANOVA, Tukey ($p \leq 0,05$) e ACP. As sementes apresentaram teor de lipídios entre 12,3 e 22,8%(b.s) e o processo de prensagem a frio rendimentos entre 42 e 67%. Os óleos extraídos apresentaram em geral, parâmetros físico-químicos dentro das faixas estabelecida pela *Codex Alimentarius Commission*, mostrando densidades relativas próximas a $0,92\text{g.cm}^{-3}$, índices de peróxido entre 3,86 e $12,25\text{meqO}_2.\text{kg}^{-1}$, acidez entre 0,08 e $0,12\text{mgKOH.g}^{-1}$, saponificação entre 192,00 e $193,00\text{mgKOH.g}^{-1}$, e iodo entre 131,24 e $137,25\text{cgI}_2.\text{g}^{-1}$. Os perfis de ácidos graxos dos óleos foram bastante semelhantes, tendo o ácido linoleico (C18:2) como majoritário variando entre 63,9 a 70,6%, seguido pelos ácidos oleico e palmítico. Os óleos apresentaram perfis bastante diferentes de tocoferóis e tocotrienóis, mostrando valores máximos (mg/kg de óleo) de 10,8 de α -tocoferol na amostra Chenin Blanc; e 16,1 de γ -tocoferol; 249,2 de α -tocotrienol e 249,8 de γ -tocotrienol na amostra Isabel. As melhores condições de isolamento dos voláteis ocorreram com a exposição da fibra a 61,5°C por 39 minutos. Em geral, os ésteres foram classe química majoritária nos óleos, com destaque para aqueles gerados a partir dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo, nos quais essa classe química representou 59,5 e 77,2% da área total do cromatograma das amostras, respectivamente. O perfil de ésteres detectados nestas amostras justificaram as maiores intensidades ($p \leq 0,05$) de notas aromáticas descritas como “doce”, “frutal”, “floral”, “banana” e “frescor”. Diferenças marcantes entre os óleos estudados com relação aos seus perfis sensoriais e de voláteis, recomendam um estudo prévio do resíduo quando o mesmo se destinar à extração de óleo para aplicações culinárias ou cosméticas, casos em que o aroma define a qualidade do produto final.

Palavras-chave: Análise sensorial, caracterização físico-química, cromatografia gasosa, espectrometria de massas.

OLEGÁRIO, L. S. Profiles of Volatiles, Aroma, Vitamin E, Fatty Acids of Cold Pressed Oils from Grape (*Vitis* spp.) Agroindustrial Wastes. 2016. 142p. [Dissertation]. São Cristóvão: Program Postgraduate Food Science and Technology, Federal University of Sergipe; 2016.

ABSTRACT

In 2012 Brazil processed 830.915 tons of grapes. It is estimated that this activity generated 37.000 tons of waste's containing seeds. In Italy, France and Spain, the grape seeds are used for oil extraction; but in Brazil, this activity is little explored, although it aggregates profits to industry and reduce environmental pollution. The objective of this research was to evaluate the potential of wastes generated by grape industrialization in Brazil for the production of oil for culinary and cosmetic applications. Seeds from five grape wastes generated by agro industries located in the São Francisco Valley and the Semi-Arid Embrapa (PE/BA, Brazil) were dried, crushed and submitted to cold pressing under 45tons. The oils were characterized physically and chemically on their relative density, peroxide, acidity, saponification and iodine values, in addition to their fatty acid profiles and tocopherols and tocotrienols contents. The volatile compounds present in the headspace of the oils were identified comparatively to a commercial oil. The volatiles were isolated by SPME (DVB/Car/PDMS), separated by a HP-5MS capillary column and analyzed by GC-MS system. The isolation conditions were optimized by varying the adsorption temperature (40°C-70°C) and the extraction time (20-45min) by DCCR, and determined by Response Surface Methodology and Desirability function. Trained judges using QDA, generated the five oils aroma profiles, comparatively to three commercial oils, and the results were analyzed by ANOVA, Tukey ($p \leq 0.05$) and PCA. The seeds showed lipid content between 12.3 and 22.8% (d.b); the cold pressing process yielded between 42 and 67%. Overall, the oils showed physicochemical parameters within the ranges established by the *Codex Alimentarius Commission* presenting relative densities close to 0.92g.cm^{-3} , peroxide values between 3.86 and $12.25\text{meqO}_2.\text{kg}^{-1}$, acidity between 0.08 and 0.12mgKOH.g^{-1} , values of saponification between 192.00 and $193.00\text{mgKOH.g}^{-1}$, and iodine between 131.24 and $137.25\text{cgI}_2.\text{g}^{-1}$. Their profiles of fatty acids were very similar among them, with linoleic (C18: 2) as the major fatty acid, ranging from 63.9 to 70.6%, followed by oleic and palmitic acids. The oils showed very different profiles of tocopherols and tocotrienols. Maximum values (mg/kg oil) were: 10.8 of α -tocopherol for the Chenin Blanc oil, and 16.1 of γ -tocopherol, 249.2 of α -tocotrienol and γ -tocotrienol of 249.8 for the Isabel oil. The optimized isolation of the volatiles occurred for the fiber exposure at 61.5°C for 39minutes. In general, the esters were a major chemical class in oils, especially those generated from the vinification of the Syrah and Tempranillo grapes, in which this chemical class represented 59.5 and 77.2% of the total area of the samples chromatogram, respectively. These samples' esters contents justified their higher intensities ($p \leq 0.05$) of aromatic notes described as "sweet", "fruity", "floral", "banana" and "freshness". The great differences between the oils studied with respect to their sensory and volatile profiles, recommends a pre-study of the grape agro industrial residues, when they are intended for the extraction of oil for culinary or cosmetic applications, cases when the aroma defines the quality of the final product.

Keywords: Sensory analysis, physicochemical characterization, gas chromatography, mass spectrometry.

FIGURAS

Figura 1 - Uva: corte horizontal e vertical da baga (A), cacho (B), detalhes da estrutura do engaço (C) e baga (D).....	24
Figura 2 - Evolução da produção de vinho no Brasil em dez anos.	28
Figura 3 - Bagaço do resíduo do processamento de vinificação	32
Figura 4 - Gavinha da uva.	32
Figura 5 - Borra do processo de vinificação.....	33
Figura 6 - Foto e detalhes de prensa hidráulica para óleo	40
Figura 7 - Foto e detalhes de prensa expeller para óleo	41
Figura 8 - Foto e detalhe de prensa extrusora dupla rosca para óleo	41
Figura 9 - Semente de uva desidratada e moída de: Isabel (A), 80%Isabel+20%BRS (B), Tempranillo (C), Chenin Blanc (D).....	45
Figura 10 - Prensa hidráulica (SIWA, 60T) utilizada para a extração do óleo de sementes de uva desidratadas e moídas, por método de prensagem a frio.	47
Figura 11 – Óleos obtido por prensagem a frio de sementes de uva de cada variedade especificada.	48
Figura 12 - Ficha sensorial no teste de memória odorífera.	51
Figura 13 - Ficha sensorial do teste triangular para avaliação do poder discriminativo dos julgadores.	52
Figura 14 - Ficha sensorial para descrição das similaridades e diferenças entre as amostras óleo de semente de uva.	53
Figura 15 - Sistema para isolamento dos compostos voláteis do óleo extraído de sementes de uva, utilizando-se a técnica HS-SPME.....	56

Figura 16 - Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas, modelo Agilent, 7890A/5975C GC/MS.	58
Figura 17 - Análise de componentes principais (ACP) do aroma percebido pela equipe sensorial treinada em óleos de semente de uva.	78
Figura 18 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de picos, exceto produtos da oxidação lipídica.	82
Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto produtos da oxidação lipídica.	83
Figura 20 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de ésteres.	83
Figura 21 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos ésteres.	84
Figura 22 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de terpenos.	84
Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos terpenos.	85
Figura 24 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de produtos de oxidação.	85
Figura 25 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos produtos de oxidação.	86
Figura 26 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de picos, exceto os produtos da oxidação lipídica, no cromatograma de uma amostra representativa de óleo de semente de uva.	88

Figura 27 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a o número total de ésteres. 89

Figura 28 - Função *desirability* global proposta por Derringer e Suich (1980), obtida pela análise conjunta do número de picos dos compostos voláteis estudados (exceto os da oxidação lipídica) (Np) e do número de ésteres (Ne) isolados por fibra SPME DVB/CAR/PDMS, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra..... 90

Figura 29 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para a função *desirability* global proposta por Derringer e Suich (1980), obtida pela análise conjunta do número de picos dos compostos voláteis estudados (exceto os da oxidação lipídica) (Np) e do número de ésteres (Ne) isolados por fibra SPME DVB/CAR/PDMS, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra. 91

TABELAS

Tabela 1 - Evolução da produção de uva no Brasil em dez anos.	25
Tabela 2 - Estados brasileiros e suas participações (%) na lavoura de uva permanente no Brasil no ano de 2014.	27
Tabela 3 - Destino da produção de uvas no Brasil, em toneladas.	27
Tabela 4 - Produção de suco de uva do Rio Grande do Sul, em litros.	29
Tabela 5 - Exportação Brasileira de suco de uva em 2014.	30
Tabela 6 - Caracterização dos resíduos agroindustriais de sementes de uva utilizados no presente estudo.	44
Tabela 7 - Características de óleos comerciais de sementes de uva analisados no presente estudo.	46
Tabela 8 - Variáveis codificadas e não codificadas do delineamento experimental utilizado para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis em óleo de uva.	57
Tabela 9 - Teor de lipídios presentes em sementes desidratadas e moídas de uva obtidas de resíduos do processamento da fruta.	60
Tabela 10 - Conteúdo de lipídios retido após extração, rendimento e potencial da extração de óleo de cada varietal de uva.	62
Tabela 11 - Caracterização físico-química do óleo extraído das sementes de uva.	64
Tabela 12 – Caracterização do índice de saponificação dos óleos de semente de uva prensados a frio.	66
Tabela 13 – Caracterização do índice de iodo dos óleos de semente de uva prensados a frio.	68
Tabela 14 - Composição ¹ de ácidos graxos de óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uva de resíduos agroindustriais, e legislação vigente.	69
Tabela 15 - Composição ¹ de ácidos graxos de óleos de semente de uva de diferentes variedades, origens e processamentos.	70

Tabela 16 - Composição ¹ em tocoferóis e tocotrienóis de óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uva de resíduos agroindustriais, e legislação vigente.	73
Tabela 17 - Perfil de tocoferóis e tocotrienóis em óleos de semente de uva reportados.	74
Tabela 18 - Médias ^{1,2} da intensidade de cada descritor de aroma percebido pela equipe sensorial treinada em óleos de semente de uva.	76
Tabela 19 - Efeito do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número e abundância de picos totais (exceto os usualmente formados por oxidação lipídica) e de cada classe química presente no <i>headspace</i> de uma amostra representativa de óleo de semente de uva.	81
Tabela 20 - Níveis de significância (p) dos efeitos lineares e quadráticos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de uva, sobre o número de picos e abundância total de cada grupo de voláteis estudados.	86
Tabela 21 - Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando os efeitos de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de uva, sobre número e abundância total de cada grupo de voláteis estudados.	87
Tabela 22 - Valores preditos e obtidos experimentalmente nas condições ótimas de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao <i>headspace</i> do óleo de semente de uva determinadas por Metodologia de Superfície de Resposta associada à função <i>Desirability</i>	92
Tabela 23 - Abundância, números de compostos voláteis e % de área relativa no cromatograma de cada classe química identificada em óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva, e em uma amostra comercial obtida por prensagem a frio.....	93
Tabela 24 - Compostos voláteis identificados em óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva, e em uma amostra comercial obtida por prensagem a frio, com seus respectivos índices de retenção linear (IR), abundância, % de área total do cromatograma e descritores de aromas relacionados na literatura científica.	101

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Uva	23
3.1.1 Origem e dados botânicos.....	23
3.1.2 Características do fruto.....	23
3.2 Produção e processamento de uva e seus derivados no Brasil	25
3.3 Geração e aproveitamento de resíduos agroindustriais da uva.....	30
3.4 Caracterização química, nutricional e sensorial de óleo de semente de uva	35
3.5 Métodos de extração de óleo	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Matéria-prima	43
4.2 Composição do Resíduo Seco	46
4.2.1 Umidade	46
4.2.2 Atividade de água	46
4.2.3 Lipídeos	46
4.3 Extração do óleo das sementes do resíduo agroindustrial	47
4.4 Caracterização físico-química do óleo de semente de uva extraído por prensagem a frio	48
4.4.1 Caracterização física.....	48

4.4.1.1 Densidade relativa	48
4.4.2 Caracterização química.....	49
4.4.2.1 Índice de Peróxido	49
4.4.2.2 Índice da acidez	49
4.4.2.3 Índice de Saponificação.....	49
4.4.2.4 Índice de Iodo	49
4.4.2.5 Perfil de Ácidos Graxos.....	50
4.4.2.6 Teor de Tocoferóis e Tocotrienóis	50
4.5 Caracterização sensorial	51
4.5.1 Preparo das amostras	51
4.5.2 Treinamento e seleção da equipe sensorial.....	51
4.5.3 Perfil de aroma dos óleos.....	52
4.6 Perfil de compostos voláteis dos óleos	55
4.6.1 Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis dos óleos	55
4.6.2 Identificação dos compostos voláteis dos óleos	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Teor de lipídios de sementes em resíduos agroindustriais da uva.....	60
5.2 Rendimento de extração do óleo das sementes dos resíduos agroindustriais.....	61
5.3 Caracterização físico-química dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais.....	63
5.3.1 Densidade relativa	64
5.3.2 Índice de Peróxido	65
5.3.3 Índice de acidez	65

5.3.4 Índice de saponificação	66
5.3.5 Índice de iodo	67
5.4 Perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais	69
5.5 Perfil de vitamina E dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais	72
5.5 Perfil do aroma dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais de uva	75
5.6 Perfil de compostos voláteis do óleo de sementes de resíduos agroindústrias de uva	80
5.6.1 Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis	80
5.6.2 Perfil de voláteis dos óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva	92
6 CONCLUSÕES.....	119
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
APÊNDICE A - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO.....	140
APÊNDICE B - Termos descritores, definições e referência utilizada na Análise Descritiva das amostras de óleo de semente de uva.....	141
APÊNDICE C - Ficha sensorial gerada consensualmente para a Análise Descritiva dos óleos de semente de uva.....	142
ANEXO I - Resumo das condições de isolamento e análise de compostos voláteis de polpa, suco integral e óleo de uva empregadas por estudos importantes sobre o tema.	143

1 INTRODUÇÃO

Entre 2002 e 2012 a produção de uva no Brasil cresceu aproximadamente 25%, passando de 1.148.650 toneladas em 2002 para 1.514.768 toneladas em 2012 (FAOSTAT, 2016). Do total colhido no país em 2013, cerca de 48% foi destinado ao processamento, notadamente à elaboração de vinhos, sucos e polpas, setores que têm demonstrado expressivo crescimento (PROTAS *et al.*, 2014). A produção de suco de uva integral por exemplo, quase triplicou entre 2008 e 2012, e a de suco concentrado quase duplicou no período (IBRAVIN, 2013). Este crescimento é desejável porque movimenta a economia nacional e gera empregos; entretanto, também produz resíduos agroindustriais que podem causar grandes danos ambientais (FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2010). Estimativas feitas por pesquisadores nacionais propõe que anualmente são gerados no Brasil ao redor de 210 mil toneladas de resíduos provenientes exclusivamente da indústria do vinho (VERDÉLIO, 2014).

O resíduo da industrialização da uva é biodegradável mas requer tempo para mineralizar, constituindo assim uma potencial fonte de poluentes para o meio ambiente (CATANEO *et al.*, 2008). Ele consiste principalmente no bagaço, subproduto da vinificação e da produção de sucos, que corresponde basicamente ao conjunto formado pela casca e pela semente da uva (RIZZON; HOFFMANN, 2006). No Brasil, parte do bagaço é submetido à compostagem e utilizada como adubo em vinhedos (MELLO e SILVA, 2014) ou ração animal (CODEVASF, 2004). Porém, de um modo geral, não há um aproveitamento significativo do bagaço no país (VERDÉLIO, 2014) e em algumas regiões, parte da grande quantidade de resíduos gerados por vinícolas é queimada, causando poluição ambiental (CODEVASF, 2004).

Algumas potencialidades deste resíduo já foram constatadas. As sementes de uva, por exemplo, que representam entre 38 e 52% da matéria seca do bagaço, podem ser usadas para a extração de óleo, que corresponde entre 10 e 20% do peso da semente, e é comestível. O produto é rico em vitamina E e em ácidos graxos insaturados, particularmente em ácido linoleico (ω -6), que é associado a benefícios do sistema cardiovascular (WIJENDRAN e HAYES, 2004; MAIER *et al.*, 2009). O óleo de semente de uva contém compostos bioativos, incluindo tocoferóis e compostos fenólicos (BAIL *et al.*, 2008; NAZIRI *et al.*, 2014) como ácido gálico, catequinas, epicatequinas e uma grande variedade de procianidinas, com possíveis efeitos benéficos à saúde humana (MAIER *et al.*, 2009). Produtos à base de

sementes de uva são utilizados há vários anos na Europa e nos Estados Unidos como complemento nutricional, vitamínico, e como agentes profiláticos devido à presença de compostos antioxidantes. Por possuir propriedades umectantes na pele humana, o óleo extraído da semente de uva é valorizado também pela indústria cosmética (PORTO *et al.*, 2013), sendo empregado na fabricação de sabonetes finos, sabões e no preparo de loções, cremes, óleos bronzeadores e xampus. Na indústria farmacêutica ele é utilizado para elaboração de medicamentos que exijam a presença de um óleo natural como veículo (MARASCBIN *et al.*, 2002).

Na culinária europeia, o óleo de semente de uva é fabricado e utilizado desde 1930 (ARROYO, 2003) e pode substituir praticamente todos os óleos vegetais, inclusive o de oliva (MARASCBIN *et al.*, 2002). Ele é produzido principalmente na Itália, França e Espanha mas sua demanda tem crescido em toda Europa (MAIER *et al.*, 2009). Usualmente, ele é obtido das sementes presentes no bagaço que sobrou da produção de suco ou vinho, agregando valor ao setor e reduzindo os problemas que os resíduos agroindustriais poderiam causar ao meio ambiente (LUTTEROT *et al.*, 2011). O óleo possui um ponto de fumaça usualmente alto (entre 190–230°C) o que o torna apropriado para cocção a altas temperaturas (BAIL *et al.*, 2008) notadamente frituras. Os óleos de semente de uva do tipo virgem possuem alta qualidade sensorial sendo caracterizados por um agradável aroma de vinho e frutado, que também lembra a passas (MATTHÄUS, 2008).

Os estudos conduzidos por Bail *et al.* (2008), Pardo *et al.* (2009), Lutterodt *et al.* (2011), Fernandes *et al.* (2013) dentre outros, deixam claro que na Europa e América do Norte, há preocupação dos Governos em dar aos resíduos da industrialização da uva, um destino que não traga prejuízos ao meio ambiente. No Brasil, a utilização do óleo de semente de uva obtido de resíduos industriais ainda não foi explorada suficientemente. Os poucos estudos desenvolvidos sobre o tema têm usualmente foco em métodos de extração (FREITAS *et al.*, 2008b; FREITAS *et al.*, 2013), estabilidade e decomposição térmica (BARRETO *et al.*, 2014) ou na presença de compostos bioativos e propriedades nutricionais (SHINAGAWA *et al.*, 2013), não abordando os aspectos sensoriais do produto, fator determinante para o sucesso do mesmo junto ao mercado consumidor de alimentos e cosméticos (STONE; SIDEL, 2012).

Na uva, a composição e concentração de voláteis varia largamente em função das origens genéticas do fruto (YANG *et al.*, 2009), com consequente impacto sobre o perfil

sensorial. Em vinhos, uvas de diferentes variedades (Cabernet Sauvignon, Merlot, Pinot Noir, etc.) apresentam diferentes composições de voláteis, que dão ao produto notas de aroma e sabor distintas e apreciadas por diferentes segmentos do mercado consumidor (BIASOTO *et al.*, 2014). Estudos correlacionando a composição de voláteis com perfis sensoriais de diferentes variedades de uva têm possibilitado grandes avanços na melhoria da qualidade da bebida (JACKSON, 2008). Mas em óleos de uva, esses estudos são raros, notadamente aqueles obtidos de sementes de uvas *Vitis Labrusca*, que são as mais cultivadas e utilizadas na elaboração de vinhos, sucos e polpas no Brasil (BIASOTO *et al.*, 2014). O aproveitamento dos resíduos da industrialização da uva brasileira para a produção de óleo destinado à indústria de alimentos e cosmética, onde as propriedades sensoriais do produto são muito importantes, demanda que estudos dessa natureza sejam realizados no país.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Determinar o perfil de compostos voláteis, de aroma, de ácidos graxos e de vitamina E em óleos obtidos a partir dos resíduos gerados durante a industrialização de uvas do Vale do São Francisco, PE/BA, por prensagem a frio, caracterizando o potencial de aplicação dos óleos para fins alimentícios e cosméticos.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o teor de lipídeos presentes em resíduos do processamento industrial da uva, gerados por empresas situadas no Vale do São Francisco, PE/BA.

- Avaliar a prensagem a frio como método de extração do óleo das sementes de uva presentes em resíduos de empresas do Vale do São Francisco, PE/BA.

- Caracterizar, os óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uva presentes em resíduos de empresas do Vale do São Francisco, PE/BA, quanto a:

- Densidade relativa
- Índice de peróxido
- Índice de acidez
- Índice de saponificação
- Índice de iodo
- Perfil de ácidos graxos e,
- Teor de vitamina E

- Caracterizar o perfil sensorial dos óleos acima mencionados com vistas a avaliar o seu potencial para a utilização para fins alimentícios e cosméticos.

- Otimizar as condições de isolamento dos compostos voláteis presentes nas amostras de óleo acima mencionados pela técnica *headspace* e microextração em fase sólida (HS-SPME).
- Separar e identificar através de cromatografia a gás (CG) e espectrometria de massas (EM) o perfil de compostos voláteis presentes nos óleos acima mencionados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Uva

3.1.1 Origem e dados botânicos

Evidências históricas e arqueológicas sugerem que mesmo no período neolítico, entre 8.600 e 4.000 a.c., o cultivo da uva já era praticado (MARINVAL, 1997, MCGOVERN, 2004).

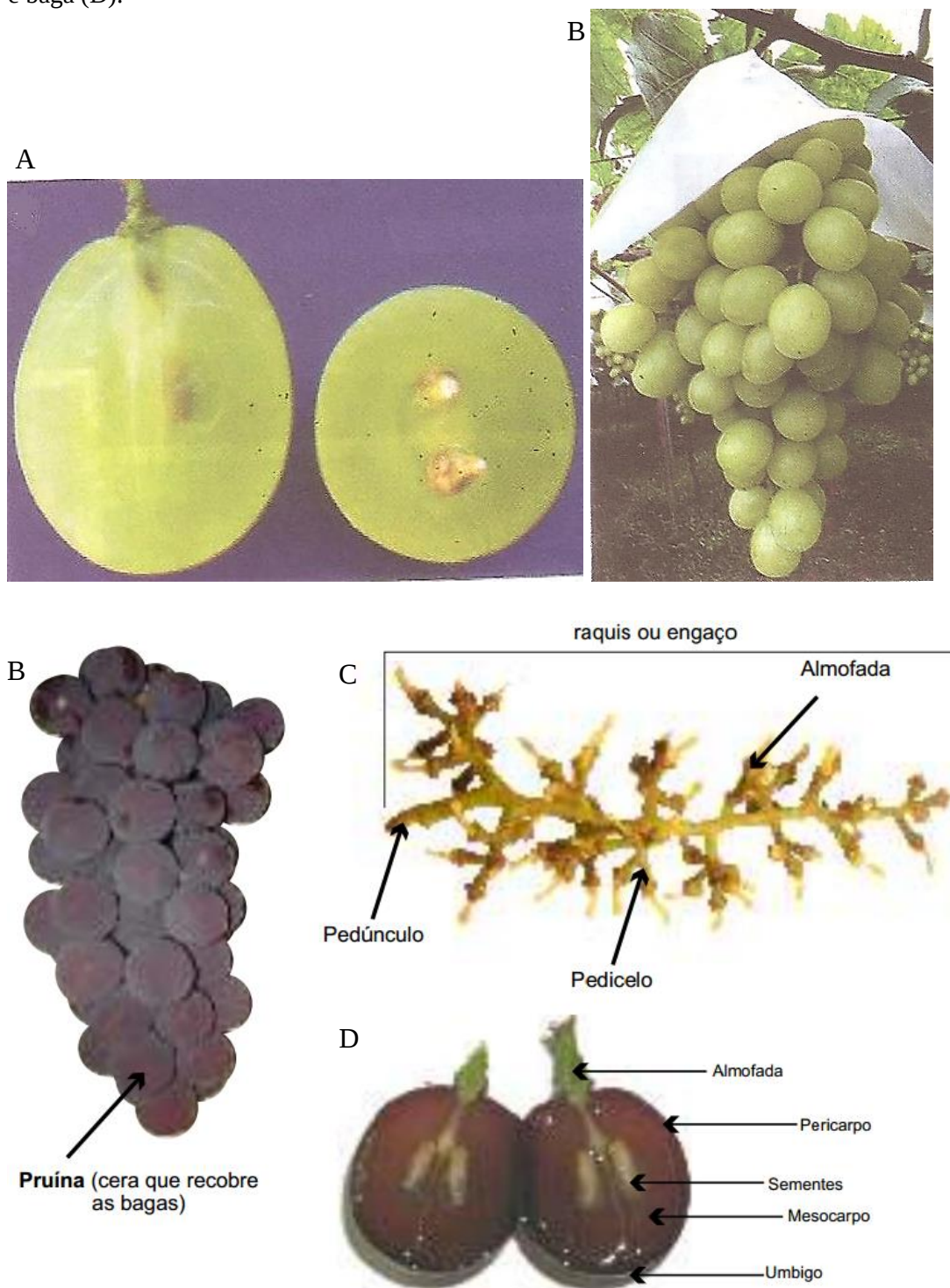
No final do século XIX, agentes causadores de doenças (mofos, filoxera), chegaram à Europa provenientes das Américas, promovendo a destruição de muitas vinhas europeias, e mudando drasticamente a diversidade das espécies cultivadas e selvagens. Acredita-se que a diversidade de uvas existentes hoje, foi moldada pela história humana, e embora existam milhares de cultivares de uva, a maioria deles limita-se a coleções de germoplasma, não sendo explorada comercialmente (THIS *et al.*, 2006).

A videira é uma planta perene, lenhosa, caducifólia e sarmentosa, provida de órgão de sustentação chamado gavinha. Pertence à família Vitaceae e ao gênero *Vitis*. Entre as espécies de maior interesse econômico desse gênero, têm-se as videiras americanas (*Vitis labrusca* e outras espécies), européias (*Vitis vinífera*), híbridas e seus mutantes. Dentro de cada espécie e híbrido existem cultivares, podendo também ter, dentro destas, clones com características agrônomicas e/ou comerciais distintas (KISHINO *et al.*, 2007).

3.1.2 Características do fruto

O fruto da videira consiste em uma baga (Figura 1A), que agrupada em um conjunto de bagas, dá origem a um cacho (Figura 1B). O cacho está ligado ao ramo da planta pelo pedúnculo (Figura 1C). A ramificação do pedúnculo constitui o racimo ou engaço, formado por um eixo principal e outros secundários (Figura 1C). O cacho varia de tamanho, forma e grau de compactação conforme a cultivar e o estado nutricional da planta. A baga é constituída de pedicelo, epicarpo, polpa ou mesocarpo e sementes (Figura 1D); ela é envolta por uma casca, que por sua vez é revestida de pruína, uma cera natural que protege a baga contra a ação nociva dos agentes externos. A baga apresenta tamanho, cor, forma, consistência, aroma e sabor variáveis. A polpa é comestível e apresenta notas de gosto doce, ácido, amargo e adstringente (KISHINO *et al.*, 2007; CHITARRA; CHITARRA, 2006).

Figura 1 - Uva: corte horizontal e vertical da baga (A), cacho (B), detalhes da estrutura do engaço (C) e baga (D).



Fonte: (A,B) KISHINO *et al.*, 2007; (C,D) CAMPOS *et al.*, 2015.

Durante o desenvolvimento do fruto ocorre o crescimento da baga, com concomitante evolução de suas características físicas (cor e firmeza) e alterações em sua composição química. O fruto contém água, açúcares (principalmente glicose, frutose e sacarose), ácidos

orgânicos (tartárico, málico, ascórbico, cítrico e fosfórico), compostos nitrogenados, antocianinas, tanino, pectinas, vitaminas, sais minerais e substâncias aromáticas. À medida que a uva amadurece, os teores de açúcares aumentam e os de ácidos e tanino diminuem. Os aromas formam-se somente na fase final da maturação do fruto. O equilíbrio entre os teores de açúcares e ácidos do fruto define em grande parte a qualidade sensorial da uva. Sendo uma fruta não climatérica, a uva colhida verde se mantém azeda até sua deterioração (KISHINO *et al.*, 2007).

3.2 Produção e processamento de uva e seus derivados no Brasil

A produção de uvas no Brasil varia de acordo com a região de cultivo. No Sul, prevalece o cultivo de uvas americanas e híbridas para fabricação de sucos e vinhos, e nas demais regiões, destaca-se o cultivo de uvas americanas e europeias de mesa (FACHINELLO *et al.*, 2011).

Os dados mais recentes sobre a produção de uva no Brasil (Tabela 1) demonstram que entre 2002 e 2012 essa atividade cresceu aproximadamente 25%, passando de 1.148.650 toneladas em 2002 para 1.514.768 toneladas em 2012 (FAOSTAT, 2016). Esse crescimento pode ser atribuído tanto a um aumento da área de colheita, que cresceu aproximadamente 20% no período, como a um ganho de ~5% na produtividade (rendimento) do setor.

Tabela 1 - Evolução da produção de uva no Brasil em dez anos.

Ano	Produção uva (toneladas)	Área colhida uva (ha*)	Rendimento (kg_{uva}/ha*)
2002	1.148.650	66.300	17.325,0
2003	1.067.420	68.432	15.598,3
2004	1.291.382	71.637	18.026,7
2005	1.232.564	73.203	16.837,6
2006	1.257.064	75.354	16.682,1
2007	1.371.555	78.273	17.522,7
2008	1.421.431	79.946	17.779,9
2009	1.365.491	81.355	16.784,4
2010	1.355.461	81.518	16.627,8
2011	1.542.068	84.338	18.284,4

2012	1.514.768	82.603	18.337,9
Variação (%)	24,17	19,73	5,52

* 1 ha = 10000 m². Fonte: FAOSTAT, 2016.

Os estados brasileiros produtores de uva e suas respectivas participações na produção nacional no ano de 2014 são apresentados na Tabela 2. Observa-se que o Rio Grande do Sul é o líder absoluto do setor, tendo em 2014 colhido aproximadamente 54% da produção nacional de uva. No entanto, em algumas regiões, a produtividade (rendimento) é expressivamente maior que as 16 ton.ha⁻¹ obtidas pelo Rio Grande do Sul. Este é o caso de alguns Estados do Nordeste do Brasil, como Pernambuco, no qual segundo o IBGE (2016) a produtividade média é de 35 ton.ha⁻¹, seguido do Piauí com 28 ton.ha⁻¹, Bahia 27 ton.ha⁻¹ e Mato Grosso com 24 ton.ha⁻¹.

O valor da produção, considerando-se o preço médio ponderado em 2014, indica que três Estados dominam o setor, Rio Grande do Sul (R\$ 691.223.000,00), Pernambuco (R\$ 419.991.000,00) e São Paulo (R\$ 404.652.000,00). Entre os Estados brasileiros, o Rio Grande do Sul possui o menor preço médio de comercialização, correspondendo a R\$ 0,85 o kg da uva, e o Mato Grosso do Sul, com R\$ 4,34 por kg, possui o maior preço de venda (IBGE, 2016).

A produção de uva no Brasil é destinada, em grande escala, para a elaboração de sucos e vinhos (FAOSTAT, 2016). Em 2012, segundo Mello (2013) aproximadamente 57% da produção nacional de uvas foi utilizada para o processamento de vinho, suco e derivados, o que representou cerca de 830,92 milhões de quilos. O restante da produção (42,93%) destinou-se ao consumo *in natura* (Tabela 3).

Tabela 2 - Estados brasileiros e suas participações (%) na lavoura de uva permanente no Brasil no ano de 2014.

ESTADOS	Quantidade produzida (%)	Valor da produção (%)	Área destinada a colheita (%)	Área colhida (%)	Rendimento médio (%)
Rio Grande Do Sul	53,64	33,84	60,32	60,92	4,22
Pernambuco	15,63	20,56	8,20	8,28	9,05
São Paulo	10,15	19,81	9,70	9,80	4,97
Paraná	5,21	10,95	5,65	5,70	4,38
Bahia	5,12	8,78	3,45	3,49	7,04
Santa Catarina	4,54	4,83	5,91	5,97	3,65
Minas Gerais	0,76	2,13	0,95	0,96	3,83
Paraíba	0,27	0,51	0,24	0,25	5,19
Goiás	0,21	0,24	0,17	0,17	6,08
Espírito Santo	0,15	0,45	0,17	0,17	4,19
Distrito Federal	0,12	0,27	0,09	0,09	6,22
Mato Grosso	0,09	0,26	0,07	0,07	6,24
Ceará	0,04	0,08	0,03	0,03	5,95
Piauí	0,02	0,04	0,01	0,01	7,27
Mato Grosso do Sul	0,01	0,04	0,02	0,02	3,02
Rondônia	0,01	0,03	0,03	0,03	1,92
Rio de Janeiro	0,01	0,03	0,01	0,01	3,77

Fonte: IBGE, 2016.

Tabela 3 - Destino da produção de uvas no Brasil, em toneladas.

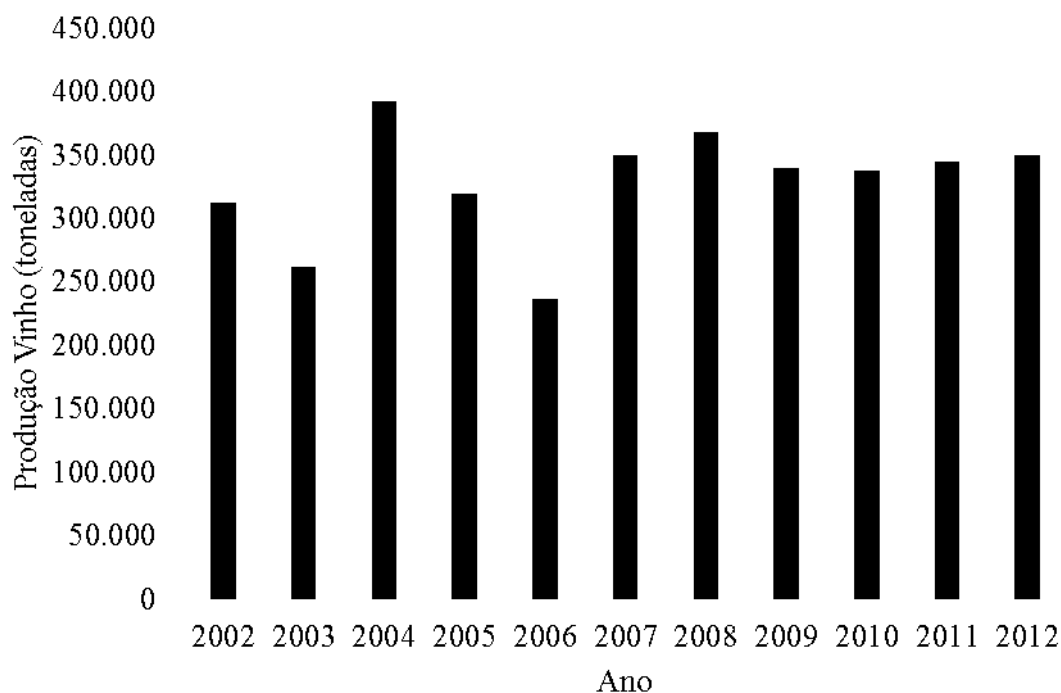
Destino da Produção	Ano				
	2008	2009	2010	2011	2012
Processamento	708.042	678.196	557.888	836.058	830.915
Consumo <i>in natura</i>	691.220	667.550	737.554	627.423	624.894
Total	1.399.262	1.345.719	1.295.442	1.463.481	1.455.809

Fonte: MELLO, 2013.

Das uvas industrializadas no Brasil, a maior parte é utilizada na produção de vinho, que entretanto não tem mostrado crescimento significativo no país. Conforme pode ser

visualizado na Figura 2, entre 2007 e 2012, a produção de vinhos no Brasil se manteve praticamente estável, oscilando ao redor de 350.000 toneladas/ano.

Figura 2 - Evolução da produção de vinho no Brasil em dez anos.



Fonte: FAOSTAT, 2016.

Por sua vez, a produção de suco de uva tem crescido consideravelmente no Brasil. Esse é o caso do Rio Grande do Sul, maior produtor brasileiro de uva, onde a produção de suco de uva integral quase triplicou entre 2008 e 2012, e a de suco concentrado quase duplicou no período (Tabela 4). Nesse estado, entre janeiro e julho de 2013, foram comercializados aproximadamente 33 milhões de litros de suco de uva natural pronto para beber, o que representou um crescimento de 42,94% com relação ao mesmo período do ano anterior. O mercado de suco concentrado de uva registrou a venda de aproximadamente 17 mil toneladas do produto entre janeiro e julho de 2013, um crescimento de 17,22% com relação ao mesmo período de 2012 (IBRAVIN, 2013).

Tabela 4 - Produção de suco de uva do Rio Grande do Sul, em litros.

Produção	2008	2009	2010	2011	2012*
Suco de uva integral	11.817.941	16.034.003	26.887.259	39.487.800	31.908.829
Suco concentrado	115.073.230	115.032.285	116.193.426	147.821.620	188.129.275
**					
Mosto simples	59.683.415	53.418.555	45.912.040	77.285.998	93.341.575
Outros derivados	5.959.360	4.043.975	5.298.716	8.774.925	3.365.288
Total	521.375.259	433.828.592	414.365.132	578.809.563	579.309.020

*Dados preliminares; ** Transformados em litro de suco simples. Fontes: MELLO, 2013.

Expressivo crescimento tem também sido observado nas exportações de suco de uva concentrados e prontos para beber. Entre janeiro e julho de 2013, o Brasil exportou 1.781.193 kg de suco de uva concentrado, contabilizando US\$ 5,77 milhões, e representando uma expansão de 110,4% em valor, e 84% em volume com relação ao mesmo período de 2012 (IBRAVIN, 2013). Em 2014 as exportações de suco de uva concentrado totalizaram 4.778.531 kg, em contraste com a de suco pronto para beber que acumula apenas 174.498 kg exportados. O Japão é o maior importador de suco concentrado de uva do Brasil, absorvendo 93% do total exportado. A Tabela 5 apresenta os principais destinos dos sucos de uva exportados pelo Brasil.

Tabela 5 - Exportação Brasileira de suco de uva em 2014.

SUCO DE UVA CONCENTRADO			
	Principais países compradores	Valor (US\$)	Volume (kg líquido)
1	Japão	11.610.811	4.450.419
2	México	281.131	109.550
3	República Dominicana	97.634	25.970
4	Paraguai	54.285	33.707
5	Nova Zelândia	24.115	9.275
6	Estados Unidos	20.201	6.912
7	Tailândia	19.920	4.980
8	Colômbia	13.530	4.000
	Outros países	3.185.972	133.718
<i>Totais exportados pelo Brasil</i>		12.456.889	4.778.531
SUCO DE UVA PRONTO PARA CONSUMO			
1	Venezuela	155.214	52.928
2	Paraguai	138.561	84.629
3	Líbia	96.754	30.720
	Outros países	18.379	6.221
<i>Totais exportados pelo Brasil</i>		408.908	174.498

Fonte: MDIC - Sistema Aliceweb, 2015.

A industrialização da uva quer na forma de vinho, quer na forma de sucos e outros derivados é muito importante e vantajosa para o Brasil porque gera emprego, renda e divisas. Entretanto, ela também produz resíduos agroindustriais, que se não forem adequadamente tratados, podem se transformar em grande problema ambiental. É portanto importante para o Brasil desenvolver alternativas de aproveitamento desses resíduos. Preferencialmente, esse aproveitamento deve se dar através de tecnologias e produtos que sejam economicamente viáveis e ecologicamente vantajosos para o país.

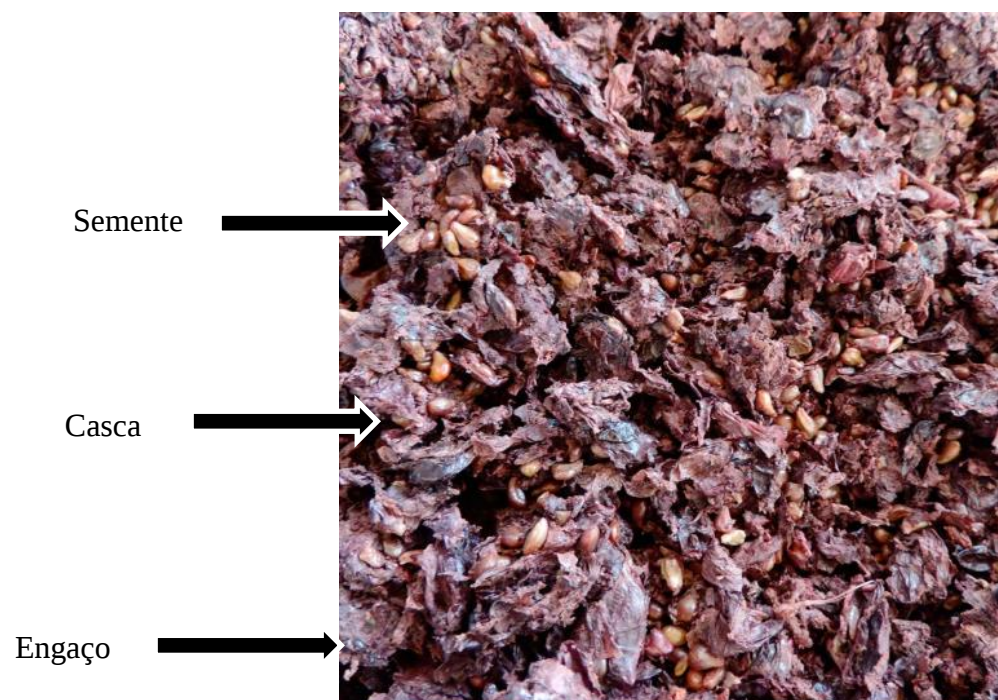
3.3 Geração e aproveitamento de resíduos agroindustriais da uva

A gestão dos resíduos agroindustriais tornou-se um grande problema para as indústrias de alimentos, porque eles representam grande parte da matéria prima processada e possuem

exploração limitada (SAURA-CALIXTO, 2011; SRI HARSHA, 2013). Na Itália, estima-se que em média, cada hectare de vinhedo produza cerca de 10 toneladas de uva, que ao serem transformadas em vinho, irão produzir 2,7 toneladas de bagaço. Destes, 1,95 toneladas representam as cascas e 450 kg as sementes (TOSCANO *et al*, 2013). Considerando-se que em 2012 o Brasil processou 830.915 toneladas de uva na forma de vinho e sucos (Tabela 3), pode-se estimar que o país tem potencial para produzir ao redor de 224 mil toneladas de bagaço; destas, cerca de 37 mil toneladas corresponderiam a sementes. Mas, estimativas feitas por pesquisadores da Embrapa propõe que anualmente são gerados no Brasil ao redor de 210 mil toneladas de resíduos provenientes exclusivamente da indústria do vinho (VERDÉLIO, 2014). Segundo MELLO; SILVA (2014), em 2011, as 50 maiores vinícolas do Estado do Rio Grande do Sul geraram cerca de 130 mil toneladas de bagaço de uva, das quais 17,74 mil toneladas corresponderam a sementes.

Os resíduos da vinificação da uva consistem-se em bagaço (Figura 3), gavinhas (Figura 4) e borra (Figura 5). As gavinhas permitem a fixação dos caules da videira, enquanto a borra, segundo a União Europeia no Regulamento CE N° 479/2008, é o resíduo sólido que fica depositado nos recipientes após a fermentação do suco da uva durante o processamento do vinho, ou durante seu armazenamento, filtração ou centrifugação.

Figura 3 - Bagaço do resíduo do processamento de vinificação



Fonte: MELLO; SILVA, 2014

Figura 4 - Gavinha da uva.



Fonte: CERQUEIRA, 2013.

Figura 5 - Borra do processo de vinificação



Fonte: BEIRA, 2015.

O bagaço é considerado um subproduto da vinificação e corresponde ao conjunto formado pela casca e pela semente da uva, e eventualmente pelas ráquis, que é uma parte do engaço (RIZZON; HOFFMANN, 2006).

Atualmente no Brasil, parte dos resíduos gerados durante a elaboração do vinho é destinada para compostagem ou ração animal. As pequenas empresas familiares fazem uso da compostagem para utilizar na adubação de seus vinhedos (MELLO; SILVA, 2014). Porém, de um modo geral, não há um aproveitamento significativo do bagaço (VERDÉLIO, 2014). No Vale do São Francisco, PE, em especial no Polo de Irrigação de Petrolina/Juazeiro, enquanto parte da grande quantidade de resíduos gerados pelas vinícolas é utilizada para ração animal, a outra parte é queimada, gerando poluição ambiental (CODEVASF, 2004).

Todavia, é factível uma utilização mais nobre dos resíduos da industrialização da uva, especialmente no que se refere ao seu uso como fonte de fitoterápicos e de complementos alimentares (MARASCBIN *et al.*, 2002). Produtos à base de sementes de uva, por exemplo, são utilizados há vários anos na Europa e nos Estados Unidos como complemento nutricional, vitamínico, na cosmética (óleo essencial) e como agentes profiláticos (antioxidantes) (MARASCBIN *et al.*, 2002).

Entre os resíduos subutilizados pelas indústrias brasileiras de suco de uva e vinho, encontram-se as sementes da uva. Elas representam entre 38 e 52% da matéria seca do bagaço e segundo Lachman *et al.* (2013), são boa fonte de vários compostos benéficos à saúde, como

polifenóis, tocoferóis (vitamina E), macroelementos (Ca, P, K, Na e Mg) e microelementos (Fe, Cu, Zn e Mn). Devido à abundância e valor nutricional com que esses elementos se encontram na semente de uva, os resíduos vinícolas são considerados recursos exploráveis para uso em ração de aves, suínos, coelhos e outros.

As sementes presentes nos resíduos da industrialização da uva podem também ser usadas para a extração de óleo, que representa entre 10 e 20% do peso da matéria seca que compõe o bagaço. Uma das primeiras referências sobre o aproveitamento dos resíduos gerados pela industrialização da uva são os trabalhos de Shrader (1919) para o Departamento de Agricultura Norte-americano (USDA). Durante 5 anos, o pesquisador analisou diretamente em indústrias de suco de uva, a quantidade total de matéria prima processada nos Estados de Nova York, Ohio e Michigan. Os dados indicaram que na média, o bagaço produzido durante a elaboração de suco de uva correspondia a 20% de toda a matéria prima processada. Por sua vez, cerca de 25% do bagaço correspondia a sementes, 25% a cascas e o restante a água. Shrader (1919) recomendou a retirada das sementes do bagaço ainda úmido, seguido de secagem das mesmas e extração do óleo através de prensagem. Ele recomendou o aproveitamento do produto na alimentação humana.

O óleo da semente de uva possui um ponto de fumaça usualmente alto (entre 190–230°C) o que o torna apropriado para cocção a altas temperaturas (BAIL *et al.*, 2008) notadamente em frituras. O produto vem ganhando popularidade na culinária internacional, e tem sido estudado como uma possível fonte de lipídios especiais (LUTTEROT *et al.*, 2011) sendo também fonte potencial de compostos fenólicos, como ácido gálico, catequinas, epicatequinas e uma grande variedade de procianidinas, com possíveis efeitos benéficos à saúde humana (MAIER *et al.*, 2009).

Óleo de semente de uva é produzido principalmente na Itália, França e Espanha mas sua demanda tem crescido em toda Europa (MAIER *et al.*, 2009). Usualmente, ele é obtido das sementes presentes no bagaço que sobrou da produção de suco ou vinho, agregando valor ao setor e reduzindo os problemas que os resíduos agroindustriais poderiam causar ao meio ambiente (LUTTEROT *et al.*, 2011).

No Brasil, entretanto, o uso dos resíduos do processamento da uva para a produção de óleo é pouco praticado e explorado (VERDÉLIO, 2014). Dado que grande parte das uvas

processadas no Brasil correspondem a uvas americanas, e não às europeias *Vitis viníferas*, é muito provável que os óleos produzidos a partir de sementes de uvas nacionais apresentem características sensoriais e nutricionais distintas dos óleos obtidos com os resíduos do processamento de empresas europeias ou norte-americanas, que trabalham preferencialmente com variedades *Vitis viníferas*.

Para que o Brasil possa finalmente utilizar de forma significativa os resíduos gerados pelas indústrias nacionais de sucos de uva e vinho, são necessárias pesquisas que avaliem o potencial tecnológico, nutricional e sensorial desses resíduos.

3.4 Caracterização química, nutricional e sensorial de óleo de semente de uva

O óleo de semente de uva já é fabricado e utilizado na Europa desde 1930, sendo usado como óleo comestível ou como matéria prima para o setor industrial. A Alemanha, França e Itália, foram os primeiros países a beneficiarem a semente de uva, enquanto na América do Sul os primeiros países foram a Argentina e Chile (ARROYO, 2003).

O óleo da semente de uva é associado a inúmeros benefícios à saúde devido à sua composição. O produto é rico em vitamina E e em ácidos graxos essenciais, com destaque para o ácido linoleico, conhecido preventivo de doenças cardiovasculares (WIJENDRAN; HAYES, 2004) cujo teor pode variar entre 58 e 78% no óleo da semente dependendo do varietal da uva (BAIL *et al*, 2008). Por sua vez, a vitamina E possui propriedade antitumoral, é um protetor neuronal, reduz o nível de colesterol no sangue, sendo também um agente antioxidante (CHOI; LEE, 2009). O óleo da semente de uva não refinado contém também compostos bioativos, incluindo tocoferóis (5–52 mg/100 g) e compostos fenólicos. Por esse motivo, além de ser usado na alimentação humana, o óleo da semente de uva tem também uso potencial na indústria farmacêutica (BAIL *et al.*, 2008). Finalmente, por possuir propriedades umectantes na pele humana, o óleo extraído da semente de uva é valorizado pela indústria cosmética (PORTO *et al*, 2013).

Os aspectos acima mencionados, somados à preocupação dos Governos em dar aos resíduos da industrialização da uva um destino que não agrida o meio ambiente, tem fomentado nos últimos anos, vários estudos sobre o óleo de uva.

BAIL *et al.* (2008) analisaram o teor de compostos fenólicos, a atividade antioxidante e a composição de compostos voláteis de 8 amostras de óleo de semente de uva produzidos na Áustria a partir de resíduos de diversas vinícolas. As amostras incluíam óleos refinados, virgens e extra virgens, obtidos de uvas brancas e tintas. O teor de fenólicos totais nas amostras foi similar aos observados em óleos de oliva, variando entre 50,0 e 115,1 µg/g EAG (equivalentes de ácido gálico). A capacidade antioxidante dos óleos, analisadas como Trolox equivalente, variou entre 0,09 e 1,16 µg/g. Tanto o teor de fenólicos totais como a capacidade antioxidante dos óleos foi em geral menor para os óleos refinados e aqueles extraídos de sementes de uvas brancas. Os óleos virgens, obtidos de sementes geradas durante a elaboração de vinho tinto (Cabernet-Sauvignon, Merlot e Zweigelt) continham um maior número e concentração de compostos voláteis de impacto odorífero desejável como acetato de etila, acetato de isoamila, 2 metilbutil acetato, etil hexanoato, 3-metil butanol, 2-metil butanol, limoneno, alfa-pineno, *trans*-2-hexenal, entre outros. Nenhuma caracterização sensorial foi realizada nos óleos.

Os teores de fenólicos totais dos óleos analisados por BAIL *et al.* (2008) se mostraram inferiores àqueles encontrados por LUTTERODT *et al.* (2011) para os óleos extraídos das sementes de uvas Rubi Vermelha, Muscadine, Concord e Chardonay, os quais variaram entre 160 e 800 µg/g EAG.

PARDO *et al.* (2009) caracterizaram óleos de sementes de quatro variedades de uva cultivados na Espanha -Monastrell, Garnacha Tintorera, Petit Verdot e Syrah- e extraídos por pressão a frio. As sementes foram obtidas de resíduos de vinícolas espanholas, secos à temperatura ambiente, e o óleo foi extraído em prensa de parafuso. Além de análises químicas, o óleo foi submetido a uma avaliação sensorial por uma equipe de 14 julgadores treinados. A acidez das amostras variou entre 0,37% e 1,47% (expressa em % de ácido oleico) o que permitiu a classificação dos óleos como “virgem” (< 2%) ou “extra-virgem” (< 0,8%). Os índices de peróxido variaram entre 5,99 e 13,50 meq/kg, bem abaixo do limite máximo de 20 meq/kg estabelecido na Espanha para os azeites de oliva classificados como virgem. A intensidade de aroma das amostras, comparativamente a outros óleos comestíveis e azeites, variou entre moderada (varietal Petit Verdot) e moderada/alta (varietal Monastrell). Os óleos apresentaram notas aromáticas descritas como “bagaço”, “vinho” e “uva-passa”. O sabor das amostras foi descrito como levemente adocicado, apresentando notas similares a uva-passa,

óleo queimado e borracha, o que fez PARDO *et al.* (2009) sugerirem que o óleo deveria ser refinado antes de ser consumido. Entretanto, as notas negativas encontradas no sabor dos óleos podem ter sido geradas pelo aquecimento das amostras durante a extração do óleo na prensa de parafuso. Métodos de extração mais brandos, como prensagem a frio, são menos passíveis de introduzir notas indesejáveis no produto.

O teor de compostos fenólicos totais encontrados por PARDO *et al.* (2009) nos óleos foi considerado baixo pelos autores e variou entre 10,68 mg/kg (Monastrell) e 18,17 mg/kg (Petit Verdot). Quando os resíduos foram secos sob fluxo de ar forçado, o teor de fenólicos totais praticamente triplicou no óleo, sendo de 34,43 mg/kg para o varietal Monastrell. O ácido linoleico foi majoritário em todas as amostras, variando entre 60,64% para o varietal Garnacha Tintorera e 69,16% para o Petit Verdot. O ácido oleico foi o segundo mais abundante, variando entre 16,07% para o varietal Petit Verdot e 24,88 para o Garnacha Tintorera. Segundo os autores, isso faz do óleo de uva um dos mais ricos em ácido linoleico, sendo comparável apenas ao óleo de semente de girassol. O teor de esteróis totais encontrado nos óleos variou entre 2417 mg/kg (Monastrell) e 3110 mg/kg (Syrah), maior que aqueles encontrados em óleo de semente de girassol, porém menor que aqueles reportados para óleo de soja.

Com o propósito de explorar o uso de sementes de uvas Portuguesas para a extração de óleo, FERNANDES *et al.* (2013) avaliaram 10 variedades cultivadas em Portugal, sendo eles: Aragonês, Cornifesto, Marufo, Periquita, Tinta Barroca, Tinta Carvalha, Tinto Cão, Touriga Francesa, Touriga Nacional e Trincadeira Preta. As análises referiram-se à morfologia da uva – tamanho, peso e % de casca e semente- teor e perfil lipídico, além do teor de vitamina E e da capacidade antioxidante do óleo extraído da semente de cada varietal. Grande diferença foi observada com relação ao número e % de peso com que as sementes apresentavam-se nos variedades, bem como quanto ao teor de óleo que elas continham. Enquanto as sementes do varietal Touriga Francesa apresentaram $12,40\% \pm 0,01$ de lipídeos em base seca, aquelas do varietal Marufo apresentaram $3,95\% \pm 0,02$. Maior similaridade foi encontrada entre os perfis lipídicos dos óleos das sementes dos dez variedades. Os óleos eram compostos principalmente por ácido linoleico (entre 63% e 73,1%), seguido por ácido oleico, palmítico, esteárico dentre outros ácidos graxos minoritários. Os óleos mostraram-se excelente fonte de vitamina E, cuja atividade expressa em alfa-tocoferol equivalente variou

entre 358,24 para o varietal Marufo e 148,20 para o Toruga Francesa. Segundo os autores, a inclusão de 10 g de óleo da semente do varietal Toruga por dia na dieta humana, ou de 4,2 g do óleo de Marufo supriria 10% da ingestão diária recomendada de vitamina E (RDA) para adultos. Todos os óleos mostraram-se ricos em tocotrienóis e tocoferóis. Gama-tocotrienol foi o mais abundante, seguido do alfa tocotrienol e gama tocoferol. A capacidade de remoção de radicais livres dos óleos (DPPH) foi considerada alta pelos autores, variando entre 38,68% para o Trincadeira Preta e 69,89% para o Comifesto, enquanto a atividade antioxidante (ABS) variou pouco, situando-se entre 0,334 e 0,489 umol Trolox/ml de óleo

No Brasil, FREITAS *et al.* (2008a) analisaram o teor de vitamina E presente em óleo extraído de sementes obtidas de cinco resíduos de vinícolas brasileiras, foram eles: i) mistura de Seibel e Herbemont, ii) mistura de Seibel e Isabel; iii) Muscatel, iv) Cabernet e v) Merlott. A obtenção do óleo foi conduzida por três métodos distintos: Soxhlet, extração por pressão a frio (10 ton.) e extração sob pressão com líquido. A uva Isabel, apresentou o menor teor de tocoferol, que se situou ao redor de 1mg por 100ml de óleo. Os óleos extraídos dos resíduos contendo Cabernet e Merlot apresentaram os maiores teores (~5,75 mg/100 g de óleo) seguidos pelo óleo obtido do varietal Muscatel (~4,38 mg/100 g de óleo).

Os estudos apresentados acima deixam claro que ao estudarem o óleo de semente de uva, os pesquisadores estão usualmente interessados no valor nutricional e capacidade antioxidante do produto, sendo raras e incompletas as pesquisas sobre as propriedades sensoriais do óleo. Em vinhos, correlações entre perfis sensoriais e de compostos voláteis possibilitou grandes avanços na melhoria da qualidade dos produtos hoje disponibilizados ao consumidor. O uso culinário e cosmético do óleo extraído da semente de uva, recomenda que estudos similares sejam conduzidos com esse produto.

É sabido que a composição e a concentração de voláteis de uva varia largamente em função das origens genéticas. Yang *et al.* (2009), na China, avaliou os voláteis de quarenta e duas cultivares de uva pertencentes a sete grupos de origens genéticas similares. Compostos terpênicos foram abundantes em cultivares *Vitis vinífera* com aroma muscat, enquanto ésteres foram dominantes em cultivares *Vitis labrusca* e seus híbridos com *Vitis vinífera* ou *Vitis amurensis*. Entre os ésteres, o acetato de etila, butanoato de etila, metil-etil-2-butenato, hexanoato de etila e metil-etil-2-hexenoato de metila eram compostos majoritários. Cultivares *Vitis viníferas* com aroma muscat, caracterizaram-se por apresentar alta concentração de

terpenos, entre os quais o linalol, nerol e geraniol. Foram observadas variações quantitativas sazonais para alguns compostos voláteis, mas o perfil de voláteis das amostras era determinado principalmente pelo caráter cultivar.

Os resultados acima sugerem que os óleos extraídos das sementes de diferentes cultivares de uva podem apresentar diferentes perfis de voláteis e consequente diferentes aromas e sabores, atributos que reconhecidamente determinam a aceitação dos alimentos pelos consumidores. Estudos que avaliem esses aspectos em óleos de sementes de uva permitirão a seleção dos varietais mais promissores para a produção de óleos para fins culinários e cosméticos.

3.5 Métodos de extração de óleo

Duas classes de métodos podem ser usadas para extrair o óleo de grãos ou sementes oleaginosas: prensagem mecânica, ou extração por solventes (hexano, CO₂ supercrítico, dentre outros) (SAVOIRE *et al.*, 2013). Cada método fornece vantagens e desvantagens tanto com relação à qualidade do óleo obtido, como com relação ao rendimento da extração (FREITAS *et al.*, 2008b, PASSOS *et al.*, 2009).

Segundo Matthäus (2008) no caso da semente da uva, usualmente o óleo é extraído por hexano. Após a extração, o óleo é refinado para a retirada de uma grande quantidade de componentes indesejáveis transferidos para o óleo durante o processo de extração. Pelo fato da extração por solvente ser muito eficiente, o método é muito vantajoso do ponto de vista econômico, uma vez que as sementes de uva contêm pouca quantidade de óleo comparativamente a outras oleaginosas comumente industrializadas. O óleo resultante é neutro em cheiro e sabor e encontra muitas aplicações culinárias (MATTHÄUS, 2008). Porém, o uso de solventes orgânicos tem várias desvantagens, dentre elas a poluição do meio ambiente com material tóxico, o preço flutuante do solvente, dentre outros (JOHNSON, 2002).

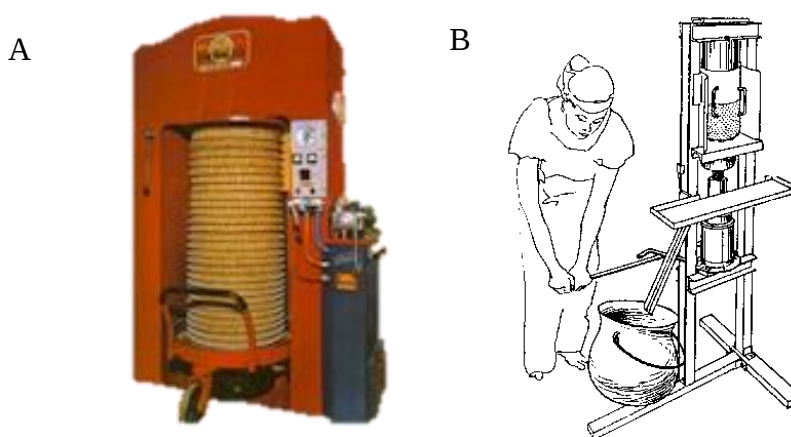
O processo de extração mecânica não envolve o uso de agentes químicos, não estando portanto associado à poluição ambiental. O método pode ser aplicado sem o uso de calor, o que promove uma maior retenção das propriedades sensoriais, nutricionais e de componentes benéficos à saúde no óleo, tais como antioxidantes naturais e outros fitoquímicos (YU *et al.*, 2005; MATTHÄUS, 2008). Essas vantagens, associadas à opção do consumidor moderno por

produtos seguros e naturais, tem tornado a extração mecânica um substituto interessante dos processos convencionais de produção de óleo (YU *et al.*, 2005); a despeito do método apresentar um baixo rendimento.

A extração mecânica consiste no esmagamento das sementes por pressão, e remove parcialmente o óleo. Dois métodos básicos de extração podem ser utilizados em função dos objetivos e produtividade desejadas: prensas hidráulicas e prensas de parafuso (SAVOIRE *et al.*, 2013). Em qualquer dos métodos a torta retém quantidades consideráveis de óleo, que podem alcançar entre 4 a 7% do óleo contido inicialmente na semente (MORETTO; FETT, 1998, OLIVEIRA *et al.*, 2008).

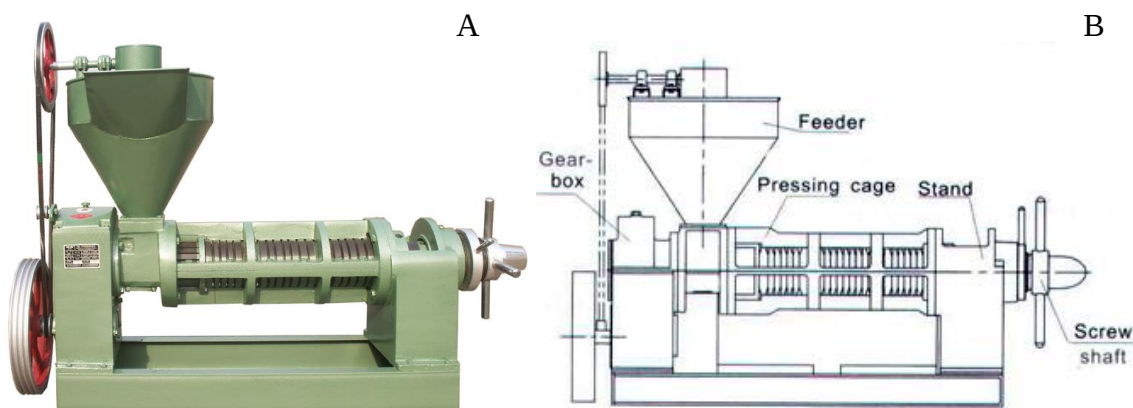
As prensas hidráulicas (Figura 6), foram desenvolvidas na antiguidade mas ainda são empregadas para a extração de óleo de coco e oliva. Elas foram gradualmente substituídas pelas modernas prensas de parafuso, que basicamente consistem em uma rosca sem fim, girando dentro de um cilindro. As prensas de parafuso podem ser classificadas em três categorias: prensas tipo expeller (Figura 7), prensas extrusoras dupla rosca (Figura 8) e prensas tipo expander (SAVOIRE *et al.*, 2013).

Figura 6 - Foto e detalhes de prensa hidráulica para óleo



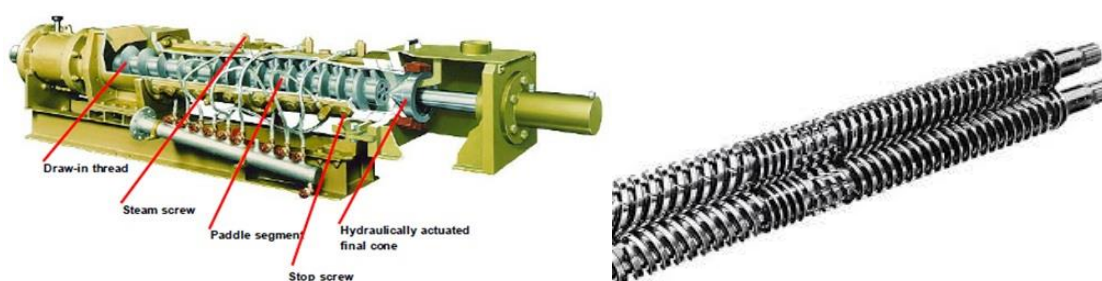
Fonte: (A) The Olive Oil Source, 2015; (B) Info collections, 2015.

Figura 7 - Foto e detalhes de prensa expeller para óleo



Fonte: (A) Henan Talent International CO., Ltd, 2015; (B) GEMCO Energy Machinery Co., Ltd, 2015.

Figura 8 - Foto e detalhe de prensa extrusora dupla rosca para óleo



Fonte: BOECK, 2011.

Os equipamentos envolvidos na extração mecânica de óleo são simples, robustos, de fácil montagem e operação, podendo ser operados facilmente por indivíduos com baixa capacitação técnica. Um mesmo equipamento pode ser utilizado para extrair óleo de diferentes tipos de semente. Por todas essas vantagens, a extração mecânica é muito popular, adequando-se a regiões onde o uso de tecnologias sofisticadas é limitado por questões econômicas ou pela carência de recursos humanos treinados (SINGH; BARGALE, 2000).

Segundo Singh e Bargale, 2000, para garantir um óleo de semente de uva de qualidade superior, a prensagem mecânica é a mais indicada, apesar da mesma alcançar baixo rendimento, deixando de 8% a 14% do óleo da semente na torta. No entanto, após filtragem, o óleo obtido apresenta maior qualidade sensorial que o óleo extraído por solvente, sendo possível distinguir no produto, uma nota de aroma frutal, o que é desejável quando o mesmo vai ser usado em preparações culinárias que não serão aquecidas, como saladas (MATTHÄUS, 2008).

Pré-tratamentos adequados de sementes podem melhorar o rendimento da extração do óleo. Dentre eles encontram-se o cozimento e o condicionamento do material para que ele atinja uma umidade ótima. Este último tem um papel fundamental na obtenção de um bom rendimento de extração, sendo que ele varia em função do tipo de semente. Para a extração do óleo de linhaça, um melhor rendimento é obtido quando as sementes são condicionadas entre 9% e 11% de umidade, enquanto para óleo de colza ela deve apresentar 5% de umidade (ROMBAUT *et al.* 2015; SAVOIRE *et al.*, 2013). Com relação ao tratamento térmico, deve-se lembrar que o mesmo pode provocar alterações indesejáveis nas propriedades sensoriais e nutricionais do óleo. Assim, a prensagem a frio é usualmente preferida quando se objetiva reter as propriedades sensoriais, nutricionais e compostos benéficos à saúde do consumidor (MAIER *et al.*, 2009; LUTTERODT *et al.*, 2011; ROMBAUT *et al.* 2015).

Rombaut *et al.* (2015) verificou que o fator de maior influência sobre o rendimento de extração a frio de óleo da semente de uva, refere-se ao varietal da semente. Entre os três varietais estudados pelos autores, o varietal com melhor desempenho apresentou 65% de rendimento, enquanto o de pior desempenho apresentou cerca de 54%. Os autores também verificaram que o rendimento de extração foi alto e não variou para teores de umidade inferiores a 7%. Mas quando o teor de umidade aumentou acima de 7% o rendimento de extração diminuiu.

Embora os óleos prensados a frio sejam frequentemente refinados para tornar o produto mais estável e remover sabores e cores indesejáveis, a etapa de desodorização deve ser evitada em benefício da qualidade nutricional e sensorial do produto (KAPOOR; NAIR, 2005). Por outro lado, a filtração, que retira fragmentos de sementes e outras partículas do óleo extraído, elimina a turvação melhorando a aparência do produto (HOED *et al.*, 2011), sem alterar suas propriedades nutricionais e sensoriais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

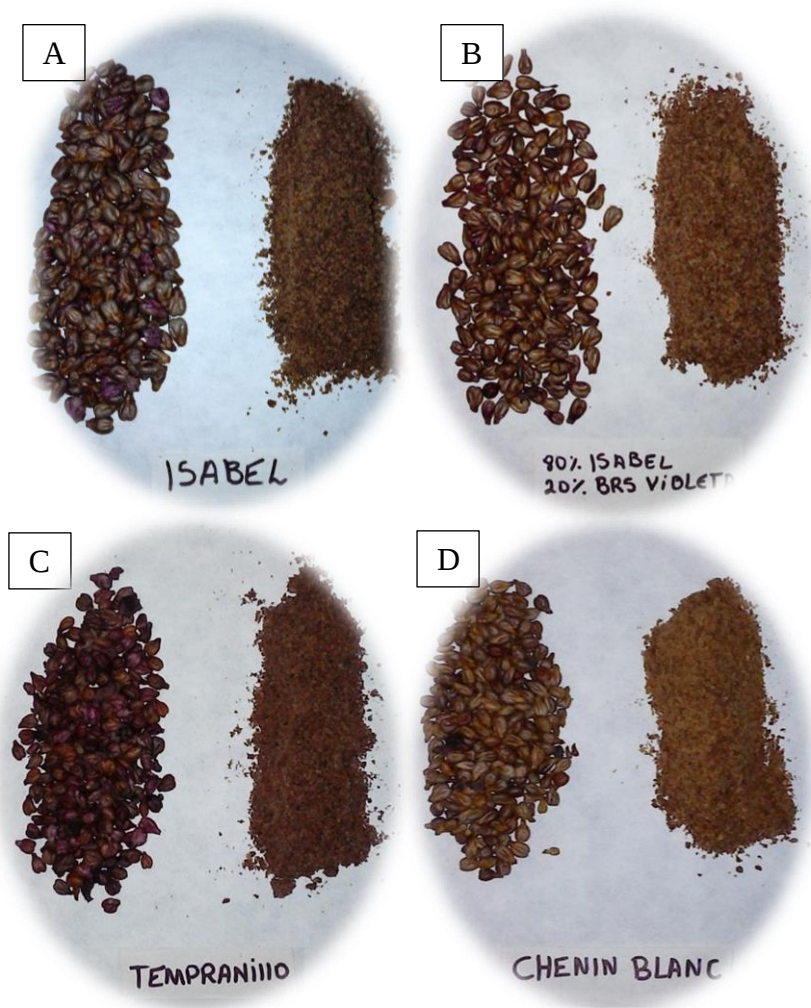
Os resíduos utilizados no presente estudo foram obtidos do processamento de uvas cultivadas e industrializadas por empresas do Vale do São Francisco, Pe/Ba, entre as coordenadas de latitude 9°19'40.2" Sul e longitude 40°33'56.3" Oeste, e latitude 9° 17' 46.877" Sul e longitude 40° 49' 7.308" Oeste, com colheita realizada entre os anos de 2014-2015 conforme especificado na Tabela 6. Foram utilizados dois resíduos gerados durante o processamento de sucos, sendo um composto exclusivamente de resíduos de uva varietal Isabel (Figura 9A) e o outro de uma mistura de Isabel (80%) com BRSVioleta (Figura 9B). Foram também utilizados três resíduos gerados por vinícolas, sendo um formado durante a elaboração de vinho Chenin Blanc (Figura 9C), outro de vinho Syrah e o terceiro de vinho Tempranillo (Figura 9D).

Logo após o processamento, as sementes de todos os resíduos foram separadas do bagaço, secas sob fluxo de ar a 45°C até umidade entre 7 e 8%, embaladas em sacos de polietileno, e armazenadas em temperatura ambiente até o momento das análises físicas e químicas, e da extração do óleo. Para as análises físicas e químicas, e para a extração do óleo, os resíduos desidratados foram moídos em moinho de facas (IKA, A11).

Tabela 6 - Caracterização dos resíduos agroindustriais de sementes de uva utilizados no presente estudo.

Fonte do resíduo	Varietal	Município	Data da produção
Suco	Isabel (<i>Vitis labrusca</i>)	Casa Nova, Ba	Colheita – 14/10/2014 Elaboração e coleta do resíduo -15/10/2014
Suco	80% Isabel (<i>Vitis labrusca</i>) + 20% BRS Violeta	Petrolina, Pe	Colheita: 26/05/2015 Elaboração do suco e coleta do resíduo e engarrafamento – 27/05/2015
Vinho tinto (após maceração de 8 dias)	Syrah (<i>Vitis vinífera</i>)	Petrolina, Pe (Campo Experimental da Embrapa de Bebedouro)	Colheita: 09/06/2014 Início da elaboração do vinho 11/06/2014
Vinho tinto (após maceração de 8 dias)	Tempranillo ou Aragonês (<i>Vitis vinífera</i>)	Santa Maria da Boa Vista, Pe	Colheita 24/06/2015 Início da Vinificação - 25/06/2015
Vinho branco (após prensagem, logo após o desengace das uvas)	Chenin Blanc (<i>Vitis vinífera</i>)	Petrolina, Pe (Campo Experimental da Embrapa de Bebedouro)	Colheita 27/05/2015 Início da vinificação e coleta do resíduo – 28/05/2015

Figura 9 - Semente de uva desidratada e moída de: Isabel (A), 80%Isabel+20%BRS (B), Tempranillo (C), Chenin Blanc (D).



Fonte: Autoria Própria.

Três óleos comerciais de semente de uva, adquiridos em mercados internacionais (EUA e Itália) e nacional, sendo dois refinados e um virgem (Tabela 7), foram também caracterizados por análises físicas, químicas e sensoriais, comparativamente aos óleos obtidos por prensagem a frio no presente estudo.

Tabela 7 - Características de óleos comerciais de sementes de uva analisados no presente estudo.

Amostras comerciais	Origem	Ano de Fabricação	Descrição do fabricante
Óleo refinado Norte-americano (ORN)	EUA	2014	Óleo obtido por extração de sementes de uva e submetido a refino industrial. Possui aroma quase inodoro, sabor delicado e uma cor amarela com tons de verde. É particularmente indicada para fritura.
Óleo refinado Italiano (ORI)	Itália	2014	Óleo obtido exclusivamente de sementes selecionadas, submetido a processo de refinação. Aroma quase inodoro, cor amarelada. Adequado para temperar pratos crus ou cozidos.
Óleo virgem Brasileiro (OPB)	Brasil	2014	Óleo obtido a partir de semente de uva com prensagem a frio. Aroma adocicado e frutificado e cor verde. Resistente a altas temperaturas, podendo ser utilizado em diferentes preparos de alimentos.

4.2 Composição do Resíduo Seco

A composição das sementes secas e moídas foi determinada seguindo-se metodologias da “Association of Official Analytical Chemists” (AOAC, 2012) e do Instituto Adolf Lutz (IAL, 2008), conforme detalhado a seguir. Todas as análises foram realizadas em três repetições e os resultados expressos como média e erro padrão.

4.2.1 Umidade

A umidade das sementes foi determinada por gravimetria, utilizando-se balança analítica com precisão de 0,0001g, cadinho de porcelana e estufa de circulação de ar à temperatura de 105°C, seguindo-se a metodologia 012/IV descrita em IAL (2005). O teor de umidade presente nas amostras foi expresso em g água/100 g de amostra.

4.2.2 Atividade de água

A atividade de água foi determinada com o instrumento Aqualab 4TEV, através da metodologia aprovada pela AOAC (2012)

4.2.3 Lipídeos

O teor de lipídeos total das sementes de uva desidratadas e moídas foi determinado por extração com solvente em extrator Soxhlet, conforme descrição do método 920.39 em AOAC

(2012). A extração realizada em cerca de 5 g da amostra, utilizou como solvente o éter de petróleo P.A, por um período de aproximadamente 6 horas. O teor de lipídeos presente na amostra foi expresso em g lipídeos/100 g de amostra.

4.3 Extração do óleo das sementes do resíduo agroindustrial

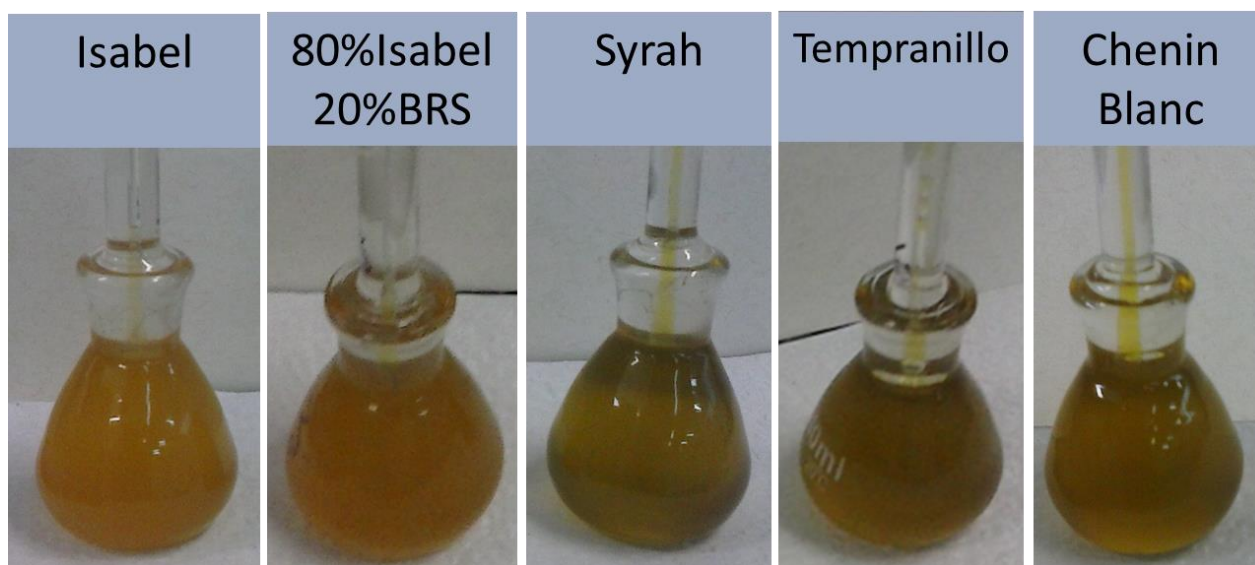
Os resíduos desidratados e triturados foram submetidos à prensagem a frio em prensa hidráulica (SIWA, 60T) (Figura 10). Inicialmente, os resíduos foram pesados em balança semi-analítica com 0,01g de precisão, e transferidos para o cilindro de aço inoxidável da prensa. Na sequência, eles foram submetidos a uma força de 45 toneladas por um período total de 100 minutos, tempo que em estudos cinéticos anteriores mostrou-se necessário para se extrair o máximo do óleo contido nos resíduos. As extrações de cada amostra foram realizadas em série, gerando um lote único de óleo, que foi armazenado à temperatura de -18°C , em frasco de vidro âmbar fechado com tampa hermética, até a realização das análises físico-químicas e sensoriais. O cálculo do rendimento de extração foi realizado por diferença massa/massa e expresso em g óleo/100 g resíduo seco. A Figura 11 mostra os óleos obtidos a partir da prensagem a frio das sementes de uva.

Figura 10 - Prensa hidráulica (SIWA, 60T) utilizada para a extração do óleo de sementes de uva desidratadas e moídas, por método de prensagem a frio.



Fonte: Autoria Própria

Figura 11 – Óleos obtido por prensagem a frio de sementes de uva de cada variedade especificada.



Fonte: Autoria própria.

4.4 Caracterização físico-química do óleo de semente de uva extraído por prensagem a frio

Os óleos obtidos no presente estudo por prensagem a frio das sementes da uva, e os óleos industrializados (Tabela 7), foram caracterizados por análises físico-químicas conforme descrito a seguir. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como médias e erro padrão.

4.4.1 Caracterização física

4.4.1.1 Densidade relativa

A densidade relativa dos óleos foi determinada através de picnômetro seguindo-se procedimento 337/IV descrito em IAL (2008). Assim, inicialmente um picnômetro de 10 mL foi tarado e calibrado com água destilada, anotando-se as massas em balança analítica com precisão de 0,0001g. O mesmo procedimento foi realizado com a amostra de óleo, prevenindo-se a formação de bolhas de ar. A densidade do óleo à temperatura de 20°C foi obtida pela razão entre a massa de óleo (g) e a massa de água (g) contidas no picnômetro, e os resultados expresso em (g.cm⁻³).

4.4.2 Caracterização química

4.4.2.1 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado conforme método titulométrico 326/IV descrito em IAL (2008). Foram pesadas ($5 \pm 0,05$) g da amostra, seguindo-se titulação da mesma com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N. Os resultados foram expressos em meq peróxido.1000g⁻¹ óleo.

4.4.2.2 Índice da acidez

O índice de acidez dos óleos foi determinado conforme método titulométrico 325/IV descrito em IAL (2008). Aproximadamente 2,0g da amostra de óleo foram pesados, adicionando-se 50 mL de uma solução álcool:éter (1:2) e 2 gotas do indicador fenolftaleína 1%, titulando-se a solução com hidróxido de sódio 0,01M. Os resultados foram expressos em mg KOH/g, e utilizados como indicadores da ação de lipases sobre o óleo, desde o processamento do suco ou vinho, até sua extração dos resíduos.

4.4.2.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação dos óleos extraídos dos resíduos, foi determinado por método conculado Cd 3a94 (AOCS, 2009). O índice foi expresso em mg de KOH utilizado para neutralizar 1 g de óleo (mg KOH/g óleo). Este parâmetro foi utilizado para estimar a proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular no óleo (PEARSON, 1981; CERCHIARA *et al.*, 2010). Na sequência, seguindo-se classificação da *Codex Alimentarius Commission* (2008) que estabelece que valores entre 187 e 250 mg KOH.g⁻¹ são considerados altos índices de saponificação, e classificação utilizada por AKBAR *et al.*, (2009), no presente estudo, óleos que atingiram esses valores foram considerados de uso potencial em indústrias de sabonetes líquidos e “shampoos”.

4.4.2.4 Índice de Iodo

Para determinar o índice de iodo e avaliar o grau de insaturação dos óleos extraídos dos resíduos, foi aplicado o método calculado 330/IV descrito por IAL (2008). Os resultados

foram expressos como cg I_2 absorvido/g amostra. Esse parâmetro foi utilizado para avaliar a presença de insaturações nas cadeias de ácidos graxos de cada óleo (AOAC, 2007, KNOTHE, 2002) e classificação do mesmo como “seco” (entre 188,00 e 193 g I_2 /100g amostra), “semi-seco” (entre 131,59 e 193 g I_2 /100g amostra) ou “não seco” (inferiores a 131 g I_2 /100g amostra) segundo sistema proposto por Alsberg e Taylor (1928) e detalhado por Cherciara *et al.* (2010). Óleos semi-secos foram considerados adequados para utilização na indústria de sabão, produtos de limpeza e cosméticos (ALSBERG; TAYLOR, 1928).

4.4.2.5 Perfil de Ácidos Graxos

O perfil de ácidos graxos de cada óleo, foi determinado por meio dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes na fração lipídica, seguindo-se procedimento Ce 2-66 descrito pela AOCS (2009). Foi utilizado um Cromatógrafo a Gas (CGC AGILENT 68650 SERIES GC SYSTEM), equipado com coluna capilar DB-23 AGILENT (60m x 0,25mm x 0,25 μm), e padrões puros. As condições de operação do cromatógrafo foram: fluxo coluna = 1,00mL/min.; velocidade linear = 24cm.s⁻¹; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do forno: 110°C - 5 min.; 110 - 215°C (5°C.min⁻¹), 215°C - 24 min.; gás de arraste: Hélio; volume injetado: 1,0 μL .

4.4.2.6 Teor de Tocoferóis e Tocotrienóis

Os tocoferóis e tocotrienóis de cada amostra de óleo foram separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) por método descrito em AOCS (2009). Foi utilizado um Cromatógrafo Líquido HPLC Perkin Elmer, series 200. As condições de operação, foram: bomba isocrática Perkin Elmer Series 200; detector: Fluorescence Detector Perkin Elmer Series 200^a; comprimento de onda - excitação 290 nm, emissão 330 nm; coluna: Hibar RT 250 x 4mm Li Chrosorb Si 60, 5mm; fase móvel - Hexano / Isopropanol (99/1), 1,0 mL.min⁻¹.

A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Cabilchem), com grau de pureza de $\geq 95\%$. Os teores de tocoferóis foram expressos como mg por kg de óleo (mg.kg⁻¹).

4.5 Caracterização sensorial

Os perfis de aroma dos óleos extraídos das sementes dos resíduos agroindustriais da uva (Tabela 6), foram caracterizados por uma equipe sensorial treinada, comparativamente ao perfil de três óleos comerciais de semente uva (Tabela 7) dos quais dois eram refinados, e um não refinado; este último obtido por prensagem a frio.

As análises sensoriais foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da UFS.

4.5.1 Preparo das amostras

Para a avaliação sensorial, 10mL de cada amostra de óleo foram alocados em copos de vidro tipo tulipa, tampados por vidro de relógio e codificadas com número de três dígitos.

4.5.2 Treinamento e seleção da equipe sensorial

Inicialmente foram recrutados 30 voluntários, entre estudantes e colaboradores da Universidade Federal de Sergipe (UFS). No recrutamento foi entregue um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) (APÊNDICE A), previamente aprovado pelo Comitê de Ética da UFS, Parecer n. 1.275.864, elucidando o objetivo dos testes, o caráter voluntário da participação dos indivíduos, a ausência de riscos à saúde, etapas do trabalho, dentre outros esclarecimentos.

Os voluntários foram submetidos a um teste de memória odorífera (Figura 12) descrito por Meilgaard *et al.* (2007), selecionando-se aqueles(as) capazes de identificar pelo odor, 80% ou mais das amostras. As amostras incluídas no teste relacionavam-se a odores que poderiam estar presentes nos óleos, tais como: suco de uva, azeite virgem de oliva, vinho tinto, vinho branco, vinagre, dentre outras.

Figura 12 - Ficha sensorial no teste de memória odorífera.

FICHA DE TESTE DE MEMÓRIA OLFATIVA	
NOME: _____	Data: _____
CHEIRE a primeira amostra. Identifique o odor e registre na ficha. Aguarde alguns segundos para aspirar a próxima, ou realize a desadaptação cheirando seu pulso ou mão inodoros.	

Proceda desta forma para todas as amostras.

AMOSTRA	DESCRIÇÃO DO ODOR
1	
2	
3	
4	
5	

Comentários: _____

Um segundo teste foi aplicado aos voluntários, para avaliar o poder discriminativo dos mesmos. Seguindo orientação de Meilgaard *et al.* (2007), cada indivíduo foi submetido a uma série de testes triangulares (Figura 13) envolvendo amostras de óleo refinado de soja, de milho, azeite virgem de oliva, azeite refinado de oliva, e óleo refinado e virgem de semente de uva. Foram selecionados julgadores que acertaram pelo menos 80% dos testes triangulares.

Figura 13 - Ficha sensorial do teste triangular para avaliação do poder discriminativo dos julgadores.

Ficha do Teste Triangular		
NOME: _____ Data: _____		
Você está recebendo 3 amostras codificadas de óleo de semente de uva: duas são iguais e uma é diferente. Por favor, CHEIRE as amostras da esquerda para a direita e circule o código da amostra DIFERENTE.		
AMOSTRA _____	AMOSTRA _____	AMOSTRA _____
Comentários: _____		

4.5.3 Perfil de aroma dos óleos

Os perfis de aroma dos óleos extraídos dos resíduos agroindustriais de uva (Tabela 6) foram gerados comparativamente aos dos três óleos comerciais de semente de uva anteriormente citados (Tabela 7), utilizando-se fundamentos metodológicos da Análise Descritiva Quantitativa proposta por Stone *et al.* (1974).

Inicialmente, a terminologia descritiva das amostras de óleo foi gerada utilizando-se o método de Rede, descrito por Moskowitz (1983). Assim, os 13 julgadores selecionados na etapa anterior, avaliaram o odor das amostras de óleo de semente de uva e descreveram as similaridades e diferenças entre elas, conforme ilustrado na Figura 14. Posteriormente, sob a supervisão de um líder, os termos que melhor descreviam as amostras foram consensualmente escolhidos, definidos, criando-se para cada um, referências que exemplificavam a qualidade de aroma associado ao termo. Na sequência, uma ficha de avaliação descritiva do aroma dos óleos foi consensualmente gerada, associando-se a cada termo, uma escala não estruturada de 9cm, ancorada nos extremos esquerdo e direito nos termos “nenhum” e “forte”, respectivamente.

Figura 14 - Ficha sensorial para descrição das similaridades e diferenças entre as amostras óleo de semente de uva.

Ficha de desenvolvimento de termos descritivos de aroma	
NOME: _____ DATA: _____	
Você está recebendo 3 amostras de óleo de semente de uva. Por favor, CHEIRE as amostras e COMPARE os pares de amostras abaixo. A seguir, descreva as SIMILARIDADES E DIFERENÇAS entre elas, com relação ao AROMA.	
Amostras: 130 e 118	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
Amostras: 560 e 130	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
Amostras: 560 e 118	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
_____	_____
_____	_____

_____	_____
_____	_____
_____	_____

Sessões de treinamento foram conduzidas, nas quais os julgadores leram as definições de cada descritor, avaliaram as referências e, utilizando a ficha descritiva consensualmente desenvolvida, avaliaram pelo menos três amostras de óleo de uva por sessão. A etapa de treinamento foi finalizada quando o líder da equipe observou que os julgadores conseguiam, através da ficha descritiva, discriminar amostras de óleo apresentando diferenças de odor entre ligeira e moderada. Empregando metodologia proposta por ASTM (1981), um teste de seleção dos julgadores da equipe descritiva foi aplicado, de forma a avaliar o poder discriminativo, a reprodutibilidade e o grau de consenso de cada julgador com a equipe sensorial.

No teste de seleção todos os julgadores avaliaram em três repetições, três amostras de óleo de semente de uva. Posteriormente, os resultados individuais de cada julgador para cada descritor foram analisados por análise de variância univariada (ANOVA) com duas fontes de variação (amostra e repetição). Foram considerados os valores de significância (p-valor) do F_{amostra} e do $F_{\text{repetição}}$ para cada julgador em cada descritor, e selecionados os indivíduos com $pF_{\text{amostra}} < 0,30$, $pF_{\text{repetição}} > 0,05$ e consenso com os demais julgadores da equipe para pelo menos 80% dos descritores.

Foram selecionados no total nove julgadores, que utilizando a ficha descritiva previamente desenvolvida, avaliaram o odor óleos listados nas Tabelas 6 e 7 em três repetições. As amostras foram servidas em copos tipo tulipa, tampados com vidro de relógio, envolvidas em papel alumínio e codificadas com número de três dígitos.

As amostras foram avaliadas em duas sessões distintas, servindo-se apenas quatro amostras por sessão, balanceando-se a ordem de apresentação das mesmas entre os julgadores e repetições. Os dados gerados foram analisados através de análise de variância univariada (ANOVA) (Fontes de variação: amostra, julgador e interação amostra*julgador), teste de média Tukey ($p < 0,05$), e Análise de Componentes Principais, utilizando-se o programa estatístico Statistical Analytical Systems (SAS) versão 9.4 (2013).

4.6 Perfil de compostos voláteis dos óleos

Os compostos voláteis presentes nos óleos extraídos dos resíduos de uva foram identificados no Laboratório de Flavor (LAF) da Universidade Federal de Sergipe. Foram analisadas somente as amostras que se destacaram com aromas de melhor qualidade na avaliação do perfil sensorial, isto é; aqueles óleos que apresentaram maior intensidade de descritores desejáveis em um óleo destinado à culinária gourmet ou aplicações cosméticas. Todas as análises foram realizadas em pelo três repetições.

4.6.1 Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis dos óleos

Com base nos estudos de BAIL *et al.* (2008) e BARROS *et al.* (2012) de identificação de compostos voláteis da uva, escolheu-se a técnica de microextração em fase sólida (SPME), por meio da fibra 50/30 μm PVB/CAR/PDMS (Supelco) para a extração dos voláteis presentes nos óleos. Uma vez que a literatura científica não menciona estudos de otimização do tempo e temperatura de isolamento desses voláteis, uma técnica foi otimizada no presente estudo, utilizando-se o óleo obtido dos resíduos da uva Isabel (Tabela 6).

A quantidade de amostra, a temperatura e o tempo de dessorção, foram otimizadas em testes prévios e fixos com: variação do peso da amostras de 2 e 5g, e condições temperatura e tempo de dessorção de acordo com as expostas no Anexo I.

Para a otimização das condições de tempo e temperatura de isolamento dos voláteis pela fibra, primeiramente, pesou-se 2 g do óleo em um frasco de vidro âmbar de 20 mL, ao qual adicionou-se uma bagueta magnética de 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. O frasco foi lacrado com tampa rosqueável, cujo septo de politetrafluoretileno (PTFE)/silicone garantiu que não existisse perdas. A amostra foi então submetida a aquecimento em banho maria, sob agitação lenta (agitador magnético) por 15 minutos, tempo necessário para obtenção de equilíbrio da temperatura do sistema (Figura 15). Obtido o equilíbrio, a fibra 50/30 μm DVB/CAR/PDMS foi exposta manualmente ao *headspace* do óleo, para a adsorção dos compostos voláteis. A amostra permaneceu sob agitação contínua durante todo o tempo de exposição da fibra. Em seguida, a fibra foi recolhida e inserida no injetor de um CG-EM

(sistema Agilent, modelo 7890A GC/ 5975C MS) durante 5 minutos para a dessorção térmica e análise dos voláteis, seguindo-se condições definidas em testes prévios.

Figura 15 - Sistema para isolamento dos compostos voláteis do óleo extraído de sementes de uva, utilizando-se a técnica HS-SPME.



Fonte: Autoria própria

Por sua vez, o tempo e a temperatura de adsorção (variáveis independentes), dos voláteis presentes no *headspace* do óleo, foram otimizados utilizando-se um delineamento fatorial 2^2 , com 4 pontos axiais e 3 repetições do ponto central (DCCR), totalizando 11 ensaios, conforme apresentado na Tabela 8. Com base nos trabalhos de BARROS *et al.* (2012), CASTRO *et al.* (2004) e YANG *et al.* (2009), a temperatura de exposição da fibra variou entre 40°C e 70°C, e o tempo de extração entre 20 e 45 minutos (Tabela 8). As variáveis dependentes foram o número e abundância relativa de: i) voláteis totais, exceto os produtos de oxidação lipídica; ii) ésteres; iii) terpenos; e, iv) produtos de oxidação lipídica. Os resultados foram analisados no software Statistica® 12.0 (2013) utilizando-se regressões lineares múltiplas ($p \leq 0,05$), metodologia de Superfície de Resposta (RODRIGUES e IEMMA, 2009) e a função *Desirability* proposta por Derringer e Suich (1980). A partir dos resultados, foi definida como condição ótima, aquela que produziu maior número e abundância de ésteres, terpenos e voláteis totais, com menor formação de compostos voláteis gerados por oxidação lipídica do óleo durante o processo de extração.

Os produtos de oxidação lipídica considerados no estudo foram: Pentanal; Hexanal; Heptanal; (Z)-3-Hexenal; Octanal; (E)-2-Heptenal; Nonanal; (E)-2-Octenal; (E)-2-Nonenal;

(E,E)-2,4-Decadienal; 1-Pentano; (Z)-2-Heptenal; (E)-2-Decenal; Decanal; (E)-2-Decenal; 2,4-Nonadienal; (Z)-2-Nonenal; 2-Nonenal; (E,E)-2,4-Nonadienal; cis-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal; 2,4-Decadienal; 1-Octen-3-ol (MORALES *et al.*, 1997, Belitz *et al.*, 2009; FENNEMA *et al.*, 2010).

A condição de tempo e temperatura ótimas, previstas pelo modelo estatístico, foi validada realizando-se um novo ensaio, em triplicata. Os dados experimentais obtidos sob essas condições (número e abundância voláteis totais exceto produtos de oxidação lipídica, ésteres, terpenos, e produtos da oxidação lipídica) foram comparados com os valores previstos pelo modelo estatístico para validação do mesmo.

Tabela 8 - Variáveis codificadas e não codificadas do delineamento experimental utilizado para a otimização das condições de isolamento de compostos voláteis em óleo de uva.

Ensaio	Níveis codificados		Níveis não codificados	
	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
1	-1	-1	44,4	23,6
2	1	-1	65,6	23,6
3	-1	1	44,4	41,4
4	1	1	65,6	41,4
5	0	0	55	32,5
6	0	0	55	32,5
7	0	0	55	32,5
8	-1,41	0	40	32,5
9	1,41	0	70	32,5
10	0	-1,41	55	20
11	0	1,41	55	45

4.6.2 Identificação dos compostos voláteis dos óleos

A separação dos compostos voláteis isolados pela fibra SPME foi feita utilizando coluna capilar HP-5MS (apolar), alocadas em sistema cromatógrafo gasoso acoplado a Espectrômetro de massas (AGILENT modelo GC 7890A/5975C), equipado com injetor *split/splitless* (Figura 16). As injeções foram realizadas no modo *splitless*, seguindo-se metodologia descrita por BAIL *et al.* (2008), com modificações.

Figura 16 - Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas, modelo Agilent, 7890A/5975C GC/MS.



Fonte: Autoria Própria

Foi utilizada a coluna de baixa polaridade HP-5MS (30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm , AGILENT J&W). As condições foram: temperatura do forno mantida a 35°C por 5 minutos, rampa de 2,5°C.min⁻¹ até 150°C, e em seguida 50°C.min⁻¹ até 220°C, mantendo por 2 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio (He), com fluxo de 1,0 mL.min⁻¹. As temperaturas do injetor e do detector foram 220 e 230°C, respectivamente. A temperatura da *transfer line* foi de 230°C, definindo-se a fonte de ionização em 70eV, em modo *scan* e intervalo de 35 e 550 *m/z* (razão massa carga).

Para auxiliar a identificação dos compostos voláteis, uma mistura padrão de n-alcenos (C₈ a C₄₀, Sigma-Aldrich) foi injetada no CG/EM e analisada nas mesmas condições da amostra. Utilizando-se os tempos de retenção dos padrões alcanos, foram calculados os

índices de retenção linear de cada composto conforme descrito por Sampaio *et al.* (2011), Sampaio *et al.* (2013), Sampaio *et al.* (2015) e Biasoto *et al.* (2015).

Os compostos voláteis presentes no isolado de cada óleo foram identificados utilizando-se: i) os espectros disponíveis na biblioteca National Institute of Standards and Technology (NIST) do CG-MS, versão 2.0, 2008 e, ii) comparações dos índices de retenção linear obtidos na literatura científica para colunas de mesma polaridade (JENNINGS; SHIBAMOTO, 1985; WHERKHOFF *et al.*, 1998; JORDÁN *et al.*, 2002; GARRUTI *et al.*, 2003; VALIM *et al.*, 2003; ACREE; ARN, 2005; JALES *et al.*, 2005; SAMPAIO, 2007; PHEROBASE, 2011; SAMPAIO *et al.* (2013), OSAWA *et al.* (2013), LEÃO *et al.* (2014), SAMPAIO *et al.* (2015), BIASOTO *et al.* (2015) e outras referências.

Foram considerados *identificados*, os voláteis que apresentarem espectros de massa compatíveis com os da biblioteca NIST e índices de retenção linear confirmados pela literatura científica. Foram considerados *tentativamente identificados*, os voláteis cuja identificação se baseou somente nas informações da biblioteca NIST, exibindo os coeficientes Match > 600 e RMatch > 700. Outros compostos exibindo os coeficientes Match < 600 e RMatch < 700 e índice de retenção incompatível com a literatura, foram considerados *não identificados* (NI).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de lipídios de sementes em resíduos agroindustriais da uva

A Tabela 9 apresenta o teor de lipídios das sementes de uva obtidas dos resíduos do processamento de suco ou vinho listados na Tabela 6. Os valores encontram-se expressos tanto em base úmida (b.u) como em base seca (b.s), especificando-se também a atividade de água de cada material.

Tabela 9 - Teor de lipídios presentes em sementes desidratadas e moídas de uva obtidas de resíduos do processamento da fruta.

Parâmetro	TIPO DE RESÍDUO				
	Suco de Isabel	Vinho tinto de Syrah	Vinho tinto de Tempranillo	Vinho branco de Chenin Blanc	Suco de 80%Isabel+20%BRS Violeta
Umidade¹	7,28±0,13	7,59±0,02	8,79±0,12	8,23±0,14	7,99±0,04
Umidade²	7,85±0,15	8,23±0,02	9,69±0,11	8,94±0,12	8,65±0,06
Atividade de água	0,43±0,00	0,48±0,00	0,54±0,00	0,46±0,00	0,45±0,00
Lipídios semente¹	11,41±1,54	21,08±2,57	16,70±2,49	12,20±1,92	15,88±1,65
Lipídios semente²	12,31±1,66	22,82±2,78	18,31±2,73	13,30±2,10	17,27±1,79

¹ Dados apresentados em base úmida (g.100g⁻¹): Média ± Desvio padrão; ² Dados apresentados em base seca (g.100g⁻¹): Média ± Desvio padrão (N=3).

A extração do óleo de sementes de uva por prensagem frio requer que o material se encontre com teor de umidade próximo ou inferior a 10% (b.s) (ROBERTS *et al.*, 2008, GARCIA-PEREZ *et al.*, 2010). Esses níveis de umidade não só garantem um bom rendimento de extração, como previnem a degradação química e microbiana do material durante o seu armazenamento e processamento (ROBERTS *et al.*, 2008) gerando um óleo de melhor

qualidade. Assim, o processo de secagem aplicado aos resíduos agroindustriais do presente estudo pode ser considerado adequado, pois reduziu a umidade do material para níveis entre ~7,3% e 8,8% (Tabela 9) e a atividade de água a valores inferiores a 0,55; garantindo a estabilidade microbiana e química dos resíduos, além de um bom rendimento de extração do óleo.

Como pode ser observado na Tabela 9, os teores de lipídios das sementes dos resíduos variaram entre 12,31 (b.s) para aquelas advindas do processamento de suco de uva Isabel e 22,82% (b.s) para aquelas coletadas dos resíduos da vinificação da uva Syrah (Tabela 9). Esses teores encontram-se dentro da faixa observada por Ferreira (2010), que reportou 13,63% (b.s) de lipídios para semente de uva Isabel. Porém, todas as sementes analisadas no presente estudo (Tabela 9) apresentaram concentrações de lipídios próximas das obtidas por Maier *et al.* (2009) entre 7,6-16% b.s, e superiores às reportadas para uvas viníferas por López-Oliva *et al.* (2006) para de 9,40% b.s, por Fernandes *et al.* (2013) entre 3,95-12,40% b.s, e por Rombaut *et al.* (2015) de 13% b.s.

Finalmente, todas as amostras estão dentro da faixa geral do teor de lipídios de semente de uva, que podem variar de 10 a 30% b.s (CANBAY e BARDAKÇI, 2011). No entanto, a amostra do resíduo de vinho tinto Syrah foi a que apresentou maior teor de lipídios diante da variabilidade das amostras, indicando seu maior potencial para aproveitamento do óleo, comparado com as outras amostras, agregando valor a um dos subprodutos do processamento de vinho.

5.2 Rendimento de extração do óleo das sementes dos resíduos agroindustriais

No presente estudo, o maior rendimento de extração ocorreu para os resíduos da vinificação das uvas Tempranillo, que foi de 67%; o menor ocorreu para os resíduos do processamento de suco da uva Isabel, que apresentou 42% de rendimento. Em larga escala de produção isso significaria que cada tonelada de semente seca coletada dos resíduos da vinificação da uva Tempranillo tem potencial para produzir 112 kg de óleo. Porém, a amostra que possuiu o maior potencial para produção de óleo foi a amostra Syrah, com possibilidade de produção de 132 kg de óleo por tonelada de semente processada.

O rendimento de extração do óleo de uva depende de vários fatores, como o pré-tratamento dado às sementes, técnica de extração e condições de operação aplicado. A variedade de cultivares e os fatores ambientais durante amadurecimento da uva (ano de colheita), também desempenham um papel significativo (ROMBAUT *et al.*, 2015, (CANBAY e BARDAKÇI, 2011, YANG *et al.* 2011). Assim, melhorias de processo e de varietais podem inclusive aumentar os rendimentos observados no presente estudo.

A Tabela 10 expõe o conteúdo de lipídios retido após extração, rendimento da extração e potencial de produção de óleo referente a cada varietal de semente de uva.

Tabela 10 - Conteúdo de lipídios retido após extração, rendimento e potencial da extração de óleo de cada varietal de uva.

	Isabel	Syrah	Tempranillo	Chenin Blanc	80%Isabel+20% BRS Violeta
Umidade da torta	7,28 ±0,13	7,59 ±0,02	8,79 ±0,12	8,23 ±0,14	7,99 ±0,04
Lipídios torta¹	6,61 ±0,92	7,87 ±0,24	5,53 ±1,00	6,52 ±0,42	7,43 ±0,82
Rendimento¹	42,0 ±1,2	62,6 ±1,4	66,9 ±1,7	46,5 ±1,2	53,2 ±1,2
Potencial de produção de óleo²	47,93	132,10	111,72	56,74	84,55

¹Média em base úmida (g.100g⁻¹) ± Desvio padrão (N=3); ² kg óleo/tonelada semente seca.

A torta prensada, invariavelmente retém uma certa quantidade de óleo (BOTINEȘTEAN *et al.*, 2012, MAIER *et al.*, 2009, OLIVEIRA *et al.*, 2008, MORETTO e FETT, 1998). No presente estudo, o teor residual de lipídios nas tortas após a prensagem variou entre aproximadamente 5,5% para a torta dos resíduos da vinificação da uva Tempranillo, e 7,9% para os resíduos da vinificação da Syrah. Esses valores mostraram-se ligeiramente superiores aos reportados por Maier *et al.* (2009) que obtiveram retenção entre 2,9% e 4,3% de lipídios em sementes secas de uva após extração por prensagem. Em um processo industrial de produção de óleo, a torta pode ser ainda submetida a uma segunda extração, usualmente com solvente hexano, que depois é evaporado, e o óleo submetido a um processo de refino (FIORI, 2007).

De um modo geral, os resultados obtidos no presente estudo sugerem que o aproveitamento dos resíduos agroindustriais da uva para obtenção de óleo por prensagem a frio é viável, e pode gerar rendimentos adicionais significativos tanto para as processadoras de

suco como para as vinícolas. A técnica é robusta, de baixa sofisticação tecnológica, baixo custo de instalação e manutenção, além de viabilizar a retenção das propriedades sensoriais, nutricionais e compostos benéficos à saúde do consumidor (ROMBAUT *et al.*, 2015; LUTTERODT *et al.*, 2011; MAIER *et al.*, 2009).

A despeito de sua baixa sofisticação tecnológica, a extração de óleo por prensagem a frio utilizada no presente estudo apresenta maior rendimento que técnicas que envolvem tecnologias mais sofisticadas, como a extração com fluido supercrítico. Enquanto no presente estudo a prensagem a frio do óleo dos resíduos agroindustriais da uva apresentou rendimentos entre 42 e 67%, rendimentos obtidos através da extração supercrítica de óleo de semente de uva têm variado entre 3,95% e 16,6% (b.s) (FIORI *et al.*, 2014, FERNANDES *et al.*, 2013, PRADO *et al.*, 2012, PASSOS *et al.*, 2009, FIORI, 2007). Adicionalmente, por não envolver calor ou tratamento químico, é esperado que a extração por prensagem a frio retenha os componentes benéficos à saúde usualmente encontrados no óleo de semente de uva, tais como antioxidantes naturais, compostos fenólicos e fitoquímicos (BAIL *et al.*, 2008; YU *et al.*, 2005). Finalmente, por não utilizar solventes, como a extração de óleo por hexano, a prensagem a frio não deixa resíduos nem na natureza e nem no óleo, gerando um produto seguro e mais de acordo com as demandas do consumidor moderno por alimentos saudáveis e naturais (LUTTERODT *et al.*, 2011).

5.3 Caracterização físico-química dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais

Em óleos alimentícios, os parâmetros físicos e químicos de qualidade devem ser avaliados de acordo com exigências do padrão de identidade e qualidade, que são: densidade relativa e índices de peróxidos, de acidez, de iodo e saponificação. A Tabela 11 apresenta os valores desses parâmetros, para os óleos extraídos de sementes de cinco diferentes resíduos agroindustriais de uva gerados por prensagem a frio no presente estudo, e de três óleos comerciais.

Tabela 11 - Caracterização físico-química do óleo extraído das sementes de uva.

Características ¹	Amostras de óleo prensadas a frio				
	Isabel	Syrah	Tempranillo	Chenin Blanc	80%Isabel+ 20%BRS
Densidade relativa a 20°C (g.cm ⁻³)	0,920±0,00	0,919±0,01	0,922±0,00	0,920±0,00	0,920±0,00
Índice de Peróxido (meq. O ₂ .kg ⁻¹)	12,25±0,92	3,86±0,32	5,81±0,34	3,88±0,39	4,60±0,71
Índice da acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,11±0,00	0,08±0,00	0,12±0,00	0,08±0,00	0,08±0,01
	Amostras comerciais				
	ORN	ORI		OPB	
Densidade relativa a 20°C (g.cm ⁻³)	0,920±0,00	0,921±0,00		0,920±0,00	
Índice de Peróxido (meq. O ₂ .kg ⁻¹)	5,31±0,21	21,42±0,66		23,90±0,01	
Índice da acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,03±0,00	0,03±0,00		0,45±0,01	

¹Média ± Desvio Padrão (N=3). ORN óleo refinado norte-americano; ORI óleo refinado italiano; OPB óleo virgem brasileiro de semente de uva prensado a frio.

5.3.1 Densidade relativa

Em óleos vegetais, a densidade relativa é uma característica peculiar a cada tipo de óleo (ESTEBAN *et al.*, 2012), que permite detectar a presença de contaminantes ou adulterações. No presente estudo, os valores de densidade relativa dos óleos obtidos por prensagem a frio das sementes dos resíduos variaram entre 0,919 e 0,922 g.cm⁻³, situando-se muito próximos aos valores dos óleos comerciais de semente de uva analisados (Tabela 11). As densidades dos óleos foram similares às encontradas por Esteban *et al.* (2012) de 0,9188 g.cm⁻³ e Fernández *et al.* (2010) 0,919 g.cm⁻³ para o óleo bruto de uva e dentro da faixa estabelecida pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015), que preconiza valores entre 0,920 e 0,926 g.cm⁻³ (20°C), para o óleo não refinado de semente de uva (*Vitis vinífera* L.). Esses resultados demonstram que a prensagem a frio de sementes de resíduos agroindustriais de uva, gera um produto que atende aos padrões de identidade estabelecidos internacionalmente para o produto.

5.3.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido indica a deterioração do óleo em função de sua oxidação, ocorrência indesejável associada a processos degradativos que reduzem a qualidade tecnológica e sensorial do óleo, e também sua segurança alimentar. Quanto maior o índice, menor a qualidade do óleo (SANTOS *et al.*, 2012). No Brasil, a Resolução ANVISA nº 270/2005 (BRASIL, 2005a), em concordância com o *Codex Alimentarius Commission* (2015), estabelece para óleos vegetais prensados a frio e não refinados, valor máximo de índice de peróxido de 15 meq O₂ ativo/Kg de óleo.

A Tabela 11 demonstra que todos os óleos obtidos no presente estudo por prensagem a frio das sementes dos resíduos agroindustriais da uva apresentaram índices de peróxido dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015). Esses valores variaram entre 3,86 meq O₂ ativo /Kg de óleo para os resíduos da vinificação da uva Syrah e 12,25 meq O₂ ativo /Kg de óleo para os resíduos do processamento do suco da uva Isabel (Tabela 11). O mesmo não pode ser dito para os óleos comerciais ORI e OPB que apresentaram entre 21,42 e 23,90 meq O₂ ativo /Kg de óleo, respectivamente.

Os índices de peróxidos mostrados na Tabela 11 indicam que a maior parte dos óleos gerados no presente estudo sofreram pouca rancidez oxidativa; sendo os valores compatíveis com aqueles obtidos por Fernández *et al.* (2010) de 2,19 meq/Kg e Hussein e Abdrabba (2015) de 0,95 meq/Kg para óleos de semente de uva extraídos por solvente. Os valores de 12,25 meq O₂ ativo /Kg de óleo obtidos para os resíduos do suco da uva Isabel (Tabela 11), são compatíveis ao obtido para óleo refinado por Medina *et al.* (2015) de 11,99 meq/Kg.

5.3.3 Índice de acidez

Em óleos, o índice de acidez avalia a deterioração do produto em função da rancidez hidrolítica, reação que promove a hidrólise dos triglicerídeos, liberando ácidos graxos livres no óleo e aumentando sua acidez. No presente estudo, o índice de acidez é um indicador da ação de lipases sobre o conteúdo lipídico das sementes de uva, desde o processamento do suco ou vinho até a extração do óleo das sementes.

A Tabela 11 mostra que o menor índice de acidez ocorreu no óleo extraído das sementes dos resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc (0,08 mg KOH.g⁻¹), e o maior para

os resíduos da vinificação da uva Tempranillo ($0,12 \text{ mg KOH.g}^{-1}$). Esses valores atendem ao limite máximo estabelecido tanto pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005) como pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015), que é de $4,0 \text{ mg KOH/g}$ para óleo não refinado.

Os índices de acidez dos óleos obtidos dos resíduos agroindustriais de uva (Tabela 11), além de atenderem às legislações nacional e internacional, foram bastante inferiores aos reportados por Fernández *et al.* (2010) e Kamel *et al.* (1985), de $2,1$ e $1,59 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, respectivamente para óleos brutos de uva extraídos por solvente. De fato, eles foram muito similares ao índice de acidez de $0,04 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ encontrado por Medina *et al.* (2015) em óleo de semente de uva refinado e aos índices encontrados nos óleos comerciais refinados ORN e ORI iguais a $0,03 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ (Tabela 11), estes dos quais já era esperado uma menor acidez, pois são submetidos a uma série completa de tratamentos para se tornarem adequados para o consumo, reduzindo principalmente o teor de ácidos graxos livres, reduzindo a acidez livre residual (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010). Portanto, a despeito da alta manipulação das sementes durante e após o processamento de sucos e vinhos, os resultados da Tabela 11 indicam baixa ação das lipases, resultando em um óleo virgem com baixo teor de acidez, que atende plenamente à legislação nacional e ao Codex mesmo sem refino.

5.3.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação avalia a concentração de ácidos graxos de baixo peso molecular presentes no óleo (PEARSON, 1981; CERCHIARA *et al.*, 2010; TOSCANO *et al.*, 2012). Para óleo virgem de sementes de uva, o *Codex Alimentarius Commission* (2015) estabelece valores entre $188\text{-}194 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. A Tabela 12 expõe os resultados obtidos neste estudo para o índice de saponificação das amostras de óleo de semente de uva prensadas a frio.

Tabela 12 – Caracterização do índice de saponificação dos óleos de semente de uva prensados a frio.

Óleos ¹	Índice de Saponificação (mg KOH.g^{-1})
Isabel	$193,00 \pm 0,00$
Syrah	$192,00 \pm 0,01$
Tempranillo	$193,00 \pm 0,01$
Chenin Blanc	$193,00 \pm 0,00$

80%Isabel+ 20%BRS Violeta	193,00±0,00
----------------------------------	-------------

¹Média ± Desvio Padrão (N=3).

No presente estudo, os óleos de semente de uva gerados por prensagem a frio apresentaram valores dentro da faixa estabelecida pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015). O menor índice de saponificação foi o obtido para o óleo das sementes dos resíduos da produção de suco da uva Syrah (192,00 mg KOH.g⁻¹), considerando que os outros óleos apresentaram o mesmo índice (193,00 mg KOH.g⁻¹). Esses resultados indicam uma proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular semelhante ao encontrado por Medina *et al.* (2015) de 192,21 mg KOH.g⁻¹ para óleo de semente de uva refinado, e menor ao encontrado por Hussein e Abdrabba (2015) que obteve 206,52 mg KOH.g⁻¹ para óleos de semente bruto.

Todos os óleos então, sem encaixaram na classificação da *Codex Alimentarius Commission* (2008) que estabelece que valores entre 187 e 250 mg KOH.g⁻¹ são considerados altos índices de saponificação, e, na classificação utilizada por AKBAR *et al.*, (2009), foram considerados de uso potencial em indústrias de sabonetes líquidos e “shampoos”.

5.3.5 Índice de iodo

O índice de iodo revela o grau de insaturações nas cadeias de ácidos graxos presentes no óleo (AOAC, 2007; KNOTHE, 2002); quanto mais elevado o índice, maior a proporção de ácidos graxos insaturados no óleo (TOSCANO *et al.*, 2012). O índice permite classificar o óleo como “seco” (entre 188,00 e 193 g I₂/100g amostra), “semi-seco” (entre 131,59 e 193 g I₂/100g amostra) ou “não seco” (inferiores a 131 gI₂/100g amostra) segundo sistema proposto por Alsberg e Taylor (1928) e detalhado por Cherciara *et al.* (2010). Um óleo seco, é um óleo que, após um período de exposição ao ar, endurece formando um filme sólido. Esse tipo de óleo é componente chave em tintas a óleo e alguns vernizes. Óleos semi-secos são considerados adequados para utilização na indústria de sabão, produtos de limpeza e cosméticos. Um óleo não-seco possui baixo grau de insaturação da cadeia, sendo menos sujeito a sofrer autoxidação e por isso conveniente para uso alimentício (ALSBERG e TAYLOR, 1928).

A Tabela 13 expõe os resultados obtidos para o índice de iodo das amostras de óleo de semente de uva prensado a frio e comparação com o limite preconizado pela *Codex Alimentarius Commission* (2015).

Tabela 13 – Caracterização do índice de iodo dos óleos de semente de uva prensados a frio.

Óleos ¹	Índice de Iodo (cg I ₂ .g ⁻¹)
Isabel	131,61±0,02
Syrah	133,28±0,06
Tempranillo	136,02±0,08
Chenin Blanc	137,25±0,00
80%Isabel+ 20%BRS Violeta	131,24±0,09
Codex (2015)	126-150

¹Média ± Desvio Padrão (N=3).

Nos óleos de semente de uva extraídos neste estudo por prensagem a frio (Tabela 13) o índice de iodo variou entre 131,24 cg I₂.g⁻¹ para o produto extraído das sementes do resíduo na vinificação da uva 80%Isabel+ 20%BRS Violeta, e 137,25 cg I₂.g⁻¹ para os resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc. Estes valores situaram-se na faixa estabelecida pela *Codex Alimentarius Commission* (2015) para óleo de semente de uva, se assemelhando aos índices reportados para o óleo de girassol cujo índice de iodo é de 131,59 cg I₂.g⁻¹ (CHERCIARA *et al.*, 2010). Todos os índices de iodo dos óleos analisados no presente estudo também ficaram próximos ao encontrado por Toscano *et al.* (2012) de 130,8 cg I₂.g⁻¹ e abaixo do encontrado por Hussein e Abdrabba (2015) de 165,5 cg I₂.g⁻¹.

Assim, todos os óleos avaliados nesta pesquisa podem ser classificados como óleos semi-secos, adequados para utilização na indústria de sabão, produtos de limpeza e cosméticos, pois se apresentaram dentro da faixa de 131,59 e 193 g I₂.100g⁻¹ de óleo (STUART, 2007, CECCHI, 2003).

De um modo geral, os óleos gerados pela prensagem a frio das sementes dos resíduos agroindustriais da uva, exibiram densidade relativa e índice de saponificação dentro dos padrões de identidade estabelecidos para o produto, e baixos índices de peróxido e acidez. Esses resultados sugerem que esses óleos apresentam boa estabilidade oxidativa, propriedade

importante para o uso culinário do produto, notadamente em processos de fritura. De fato, óleos de semente de uva possuem ponto de fumaça elevado (252 °C) comparativamente a outros óleos de fritura, como os de soja, milho e canola. Essas propriedades tornam o óleo de semente de uva uma boa escolha para fritar (DAL BOSCO e CONDE, 2013, ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006) além de seu uso para saladas (MATTHÄUS, 2008). O resultado do índice de iodo das amostras permitiram as classificar como óleos semi-secos, adequados para utilização na indústria cosmética.

5.4 Perfil de ácidos graxos dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais

A Tabela 14 mostra a composição de ácidos graxos dos cinco óleos elaborados no presente estudo por prensagem a frio de sementes de uva obtidas de resíduos agroindustriais, assim como o intervalo preconizado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015) em óleo de semente de uva.

Tabela 14 - Composição¹ de ácidos graxos de óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uva de resíduos agroindustriais, e legislação vigente.

AG	Isabel	Syrah	Tempranillo	Chenin Blanc	80%Isabel+ 20%BRS	CODEX (2015)
C14:0	0,12±0,00	0,07±0,01	0,05±0,00	0,07±0,00	0,12±0,00	ND-0,3
C15:0	0,05±0,00	ND	0,04±0,00	0,04±0,00	0,04±0,01	ND
C16:0	8,63±0,01	8,23±0,03	7,95±0,01	7,50±0,02	9,40±0,03	5.5-11.0
C16:1	0,27±0,00	0,29±0,00	0,12±0,00	0,09±0,00	0,36±0,00	ND-1,2
C17:0	0,07±0,00	0,07±0,02	0,07±0,01	0,08±0,00	0,07±0,00	ND-0,2
C17:1	0,08±0,00	0,04±0,00	0,04±0,00	0,04±0,00	0,04±0,00	ND-0,1
C18:0	3,35±0,01	3,73±0,01	3,71±0,06	4,56±0,02	3,42±0,00	3,0-6,5
C18:1	22,57±0,02	20,80±0,03	18,49±0,05	16,24±0,02	21,49±0,02	12,0-28,0
C18:2	63,92±0,02	65,91±0,02	68,72±0,03	70,58±0,01	64,23±0,05	58,0-78,0
C18:3	0,47±0,00	0,36±0,00	0,37±0,01	0,37±0,00	0,45±0,00	ND-1,0
C20:0	0,18±0,00	0,16±0,00	0,19±0,01	0,19±0,00	0,16±0,02	ND-1,0
C20:1	0,24±0,01	0,31±0,07	0,19±0,03	0,24±0,01	0,23±0,00	ND-0,3
C22:0	0,05±0,00	0,07±0,01	0,05±0,02	ND	ND	ND-0,5
AGS	12,45	12,32	12,06	12,44	13,21	ND
AGM	23,16	21,45	18,84	16,61	22,11	ND

AGP	64,39	66,28	69,10	70,95	64,68	ND
------------	-------	-------	-------	-------	-------	----

¹ Valores expressos em percentagem (%) com relação aos ácidos graxos totais em cada amostra $\pm$ Desvio Padrão (N=3); AG ácidos graxos; C14:0 Mirístico; C15:0 Pentadecanóico; C16:0 Palmítico; C16:1 Palmitoléico; C17:0 Margárico; C17:1 Cis-10-heptadecenóico; C18:0 Esteárico; C18:1 Oléico; C18:2 Linoléico; C18:3 Linolênico; C20:0 Araquídico; C20:1 Eicosenóico; C22:0 Behênico; AGS ácidos graxos saturados; AGM ácidos graxos monoinsaturados; AGP ácidos graxos polinsaturados; ND não determinado.

As percentagens de ácidos graxos majoritários (linoleico, oleico e palmítico) com relação aos ácidos graxos totais de cada amostra foram semelhantes para todos os óleos. Este mesmo perfil foi observado em óleos de sementes de seis variedades de uvas cultivadas na Itália (FIORI *et al.*, 2014), em óleos de dez variedades cultivados em Portugal (FERNANDES *et al.*, 2013) e em óleos de quatro variedades cultivados nos EUA (LUTTERODT *et al.*, 2011), como exposto na Tabela 15.

Tabela 15 - Composição¹ de ácidos graxos de óleos de semente de uva de diferentes variedades, origens e processamentos.

AG	Fiori² <i>et al.</i> (2014)	Fernandes³ <i>et al.</i> (2013)	Esteban⁴ <i>et al.</i> (2012)	Lutterodt⁵ <i>et al.</i> (2011)
C14:0	0,04-0,07	0,06-0,16	<0,1	ND
C16:0	6,53-8,89	6,17-8,5	7,2	7,05-7,75
C16:1	ND	0,13-0,24	0,1	ND
C17:0	0,05-0,06	0,07-0,14	ND	ND
C17:1	ND	ND-0,04	ND	ND
C18:0	2,84-4,16	4,09-5,91	3,9	2,52-4,72
C18:1	13,6-16,8	13,7-20,8	20,2	13,9-21,9
C18:2	70,4-74,3	63,0-73,1	68,4	66,0-75,3
C18:3	0,36-0,47	0,42-0,51	0,2	0,25-1,14
C20:0	0,12-0,18	0,18-0,27	ND	ND-0,15
C20:1	0,11-0,15	0,11-0,22	<0,1	0,12-0,59
C22:0	ND	ND-0,07	ND	ND
AGS	9,58-13,36	11,64-14,94	11,2	9,66-12,6
AGM	13,71-16,95	15,19-21,29	20,4	14,5-22,2
AGP	70,76-74,77	63,64-72,99	68,6	66,3-75,8

¹ Valores expressos em percentagem (%) com relação aos ácidos graxos totais em cada amostra; AG ácidos graxos; C14:0 Mirístico; C16:0 Palmítico; C16:1 Palmitoléico; C17:0 Margárico; C17:1 Cis-10-heptadecenóico; C18:0 Esteárico; C18:1 Oléico; C18:2 Linoléico; C18:3 Linolênico; C20:0 Araquídico; C20:1 Eicosenóico; C22:0 Behênico; AGS ácidos graxos saturados; AGM ácidos graxos monoinsaturados; AGP ácidos graxos

polinsaturados; ND não determinado; ² Óleos obtidos por extração supercrítica das sementes das uvas Barbera, Chardonnay, Moscato, Muller Thurgau, Nebbiolo e Pinot Noir, na Itália; ³ Óleos obtidos por extração soxhlet das sementes de uva Aragonês, Cornifesto, Marufo, Periquita, Tinta Barroca, Tinta Carvalha, Tinto Cão, Touriga Francesa, Touriga Nacional e Trincadeira Preta, em Portugal; ⁴ Óleo refinado de uva comercial da Espanha; ⁵ Óleos obtidos por prensagem a frio soxhlet das sementes de uva Rubi Vermelha, Muscadine, Concord e Chardonnay, nos EUA.

O teor de ácidos graxos saturados nos óleos de semente de uva obtidos por prensagem a frio, variou entre 12,06% no óleo dos resíduos da vinificação da uva Tempranillo, e 13,21% para o óleo dos resíduos do suco elaborado com 80% de uva Isabel e 20% de BRS Violeta. Resultados similares foram observados por diversos estudos que avaliaram o perfil de ácidos graxos em óleos de diversos varietais de uva, como por exemplo Fernandes *et al.*, 2013, que reportaram um intervalo entre 11,64 e 14,94% de ácidos graxos saturados em óleos de dez varietais de uva cultivadas em Portugal.

Na presente pesquisa, o teor de ácidos graxos monoinsaturados, variou entre 16,61% para o óleo resultante da prensagem das sementes dos resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc, e 23,16% para o óleo das sementes dos resíduos do suco da uva Isabel (Tabela 14). Esses valores encontram-se dentro da faixa entre 15,19% e 21,29% reportada por Fernandes *et al.* (2013), para os óleos de dez varietais de uva cultivadas em Portugal, e próximos à média de 20,4% observada por Esteban *et al.* (2012) em óleo de uva refinado da Espanha. Entre os ácidos graxos monoinsaturados presentes nos óleos (Tabela 14), como esperado, o mais abundante foi o ácido oleico (18:1), cuja concentração variou entre 16,24% no óleo das sementes Chenin Blanc e 22,57% para o óleo das sementes dos resíduos do suco elaborado com uva Isabel. Trata-se de um ácido graxo de importância nutricional, tanto por ser essencial como por atuar positivamente no controle da pressão arterial, no tratamento de doenças metabólicas associadas acúmulo excessivo de gordura corporal, na redução da propensão à colite ulcerosa, no alívio à diabetes tipo 2, à doenças autoimunes e inflamatórias, entre outros efeitos positivos para a saúde (SILVA *et al.*, 2014; SALES-CAMPOS *et al.*, 2013; LIM *et al.*, 2013; VASSILIOUS *et al.*, 2009; TERES *et al.*, 2008).

Por sua vez, a proporção dos ácidos graxos poli-insaturados variou entre 70,95% para o óleo dos resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc e 64,39% para o óleo das sementes obtidas dos resíduos do suco da uva Isabel (Tabela 14). O intervalo de variação é similar ao reportado por outros autores, e pode ser atribuído à origem das sementes, dentre outros fatores (SHINAGAWA *et al.*, 2015; FIORI *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2013; ESTEBAN *et al.*, 2012; LUTTERODT *et al.*, 2011; ROCKENBACH *et al.*, 2010). Em óleo de semente de

uva, os ácidos graxos poli-insaturados são majoritariamente constituídos por ácido linoleico, que no presente estudo variou entre 63,92% dos ácidos graxos totais no óleo dos resíduos do suco da uva Isabel, e 70,58% para as sementes geradas pela vinificação da uva Chenin Blanc. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Fernandes *et al.* (2013) e por Lutterodt *et al.* (2011), que no total estudaram 14 óleos obtidos por diferentes processos, origens e variedades de uva. O alto teor de ácidos graxos poli-insaturados presentes em óleo de uva representa uma grande vantagem nutricional do produto, pois, com vistas à prevenção primária de doenças cardiovasculares, a nutrição moderna recomenda a substituição da gordura saturada da dieta humana, por gordura poli-insaturada (ALVHEIM *et al.*, 2013). Além de seu uso na alimentação, o óleo de semente de uva pode ser utilizado na produção de ácido linoleico, nutriente que tem sido associado a muitos efeitos benéficos à saúde, entre eles: agente anticancerígeno, anti-inflamatório, antiobesidade, auxílio no tratamento da diabetes tipo 2, propriedades anti-hipertensiva, entre outros benefícios (SHINAGAWA *et al.*, 2015; FARVID *et al.*, 2014; KOBAYASHI e YANAGITA, 2014).

De um modo geral, pode-se dizer que o óleo obtido por prensagem a frio das sementes de uva presentes em resíduos agroindustriais, apresenta perfil de ácidos graxos similar aos óleos obtidos das sementes de uva obtidos por diferentes processos e variedades. Por ser fonte de ácidos graxos essenciais poli-insaturados, notadamente o linoleico, esse óleo é indicado para a alimentação humana, podendo ser utilizado na elaboração de suplementos alimentares ricos em ácido linoleico.

5.5 Perfil de vitamina E dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais

Vitamina E é um nome genérico utilizado para designar um grupo de compostos pertencentes às classes químicas dos tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -tocoferóis) e tocotrienóis, que cumprem função biológica essencial aos organismos animais. Eles representam uma importante classe de antioxidantes fenólicos que ocorrem naturalmente em óleos vegetais. A atividade biológica desses compostos é atribuída principalmente à sua atividade antioxidante, que inibe a peroxidação de lipídeos em membranas biológicas. Em frutas, esses compostos protegem os lipídeos insaturados de reações de oxidação, possibilitando a conservação dos mesmos (HUSSEIN e ABDREHMAN, 2015; ŞEKER *et al.*, 2012). O perfil qualitativo e

quantitativo dos tocoferóis e tocotrienóis presentes nos óleos de semente de uva obtidos por prensagem a frio no presente estudo estão expostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição¹ em tocoferóis e tocotrienóis de óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uva de resíduos agroindustriais, e legislação vigente.

	Isabel	Syrah	Tempranillo	Chenin Blanc	80%Isabel+ 20%BRS Violeta	Codex (2015)
α-tocoferol	ND	ND	ND	10,8±6,08	ND	16-38
γ-tocoferol	26,1±1,21	ND	ND	ND	ND	ND-73
α-tocotrienol	249,2±7,13	ND	63,9±6,15	52,5±5,66	55,5±0,28	18-107
γ-tocotrienol	249,8±5,41	177,6±7,42	235,2±2,55	222,5±0,85	124,6±0,57	115-205

¹Média (mg/kg) ± Desvio Padrão (N=3). ND Não determinado.

Conforme pode ser observado na Tabela 16, a composição em vitamina E dos óleos obtidos no presente estudo variou bastante em função do tipo de resíduo utilizado. Mas de um modo geral, observa-se que α - e γ -tocotrienol foram as formas vitamínicas majoritárias em todos os óleos. Esses resultados estão de acordo com os valores estabelecidos pela *Codex Alimentarius Commission* (2015), e aqueles reportados por Kim *et al.* (2008), Fiori *et al.* (2014), Fernandes *et al.* (2013) e Zhao *et al.* (2015) para óleos de sementes de diversos variedades de uva cultivadas em diferentes países.

O γ -tocotrienol foi o composto vitamínico majoritário em todos os óleos elaborados no presente estudo a partir de resíduos agroindustriais de uva, variando entre 124,6 mg/kg do óleo extraído das sementes dos resíduos do suco elaborado com a mistura de uva Isabel (80%) com uva BRS Violeta (20%), e 249,8 mg/kg de óleo extraído dos resíduos do suco de uva Isabel. Os óleos extraídos dos resíduos do suco de uva Isabel, da vinificação da uva Chenin Blanc e da uva Tempranillo apresentaram teores de γ -tocotrienol superiores à faixa especificada pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015), entre 115 e 205 mg/kg. Mas todos apresentam concentrações de γ -tocotrienol dentro das faixas reportadas por Fernandes *et al.* (2013) em óleos de sementes de dez variedades de uva cultivadas em Portugal (Tabela 17). Por sua vez, os teores de γ -tocotrienol reportados por Fiori *et al.* (2014) para óleos de sementes de seis variedades de uvas cultivadas na Itália, e por Kim *et al.* (2008) para óleos de sementes de

três varietais da Coreia do Sul, respectivamente de 87-279 mg/kg e 250-318 mg/kg, foram bem superiores ao encontrados no presente estudo, e também acima da faixa especificada pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015) (Tabela 17).

No presente estudo, apenas o óleo do resíduo da vinificação da uva Chenin Blanc apresentou α -tocoferol (Tabela 16). O composto estava em concentração de 10,8 mg/kg; teor superior ao encontrada por Bele *et al.* (2013) de 1,24 mg/kg, e abaixo do intervalo encontrado por Lutterodt *et al.* (2011) em óleos obtidos por prensagem a frio de sementes de uvas Chardonnay, Concórdia, Muscadine e Rubi (*Vitis vinífera*), que variou entre 42,5 e 2098 mg/kg de uva. O α -tocoferol também foi encontrado por Şeker *et al.* (2012) em óleo de semente de uva Syrah cultivada na Turquia (14,75 mg/kg), por Agostini *et al.* (2012) em óleo de semente de uva Isabel cultivada no sul do Brasil em diferentes estações do ano (2,4-3,9 mg/kg) e por Bada *et al.* (2015) em óleos de uvas Tempranillo cultivadas em 4 diferentes cidades da Espanha (0,215-0,382 mg/kg). Conforme pode ser observado na Tabela 17, diferenças no teor de tocoferóis presentes em óleos de sementes de uva são normais, e ocorrem em função do varietal da uva (ŞEKER *et al.*, 2012), dentre outros fatores, como tipo de solo, condições climáticas dentre outros.

Para adultos, a ingestão diária recomendada de vitamina E expressa em termos de α -tocoferol, é de 10 mg, segundo a Resolução RDC nº 269 da ANVISA de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005b), em concordância ao estabelecido pela FAO (2001). No entanto, o óleo de semente de uva Chenin Blanc pode contribuir para o alcance do consumo ideal de vitamina E, considerando que o α -tocoferol é a forma mais ativa desta vitamina.

Tabela 17 - Perfil de tocoferóis e tocotrienóis em óleos de semente de uva reportados.

	Fiori <i>et al.</i> (2014)¹	Fernandes <i>et al.</i> (2013)¹	Kim <i>et al.</i> (2008)¹
α-tocoferol	41-199	85,5-244	151-237
γ-tocoferol	17-53	2,5-45,0	27-36
α-tocotrienol	67-131	69-319	152-216
γ-tocotrienol	87-279	499-1575	250-318

¹Média (mg/kg); ND Não determinado.

No presente estudo, o γ -tocoferol foi encontrado apenas no óleo das sementes dos resíduos de uva Isabel, e em nível de 26,1 mg/kg, valor que se enquadra no intervalo preconizado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2015). Alguns estudos reportaram em

óleos de semente de uva, teores de γ -tocoferol que variaram entre 2,5 e 53 mg/kg (Tabela 17). Finalmente, o δ -tocoferol não foi detectado em nenhum dos óleos de sementes de uva obtidos por prensagem a frio no presente estudo, nem em outros estudos (BADA *et al.*, 2015, FIORI *et al.*, 2014, BELE *et al.*, 2013, ŞEKER *et al.*, 2012, KIM *et al.*, 2008) sendo o isômero menos abundante dessa vitamina em alguns alimentos, incluindo o óleo de semente de uva (GUINAZ *et al.*, 2009).

Por ser fonte significativa de tocotrienóis, o óleo de semente de uva pode atenuar obesidade hiperplásica e inflamação do tecido adiposo induzida por obesidade (SHINAGAWA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.* 2015; FERNADES *et al.*, 2013). Adicionalmente, por conter níveis elevados de vitamina E e ácidos graxos insaturados, o óleo de semente de uva, tem gerado um interesse crescente como um produto alimentar funcional, de uso potencial em preparações alimentícias, cosméticas e até farmacêuticas, em produtos de suplementação alimentar. Por esses motivos, o aproveitamento das sementes de uva presentes em resíduos agroindustriais da fruta para extração de óleo, além de possibilitar a geração de um produto de alto valor nutricional e impactos positivos sobre a saúde da população, pode também agregar lucros significativos ao setor agroindustrial, sem a necessidade de uso de tecnologias de ponta, que normalmente são caras e difíceis de serem implantadas.

5.5 Perfil do aroma dos óleos das sementes dos resíduos agroindustriais de uva

Doze termos descritivos foram gerados pela equipe sensorial para caracterizar as similaridades e diferenças entre os aromas de cinco óleos, obtidos por prensagem a frio de sementes de resíduos agroindustriais de uva (Tabela 6), e de 3 óleos comerciais de sementes dessa fruta (Tabela 7). Foram eles: doce, frutal, floral, óleo, azeite, oxidado, torrado, banana, maracujá, semente de uva, fermentado e frescor. As definições e referências de qualidade e intensidade de cada descritor encontram-se detalhadas no Apêndice B. A ficha de avaliação descritiva do aroma das amostras encontra-se exposta no Apêndice C. Finalmente, as médias de intensidade de cada descritor em cada amostra estão apresentadas na Tabela 18, acompanhadas dos resultados do teste de Tukey realizado ao nível de significância $p \leq 0,05$.

A Tabela 18 demonstra haver uma grande diferença entre os óleos com relação aos seus aromas; notadamente entre os óleos obtidos das sementes dos resíduos da vinificação das

uvas Syrah e Tempranillo com relação aos demais óleos. Nota-se que esses dois óleos se destacaram dos demais, por apresentarem um aroma mais doce e frutal, notadamente de banana ($p \leq 0,05$). Já os óleos comerciais refinados de origem norte-americana (ORN) e italiana (ORI) destacaram-se dos demais, por apresentarem maior intensidade de aroma de óleo ($p \leq 0,05$). O óleo brasileiro prensado a frio, sem passar por processo de refino, apresentou a mesma nota de aroma doce que os óleos de resíduos de Syrah e Tempranillo, não diferindo dos mesmos ($p \leq 0,05$) com relação a esse descritor. Nos óleos, a nota aromática de semente de uva apresentou-se em intensidade bastante fraca, não atingindo em nenhum deles média superior a 2 na escala de intensidade de 9 cm. O mesmo pode-se dizer das notas aromáticas descritas como azeite, oxidado e fermentado, sendo que os óleos não diferiram entre si ($p \leq 0,05$) com relação às notas aromáticas de azeite e oxidado (Tabela 18).

Tabela 18 - Médias^{1,2} da intensidade de cada descritor de aroma percebido pela equipe sensorial treinada em óleos de semente de uva.

Aroma	Isabel	Syrah	Tempranillo	Chenin Blanc	80%Isabel+ 20%BRS Violeta	ORN	ORI	OPB
Doce	3,35 ^b	6,19 ^a	5,80 ^a	0,80 ^{cd}	1,41 ^c	0,35 ^d	0,40 ^d	5,41 ^a
Frutal	3,30 ^b	4,50 ^a	4,00 ^{ab}	0,70 ^{de}	1,47 ^{dc}	0,18 ^e	0,34 ^e	2,11 ^c
Floral	0,99 ^{bc}	1,24 ^{ab}	1,97 ^a	0,71 ^{bc}	0,94 ^{bc}	0,38 ^c	0,44 ^{bc}	0,74 ^{bc}
Óleo	0,97 ^{bc}	0,63 ^c	1,10 ^{bc}	1,76 ^b	1,63 ^{bc}	5,90 ^a	6,73 ^a	0,79 ^{bc}
Azeite	0,67 ^a	1,05 ^a	1,00 ^a	1,28 ^a	1,10 ^a	0,74 ^a	0,90 ^a	0,51 ^a
Oxidado	0,58 ^a	0,37 ^a	0,59 ^a	1,02 ^a	0,81 ^a	0,48 ^a	0,88 ^a	0,61 ^a
Torrado	0,89 ^b	0,16 ^c	0,84 ^{bc}	0,94 ^b	0,97 ^b	0,36 ^{bc}	0,59 ^{bc}	6,34 ^a
Banana	0,50 ^c	6,58 ^a	3,53 ^b	0,57 ^c	0,54 ^c	0,17 ^c	0,31 ^c	1,27 ^c
Maracujá	4,37 ^a	0,70 ^{cd}	1,19 ^{bc}	0,76 ^{cd}	1,64 ^b	0,22 ^d	0,32 ^d	0,60 ^{cd}
Semente de uva	1,47 ^a	0,65 ^{ab}	1,07 ^{ab}	0,71 ^{ab}	1,59 ^{ab}	0,38 ^b	0,37 ^b	1,39 ^a
Fermentado	0,62 ^b	1,73 ^a	1,46 ^a	0,67 ^b	0,39 ^b	0,32 ^b	0,61 ^b	1,67 ^a
Frescor	3,01 ^{ab}	3,27 ^a	2,78 ^{ab}	2,00 ^{bc}	1,57 ^{dc}	0,38 ^e	0,71 ^{de}	2,31 ^{abc}

¹ 1= nenhum/fraco; 9= forte. ² Médias com letras iguais sobrescritas na mesma linha não apresentam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$). ORN: óleo refinado norte-americano; ORI: óleo refinado italiano; OPB: óleo prensado a frio brasileiro.

Os óleos obtidos a partir das sementes coletadas dos resíduos da produção de suco (uva Isabel e 80%Isabel+20%BRS Violeta), não diferiram entre si em oito dos doze descritores aroma analisados (Tabela 18). Entre as diferenças percebidas pela equipe sensorial destacou-se uma maior intensidade ($p \leq 0,05$) dos aromas doce, frutal, maracujá e frescor no óleo dos resíduos do suco produzido apenas com uva Isabel, comparativamente ao óleo elaborado com o resíduo do suco produzido com 80%Isabel+20%BRS Violeta.

As similaridades e diferenças entre os aromas das amostras de óleo analisadas no presente estudo, encontram-se melhor expressas na Figura 17, que apresenta os resultados da Análise de Componentes Principais (ACP) dos dados sensoriais. Conforme pode ser observado, o primeiro Componente Principal (CPI) explicou 52,6% da variação total entre as amostras, e, juntamente com o segundo (CPII), fez com que a Figura 17 explicasse 67,6% da variabilidade entre os aromas das amostras.

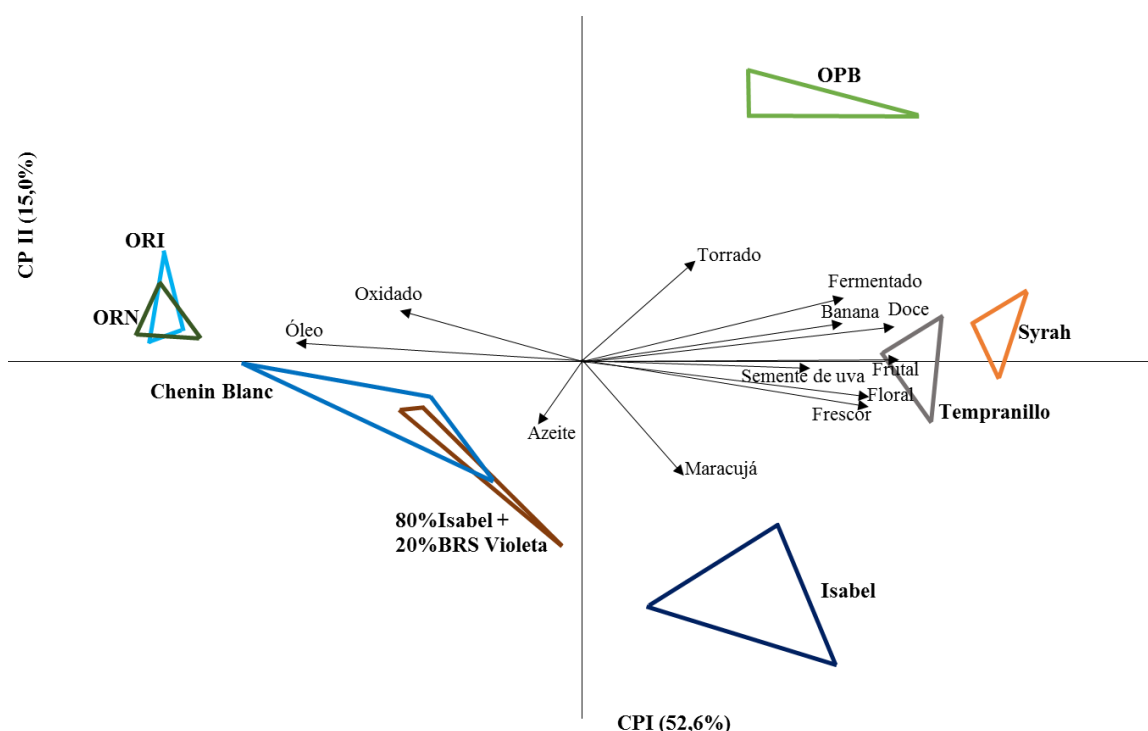
Na Figura 17, cada óleo avaliado pela equipe sensorial está representado como um triângulo, cujos vértices correspondem às repetições realizadas pela equipe sensorial para cada amostra. Na figura, amostras com aromas similares encontram-se próximas entre si, e distantes das amostras que apresentaram diferentes perfis de aroma. Os descritores sensoriais gerados para caracterizar o aroma dos óleos são representados por vetores, cujas resultantes decompostas em cada componente principal explicam a segmentação das amostras. Quanto maior a resultante de um dado vetor (descritor) em uma Componente Principal, maior é a importância desse descritor para discriminar as amostras entre si naquele Componente. Por sua vez, a direção apontada pelo vetor revela a maior ou menor intensidade do descritor em cada amostra, comparativamente às demais.

Pelo exposto, a Figura 17 sugere que os óleos localizados mais à direita (parte positiva) da CPI, como aqueles obtidos dos resíduos agroindustriais das uvas Syrah e Tempranillo, apresentaram perfis de aroma bastante similares entre si, e distintos dos óleos localizados do lado esquerdo (parte negativa) da CPI, como os óleos refinados norte-americano (ORN), italiano (ORI), e aqueles obtidos dos resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc e do suco elaborado com mistura de Isabel (80%) e Violeta (20%). A Figura 17 sugere também que as amostras Syrah e Tempranillo apresentaram maior intensidade que as amostras anteriormente mencionadas (ORN, ORI, Chenin Blanc e mistura Isabel com BRS Violeta) das notas aromáticas descritas como doce, frutal, floral, banana, frescor, fermentado

e semente de uva. Embora isso tenha ocorrido, a Tabela 18 revela que essa diferença só é significativa a $p \leq 0,05$, para os descritores doce, frutal e banana.

A Figura 17 sugere também que os óleos comerciais refinados norte-americano (ORN) e italiano (ORI) apresentaram perfis sensoriais muito semelhantes, o que pode ser confirmado na Tabela 18, que demonstra que essas duas amostras não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$) em nenhum dos descritores analisados pela equipe sensorial. Óleos refinados em geral, possuem perfil de aroma e sabor neutros devido ao próprio processo de refino, que inclui a desodorização do produto pela remoção de seus componentes voláteis, principalmente aldeídos e cetonas, em níveis inferiores aos seus limiares de detecção sensorial (MATHAUS, 2008, FARHOOSH *et al.*, 2009, FAO, 2016a).

Figura 17 - Análise de componentes principais (ACP) do aroma percebido pela equipe sensorial treinada em óleos de semente de uva.



Por não ser refinado, o óleo comercial brasileiro obtido por prensagem a frio (OPB), apresentou aroma bastante distinto dos óleos comerciais refinados (ORN e ORI), destacando-se principalmente por apresentar aroma torrado (Figura 17) significativamente maior ($p \leq 0,05$) que as demais amostras analisadas pela equipe sensorial treinada (Figura 17 e Tabela 18). Essa nota de aroma torrado foi similar à encontrada por Nogueira (2015) em óleos de sementes de abóbora, de alto consumo em alguns países Europeus como a Eslovênia, Croácia e Hungria

(NOGUEIRA, 2015). A presença de aroma torrado na amostra OPB sugere que as sementes de uva utilizadas na obtenção deste óleo comercial podem ter sido submetidas a altas temperaturas durante o processo de extração, como acontece nas prensas de rosca, processo frequentemente utilizado em escala industrial, e comumente rotulado como prensagem a frio (FAO, 2016a). Para melhorar o rendimento de prensagem, este método de extração pode exigir que a matéria prima seja pré-aquecida em temperaturas de até 120°C (ROMBAUT *et al.*, 2015). Mas mesmo que não seja submetido a um pré-aquecimento, o material prensado em equipamento de rosca, sofre atrito e pressão, que podem elevar sua temperatura a valores entre 60 e 68°C (MAIER *et al.*, 2009), o que pode alterar a composição e qualidade do óleo extraído.

O óleo comercial (OPB) também apresentou alta intensidade de aroma doce, a qual não se diferenciou significativamente ($p \leq 0,05$) dos óleos dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo (Tabela 16). Este resultado sugere que este óleo pode também ter sido obtido a partir de resíduos da vinificação de uvas tintas.

Finalmente, a Figura 17 sugere que o óleo de sementes de uva Isabel difere dos demais óleos por apresentar nota aromática moderada de aroma de maracujá, o que pode ser confirmado na Tabela 18 a um nível de $p \leq 0,05$. Conforme mencionado anteriormente, ele também se diferenciou ($p \leq 0,05$) daquele obtido dos resíduos do suco elaborado com uma mistura de Isabel (80%) e BRS Violeta (20%) por possuir maior intensidade de aroma doce e frutal (Tabela 16).

Em vinhos, o perfil de aroma é determinado pelo perfil de compostos voláteis presentes na bebida, o qual apresenta grandes variações em função do varietal da uva, práticas vitícolas e de vinificação, dentre outras (SUMBAY *et al.*, 2010). Portanto, as diferenças encontradas entre os perfis de aroma dos óleos do presente estudo, sugerem que os compostos voláteis presentes nos sucos das uvas e nos mostos dos vinhos, migraram para os óleos das sementes durante o processamento das bebidas, fazendo com que todos os parâmetros que alteram o sabor de sucos e vinhos, notadamente o varietal da uva e o tipo de processamento, alterassem também o aroma dos óleos extraídos. Assim, diferentes perfis de aroma são alcançados em óleos obtidos de resíduos agroindustriais de diferentes variedades e/ou processamentos. Isso indica que diferentes resíduos de uva podem gerar óleos de diferente qualidade sensorial e aceitação entre os consumidores, recomendando um estudo prévio do

resíduo, quando o óleo dele obtido se destinar a aplicações culinárias ou cosméticas, onde o aroma do produto determina a sua aceitação.

No presente estudo, sementes de uva tintas, oriundas do resíduo de vinificação (Syrah e Tempranillo), originaram óleos com notas aromáticas que muito possivelmente poderão ser valorizadas pelo consumidor, e por conseguinte serem aproveitados pela indústria alimentícia para produção de óleos gourmet, para utilização em diferentes preparações culinárias, como saladas.

5.6 Perfil de compostos voláteis do óleo de sementes de resíduos agroindústrias de uva

5.6.1 Condições ótimas de isolamento dos compostos voláteis

A Tabela 19 apresenta os efeitos que as alterações do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS ao *headspace* de uma amostra representativa de óleo de semente de uva, promoveram sobre os seguintes parâmetros do cromatograma da amostra: i) número (Np) e abundância (Ap) total de picos excetuando-se aqueles usualmente formados por oxidação lipídica (Np), ii) número (Ne) e abundância (Ae) total de ésteres, iii) número (Nt) e abundância (At) total de terpenos e, iv) número (No) e abundância (Ao) total de produtos usualmente formados por oxidação lipídica.

Conforme pode ser observado na Tabela 19, o número total de compostos voláteis e de ésteres foram os parâmetros que mais variaram em decorrência de alterações nos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de uva. De um modo geral, observa-se que quanto maior o tempo e a temperatura de exposição da fibra, como as condições especificados nos ensaios de número 4 (65,6 °C e 41,4 minutos) e 11 (55 °C e 45 minutos), maior o número e abundância de todos os voláteis isolados (71 e 70 picos totais exceto os da oxidação lipídica, respectivamente), comparativamente aos ensaios que empregaram menores tempos e temperaturas de isolamento, como aquelas do ensaio de número 1 (44,4 °C e 23,6 minutos) que produziu no total, um cromatograma contendo apenas 28 picos (excetuando-se aqueles associados à oxidação lipídica).

Tabela 19 - Efeito do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número e abundância de picos totais (exceto os usualmente formados por oxidação lipídica) e de cada classe química presente no *headspace* de uma amostra representativa de óleo de semente de uva.

E n s a i o s	Variáveis independentes		Variáveis Dependentes							
	Temperatura de exposição da fibra SPME (°C)	Tempo de exposição da fibra SPME (min)	N _p	A _p ¹	N _e	A _e ¹	N _t	A _t ¹	N _o	A _o ¹
1	44,4 (-1)	23,6 (-1)	28	17,87	6	3,66	1	0,11	10	3,91
2	65,6 (1)	23,6 (-1)	44	24,14	16	7,62	2	0,61	11	5,04
3	44,4 (-1)	41,4 (1)	51	33,03	12	6,24	3	0,38	9	6,40
4	65,6 (1)	41,4 (1)	71	45,46	19	11,49	5	1,39	14	7,41
5	55 (0)	32,5 (0)	59	41,52	17	11,62	1	0,11	15	17,31
6	55 (0)	32,5 (0)	49	24,82	15	4,64	2	0,57	9	7,44
7	55 (0)	32,5 (0)	87	76,15	20	18,29	7	2,96	13	29,60
8	40 (-1,41)	32,5 (0)	35	21,80	5	3,18	1	0,14	10	6,21
9	70 (1,41)	32,5 (0)	60	30,51	17	7,51	3	1,13	13	9,79
10	55 (0)	20 (-1,41)	40	22,11	8	3,78	3	0,39	9	4,59
11	55 (0)	45 (1,41)	70	37,27	16	8,25	5	1,17	10	6,68

¹ (x10⁷); N_p: N° total de picos exceto produtos da oxidação; A_p: somatório da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os produtos da oxidação; N_e: N° total de ésteres; A_e: abundância total dos picos dos ésteres; N_t: N° total de terpenos; A_t: abundância total dos picos de terpenos; N_o: N° total de produtos de oxidação; A_o: Área total de produtos de oxidação;

A Tabela 19 demonstra também que os terpenos representaram uma classe química minoritária no *headspace* da amostra, tanto em número de voláteis como em abundância total. De fato, o número e abundância total dos compostos usualmente formados por oxidação lipídica superou o de terpenos em todos os ensaios, e em alguns, como nos ensaios 1, 8 e 10, superou inclusive o número e abundância dos ésteres. Isso demonstra a importância em se considerar a oxidação lipídica como uma variável complementar a ser estudada em delineamentos que visam otimizar as condições de isolamento de voláteis.

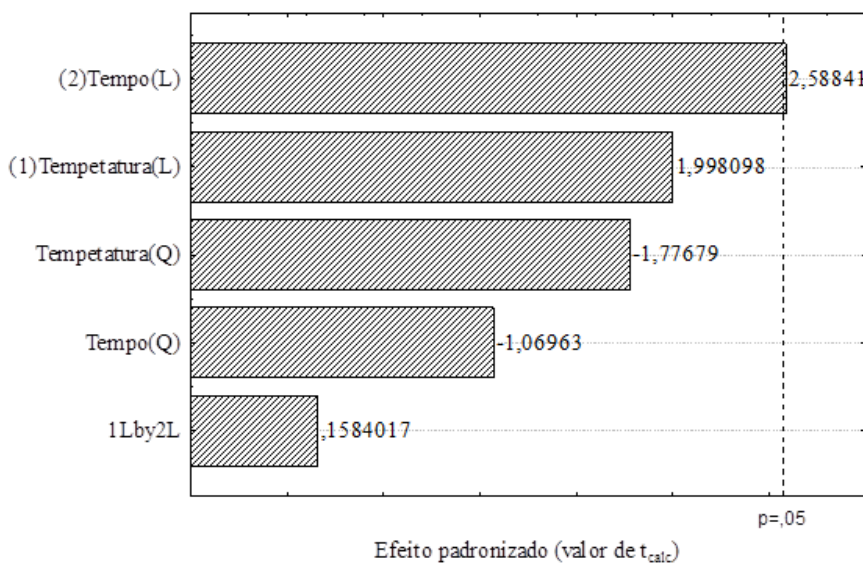
As Figuras de 18 a 25 apresentam através de gráficos de Pareto, a análise estatística por regressão múltipla, dos resultados expostos na Tabela 19. Analisando-se a Figura 18, observa-se um efeito linear (L) significativo ($p \leq 0,05$) do tempo de exposição da fibra, sobre o número total de picos (exceto os associados à oxidação lipídica), não havendo nenhum outro

efeito adicional significativo a $p \leq 0,05$. Por sua vez, a abundância total de todos os picos do cromatograma da amostra, exceto os produtos da oxidação lipídica, não sofreu efeito significativo ($p \leq 0,05$) nem do tempo e nem da temperatura de exposição da fibra ao *headspace* do óleo de semente de uva (Figura 19).

Já o número total de ésteres, sofreu efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) significativos ($p \leq 0,05$) tanto da temperatura como do tempo de exposição fibra ao *headspace* do óleo de semente de uva (Figura 20).

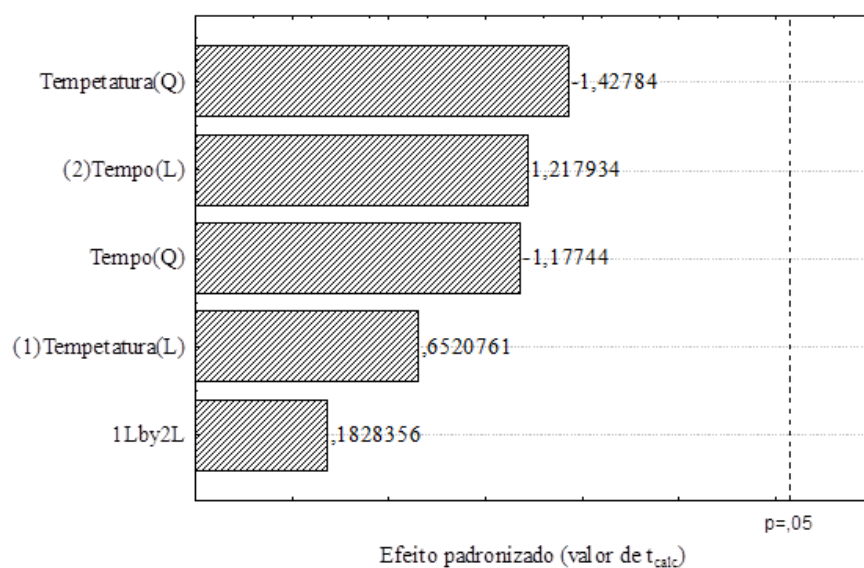
Finalmente, o tempo e temperatura de exposição da fibra ao *headspace* da amostra não produziram nenhum efeito significativo ($p \leq 0,05$) para a abundância dos picos dos ésteres (Figura 21), sobre o número de picos e abundância dos terpenos (Figuras 22 e 23, respectivamente) e sobre o número de picos e abundância dos produtos de oxidação lipídica (Figuras 24 e 25, respectivamente).

Figura 18 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de picos, exceto produtos da oxidação lipídica.



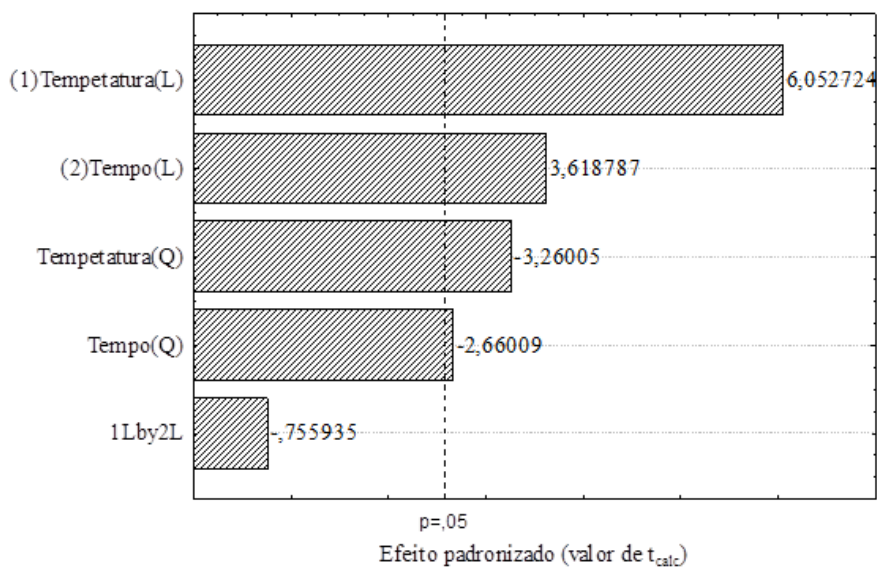
Fonte: Próprio autor

Figura 19 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total de todos os compostos voláteis, exceto produtos da oxidação lipídica.



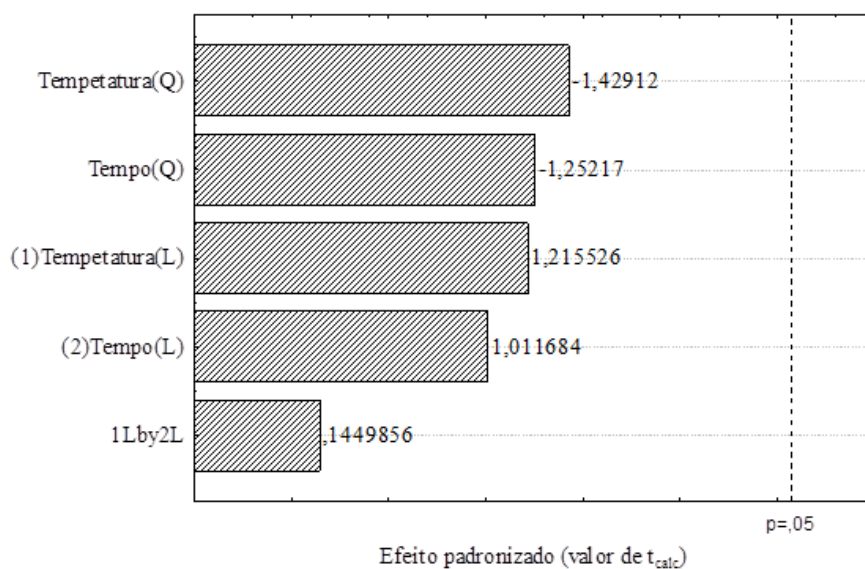
Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de ésteres.



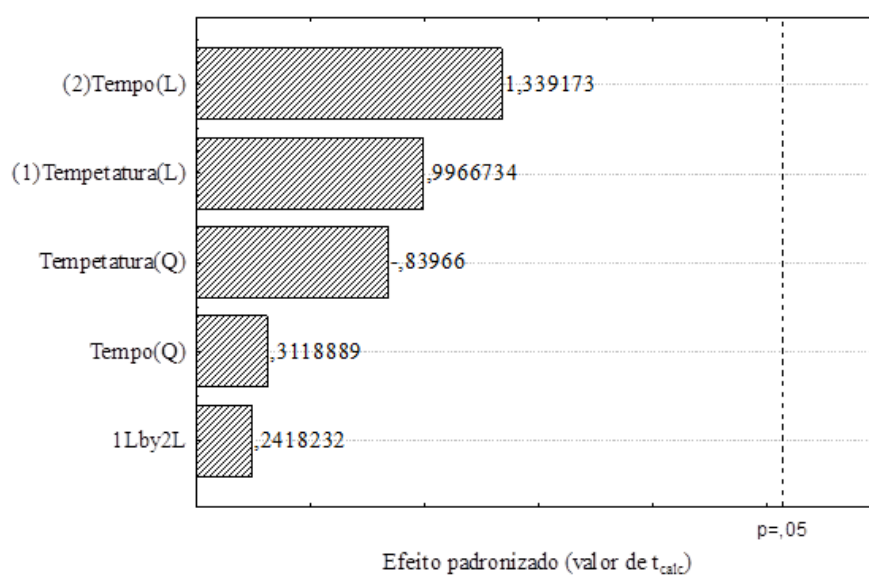
Fonte: Próprio autor

Figura 21 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos ésteres.



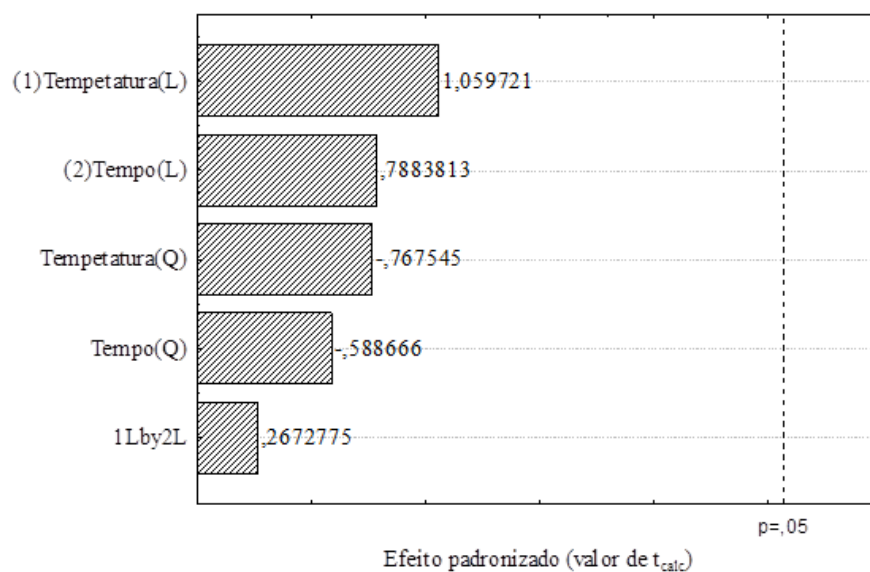
Fonte: Próprio autor

Figura 22 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de terpenos.



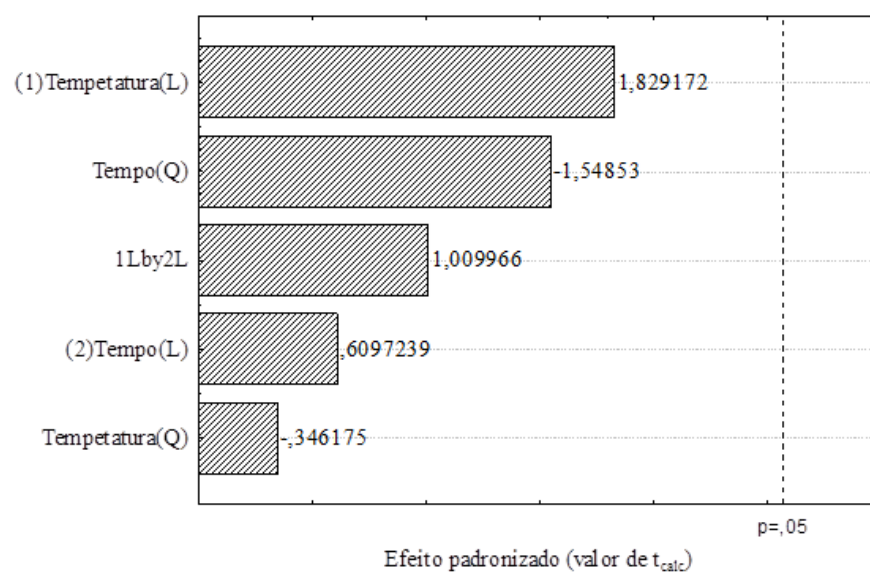
Fonte: Próprio autor

Figura 23 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos terpenos.



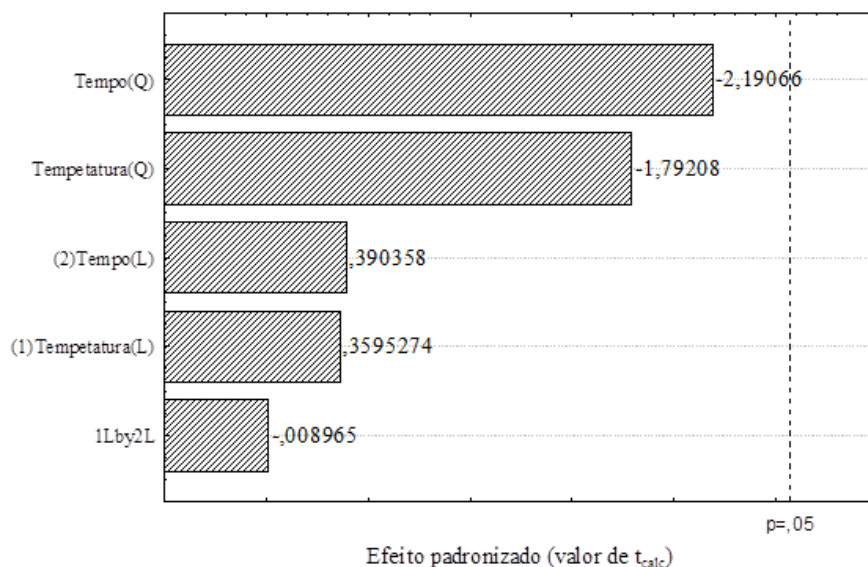
Fonte: Próprio autor

Figura 24 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de produtos de oxidação.



Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Diagrama de Pareto para os efeitos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a abundância total dos picos dos produtos de oxidação.



Fonte: Próprio autor

Os níveis de significância dos efeitos do tempo e da temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de uva, obtidos pela análise de regressão múltipla dos dados apresentados na (Tabela 19), encontram-se detalhadas na Tabela 18, para cada grupo de voláteis estudados.

Tabela 20 - Níveis de significância (p) dos efeitos lineares e quadráticos do tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de uva, sobre o número de picos e abundância total de cada grupo de voláteis estudados.

Fonte de variação	Valores de pF							
	N_p	A_p	N_e	A_e	N_t	A_t	N_o	A_o
Temperatura (L)	0,1022	0,5431	0,0018	0,2784	0,3646	0,3377	0,1269	0,7339
Temperatura (Q)	0,1357	0,2127	0,0224	0,2123	0,4394	0,4774	0,7433	0,1331
Tempo (L)	0,0489	0,2776	0,0152	0,3581	0,2381	0,4661	0,5687	0,7123
Tempo (Q)	0,3337	0,2920	0,0449	0,2659	0,7677	0,5816	0,1822	0,0800
T x t	0,8803	0,8621	0,4838	0,8904	0,8185	0,7999	0,3589	0,9932

(L) - Termos lineares; (Q) – Termos quadráticos; T x t – Interação entre a temperatura de adsorção e o tempo de extração. N_p : N° total de picos exceto produtos da oxidação lipídica; A_p : somatório da abundância dos picos de todos os compostos voláteis, exceto os produtos da oxidação; N_e : N° total de ésteres; A_e : abundância total dos picos dos ésteres; N_t : N° total de terpenos; A_t : abundância total dos picos de terpenos; N_o : N° total de produtos de oxidação; A_o : Área total de produtos de oxidação.

Utilizando os efeitos estatisticamente significativos a $p \leq 0,05$ da Tabela 20 para cada grupo de voláteis, foram gerados modelos estatísticos ajustados. Os resultados encontram-se expostos na Tabela 21, onde cada modelo é apresentado juntamente com seu nível de significância (pF), coeficiente de determinação (R^2), e nível de significância (pF) do teste de *lack-of-fit*. Conforme pode ser observado, os modelos apresentam alto nível de significância e ajuste adequado, uma vez que os valores de $pF_{\text{lack-of-fit}}$ não foram significativos a $p < 0,05$. O modelo preditivo gerado para o número de ésteres (N_e) apresentou melhor ajuste ($R^2 = 92,37$) que o modelo gerado para o número total de voláteis excetuando-se os formados por oxidação lipídica, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 75,02.

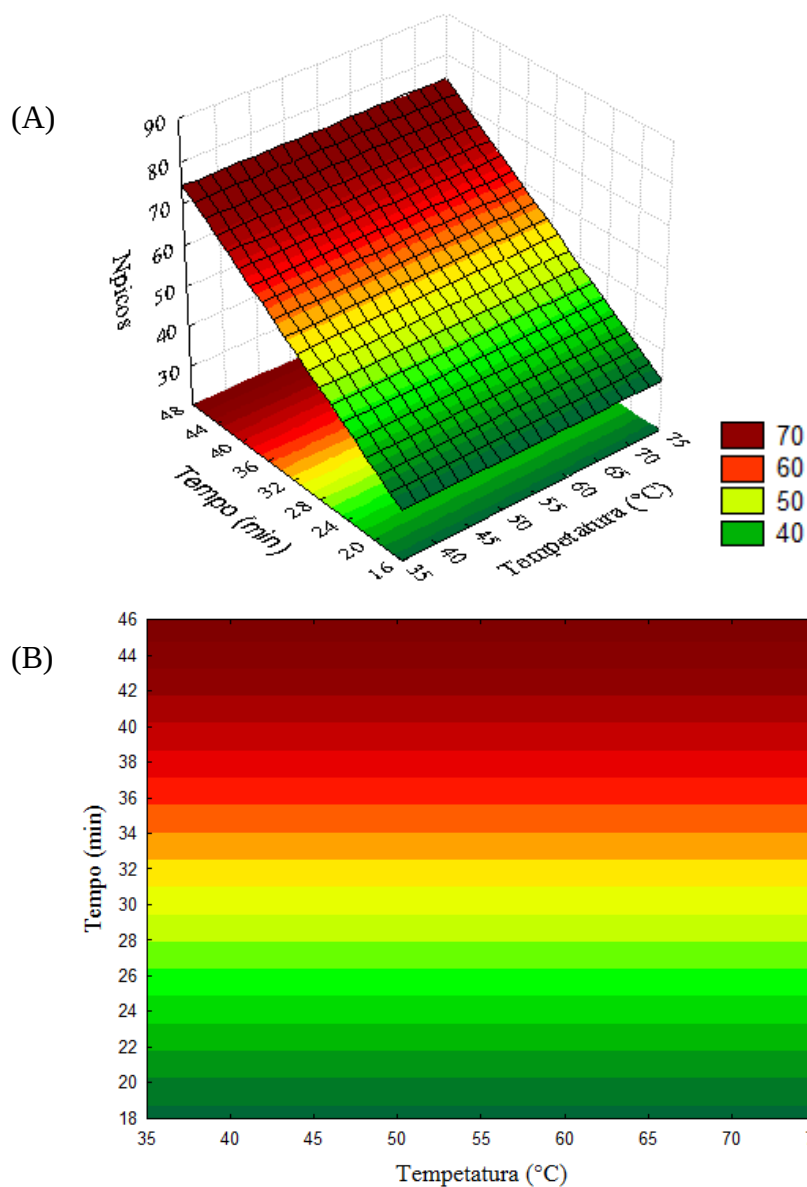
Tabela 21 - Modelos preditivos e respectivas estatísticas associando os efeitos de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de uva, sobre número e abundância total de cada grupo de voláteis estudados.

Grupo de voláteis	Modelo ¹	pF modelo	R^2	$F_{\text{lack-of-fit}}$	$pF_{\text{lack-of-fit}}$
N_p	$N_p = 11,5773 + 1,3053 x_2$	0,055	75,02	0,45	0,8218
N_e	$N_e = 117,0085 + 3,0562 x_1 - 0,0241 x_1^2 + 2,1312 x_2 - 0,0283 x_2^2$	0,002	92,37	0,36	0,8214

¹ x_1 = temperatura de adsorção (°C); x_2 = tempo de extração (min); N_p = Número total de picos dos voláteis exceto os produtos de oxidação lipídica; N_e = Número total de ésteres;

A partir dos modelos ajustados, foram construídas as superfícies de respostas, e respectivas curvas de contorno apresentadas nas Figuras 26 e 27. Na Figura 26, observa-se que quanto maior o tempo de exposição da fibra ao *headspace* do óleo de uva, maior foi o número de compostos voláteis isolados pela fibra, excetuando-se os oriundos da oxidação lipídica. Esses resultados sugerem que as regiões de maior extração de compostos voláteis totais do *headspace* de óleo de uva com a fibra SPME DVB/CAR/PDMS, excetuando-se os voláteis formados por oxidação lipídica, situam-se entre 42 e 45 minutos de exposição da fibra, independente da temperatura de exposição da fibra.

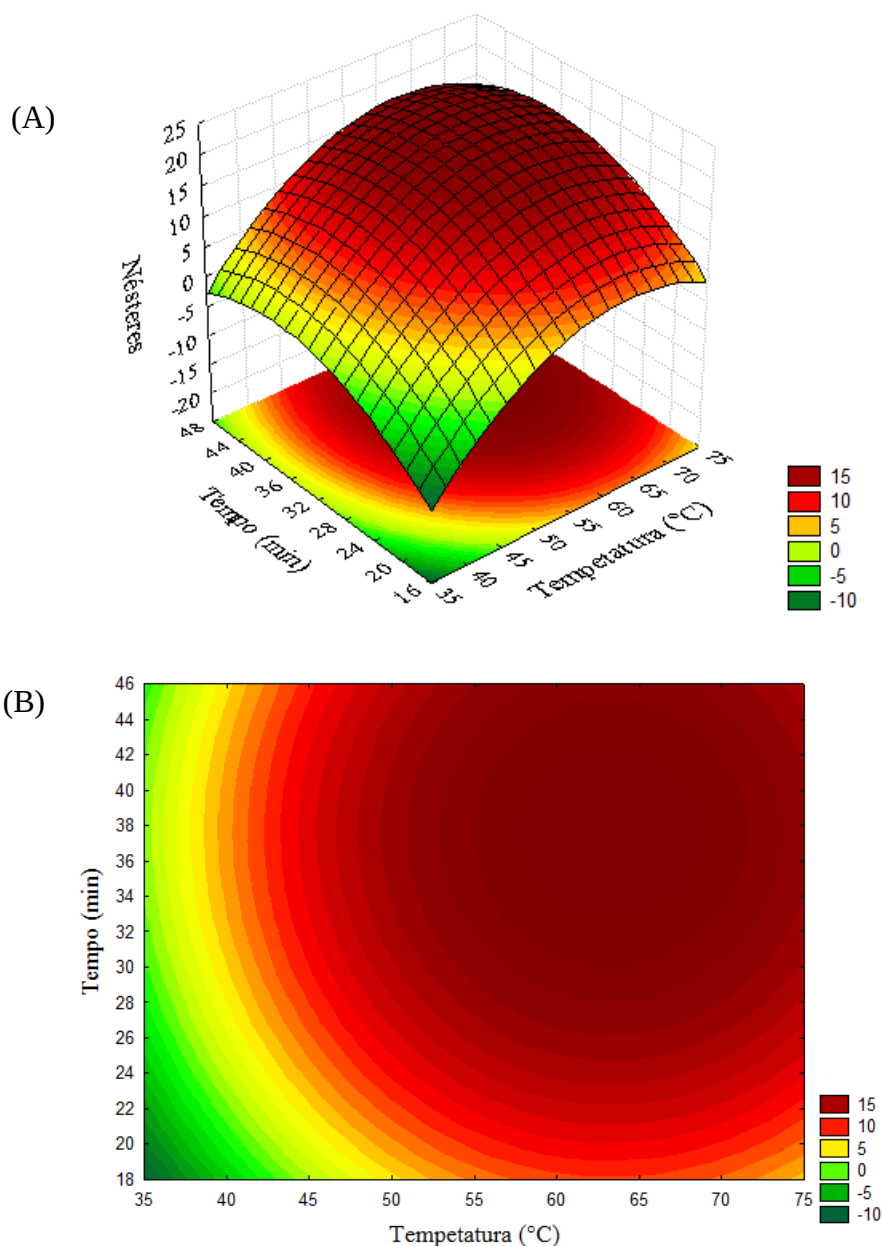
Figura 26 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre o número total de picos, exceto os produtos da oxidação lipídica, no cromatograma de uma amostra representativa de óleo de semente de uva.



Fonte: Próprio autor

Já a superfície de resposta e a curva de contorno da Figura 27 indicam que as condições que oferecem a melhor captura de ésteres pela fibra SPME no *headspace* de óleo de semente de uva, situa-se entre 55 e 70°C e entre 30 e 45 minutos de exposição da fibra.

Figura 27 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para os efeitos dos tempos e temperaturas de exposição da fibra SPME DVB/CAR/PDMS sobre a o número total de ésteres.

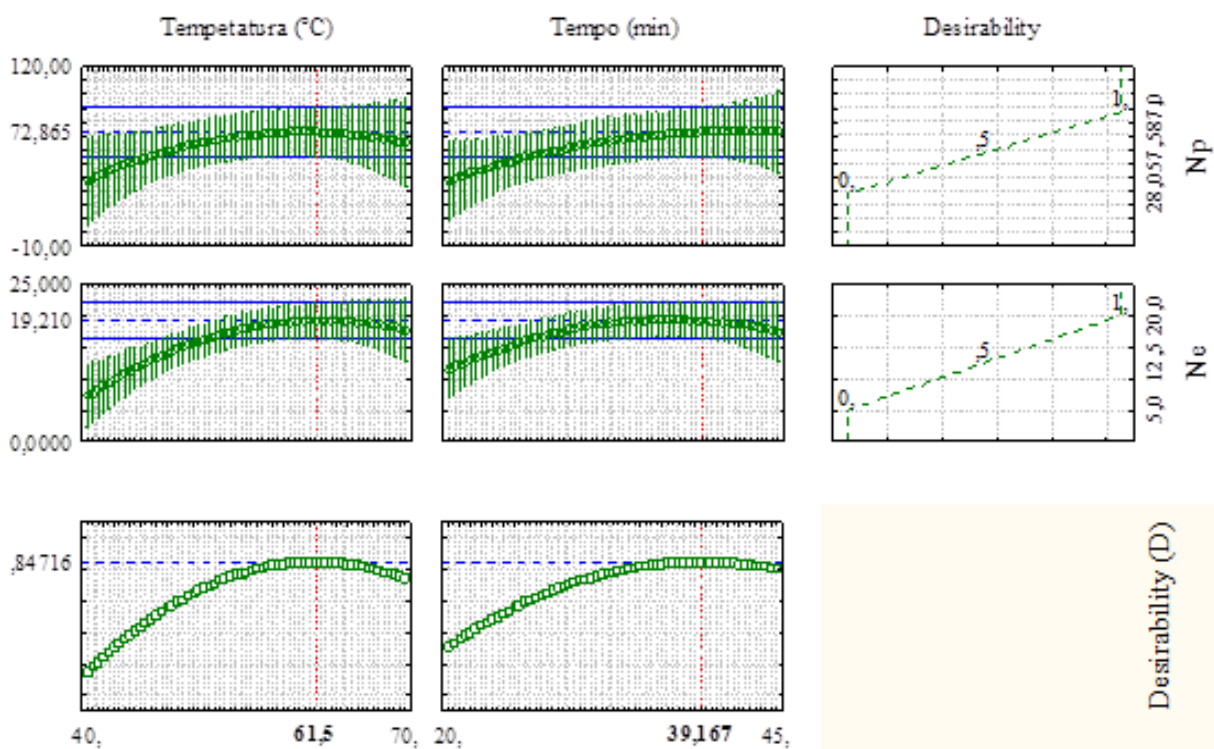


Fonte: Próprio autor

Em consequência dos diferentes perfis de otimização obtidos para o número total de picos (Figura 26) e para o número total de ésteres (Figura 27), se utilizou a função *Desirability* proposta por Derringer e Suich (1980) para a definição das condições de otimização conjunta desses dois parâmetros pela fibra SPME. Essas condições encontram-se expostas nas Figuras 28 e 29, que apresentam a função *desirability* global dos dados (D), mostrando as condições operacionais ótimas de isolamento do número total de picos (N_p) e de

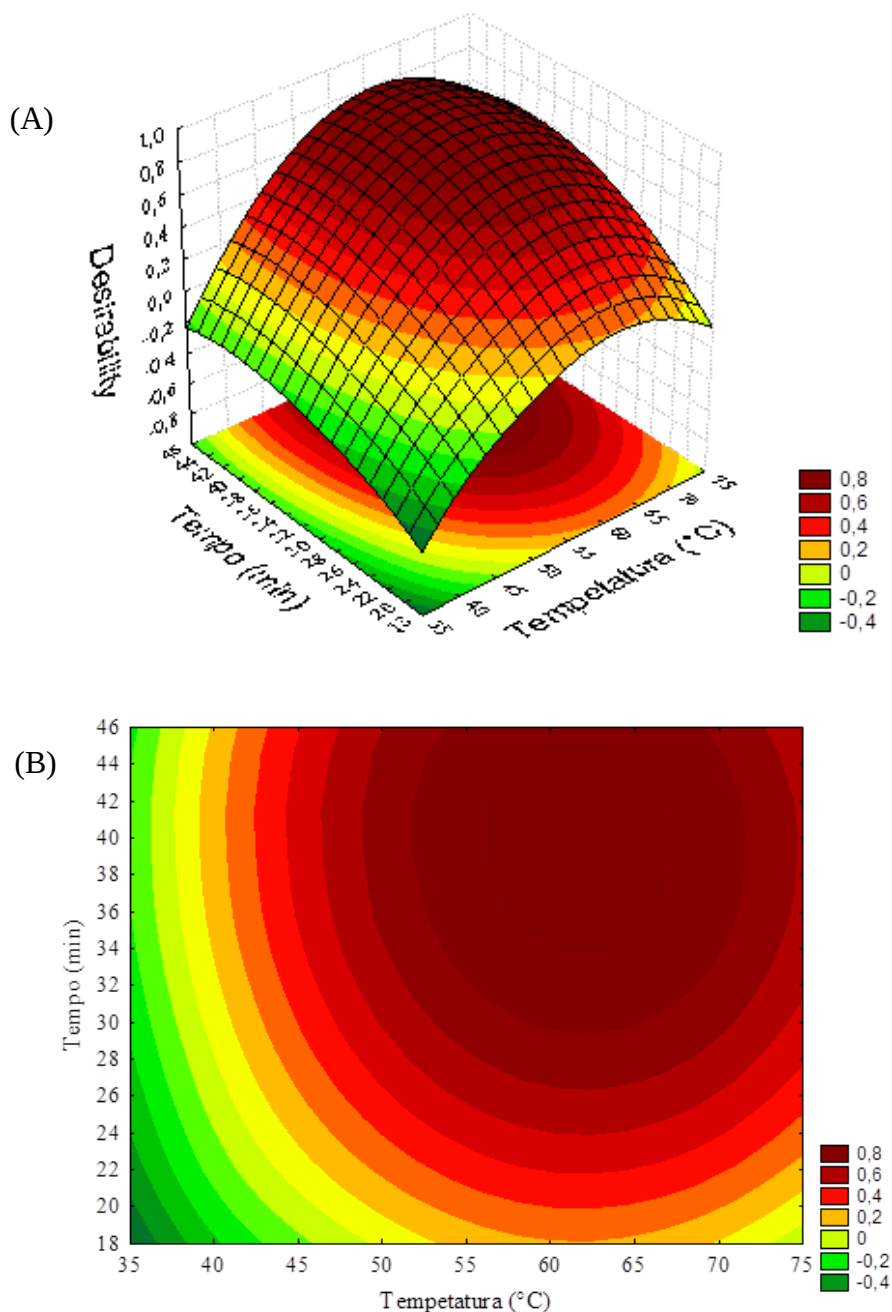
ésteres (N_e) do *headspace* do óleo de semente de uva. Essas condições implicam na exposição da fibra à temperatura de 61,5°C por um tempo de 39,167 minutos. Nessas condições, a função *desirability* prediz que serão isolados aproximadamente 73 voláteis totais, excetuando-se os produtos da oxidação lipídica (N_p) e 19 ésteres (N_e).

Figura 28 - Função *desirability* global proposta por Derringer e Suich (1980), obtida pela análise conjunta do número de picos dos compostos voláteis estudados (exceto os da oxidação lipídica) (N_p) e do número de ésteres (N_e) isolados por fibra SPME DVB/CAR/PDMS, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra.



Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) para a função *desirability* global proposta por Derringer e Suich (1980), obtida pela análise conjunta do número de picos dos compostos voláteis estudados (exceto os da oxidação lipídica) (Np) e do número de ésteres (Ne) isolados por fibra SPME DVB/CAR/PDMS, em função da temperatura e tempo de exposição da fibra.



Fonte: Próprio autor

A validade e capacidade preditiva da função *Desirability* proposta por Derringer e Suich (1980) e apresentada nas Figuras 28 e 29, podem ser observadas na Tabela 22, que apresenta o número de picos totais (exceto aos formados por oxidação lipídica) e o número de

ésteres preditos pela função, comparativamente aos valores obtidos experimentalmente nas condições ótimas de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* da amostra, preditos pela mesma. Conforme pode ser observado, enquanto as análises estatísticas predisseram que ao expor a fibra ao *headspace* da amostra à temperatura de 61,5°C por um tempo de 39,167 minutos se isolaria um total de aproximadamente 73 picos totais (excetuando-se aqueles associados à oxidação lipídica) e 19 ésteres, em média, os experimentos realizados com 3 repetições nas condições ótimas preditas pelas análises estatísticas (61,5°C por um tempo de 39 minutos) isolaram um total de 77 picos e 20 ésteres. Esses resultados indicam a validade do planejamento experimental, e das técnicas estatísticas de Metodologia de Superfície de Resposta e da função *Desirability* para otimizar as condições de isolamento de compostos voláteis por HS-SMPE em uma amostra.

Tabela 22 - Valores preditos e obtidos experimentalmente nas condições ótimas de tempo e temperatura de exposição da fibra SPME ao *headspace* do óleo de semente de uva determinadas por Metodologia de Superfície de Resposta associada à função *Desirability*.

Grupo	Valor Predito	Valor Experimental
Número total de voláteis exceto os de oxidação lipídica	72,865	77
Número total de ésteres	19,2	20

5.6.2 Perfil de voláteis dos óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva

A Tabela 23 exhibe, para cada classe química, o número de voláteis, a somatória de suas abundâncias, e a % de área relativa no cromatograma, em cada óleo elaborado no presente estudo, comparativamente à uma amostra comercial obtida por prensagem a frio (OPB). Esses resultados caracterizam em termos gerais, o perfil dos voláteis presentes no *headspace* dos óleos. Comparações entre as amostras foram realizadas considerando-se que, para cada classe química, maiores abundâncias indicavam maior concentração entre as amostras.

Tabela 23 - Abundância, números de compostos voláteis e % de área relativa no cromatograma de cada classe química identificada em óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva, e em uma amostra comercial obtida por prensagem a frio.

Classes Químicas	Óleos de resíduos agroindustriais												Amostra comercial		
	Isabel			Syrah			Tempranillo			Chenin Blanc			OPB		
	Abundância x10 ⁵	Nº	% área	Abundância x10 ⁵	Nº	% área	Abundância x10 ⁵	Nº	% área	Abundância x10 ⁵	Nº	% área	Abundância x10 ⁵	Nº	% área
Éster	4047,60	29	28,1	26243,49	37	59,5	49769,93	45	77,2	3001,08	14	29,5	19987,58	49	26,5
Hidrocarboneto	4186,94	20	29,1	842,89	3	1,9	1592,08	7	2,5	1079,48	10	10,6	4245,55	12	5,62
Aldeído	2845,55	16	19,8	595,18	10	1,3	538,01	8	0,8	1422,47	6	14,0	17455,88	22	23,1
Álcool	1233,27	17	8,6	13005,74	12	29,5	9082,91	17	14,1	1696,75	12	16,7	10963,09	22	14,5
Terpeno	905,74	22	6,3	2052,33	41	4,6	1951,37	34	3,0	1781,93	31	17,5	3493,17	30	4,6
Cetona	139,16	5	1,0	87,74	4	0,2	157,42	3	0,2	370,38	6	3,6	4646,73	13	6,1
Ácido	255,89	4	1,8	493,09	3	1,1	606,88	2	0,9	160,47	3	1,6	10027,17	15	13,3
Outros	765,27	4	5,3	681,96	3	0,1	749,23	6	1,2	653,89	4	6,4	4183,59	19	5,5
NI	-	-	~ 0	92,9	3	~ 1,7	-	-	~ 0	10,29	1	~ 0,1	492,83	6	0,6
Total	14379,42	117		44095,34	116		64447,84	122		10176,74	87		81572,95	187	

Abundância = somatório da abundância dos picos de cada classe química de voláteis identificados nos cromatogramas gerados pelo espectrômetro de massa; Nº = número de voláteis identificados em cada classe química.

Nota-se na Tabela 23, que os ésteres representaram uma classe química majoritária em todos os óleos, e em especial nos óleos produzidos a partir das sementes dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo. É possível observar na Tabela 23, que a concentração (abundância) dos ésteres nesses dois óleos, é muito superior à concentração observada nos demais óleos elaborados no presente estudo, e comparável àquela verificada na amostra comercial OPB. Ésteres, são voláteis usualmente de grande impacto odorífero, cujos aromas são descritos como “doce” e “frutal” (FAO, 2016b, ZEPKA *et al.* 2014, BIASOTO *et al.*, 2014, SAMPAIO *et al.*, 2013, PHEROBASE, 2011, CIAMPONE, 2007, IRAQI *et al.*, 2005, ACREE; ARN, 2004, JORDÁN *et al.* 2002). Portanto, esses resultados explicam o fato dos óleos produzidos com os resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo terem apresentado notas aromáticas descritas pela equipe sensorial como “frutal”, “doce”, “banana”, que foram significativamente maiores ($p \leq 0,05$) que aquelas percebidas nas demais amostras elaboradas no presente estudo Tabela 18 e Figura 17.

Em frutas, ésteres, são formados por reações enzimáticas através de diversas vias metabólicas, tendo como precursores ácidos graxos, aminoácidos, dentre outros compostos (REINECCIUS, 2006). Na elaboração do suco de uva, os ésteres são liberados junto com os demais voláteis, durante o esmagamento dos bagos, e também por meio de subsequentes

hidrolises químicas ou enzimáticas de voláteis conjugados presentes na uva. As enzimas incluem aquelas liberadas do próprio fruto ou adicionadas durante o processamento da bebida (CANUTI *et al.*, 2009). Em vinhos, ésteres são adicionalmente formados quer por via enzimática, com a participação de esterases e lipases produzidas por microrganismos, quer por reação de esterificação entre ácidos e álcoois, notadamente durante o armazenamento da bebida (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006, SUMBY *et al.*, 2010). Exemplos de ésteres presentes em vinhos incluem o acetato de etila, butanoato de etila, hexanoato de etila, octanoato de etila, acetato de hexila e acetato de isoamila (SUMBY *et al.*, 2010, SWIEGERS *et al.*, 2005, FRANCIS e NEWTON, 2005, FERREIRA *et al.*, 2000, RAPP e MANDERY, 1986). Os resultados mostrados na Tabela 23 sugerem, portanto, que os ésteres presentes nos resíduos agroindustriais da uva foram extraídos juntamente com o óleo das sementes, possivelmente aromatizando o produto final.

A Tabela 24 apresenta para cada classe química, todos os voláteis identificados em cada amostra de óleo, acompanhados de seus índices de retenção linear (IRL) obtidos experimentalmente em coluna HP5-MS, e em literatura, suas áreas de pico expressas em abundância e em relação à área total do cromatograma (%), e seus respectivos descritores de aroma conforme relatados em literatura científica (FAO, 2016b, ZEPKA *et al.*, 2014, SAMPAIO *et al.*, 2013, PHEROBASE, 2011, CIAMPONE, 2007, IRAQI *et al.*, 2005, ACREE e ARN, 2004, JORDÁN *et al.*, 2002).

É possível observar na Tabela 24, que um conjunto de ésteres usualmente associado a aromas frutais foram identificados em maior concentração nas amostras de óleo obtidas dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo, comparativamente aos demais óleos elaborados no presente estudo. O acetato de etila por exemplo, descrito na literatura como possuindo aroma de abacaxi, caramelo, doce e frutado, apresentou-se em maior concentração nos óleos elaborados com os resíduos das uvas Syrah, onde representou ~9,3% da área total do cromatograma, nos resíduos de Tempranillo onde representou ~4,2 % e nos de Chenin Blanc ~17,8%.

Por sua vez, o éster decanoato de etila, descrito como possuindo aroma similar a uva, foi identificado em maior concentração (abundância) e como majoritário nos óleos de Syrah (~8,3% da área total do cromatograma) e Tempranillo (~9,6%) (Tabela 24).

Outros ésteres de impacto odorífero relevante, descritos na literatura científica como possuindo aromas frutais (FAO, 2016b, SAMPAIO *et al.*, 2013, BIASOTO *et al.*, 2014, PHEROBASE, 2011, ACREE e ARN, 2004; JORDÁN *et al.*, 2002) e que se mostraram majoritários nas amostras de óleo analisados foram: butanoato de etila (representando ~5,1% da área relativa do óleo extraído dos resíduos da uva Isabel), hexanoato de etila (7,0% da Isabel; 18,1% da Tempranillo), acetato de isoamila (4,0% da Chenin Blanc; 3,8% da Syrah) octanoato de etila (21,8% da Syrah; 7,7% da OPB) , 10-undecenoato de etila (38,8% da Tempranillo), decanoato de etila (9,6% da Tempranillo), dentre outros.

Na Tabela 23, diferenças encontradas entre amostras de óleo com relação aos seus perfis quantitativos e qualitativos de ésteres (Tabela 24), sugerem que tanto o varietal como o tipo de processo sofrido pela uva, influenciam o perfil de ésteres presentes nos óleos extraídos das sementes dos resíduos industriais, e muito provavelmente impactam a qualidade sensorial do produto final. Isso recomenda um estudo prévio do resíduo quando o mesmo se destinar à extração de óleo para aplicações culinárias ou cosméticas, casos em que o aroma define a qualidade do produto final.

A Tabela 23 mostra também que os hidrocarbonetos foram a classe química majoritária no óleo oriundo dos resíduos do processamento de suco da uva Isabel, apresentando-se em concentração similar aos ésteres. A classe química foi também proporcionalmente relevante nos óleos produzidos com os resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc e no óleo comercial OPB. No óleo dos resíduos da uva Isabel, o estireno mostrou-se composto majoritário, representando sozinho, ~ 17,7% da área total do cromatograma, (Tabela 24). Este composto foi identificado também nos outros 3 óleos elaborados no presente estudo, porém, em proporção muito inferior nos óleos elaborados a partir dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo, e menores ainda na composição de 7 óleos, obtidos por prensagem a frio de diferentes varietais, estudados por Bail *et al.* (2008). A formação de estireno em alimentos e bebidas pode ocorrer de várias maneiras, e no caso das uvas, pode estar associada à fermentação (STEELE *et al.*, 1994). Outros hidrocarbonetos identificados em maiores abundancias nas amostras foram o tolueno (descrito com aroma pungente, sintético, borracha, solvente, éter) representando 4,2% da área total do cromatograma no óleo produzido com resíduos do processamento de suco de uva Isabel, e trideceno (aroma suave, agradável) representando ~5,0 % da área do cromatograma

do óleo elaborado com resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc (Tabela 24) (PHEROBASE, 2011).

Os aldeídos (Tabela 23) também representaram uma classe majoritária. Ela foi encontrada em maior concentração (abundância) na amostra comercial OPB (23,1 % da área total do cromatograma), no óleo obtido com os resíduos da elaboração do suco da uva Isabel (19,8%), e no óleo dos resíduos Chenin Blanc (~14,0%), comparativamente aos demais óleos. No óleo dos resíduos da uva Isabel, o hexanal, usualmente associado a produto formado durante a oxidação lipídica (OSAWA *et al.*, 2013, FENNEMA *et al.*, 2010, BAIL *et al.*, 2008), mostrou-se volátil majoritário, representando ~8,6 % da área do cromatograma (Tabela 24), seguido por outros aldeídos também associados à processos oxidativos dos lipídeos, como heptanal (~1,1%), 2-octenal (~2,7), nonanal (~3,4%). No óleo elaborado com os resíduos da vinificação do Chenin Blanc, hexanal e nonanal também foram voláteis majoritários, representando, respectivamente, 10,9 e 1,2% da área total do cromatograma (Tabela 24). Mas foi no óleo comercial, onde esses produtos da oxidação lipídica se encontraram em maior concentração (abundância) e proporção (Tabela 24). Foram identificados como majoritários nessa amostra os seguintes produtos da oxidação lipídica: pentanal (0,9% da área total do cromatograma), hexanal (5,3%), 2-octenal (1,5%), nonanal (2,4%), dodeca-2,4-dienal (1,1%), dentre outros. O maior teor de hexanal nos óleos analisados (Tabela 24), é presumivelmente o resultado da degradação do ácido linoléico, que é o principal ácido graxo dos óleos de uva, como visto na Tabela 12 (FENNEMA *et al.*, 2010). O hexanal é descrito como possuindo aroma similar a sebo e gordura (OSAWA *et al.*, 2013, PHEROBASE, 2011, ACREE e ARN, 2004).

A classe química dos álcoois foi encontrada em maior concentração (abundância) nos produtos oriundos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo, e também na amostra comercial OPB. No óleo Syrah, foram majoritários o etanol (~9,5% de área relativa), 3-metil-1-butanol (~8,4%) e o álcool feniletílico (9,3%); no óleo Tempranillo, foram majoritários também o etanol (4,6%), 2-metil-1-butanol (2,2%) e álcool feniletílico (3,4%); este último composto foi também majoritário na amostra comercial OPB (6,2%). Parte dos álcoois identificados nos óleos provavelmente originaram-se durante a fermentação das uvas para a produção dos vinhos, especialmente o etanol. No entanto, segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2006), álcoois também são formados em pequenas quantidades nas uvas independente do

processo de fermentação, justificando a presença dessa classe química nos demais óleos. Em Cabernet Sauvignon por exemplo, os álcoois são característicos de desenvolvimento tardio das uvas, e sua predominância é desejável porque eles usualmente apresentam limiares de detecção mais elevados que os aldeídos, sendo associados ao aroma herbáceo; eles também apresentam maior propensão para formarem ésteres frutados na presença de ácidos carboxílicos durante a vinificação (KALUA e BOSS, 2009). No caso do óleo de resíduos do processamento da uva Isabel gerado durante a elaboração de suco, é possível que o etanol encontrado como volátil majoritário na amostra (~2,8%), tenha se formado por fermentação das uvas entre a colheita e o processamento, uma vez que a unidade processadora de suco se localiza em região de alta temperatura ambiental. Alguns dos álcoois majoritários encontrados nos óleos possuem poder odorífero, como o 3-metil-1-butanol, descrito como possuindo odor de malte e queimado, e o álcool feniletílico, associado a aroma similar a mel, doce e floral (PHEROBASE, 2011, ACREE e ARN, 2004). Esses compostos podem portanto, exercer algum impacto odorífero nos óleos. Shinagawa (2015) avaliou 4 diferentes óleos comerciais brasileiros obtidos por prensagem a frio, e nestes a classe de álcoois foram de maior representação, em contrapartida ao obtido neste estudo para um óleo comercial brasileiro obtidos por prensagem a frio (OPB), que teve os ésteres como majoritários.

A classe química dos terpenos, muito difundida no reino vegetal, e com cerca de 4000 diferentes compostos já identificados, é também muito importante em uvas e vinhos, uma vez que esses compostos são usualmente associados a aromas descritos como frutado e floral (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006). Em número de compostos, os terpenos estiveram entre as duas classes químicas mais importantes nos óleos analisados (Tabela 23). No presente estudo, foram identificados 41 diferentes terpenos no óleo extraído dos resíduos da vinificação da uva Syrah, amostra que apresentou o maior número desses voláteis, assim como a segunda maior concentração (abundância) dos mesmos, mas que em termos de % de área relativa do cromatograma (4,7%), os terpenos não se destacaram (Tabela 23). Eles podem ser considerados compostos majoritários apenas no óleo elaborado com os resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc, onde eles representaram cerca de 18% da área total do cromatograma (Tabela 24). Apesar disso, nota-se na Tabela 23 que a concentração (abundância) dos terpenos não variou grandemente entre as amostras elaboradas com os resíduos da presente pesquisa: enquanto o óleo proveniente dos resíduos do suco de uva Isabel (abundância de

~906) apresentou a menor concentração de terpenos, o óleo dos resíduos da vinificação da uva Syrah (~2.052), apresentou a maior concentração de terpenos.

No óleo elaborado com resíduos do suco de uva Isabel, o D-limoneno foi o terpeno encontrado em maior concentração, representando ~1,1% da área total do cromatograma. Esse composto é um dos terpenos mais comuns na natureza e é quantitativamente majoritário em óleo essencial de diversas frutas cítricas, como limão, laranja, tangerina, dentre outras (SUN, 2007). No óleo gerado com os resíduos da vinificação da Syrah, o terpeno majoritário foi o Germacreno D (~1,3%), volátil que além de apresentar aroma descrito como similar a madeira e especiarias (PHEROBASE, 2011, ACREE e ARN, 2004), é um dos compostos majoritários em alguns óleos essenciais oriundos de diferentes espécies vegetais com atividade antimicrobiana confirmada (CHAVAN *et al.*, 2006, TININIS *et al.*, 2006, IACOBELLIS *et al.*, 2005). No óleo dos resíduos da vinificação das uvas Tempranillo, o β -Cadineno (~0,6%) foi o terpeno presente em maior proporção. Os voláteis Germacreno D (~7,1%) e β -Cadineno (~1,3%) foram também terpenos que se destacaram no óleo extraído dos resíduos da vinificação da uva Chenin Blanc. Outros terpenos identificados em ao menos 4 óleos de semente de uva analisados no presente estudo foram: (-)- α -cadineno; (-)- α -gurjuneno; (-)- α -muuroleno; (-)- β -cadineno; cariofileno; cubedol; D-limoneno; germacreno B; germacreno D; α -bergamoteno; α -cariofileno; α -copaeno; α -cubebeno; α -guaieno; α -ilangeneno; α -muuroleno; β -copaeno; β -elemeno; γ -cadineno; γ -elemeno; e δ -elemeno.

As cetonas representaram uma classe química minoritária nos óleos elaborados no presente estudo, mostrando variações entre 0,2% da área total do cromatograma para a amostra extraída dos resíduos da vinificação das uvas Syrah e Tempranillo, e 3,6% para os resíduos da Chenin Blanc. Os ácidos também representaram classe química minoritária nos óleos elaborados por prensagem a frio na presente pesquisa, apresentando porcentagens de áreas relativas que variaram entre 0,9% para os resíduos da vinificação das uvas Tempranillo e ~1,8% para o óleo dos resíduos do suco Isabel. Apenas na amostra comercial OPB essas duas classes químicas foram proporcionalmente mais significativas (Tabela 24); nessa amostra a 3-octeno-2-ona (3,6%) e o ácido acético (7,7%) se classificaram entre os compostos majoritários. Estes dois compostos também foram identificados em outros óleos de semente de uva obtidos por prensagem a frio estudados por Bail *et al.* (2008).

De um modo geral pode-se dizer que os perfis de voláteis dos óleos analisados no presente estudo (Tabela 24) explicam grandemente o perfil sensorial das amostras (Tabela 18 e Figura 17), pois os óleos que apresentaram maior concentração (abundância) de ésteres e terpenos, ou seja, aqueles elaborados com os resíduos da vinificação da Syrah e Tempranillo, assim como a amostra comercial OPB, apresentaram também as maiores intensidades de notas aromáticas descritas como doce, frutal e floral, usualmente atribuídas a essas duas classes químicas. Destaca-se ainda que nas amostras Syrah e Tempranillo, que apresentaram também alta intensidade de aroma de banana, os ésteres, além de estarem presentes em maior concentração (abundância) comparativamente às demais amostras, apresentaram-se em maior proporção relativa, representando, respectivamente, 59,5 e 77,2% da área total do cromatograma.

Tabela 24- Compostos voláteis identificados em óleos de sementes de resíduos agroindustriais de uva, e em uma amostra comercial obtida por prensagem a frio, com seus respectivos índices de retenção linear (IR), abundância, % de área total do cromatograma e descritores de aromas relacionados na literatura científica.

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Éster													
Acetato de Etila ^a	603	605	2733,93 (46,30)	4,24 (0,26)	4101,46 (1101,21)	9,30 (0,15)	269,28 (53,54)	1,87 (0,02)	1811,44 (63,34)	17,80 (0,55)	ND	ND	abacaxi, doce, frutado, laranja ^{1,2}
Propanoato de etila ^b	637	NE	123,85 (3,31)	0,19 (0,01)	82,40 (25,56)	0,19 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	fruta ¹
Isobutanoato de Etila ^b	667	NE	46,50 (0,22)	0,07 (0,01)	14,79 (15,74)	0,00 (0,02)	ND	ND	ND	ND	15,44 (2,00)	0,02 (0,00)	frutado, morango, doce ²
Metanoato de Isopentila	676	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	89,00 (0,35)	0,12 (0,00)	doce, verde, frutado, vinoso, maçã ²
Acetato de isobutila ^b	679	NE	40,88 (1,63)	0,06 (0,00)	24,91 (9,18)	0,06 (0,00)	ND	ND	79,85 (8,70)	0,78 (0,03)	231,43 (19,02)	0,31 (0,02)	fruta, maçã, banana ¹
Butanoato de etila ^a	803	802	376,01 (22,77)	0,58 (0,01)	258,58 (66,72)	0,59 (0,01)	731,25 (145,56)	5,09 (0,06)	ND	ND	ND	ND	frutado, banana, doce, abacaxi ²
Lactato de etila ^a	814	813	22,88 (1,31)	0,04 (0,00)	29,25 (10,63)	0,07 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	fruta ¹
cis-Crotonato de etila ^a	843	830	ND	ND	ND	ND	325,55 (71,91)	2,26 (0,00)	ND	ND	113,63 (7,11)	0,15 (0,01)	fruta, caju, flor, banana ³
2-E-Butenoato de etila ^a	845	843	63,13 (1,03)	0,10 (0,01)	24,32 (8,09)	0,05 (0,03)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2-Metil butanoato de etila ^a	850	849	ND	ND	ND	ND	84,68 (27,02)	0,59 (0,03)	ND	ND	ND	ND	doce, frutado, morango ¹
3-Metilbutanoato de etila ^a	853	854	16,69 (1,36)	0,03 (0,00)	16,16 (7,61)	0,04 (0,02)	ND	ND	ND	ND	71,07 (0,60)	0,09 (0,00)	caju, frutado, anis, doce, maçã ^{1,2}
Acetato de isoamila ^a	877	876	1058,68 (106,31)	1,64 (0,04)	1672,52 (589,35)	3,79 (0,27)	37,61 (12,80)	0,26 (0,02)	409,77 (46,19)	4,03 (0,19)	1392,49 (77,40)	1,84 (0,05)	banana, fruta, flor, doce ^{1,3}
Acetato de 2-metilbutila ^a	880	880	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	681,59 (72,90)	0,90 (0,07)	fruta, ervas, rum, frutos fermentados, banana ²
Hexanoato de ciclopentiletil ^b	898	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	64,39 (3,14)	0,09 (0,00)	-
Pentanoato de etila ^a	903	902	48,50 (0,23)	0,08 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	frutado, laranja, grama, hortelã ^{1,2}

(continua)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Éster													
Acetato de pentila ^a	917	915	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	45,93 (6,93)	0,06 (0,01)	ervas ²
Hexanoato de metila ^a	926	925	46,99 (3,69)	0,07 (0,00)	10,15 (1,49)	0,02 (0,00)	33,18 (12,23)	0,23 (0,02)	ND	ND	74,24 (11,31)	0,10 (0,01)	frutas maduras ou vermelhas, doce ³
3-Hidroxibutanoato de etila ^a	935	937	ND	ND	ND	ND	16,12 (6,03)	0,11 (0,01)	ND	ND	19,55 (6,63)	0,03 (0,01)	marshmallow ¹
2-E-hexenoato de etila ^a	967	966	ND	ND	ND	ND	17,45 (5,53)	0,12 (0,01)	ND	ND	ND	ND	fruta, doce ³
Propanoato de isopentila ^a	972	972	ND	ND	30,49 (16,80)	0,07 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	doce, frutado, banana, abacaxi ²
Butanoato de butila ^a	998	997	ND	ND	ND	ND	158,40 (16,54)	1,10 (0,07)	ND	ND	ND	ND	frutado ⁴
Hexanoato de etila ^a	1004	1002	11642,76 (970,34)	18,07 (0,11)	4732,05 (1286,03)	10,73 (0,13)	998,67 (289,41)	6,95 (0,23)	177,62 (24,33)	1,75 (0,13)	1940,61 (121,41)	2,57 (0,09)	frutas, anis, fruta passada ^{1,5}
E-Hex-4-enoato de etila ^b	1012	NE	28,98 (0,88)	0,04 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
3-Hexenoato de etila ^a	1013	1003	24,58 (2,29)	0,04 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	frutado, verde, doce, abacaxi ²
Acetato de Hexila ^a	1016	1017	289,05 (27,74)	0,45 (0,01)	80,60 (35,81)	0,18 (0,03)	71,47 (20,36)	0,50 (0,02)	111,20 (20,62)	1,09 (0,13)	1218,86 (28,77)	1,61 (0,00)	frutas, ervas, verde ^{1,6}
2-Hexenoato de etila ^a	1046	1046	54,85 (11,44)	0,09 (0,01)	23,95 (9,61)	0,05 (0,01)	221,69 (60,40)	1,54 (0,04)	27,68 (2,98)	0,27 (0,01)	1659,01 (105,43)	2,20 (0,20)	frutado ⁴
Isoamil isobutirato ^b	1058	NE	42,68 (8,47)	0,07 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	frutas variadas, abacaxi ^{2,4}
3-Hidroxibutanoato de butila ^b	1059	NE	52,28 (7,28)	0,08 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	fresco, doce, frutado ²
Hexanoato de alila ^a	1060	1057	ND	ND	ND	ND	53,46 (14,51)	0,37 (0,02)	21,94 (0,75)	0,22 (0,01)	ND	ND	fruta, gordura, abacaxi ²
Pentadecan-4-il butanoato ^b	1094	NE	ND	ND	ND	ND	204,21 (52,72)	1,42 (0,02)	122,39 (6,81)	1,20 (0,01)	ND	ND	-
Hexanoato de propila ^a	1097	1097	80,70 (9,88)	0,13 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	frutado ¹
Heptanoato de etila ^a	1100	1095	209,47 (27,78)	0,33 (0,02)	107,09 (30,07)	0,24 (0,00)	102,00 (30,17)	0,71 (0,03)	12,02 (1,84)	0,12 (0,01)	626,32 (2,22)	0,83 (0,02)	frutado ²
Acetato de hepitila ^a	1115	1118	75,06 (4,57)	0,12 (0,02)	ND	ND	18,86 (5,32)	0,13 (0,01)	ND	ND	ND	ND	madeira, frutado, rum, floral ²

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Éster													
Octanoato de metila ^a	1127	1126	144,08 (24,09)	0,22 (0,02)	35,83 (13,02)	0,08 (0,01)	11,00 (1,75)	0,08 (0,00)	ND	ND	121,96 (18,86)	0,16 (0,02)	laranja, frutas, verde ^{1,2}
E-2-Heptenoato de etila ^b	1149	NE	11,56 (1,73)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Hexanoato de isobutila ^a	1153	1148	22,27 (4,19)	0,03 (0,00)	22,32 (0,62)	0,05 (0,01)	ND	ND	ND	ND	148,38 (19,51)	0,20 (0,02)	doce, frutado, verde, tropical ²
Benzoato de etila ^a	1169	1170	9,33 (1,81)	0,01 (0,00)	ND	ND	9,54 (1,29)	0,07 (0,00)	ND	ND	117,21 (6,66)	0,16 (0,00)	flor, frutado, chá ^{1,2}
Benzenoacetato de metila ^a	1177	1177	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	32,40 (5,99)	0,04 (0,01)	mel, jasmim ²
Pentanoato de tridecila ^b	1179	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33,75 (5,60)	0,04 (0,01)	-
Dietil succinato ^a	1186	1191	85,15 (5,61)	0,13 (0,0)	657,79 (247,77)	1,49 (0,14)	ND	ND	ND	ND	370,80 (20,65)	0,49 (0,01)	vinho, frutado, melancia, flor ^{1,2}
E-4-Octanoato de etila ^a	1191	1187	189,38 (22,54)	0,29 (0,06)	25,37 (14,05)	0,06 (0,01)	36,36 (12,65)	0,25 (0,02)	ND	ND	ND	ND	fruta ²
Octanoato de etila ^a	1199	1199	ND	ND	9629,09 (2832,47)	21,84 (0,23)	266,98 (78,73)	1,86 (0,07)	140,55 (19,57)	1,38 (0,10)	5793,14 (223,57)	7,67 (0,49)	fruta, gordura, grão, terra molhada, verde ^{1,3}
10-Undecenoato de etila ^a	1204	1209	25012,20 (2498,68)	38,81 (0,88)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	46,16 (7,33)	0,06 (0,01)	tropical, frutado ^{2,4}
Acetato de octila ^a	1214	1211	53,98 (6,63)	0,08 (0,00)	24,60 (10,37)	0,05 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	frutado ¹
Benzenoacetato de etila ^a	1245	1243	9,08 (4,19)	0,01 (0,01)	12,62 (2,45)	0,03 (0,00)	12,44 (2,44)	0,09 (0,00)	ND	ND	103,33 (5,60)	0,14 (0,00)	mel ⁴
2-Octanoato de etila ^a	1248	1243	16,02 (6,07)	0,02 (0,01)	ND	ND	51,17 (13,01)	0,36 (0,01)	ND	ND	37,63 (1,84)	0,05 (0,00)	mofo, óleo, frutas, pungente ¹
Hexanoato de isopentila ^a	1252	1254	105,56 (15,12)	0,16 (0,01)	106,56 (39,02)	0,24 (0,02)	ND	ND	ND	ND	218,44 (1,05)	0,29 (0,01)	frutado ²
β-Fenetil acetato ^a	1256	1256	108,66 (10,17)	0,17 (0,00)	234,86 (65,02)	0,53 (0,00)	46,05 (7,99)	0,32 (0,01)	20,10 (3,25)	0,20 (0,02)	1534,80 (92,80)	2,03 (0,17)	rosa, mel, tabaco ¹
Salicilato de etila ^a	1268	1267	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74,34 (5,30)	0,10 (0,00)	pesado, doce, floral ²
6-Metil-2,4-Heptadienoato de etila ^b	1277	NE	ND	ND	ND	ND	8,24 (2,63)	0,06 (0,00)	ND	ND	ND	ND	-
Pentanodioato de dietila ^a	1284	1281	ND	ND	11,22 (5,15)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Éster													
(E)-Non-3-enoato de etila ^a	1286	1290	7,43 (1,17)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Hexanoato de pentila ^a	1290	1293	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	124,48 (0,67)	0,16 (0,01)	doce, verde, frutado, gordura ²
Octanoato de propila ^a	1294	1296	64,45 (7,18)	0,10 (0,00)	27,12 (4,64)	0,06 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	vinoso, óleo, frutado, conhaque ²
Nonanoato de etila ^a	1298	1298	170,23 (17,32)	0,26 (0,01)	88,45 (31,30)	0,20 (0,01)	6,47 (5,11)	0,05 (0,01)	ND	ND	221,41 (2,54)	0,29 (0,00)	frutado, rosa, cera, tropical ^{2,4}
Acetato de nonanol ^{1a}	1313	1314	32,00 (2,89)	0,05 (0,00)	17,02 (6,85)	0,04 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	doce, frutado, folha verde ²
3-Hidroxiocetadeca noato de metila ^b	1322	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16,22 (3,22)	0,02 (0,00)	-
3,7-Dimetil-2,6-octa dienoato de metila ^a	1324	1323	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	98,99 (4,16)	0,13 (0,01)	floral, ervas, cítrico, frutado, verde, gerânio ²
Decanoato de metila ^a	1326	1326	43,67 (5,82)	0,07 (0,00)	71,38 (75,40)	0,16 (0,28)	ND	ND	ND	ND	62,36 (0,88)	0,08 (0,00)	óleo, frutado, vinho ²
Octanoato de sec-butila ^b	1349	NE	26,70 (3,65)	0,04 (0,00)	12,93 (4,48)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	62,87 (0,98)	0,08 (0,00)	-
E-4-decenoato de etila ^a	1381	1388	12,71 (6,73)	0,02 (0,01)	10,68 (6,05)	0,02 (0,00)	42,93 (10,71)	0,30 (0,00)	ND	ND	38,90 (12,60)	0,05 (0,02)	verde, frutado, cera , conhaque ²
Hexanoato de hexilo ^a	1387	1384	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	36,04 (4,19)	0,05 (0,01)	casca de maçã, pêssego ¹
Decanoato de etila ^a	1399	1397	6192,58 (462,18)	9,61 (0,03)	3637,35 (1265,30)	8,25 (0,55)	62,68 (14,90)	0,44 (0,00)	51,21 (13,42)	0,50 (0,10)	2016,78 (154,42)	2,67 (0,27)	uva, fruta ^{1,2}
Acetato de Z-8-dodecenila ^b	1418	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,51 (1,84)	0,02 (0,00)	-
Octanoato de isopentila ^a	1451	1448	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25,37 (3,34)	0,03 (0,01)	doce, frutado, cera, abacaxi, óleo, verde ²
E-Etil cinamato ^a	1463	1462	22,65 (2,09)	0,04 (0,00)	15,89 (4,58)	0,06 (0,00)	ND	ND	ND	ND	42,30 (3,73)	0,06 (0,01)	flor, mel ¹
Araquidonato de metila ^b	1465	NE	ND	ND	ND	ND	41,81 (9,77)	0,29 (0,00)	ND	ND	7,84 (1,46)	0,01 (0,00)	-
Acetato de 7-metil-Z-tetradecen-1-ol ^b	1468	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,44 (2,35)	0,02 (0,00)	-
(E)-2-(Z)-4-Deca dienoato de etila ^a	1470	1479	ND	ND	ND	ND	108,05 (22,67)	0,75 (0,01)	ND	ND	30,04 (2,36)	0,04 (0,00)	pera ^{1,2}

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Éster													
Decanoato de isobutila ^a	1547	1545	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,47 (0,17)	0,01 (0,00)	-
Dodecanoato de etila ^a	1596	1597	328,19 (13,23)	0,51 (0,02)	345,60 (126,29)	0,78 (0,07)	ND	ND	11,91 (1,44)	0,12 (0,01)	160,68 (18,33)	0,21 (0,03)	folha verde, manga, floral, frutado ^{1,2,4}
Hexadecanoato de etila ^b	1612	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	54,75 (17,96)	0,07 (0,03)	cera, leve doce ^{1,2}
Hexanoato de 2-fenetila ^a	1648	1646	5,97 (2,01)	0,01 (0,00)	10,77 (7,40)	0,02 (0,01)	ND	ND	ND	ND	33,30 (6,65)	0,04 (0,01)	doce, cera, floral, madeira, suado ²
9-Tetradecenoato de etila ^b	1693	NE	ND	ND	6,72 (1,41)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Tetradecanoato de etila ^a	1696	1694	17,65 (0,02)	0,03 (0,00)	30,56 (6,71)	0,07 (0,00)	ND	ND	3,39 (0,62)	0,03 (0,01)	16,43 (3,73)	0,02 (0,01)	óleo, etéreo, violeta ^{1,2}
Octa-9,12-deca dienoato de etila ^b	1723	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21,46 (0,08)	0,03 (0,00)	-
Total	49769,93	77,23	49769,93	77,23	26243,49	59,51	4047,60	28,15	3001,08	29,49	19987,58	26,48	
Aldeído													
Pentanal ^b	613	NE	ND	ND	ND	ND	17,42 (2,80)	0,12 (0,01)	ND	ND	669,99 (6,85)	0,89 (0,01)	pungente, amêndoa, de ervas, verde ²
2-Metilbutanal ^b	616	NE	44,58 (0,24)	0,07 (0,00)	22,85 (17,85)	0,05 (0,03)	ND	ND	ND	ND	1002,41 (13,52)	1,33 (0,02)	verde, amêndoa, malte, cacau ²
3-Metilbutanal ^b	628	NE	ND	ND	ND	ND	104,44 (22,95)	0,73 (0,00)	ND	ND	411,56 (0,92)	0,55 (0,01)	frutado, gordura, amêndoa, torrado , ervas ^{2,4}
Hexanal ^b	699	NE	128,36 (5,19)	0,20 (0,01)	189,41 (54,23)	0,43 (0,00)	1234,12 (308,05)	8,58 (0,23)	1112,24 (72,81)	10,93 (0,00)	3993,42 (126,82)	5,29 (0,03)	grama, sebo, gordura, verde, frutado, ervas ^{1,2}
Furfural ^a	829	829	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1522,31 (61,08)	2,02 (0,03)	pão, amêndoa, doce ¹
(E)-2-Hexenal ^a	850	850	ND	ND	ND	ND	ND	ND	44,23 (23,55)	0,43 (0,31)	90,03 (5,01)	0,12 (0,00)	verde, folha verde ¹
Heptanal ^a	902	903	28,37 (3,06)	0,04 (0,00)	48,48 (10,01)	0,11 (0,01)	150,38 (37,97)	1,05 (0,03)	ND	ND	354,34 (15,21)	0,47 (0,01)	cítrico, verde, gordura, defumado, fruta ²
Benzaldeído ^a	956	955	67,46 (4,20)	0,10 (0,01)	125,71 (20,83)	0,28 (0,03)	168,31 (27,42)	1,17 (0,07)	53,56 (2,29)	0,53 (0,06)	2027,68 (48,64)	2,69 (0,01)	amêndoa, açúcar queimado ¹
5-Metilfurfural ^a	962	963	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	268,29 (13,55)	0,36 (0,01)	amêndoa, caramelo, açúcar queimado ¹
(E,E)-Hepta-2,4-dienal ^a	1010	1010	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	209,22 (0,93)	0,28 (0,01)	noz, gordura ¹

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Aldeído													
Benzeno-acetaldeído ^a	1041	1041	32,59 (3,18)	0,05 (0,00)	28,27 (7,26)	0,06 (0,00)	45,45 (11,20)	0,32 (0,01)	ND	ND	ND	ND	mel, doce, rosa, verde, grama, floral ²
(E)-2-Octenal ^a	1058	1056	ND	ND	ND	ND	382,31 (101,24)	2,66 (0,11)	71,12 (5,32)	0,70 (0,01)	1163,42 (36,00)	1,54 (0,01)	gordura, noz, doce, azedo, cera, verde ²
Nonanal ^a	1105	1103	207,20 (23,55)	0,32 (0,01)	114,31 (27,54)	0,26 (0,01)	485,71 (124,98)	3,38 (0,12)	124,93 (7,64)	1,23 (0,01)	1828,82 (67,22)	2,42 (0,03)	verde, frutado, floral, doce, gordura ²
(Z)-7-Hexadecenal ^b	1117	NE	ND	ND	ND	ND	24,50 (6,76)	0,17 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
(E,Z)-Nona-2,6-dienal ^a	1153	1153	ND	ND	ND	ND	10,39 (2,65)	0,07 (0,00)	ND	ND	ND	ND	pepino, melão ²
(E)-2-Nonenal ^a	1160	1160	15,79 (5,74)	0,02 (0,01)	14,73 (0,19)	0,03 (0,01)	91,75 (22,13)	0,64 (0,01)	16,38 (1,57)	0,16 (0,00)	701,10 (7,43)	0,93 (0,03)	verde, gordura, sebo, floral, doce, plástico ²
Decanal ^a	1206	1209	ND	ND	ND	ND	62,44 (19,58)	0,43 (0,04)	ND	ND	345,64 (2,69)	0,46 (0,02)	sabão, casca de laranja, sebo ¹
(E,E)-Nona-2,4-dienal ^a	1212	1214	ND	ND	ND	ND	13,53 (3,12)	0,09 (0,00)	ND	ND	ND	ND	gordura, cera, verde, floral, limão ^{1,2}
2,4-Nonadienal ^a	1213	1214	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	246,93 (5,26)	0,33 (0,02)	gordura, cera, verde, floral, limão ^{1,2}
(E)-2-Decenal ^a	1262	1263	13,66 (3,86)	0,02 (0,00)	ND	ND	30,62 (6,59)	0,21 (0,00)	ND	ND	200,54 (5,40)	0,27 (0,01)	verde, gordura, sebo, laranja ²
2-Fenil-2-butenal ^a	1271	1268	ND	ND	23,54 (7,32)	0,05 (0,00)	ND	ND	ND	ND	343,69 (13,31)	0,46 (0,03)	verde, vegetativo, floral, cacau ²
2,4-Decadienal ^a	1293	1285	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	296,27 (15,99)	0,39 (0,03)	-
(E,E)-Dodeca-2,4-dienal ^a	1315	1315	ND	ND	14,75 (6,38)	0,03 (0,02)	12,51 (2,55)	0,09 (0,00)	ND	ND	860,80 (77,23)	1,14 (0,13)	gordura, cera, fritura, verde, cítrico ²
(Z)-Octadeca-9,17-dienal ^a	1362	NE	ND	ND	13,12 (2,60)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	sabão, gordura, verde ¹
(E)-2-Undecenal ^a	1363	1361	ND	ND	ND	ND	11,66 (2,73)	0,08 (0,00)	ND	ND	97,10 (8,61)	0,13 (0,01)	sabão, gordura, verde ¹
2-Butil-2-octenal ^a	1373	1378	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	659,47 (57,15)	0,87 (0,10)	-
5-Metil-2-fenil-2-hexenal ^a	1488	1485	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	162,84 (20,53)	0,22 (0,03)	cacau ²
Total			538,01	0,83	595,18	1,35	2845,55	19,79	1422,47	13,98	17455,88	23,12	

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Álcool													
Etanol ^b	587	NE	2938,48 (26,93)	4,56 (0,31)	4183,26 (781,13)	9,49 (0,96)	401,05 (58,80)	2,79 (0,22)	625,04 (47,78)	6,14 (0,07)	ND	ND	-
3-Metil-2-Butanol ^b	633	NE	1104,75 (38,18)	1,71 (0,07)	3698,54 (1174,76)	8,39 (0,29)	ND	ND	ND	ND	252,20 (18,69)	0,33 (0,02)	frutado ²
(R)-(-)-3-Metil-2-butanol ^b	634	NE	ND	ND	ND	ND	57,97 (14,50)	0,40 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
(3-metil-oxirano-2-il) – Metanol ^b	637	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	77,19 (56,56)	0,76 (0,60)	ND	ND	-
3-Metil-1-Butanol ^a	649	642	1407,39 (89,90)	2,18 (0,03)	ND	ND	38,85 (12,70)	0,27 (0,03)	179,16 (66,22)	1,76 (0,76)	291,71 (10,01)	0,39 (0,00)	balsâmico, álcool, frutado, queijo ^{1,2}
2-Metil-1-Butanol ^b	651	NE	ND	ND	ND	ND	64,62 (20,41)	0,45 (0,04)	138,75 (172,01)	1,36 (1,59)	479,91 (21,93)	0,64 (0,01)	balsâmico, vinho, cebola madura, manteiga ²
1-Pentanol ^b	673	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	156,05 (7,18)	0,21 (0,00)	frutado, verde, doce, pungente ²
[R,R]-2,3-butanodiol ^b	688	NE	330,41 (13,99)	0,51 (0,02)	542,57 (167,93)	1,23 (0,03)	45,28 (23,20)	0,31 (0,24)	ND	ND	685,87 (58,82)	0,91 (0,05)	-
5-metil-2-Heptanol ^b	691	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,67 (1,67)	0,20 (0,00)	ND	ND	-
2,3-Butanodiol ^b	694	NE	98,19 (3,60)	0,15 (0,01)	135,24 (45,43)	0,31 (0,01)	29,88 (10,00)	0,21 (0,12)	10,17 (0,79)	0,10 (0,00)	307,49 (18,29)	0,41 (0,01)	frutado ²
1-Hexanol ^a	869	870	406,32 (32,94)	0,63 (0,00)	134,45 (40,75)	0,30 (0,01)	180,03 (52,60)	1,25 (0,09)	273,07 (23,49)	2,68 (0,05)	ND	ND	resina, flor, verde ¹
2-Heptanol ^a	902	902	ND	ND	ND	ND	38,66 (12,73)	0,27 (0,03)	114,95 (10,56)	1,13 (0,03)	ND	ND	cogumelo ¹
3-Decin-2-ol ^b	947	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38,33 (18,92)	0,05 (0,02)	-
1-Heptanol ^a	973	970	82,32 (17,24)	0,13 (0,02)	ND	ND	ND	ND	30,97 (3,07)	0,30 (0,01)	103,17 (14,94)	0,14 (0,02)	produto químico, verde ¹
1-Octen-3-ol ^a	981	981	138,21 (11,43)	0,21 (0,00)	71,26 (32,39)	0,16 (0,02)	120,00 (38,10)	0,83 (0,08)	142,22 (5,33)	1,40 (0,04)	651,10 (63,52)	0,86 (0,06)	alho, picante, borracha, cenouras, ervas ²
4,5-Dimetil-2-hepten-3-ol ^b	994	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	140,05 (8,72)	0,19 (0,01)	-
2-etil-1-Hexanol ^a	1032	1031	41,68 (7,99)	0,06 (0,01)	10,97 (2,62)	0,02 (0,00)	28,30 (9,84)	0,20 (0,02)	ND	ND	ND	ND	cítrico, frescor, floral, óleo, doce ²
Álcool benzílico ^a	1034	1034	33,47 (2,90)	0,05 (0,00)	50,18 (11,27)	0,11 (0,01)	38,83 (11,80)	0,27 (0,02)	ND	ND	1230,31 (453,64)	1,63 (0,64)	aromático, floral, frutado ²

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Álcool													
2,2-Dimetil-1-Octanol ^b	1050	NE	ND	ND	ND	ND	19,01 (7,39)	0,13 (0,02)	ND	ND	ND	ND	-
E-2-Octen-1-ol ^a	1070	1067	23,89 (3,78)	0,04 (0,00)	ND	ND	ND	ND	10,17 (0,10)	0,10 (0,01)	ND	ND	verde, cítrico ²
1-Octanol ^a	1074	1074	98,78 (14,09)	0,15 (0,01)	27,87 (11,49)	0,06 (0,01)	49,66 (14,35)	0,35 (0,02)	ND	ND	151,75 (19,83)	0,20 (0,02)	queimado, ervas, gordura, verde, floral ^{1,2}
3-Metil-2-(3-metilpentil)-3-buten-1-ol ^b	1079	NE	16,73 (3,48)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
2-Metil-4-hexen-3-ol ^b	1095	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	544,81 (23,80)	0,72 (0,01)	-
Álcool feniletílico ^a	1110	1110	2169,49 (72,83)	3,37 (0,15)	4099,55 (1046,82)	9,30 (0,27)	85,38 (20,70)	0,59 (0,01)	74,39 (8,84)	0,73 (0,04)	4695,98 (43,85)	6,22 (0,10)	doce, levedura, floral, picante, ervas, rosa ²
2-Metil-3-Octanol ^b	1147	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	182,90 (11,59)	0,24 (0,01)	-
(Z)-3-Nonen-1-ol ^a	1155	1150	8,97 (2,96)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	doce, verde ²
1-Nonanol ^a	1175	1171	145,54 (15,46)	0,23 (0,01)	48,20 (15,88)	0,11 (0,00)	ND	ND	ND	ND	262,12 (14,67)	0,35 (0,01)	gordura, verde, frutado ²
(E)-2-Decen-1-ol ^a	1241	1254	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	43,90 (9,43)	0,06 (0,01)	-
trans-9-Decalol ^a	1264	1252	ND	ND	ND	ND	19,59 (5,96)	0,14 (0,01)	ND	ND	194,87 (3,26)	0,26 (0,01)	-
1-Decanol ^a	1274	1272	38,28 (7,18)	0,06 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	gordura, floral, cera, frutado ^{2,4}
2-Butil-1-Octanol ^b	1306	NE	ND	ND	ND	ND	6,98 (0,39)	0,05 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
4,4,6-Trimetil-ciclohex-2-en-1-ol ^b	1341	NE	ND	ND	ND	ND	9,18 (2,92)	0,06 (0,01)	ND	ND	522,74 (49,99)	0,69 (0,08)	-
Z-9-Pentadecenol ^b	1427	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17,17 (0,18)	0,02 (0,00)	-
2-Fenil-2,4-octadienol ^b	1638	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,86 (0,12)	0,01 (0,00)	-
2-Metil-1-Hexadecanol ^b	1657	NE	ND	ND	3,64 (1,39)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	4,80 (1,72)	0,01 (0,00)	medical (medico) ⁷
Total			9082,91	14,09	13005,74	29,49	1233,27	8,58	1696,75	16,67	10963,09	14,52	

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Terpeno													
m-Xileno ^a	864	863	ND	ND	23,66 (4,69)	0,05 (0,00)	132,60 (27,96)	0,92 (0,01)	ND	ND	ND	ND	plástico ¹
α-Pineno ^a	929	939	ND	ND	ND	ND	22,82 (8,12)	0,16 (0,02)	ND	ND	44,93 (6,70)	0,06 (0,01)	frutado, doce, verde, madeira, pinho, cítrico ²
Isocumeno ^a	950	950	ND	ND	7,33 (2,56)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	solvente, doce ²
β-Pineno ^a	970	971	ND	ND	ND	ND	19,17 (5,33)	0,13 (0,01)	ND	ND	ND	ND	mofo, verde, doce, pinho, resina, madeira ²
α-Terpineno ^a	1013	1013	ND	ND	ND	ND	29,39 (8,40)	0,20 (0,01)	ND	ND	ND	ND	frutado, limão, refrescante ^{2,4}
β-Cimeno ^a	1022	1022	ND	ND	10,51 (4,51)	0,02 (0,00)	70,28 (16,24)	0,49 (0,00)	10,53 (4,34)	0,10 (0,04)	586,78 (42,63)	0,78 (0,04)	-
D-Limoneno ^a	1025	1030	69,26 (14,70)	0,11 (0,01)	87,66 (22,49)	0,20 (0,00)	159,74 (43,58)	1,11 (0,06)	119,28 (12,24)	1,17 (0,04)	633,05 (29,25)	0,84 (0,06)	cítrico, hortelã, laranja, frutas ^{1,2}
Farnesano ^a	1053	1065	ND	ND	ND	ND	20,62 (7,55)	0,14 (0,02)	13,11 (1,35)	0,13 (0,00)	ND	ND	-
Óxido de cis-linalol ^a	1071	1071	ND	ND	18,47 (8,94)	0,04 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	flor ¹
α-Terpinoleno ^a	1085	1084	ND	ND	ND	ND	22,63 (0,89)	0,16 (0,03)	ND	ND	ND	ND	madeira, frutado, doce, pinheiro, anis, óleo ^{2,4}
Epoxilinalol ^b	1168	NE	ND	ND	17,62 (5,06)	0,04 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	flor ¹
Mentol ^a	1170	1169	ND	ND	7,45 (2,04)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	hortelã-pimenta, fresco, madeira ²
Terpinen-4-ol ^a	1173	1174	ND	ND	ND	ND	67,77 (18,91)	0,47 (0,03)	6,41 (0,26)	0,06 (0,00)	ND	ND	madeira, doce, ervas, mofo, frutado ^{2,4}
α-Terpineol ^a	1188	1188	ND	ND	ND	ND	75,57 (20,68)	0,53 (0,03)	ND	ND	649,86 (2,78)	0,86 (0,03)	pêssego, anis, óleo, frutado, floral ²
β-Ciclocitral ^a	1217	1217	8,02 (0,57)	0,01 (0,00)	ND	ND	21,51 (5,62)	0,15 (0,01)	ND	ND	ND	ND	hortelã, doce, suave, verde, floral ^{1,2}
Citronelol ^a	1230	1230	14,47 (5,78)	0,02 (0,01)	13,58 (4,55)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	azedo, verde, doce, cítrico, floral, fresco ^{1,2}
Óxido de carvenona ^a	1235	1241	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	89,43 (10,16)	0,12 (0,01)	-
Dióxido de limoneno ^b	1250	NE	ND	ND	ND	ND	17,15 (4,43)	0,12 (0,00)	ND	ND	ND	ND	cítrico ²

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Terpeno													
Óxido de piperitona ^a	1276	1280	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	83,55 (8,11)	0,11 (0,01)	-
δ-Elemeno ^a	1335	1337	35,24 (5,06)	0,05 (0,00)	104,70 (28,28)	0,24 (0,15)	ND	ND	109,23 (5,47)	1,07 (0,01)	70,48 (6,31)	0,09 (0,01)	lima, óleo, madeira ²
α-Cubebeno ^a	1347	1350	15,77 (2,93)	0,02 (0,00)	31,21 (7,56)	0,07 (0,00)	13,22 (1,95)	0,09 (0,01)	19,13 (0,32)	0,19 (0,02)	45,37 (0,07)	0,06 (0,00)	erva, cera, madeira ^{1,2}
Acetato de citrionelol ^a	1354	1354	9,26 (0,89)	0,01 (0,00)	14,26 (5,02)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	98,90 (5,99)	0,13 (0,01)	cítrico, óleo, grão, perfumado, mofo, rosa ²
Geranil formato ^b	1366	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	15,99 (0,67)	0,02 (0,00)	fresco, seco, etéreo, verde ²
α-Ilangeno ^a	1367	1370	9,73 (1,54)	0,02 (0,00)	20,50 (7,23)	0,04 (0,00)	ND	ND	14,38 (0,11)	0,14 (0,01)	25,90 (1,22)	0,03 (0,00)	frutado ²
α-Copaeno ^a	1372	1375	128,31 (2,29)	0,20 (0,01)	84,84 (40,81)	0,19 (0,04)	23,59 (5,44)	0,16 (0,00)	56,26 (1,78)	0,55 (0,02)	ND	ND	madeira , terra ²
Cubedol ^b	1383	NE	12,75 (3,46)	0,02 (0,00)	15,85 (5,99)	0,03 (0,00)	31,44 (7,44)	0,22 (0,00)	ND	ND	ND	ND	-
Acetato nerilo ^a	1385	1385	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31,94 (0,81)	0,04 (0,00)	floral, rosa, frutado, framboesa, doce ^{2,4}
β-Cubebeno ^a	1387	1387	14,53 (1,74)	0,02 (0,00)	24,01 (7,18)	0,05 (0,00)	ND	ND	11,55 (0,04)	0,11 (0,01)	ND	ND	-
β-Elemeno ^a	1389	1391	120,36 (12,03)	0,19 (0,00)	55,87 (20,89)	0,13 (0,01)	ND	ND	30,39 (0,73)	0,30 (0,03)	100,66 (5,55)	0,13 (0,01)	ervas, cera ²
Isoledeno ^a	1392	1377	ND	ND	15,78 (2,09)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
α-Longipineno ^b	1394	NE	ND	ND	14,42 (4,27)	0,03 (0,00)	ND	ND	26,54 (0,34)	0,26 (0,02)	ND	ND	-
(-)-α-Gurjuneno ^a	1405	1406	37,62 (4,23)	0,06 (0,00)	12,89 (4,26)	0,03 (0,00)	ND	ND	8,40 (0,43)	0,08 (0,00)	35,77 (0,33)	0,05 (0,00)	terra, manga ²
Cariofileno ^a	1414	1418	282,18 (24,25)	0,44 (0,00)	174,97 (53,31)	0,40 (0,01)	31,87 (7,03)	0,22 (0,00)	86,44 (0,43)	0,85 (0,05)	129,45 (5,92)	0,17 (0,01)	mofo, verde, picante, madeira, frutado, doce ²
β-Copaeno ^a	1424	1422	18,26 (0,46)	0,03 (0,00)	27,55 (5,13)	0,06 (0,01)	ND	ND	22,94 (0,71)	0,23 (0,01)	10,77 (1,39)	0,01 (0,00)	-
γ-Elemeno ^a	1431	1434	17,09 (1,37)	0,03 (0,00)	53,11 (13,73)	0,12 (0,00)	ND	ND	32,97 (0,19)	0,32 (0,02)	16,15 (0,59)	0,02 (0,00)	verde, madeira, óleo ¹
α-Bergamoteno ^a	1433	1434	ND	ND	ND	ND	8,40 (1,80)	0,06 (0,00)	ND	ND	9,12 (0,94)	0,01 (0,00)	folha de chá ²

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Terpeno													
α -Guaieno ^a	1435	1438	ND	ND	23,97 (8,42)	0,05 (0,00)	ND	ND	20,13 (0,00)	0,20 (0,01)	15,70 (0,74)	0,02 (0,00)	doce, madeira, balsâmico, pimenta ^{1,2}
α -Muuroleno ^b	1440	NE	10,24 (2,03)	0,02 (0,00)	17,26 (7,29)	0,04 (0,00)	ND	ND	14,50 (0,26)	0,14 (0,01)	18,87 (0,29)	0,03 (0,00)	madeira ¹
Cedreno ^a	1443	1446	6,14 (3,24)	0,01 (0,00)	10,00 (4,37)	0,02 (0,00)	ND	ND	7,25 (0,15)	0,07 (0,01)	ND	ND	-
α -Himachaleno ^a	1445	1449	6,95 (2,54)	0,01 (0,00)	12,87 (7,04)	0,03 (0,00)	ND	ND	13,74 (0,06)	0,14 (0,01)	ND	ND	-
α -Cariofileno ^a	1448	1448	240,98 (31,86)	0,37 (0,02)	143,77 (56,45)	0,33 (0,04)	34,91 (7,34)	0,24 (0,00)	40,67 (0,44)	0,40 (0,02)	212,28 (23,99)	0,28 (0,04)	óleo, frutado, madeira ²
(E)- β -Fameseno ^a	1457	1453	ND	ND	ND	ND	10,25 (2,49)	0,07 (0,00)	ND	ND	ND	ND	óleo, fruta, cítrico, madeira ²
Epibiciclosesquifelandreno ^a	1458	1471	20,39 (3,76)	0,03 (0,00)	36,20 (5,37)	0,08 (0,01)	ND	ND	22,85 (0,72)	0,22 (0,01)	ND	ND	-
γ -Selineno ^a	1459	1455	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	37,65 (2,02)	0,05 (0,00)	madeira ¹
β -Guaieno ^a	1470	1467	15,72 (5,21)	0,02 (0,01)	8,33 (1,68)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	madeira, especiarias, óleo, picante, terra ^{1,2,4}
γ -Muuroleno ^a	1473	1473	29,06 (3,93)	0,05 (0,00)	49,68 (16,44)	0,11 (0,00)	ND	ND	47,88 (0,10)	0,47 (0,03)	ND	ND	erva, madeira, especiarias, óleo, terra ^{1,2}
Germacreno D ^a	1477	1477	222,20 (16,62)	0,34 (0,00)	558,25 (232,09)	1,27 (0,17)	ND	ND	726,55 (3,94)	7,14 (0,51)	166,25 (23,86)	0,22 (0,04)	madeira, especiarias, óleo, verde ^{1,2}
β -Ionona ^a	1483	1489	ND	ND	7,38 (0,71)	0,05 (0,01)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	violeta, madeira, grão, floral, verde, fruta ^{1,2}
($\pm$)-Cadineno ^a	1487	1481	ND	ND	17,26 (5,84)	0,04 (0,00)	ND	ND	15,15 (0,90)	0,15 (0,00)	ND	ND	-
α -Amorfenoleno ^a	1491	1490	21,47 (2,37)	0,03 (0,00)	31,60 (11,96)	0,07 (0,01)	ND	ND	29,36 (0,50)	0,29 (0,02)	ND	ND	madeira ²
(-)- α -Muuroleno ^a	1497	1496	78,70 (7,10)	0,12 (0,00)	47,69 (15,79)	0,11 (0,00)	ND	ND	42,17 (0,28)	0,41 (0,03)	34,98 (3,74)	0,05 (0,01)	madeira ¹
(+)- δ -Cadineno ^a	1504	1517	ND	ND	22,74 (7,57)	0,05 (0,00)	ND	ND	21,58 (0,73)	0,21 (0,01)	ND	ND	ervas ²
γ -Cadineno ^a	1510	1510	24,74 (2,38)	0,04 (0,00)	38,68 (11,58)	0,09 (0,00)	ND	ND	38,68 (0,09)	0,38 (0,03)	13,56 (1,07)	0,02 (0,00)	ervas ²
β -Himachaleno ^a	1513	1505	ND	ND	9,34 (1,74)	0,06 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Terpeno													
(-)-β-Cadineno ^a	1520	1520	415,29 (41,28)	0,64 (0,01)	142,51 (41,25)	0,32 (0,00)	76,10 (14,88)	0,53 (0,02)	131,18 (1,96)	1,29 (0,10)	244,97 (31,61)	0,32 (0,05)	verde, doce ²
Cadina-1,4-dieno ^a	1529	1528	5,88 (1,31)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
(-)-α-Cadineno ^a	1534	1533	7,28 (0,59)	0,01 (0,00)	12,33 (6,84)	0,03 (0,00)	ND	ND	8,82 (0,38)	0,09 (0,01)	ND	ND	seco, madeira ²
α-Calacoreno ^a	1539	1542	14,17 (0,95)	0,02 (0,00)	6,82 (3,33)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	11,64 (0,94)	0,02 (0,00)	madeira ¹
Germacreno B ^a	1552	1556	12,36 (1,18)	0,02 (0,00)	32,44 (10,53)	0,07 (0,00)	ND	ND	33,84 (0,38)	0,33 (0,03)	17,93 (14,35)	0,02 (0,02)	terra, especiarias, madeira, picante ^{1,2}
Cubeno ^{1a}	1644	1644	5,76 (0,27)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26,13 (4,43)	0,03 (0,01)	picante, ervas, chá verde ²
Cadaleno ^a	1660	1671	9,22 (0,01)	0,01 (0,00)	3,66 (0,38)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	15,11 (2,36)	0,02 (0,00)	-
Total			1951,37	3,03	2052,33	4,65	905,74	6,30	1781,93	17,51	3493,17	4,63	
Hidrocarboneto													
Pentano ^b	592	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1562,48 (279,01)	2,07 (0,31)	alcano ¹
3,4-Dimetil hexano ^b	616	NE	ND	ND	ND	ND	27,33 (4,91)	0,19 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
Tolueno ^b	669	NE	ND	ND	ND	ND	604,36 (122,48)	4,20 (0,09)	70,37 (0,87)	0,69 (0,05)	38,63 (0,72)	0,05 (0,00)	caramelo, frutado, borracha, solvente ²
2-Octeno ^a	812	810	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	73,45 (9,63)	0,10 (0,01)	-
Etilbenzeno ^a	855	857	91,33 (6,34)	0,14 (0,00)	65,27 (9,79)	0,15 (0,02)	338,38 (71,86)	2,35 (0,03)	124,00 (9,43)	1,22 (0,01)	182,71 (4,34)	0,24 (0,01)	etéreo, floral, doce ²
Estireno ^a	886	889	1268,58 (12,33)	1,97 (0,13)	646,36 (99,59)	1,46 (0,20)	2540,90 (399,15)	17,67 (1,21)	200,42 (14,42)	1,97 (0,01)	1017,46 (27,11)	1,35 (0,00)	doce, floral, balsâmico, picante, grão ^{1,2,8}
Nonano ^a	900	900	20,29 (0,91)	0,03 (0,00)	ND	ND	70,41 (16,15)	0,49 (0,00)	46,40 (5,28)	0,46 (0,02)	ND	ND	alcano ¹
Cumeno ^a	921	922	ND	ND	ND	ND	36,73 (13,51)	0,26 (0,04)	ND	ND	ND	ND	-
2-Propenil benzeno ^b	942	NE	ND	ND	ND	ND	31,94 (6,62)	0,22 (0,00)	ND	ND	ND	ND	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Hidrocarboneto													
1-Metiletilideno- ciclohexano ^a	944	955	ND	ND	ND	ND	13,94 (0,88)	0,10 (0,02)	ND	ND	39,24 (3,28)	0,05 (0,00)	-
1-Propil benzeno ^a	950	950	ND	ND	ND	ND	42,52 (9,53)	0,30 (0,00)	ND	ND	ND	ND	solvente, doce ²
1-etil-3-Metilbenzeno ^a	958	958	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18,42 (3,51)	0,18 (0,02)	ND	ND	
2,2,4,6,6- Pentametilheptano ^a	987	995	ND	ND	ND	ND	220,76 (65,27)	1,54 (0,11)	ND	ND	ND	ND	-
3-Etil-2-metil-1,3- hexadieno ^a	1028	1030	ND	ND	ND	ND	38,29 (11,07)	0,27 (0,02)	ND	ND	1121,14 (285,39)	1,49 (0,41)	-
5-etil-2,2,3- Trimetilheptano ^b	1029	NE	15,25 (4,83)	0,02 (0,01)	ND	ND	ND	ND	12,54 (3,90)	0,12 (0,03)	ND	ND	-
2,3,6,7-Tetrametil-Octano ^b	1031	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	58,16 (6,77)	0,57 (0,03)	ND	ND	-
5-etil-2,2,3-trimetil- Heptano ^b	1051	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28,37 (2,66)	0,28 (0,01)	ND	ND	-
3-etil-2,2-Dimetilpentano ^b	1076	NE	10,46 (1,56)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
(Z)-5-Trideceno ^b	1079	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14,23 (1,24)	0,14 (0,00)	ND	ND	-
4,7-Dimetil-undecano ^b	1102	NE	ND	ND	ND	ND	34,96 (9,66)	0,24 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
Undecano ^a	1108	1100	ND	ND	ND	ND	62,46 (18,42)	0,43 (0,03)	ND	ND	ND	ND	alcano ²
Trideceno ^b	1207	NE	178,15 (32,37)	0,28 (0,03)	131,26 (44,88)	0,29 (0,02)	ND	ND	506,57 (32,66)	4,98 (0,01)	ND	ND	suave, agradável, amendoim ^{2,7}
1,2-Diazaspiro [2.5]octano ^b	1238	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	102,02 (5,44)	0,14 (0,00)	-
2-Bromo dodecano ^b	1273	NE	ND	ND	ND	ND	10,01 (4,55)	0,07 (0,02)	ND	ND	ND	ND	-
2,7,10-Trimetil dodecano ^b	1280	NE	ND	ND	ND	ND	39,01 (11,36)	0,27 (0,02)	ND	ND	ND	ND	-
2,6,10-Trimetil- tetradecano ^b	1289	NE	ND	ND	ND	ND	10,44 (4,64)	0,07 (0,02)	ND	ND	ND	ND	-
4,6-Dimetil dodecano ^a	1301	1285	ND	ND	ND	ND	9,70 (0,94)	0,07 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Hidrocarboneto													
1,3,5-Trimetil-4-n-ciclo- octadecilciclo hexano ^b	1307	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25,69 (11,68)	0,03 (0,01)	-
2,6,11-Trimetil-dodecano ^a	1326	1320	ND	ND	ND	ND	30,24 (7,94)	0,21 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
3,8-Dimetil-undecano ^b	1343	NE	ND	ND	ND	ND	4,91 (0,94)	0,03 (0,00)	ND	ND	ND	ND	-
Tetradecano ^a	1400	1400	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22,45 (1,18)	0,03 (0,00)	alcano, ervas, doce ^{1,2}
Pentadeceno ^a	1481	1473	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	48,75 (7,88)	0,06 (0,01)	-
Pentadecano ^a	1500	1500	8,02 (0,37)	0,01 (0,00)	ND	ND	19,64 (4,44)	0,14 (0,00)	ND	ND	11,53 (1,17)	0,02 (0,00)	verde suave ²
Total			1592,08	2,47	842,89	1,91	4186,94	29,12	1079,48	10,61	4245,55	5,62	
Cetona													
2-Pentanona ^b	625	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,79 (2,01)	0,10 (0,03)	ND	ND	frutado, acetona ²
Acetoína ^b	634	NE	ND	ND	12,35 (4,59)	0,04 (0,00)	ND	ND	67,69 (20,92)	0,67 (0,25)	ND	ND	manteiga, creme ¹
2-Heptanona ^a	891	891	ND	ND	ND	ND	ND	ND	104,21 (7,93)	1,02 (0,01)	319,01 (21,71)	0,42 (0,02)	sabão ¹
3-Etilciclopentanona ^a	953	959	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	37,80 (3,90)	0,05 (0,00)	-
1-Octen-3-ona ^a	979	978	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	83,92 (5,35)	0,11 (0,00)	cogumelo, metal ¹
3-Octanona ^a	988	988	71,59 (5,85)	0,11 (0,00)	56,11 (22,48)	0,13 (0,01)	ND	ND	108,46 (7,87)	1,07 (0,01)	220,64 (15,99)	0,29 (0,01)	erva, manteiga, resina ¹
3-Octeno-2-ona ^a	1040	1037	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2688,34 (409,43)	3,56 (0,44)	gordura, picante ²
Acetofenona ^a	1063	1061	54,61 (10,44)	0,08 (0,01)	8,15 (3,74)	0,02 (0,00)	50,62 (15,83)	0,35 (0,03)	61,76 (4,48)	0,61 (0,00)	ND	ND	mofo, flor, amêndoa ¹
(E,E)-3,5-Octadien-2-ona ^a	1072	1072	ND	ND	ND	ND	27,76 (6,40)	0,19 (0,00)	ND	ND	465,10 (12,21)	0,62 (0,00)	fresco, doce, madeira, cogumelo ²
2-Nonanona ^a	1093	1093	31,22 (1,79)	0,05 (0,00)	11,13 (4,78)	0,02 (0,00)	ND	ND	ND	ND	184,59 (10,75)	0,24 (0,01)	frutado, sabão, gordura, verde, terra, assado ²

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Cetona													
3-Nonen-2-ona ^a	1140	1136	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	319,25 (6,81)	0,42 (0,00)	frutado, grão ²
Cicloudodecanona ^b	1246	NE	ND	ND	ND	ND	14,98 (3,70)	0,10 (0,00)	18,45 (2,20)	0,18 (0,01)	ND	ND	-
2-Sec-butilciclohexanona ^b	1247	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	71,25 (0,33)	0,09 (0,00)	-
6-Undecanona ^a	1272	1274	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	195,85 (7,24)	0,26 (0,02)	-
2-Undecanona ^a	1294	1294	ND	ND	ND	ND	22,39 (7,91)	0,16 (0,02)	ND	ND	ND	ND	frutado, verde, mofo, empoeirado ²
2-(2-Butinil)-ciclo- hexanona ^b	1311	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18,45 (9,85)	0,02 (0,01)	-
cis-Geranylacetona ^a	1453	1453	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22,05 (2,88)	0,03 (0,00)	gordura, metal ²
2-Tridecanona ^a	1496	1496	ND	ND	ND	ND	23,41 (4,97)	0,16 (0,00)	ND	ND	ND	ND	picante, ervas ²
Fitona ^b	1708	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,48 (5,03)	0,03 (0,01)	suave, cera, fresco, óleo, jasmim, aipo ²
Total			157,42	0,24	87,74	0,20	139,16	0,97	370,38	3,64	4646,73	6,15	
Ácido													
Ácido acético ^a	600	600	428,73 (48,41)	0,67 (0,13)	210,27 (31,09)	0,48 (0,06)	173,33 (7,12)	1,21 (0,23)	ND	ND	5817,90 (358,09)	7,71 (0,27)	azedo, vinagre, pungente ^{1,2}
Ácido isovalérico ^a	865	869	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	215,84 (28,27)	0,29 (0,03)	suor, ácido, ranço ¹
Ácido butanóico ^b	871	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	233,48 (171,67)	0,31 (0,22)	ranço, queijo, suor, manteiga ^{1,2}
Ácido hexanóico ^a	997	1000	ND	ND	120,16 (51,28)	0,27 (0,04)	56,54 (3,51)	0,39 (0,07)	ND	ND	ND	ND	suado, pungente, queijo, ranço ²
Ácido hexanóico ^a	1007	1000	178,14 (11,10)	0,28 (0,04)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	166,11 (15,02)	0,22 (0,03)	suado, pungente, queijo, ranço ²
Ácido 3-metil-pentanóico ^b	1050	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	929,47 (226,49)	1,23 (0,26)	suado, azedo, ervas, ligeiramente verde ^{2,4}
Ácido 3-metil-hexanóico ^b	1058	NE	ND	ND	162,66 (56,81)	0,37 (0,02)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Ácido													
Anidrido de ácido 1-metil- pentanóico ^b	1061	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	897,91 (50,22)	1,19 (0,03)	-
Ácido heptanóico ^a	1083	1083	ND	ND	ND	ND	15,56 (0,00)	0,11 (0,02)	ND	ND	105,70 (19,79)	0,14 (0,02)	gordura, azedo, suado, ranço ²
Ácido 2-heptenóico ^b	1133	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	87,85 (18,02)	0,12 (0,02)	-
Ácido octanóico ^a	1179	1179	ND	ND	ND	ND	10,45 (0,45)	0,07 (0,01)	ND	ND	802,78 (11,32)	1,06 (0,01)	gordura, queijo, fresco, musgo ²
Ácido (E)-2-octenóico ^a	1226	1245	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99,70 (4,68)	0,13 (0,01)	manteiga, caramelo ⁴
Ácido nonanóico ^a	1280	1275	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	446,74 (23,14)	0,59 (0,05)	verde, gordura, mofo, suado, azedo ²
3-Hidroxi-ácido dodecanóico ^b	1287	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21,05 (8,81)	0,03 (0,01)	-
Ácido caprílico ^a	1376	1374	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	165,90 (42,76)	0,22 (0,06)	ranço, gordura, sabão ^{1,2}
Ácido láurico ^a	1566	1566	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20,65 (3,04)	0,03 (0,00)	seco, metal, fraco, gordura, cera ^{1,2}
Ácido mirístico ^b	1687	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16,08 (3,49)	0,02 (0,01)	muito fraco, cera, óleo ²
Total			606,88	0,94	493,09	1,11824	255,89	1,78	160,47	1,58	10027,17	13,28	
Outros													
Etilenodiamina ^b	594	NE	38,05 (1,25)	0,06 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
1-Octanamina ^b	625	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30,86 (0,49)	0,04 (0,00)	-
2,4,5-Trimetil-1,3- dioxolano ^b	644	NE	43,58 (3,01)	0,07 (0,00)	ND	ND	16,77 (6,86)	0,12 (0,02)	ND	ND	128,57 (22,24)	0,17 (0,03)	-
2-Propenilideno ciclobuteno ^b	669	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	106,17 (24,43)	1,04 (0,17)	ND	ND	-
Pentiloxirano ^b	904	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	191,45 (0,37)	0,25 (0,01)	-
2,6-Dimetilpirazina ^a	911	912	ND	ND	35,86 (6,58)	0,08 (0,00)	ND	ND	ND	ND	705,03 (84,47)	0,93 (0,09)	noz assado, cacau, carne assada ¹

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Outros													
Butirolactona ^a	912	917	19,76 (1,75)	0,03 (0,01)	ND	ND	ND	ND	10,52 (0,95)	0,10 (0,02)	ND	ND	doces, aromático, caramelo ²
2-Pentilfurano ^a	991	993	146,11 (13,24)	0,23 (0,00)	68,66 (10,95)	0,15 (0,02)	244,26 (56,73)	1,70 (0,01)	125,53 (9,93)	1,23 (0,02)	950,93 (65,31)	1,26 (0,05)	manteiga, feijão verde ²
2-Etil-6-metilpirazina ^a	997	1001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	197,37 (12,80)	0,26 (0,01)	assado, noz, cacau ²
2-Etil-5-metilpirazina ^a	999	1001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	166,86 (10,17)	0,22 (0,01)	fruta, doce, grama, noz, assado ^{1,2}
1,3-Diclorobenzeno ^a	1006	1014	ND	ND	577,44 (55,87)	1,31 (0,25)	482,15 (140,78)	3,35 (0,23)	ND	ND	ND	ND	-
1,4-Diclorobenzeno ^a	1008	1014	495,29 (19,14)	0,77 (0,03)	ND	ND	ND	ND	411,67 (40,84)	4,05 (0,13)	ND	ND	-
γ-Acetilbutirolactona ^a	1052	1040	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	519,60 (557,90)	0,69 (0,71)	cumarina, doce ²
2-Metil-2-Undecanotiol ^b	1079	NE	ND	ND	ND	ND	22,09 (6,00)	0,15 (0,01)	ND	ND	ND	ND	-
3-Etil-2,5-dimetilpirazina ^a	1080	1079	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	298,85 (22,08)	0,40 (0,02)	batata, noz, queimado, pungente, torrado ^{1,2}
5-Acetildihidro-2(3H)-furanona ^b	1129	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	120,80 (1,99)	0,16 (0,01)	-
γ-Nonalactona ^a	1361	1367	6,44 (2,20)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	coco, pêssego, frutado, madeira ^{1,2}
3,5-Dietil-2-metil-pirazina ^a	1162	1162	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	101,27 (4,97)	0,13 (0,00)	cozido, cacau, chocolate, rum, doce, assado ^{1,2}
2,3-Dihidrotiofeno ^b	1215	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	132,12 (3,63)	0,18 (0,00)	-
3-Fenilfurano ^a	1218	1224	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31,50 (6,87)	0,04 (0,01)	cacau, verde, hortelã ²
2,3-Dihidrobencofurano ^a	1223	1219	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	77,54 (19,44)	0,10 (0,02)	-
5-Hidroximetilfurfural ^a	1230	1230	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	210,48 (2,82)	0,28 (0,01)	gordura, mofo, cera, flores ^{1,2}
Piranona ^a	1143	1141	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	64,57 (14,56)	0,09 (0,02)	assado ²
1,4-Dietoxibenzeno ^b	1345	NE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	59,96 (2,60)	0,08 (0,01)	-

(continuando)

Compostos	IR experi- mental	IR litera- tura	Óleos de resíduos agroindustriais								Óleo comercial		Aroma
			Tempranillo		Syrah		Isabel		Chenin Blanc		OPB		
			Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	Abundância (10 ⁵) (DP)	% Área (DP)	
Outros													
γ-Nonalactona ^a	1361	1367	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	135,58 (8,62)	0,18 (0,02)	coco, pêssego, frutado, madeira ^{1,2}
Epoxi-2-decenal ^a	1379	1374	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	60,28 (1,41)	0,08 (0,00)	metal, verde ¹
Total			749,23	1,16	681,96	1,55	765,27	5,32	653,89	6,43	4183,59	5,54	
NI													
	644		ND	ND	69,63 (23,99)	0,16 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
	611		ND	ND	6,56 (2,33)	0,01 (0,00)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
	662		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	41,84 (2,45)	0,06 (0,00)	-
	939		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	97,23 (14,30)	0,13 (0,02)	-
	1087		ND	ND	16,72 (11,19)	0,04 (0,01)	ND	ND	ND	ND	235,19 (18,13)	0,31 (0,02)	-
	1135		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	83,35 (10,67)	0,11 (0,01)	-
	1241		ND	ND	ND	ND	ND	ND	10,29 (2,13)	0,10 (0,01)	ND	ND	-
	1303		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25,29 (10,17)	0,03 (0,01)	-
	1665		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,93 (2,60)	0,01 (0,00)	-
Total			-	-	92,91	0,21	-	-	10,29	0,10	492,83	0,65	

NE: IR não encontrado na literatura; NI: composto não identificado; ND: Composto volátil não determinado; DP: Desvio padrão (N=3); Referências: ¹ Acree e Arn (2004); ² Pherobase (2011); ³ Sampaio (2013); ⁴ FAO (2016b); ⁵ Jordán *et al.* (2002); ⁶ Ciampone (2007); ⁷ Iraqi *et al.* (2005); ⁸ Zepka *et al.* (2014). a: Composto identificado através do espectro de massa e índice de retenção linear. b: Composto tentativamente identificado somente através do espectro de massa.

(conclusão)

6 CONCLUSÕES

As sementes de uva presentes em resíduos agroindustriais do Vale do São Francisco, PE/BA, mostraram bom potencial de uso para extração de óleo por prensagem a frio; notadamente os resíduos da vinificação das uvas tintas Syrah e Tempranillo, que exibiram os maiores teores de lipídios (entre 18,31 e 22,82% base seca), e que, por prensagem a frio poderiam produzir até 132 kg óleo/tonelada semente seca,

Os óleos gerados exibiram densidade relativa dentro dos padrões de identidade estabelecidos para o produto, bem como baixos índices de peróxido e acidez, o que indica boa estabilidade oxidativa dos óleos, propriedade importante para uso culinário, especialmente em processos de fritura. Os índices de iodo dos óleos permitiram a classificação dos mesmos como “semi-seco”, e junto com seus índices de saponificação indicaram adicionalmente, aplicação potencial dos óleos como ingredientes de sabonetes líquidos, “shampoos” e produtos correlatos da indústria cosmética.

Os óleos se mostraram ricos nos ácidos graxos essenciais ω -6 (entre 63,92% e 70,58%) e ω -9 (entre 16,24% e 22,57%), e em tocotrienóis chegando a níveis de 249,2 mg/kg de α -tocotrienol e 249,8 mg/kg de γ -tocotrienol, o que recomenda o uso dos mesmos na alimentação humana.

Os óleos apresentaram notas aromáticas descritas por equipe sensorial treinada como “frutal”, “floral”, “banana” e “frescor”, dentre outras. As amostras apresentaram perfis de aroma bastante distintos uma das outras, os quais variaram possivelmente em função de diferenças do varietal e do processamento aplicado às uvas.

As melhores condições de isolamento dos voláteis do *headspace* dos óleos por HS-SPME (DVB/Car/PDMS) ocorreram com a exposição da fibra a 61,5°C por 39 minutos. Em geral, os ésteres se mostraram classe química majoritária nos óleos, notadamente; 10-undecenoato de etila, butanoato de etila, hexanoato de etila, acetato de etila, acetato de isoamila, octanoato de etila e decanoato de etila. Ésteres se apresentaram em maior concentração nos óleos elaborados com os resíduos da vinificação das uvas tintas Syrah e Tempranillo, justificando assim as maiores intensidades ($p \leq 0,05$) percebidas nessas amostras das notas aromáticas descritas como “doce”, “frutal”, “floral”, “banana” e “frescor”.

Um grande número de terpenos (entre 22 e 41 voláteis) foram também identificados nos óleos, notadamente 41 na Syrah e 34 na Tempranillo. Entre os terpenos presentes em maior proporção nas amostras encontravam-se Germacreno D, D-Limoneno, δ -Elemeno.

As diferenças marcantes observadas entre os óleos com relação aos seus perfis de aroma e de voláteis recomendam um estudo prévio do resíduo agroindustrial da uva quando o mesmo se destinar à extração de óleo para aplicações culinárias ou cosméticas, casos em que o aroma define grandemente a qualidade e aceitação do produto final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE, T. E.; ARN, H. **Flavornet** – Gas chromatography-olfactometry (CG-O) of natural products. New York State Agricultural Experiment Station. Cornell (EUA): Cornell

University. Ano 2004. Disponível em: <<http://www.flavornet.org/>>. Acesso em: abril de 2016.

AGOSTINI, F.; BERTUSSI, R. A.; AGOSTINI, G.; SANTOS, A. C. A. dos; ROSSATO, M.; VANDERLINDE, R. Supercritical Extraction from Vinification Residues: Fatty Acids, α -Tocopherol, and Phenolic Compounds in the Oil Seeds from Different Varieties of Grape. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 9 p., 2012.

AKBAR.,E., YAAKOB, Z., KAMARUDIN, S.K., ISMAIL, M., SALIMON, J. Characteristic and composition of Jatropha Curcas oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock. **European Journal Scientific Research**, v. 29, n. 3, p. 396–403, 2009.

ALSBERG, C. L.; TAYLOR, A. E. The fats and oils: a general view. **Stanford: Food Research Institute**, p.103, 1928.

ALVHEIM, A. R.; TORSTENSEN, B. E.; LIN, Y. H.; LILLEFOSSE, H. H.; LOCK, E. J.; MADSEN, L.; HIBBELN, J. R.; MALDE; M. K. Dietary linoleic acid elevates endogenous 2-arachidonoylglycerol and anandamide in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) and mice, and induces weight gain and inflammation in mice. **British Journal of Nutrition**, v. 109, p. 1508–1517, 2013.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the agricultural chemists**. 11th ed. revisada. Washington, 2007.

AOCS - American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5th ed. Champaign, USA, 2009.

ARROYO, I. P. K. **Óleo de Semente de Uva: Efeito de Parâmetros sobre o Rendimento na Extração**. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, abr. 2003.

ARVANITOYANNIS, I. S.; LADAS, D.; MAVROMATIS, A. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 475–487, 2006.

ASTM. American Society for Testing and Materials Committee E-18 on Sensory Evaluation of Materials and Products. **Guidelines for the selection and training of sensory panel**

members. In: ASTM. Special Technical Publication 758, West Conshohocken, PA: ASTM International, p. 5-30, 1981.

BADA, J. C.; LEÓN-CAMACHO, M.; COPOVI, P.; ALONSO, L. Characterization of grape seed oil from wines with protected denomination of origin (PDO) from Spain. **Grasas y Aceites**, v. 66, n. 3, 6 p., 2015.

BAIL, S., STUEBIGER, G., UNTERWEGER, H., BUCHBAUER, G. Characterization of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 108, n. 3, p. 112-1132, 2008.

BARRETO, H. C. S.; FILHO, A. A. M.; FREITAS, L. dos S.; FRANCO, C. R.; SANTOS, R. C.; SOUSA, R. de C. P. Análises CG/FID e TG/DTG de Óleos de Semente de Uvas. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 5, n. 3, 1 p., 2014.

BARROS, E. P.; MOREIRA, N.; PEREIRA, G. E.; LEITE, S. G. F.; REZENDE, C. M.; PINHO, P. G. de. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines. **Talanta**, v. 101, p. 177–186, 2012.

BEIRA, Elyas. **Wine Terms to Know: Lees.** Disponível em: <<http://www.chelseawinevault.com/blog/wine-terms-to-know-lees/>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

BELE, C.; MATEA, C. T.; RADUCU, C.; MIRESAN, V.; NEGREA, O. Tocopherol Content in Vegetable Oils Using a Rapid HPLC Fluorescence Detection Method. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 41, n. 1, pp. 93-96, 2013.

BELITZ, H.-D., GROSCH, W. & SCHIEBERLE, P. Changes in Acyl Lipids of Food. **Food Chemistr. Editora:** Springer: 4ª Ed. rev., Berlin, p. 203, 2009.

BIASOTO, A. C. T.; NETTO, F. M.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Acceptability and preference drivers of red wines produced from *Vitis labrusca* and hybrid grapes. **Food Research International**, v. 62 p. 456–466, 2014.

BIASOTO, A. C. T.; SAMPAIO, K. L.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Dynamics of the loss and emergence of volatile compounds during the concentration of

cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.) and the impact on juice sensory quality. **Food Research International**, v. 69, p. 224-234, 2015.

BOECK, H. Expanding and Expelling. In. **The AOCS Lipid Library**. Publicado em: 23 fev. 2011. Disponível em: < <http://lipidlibrary.aocs.org/processing/expanding/index.htm>>. Acesso em: 03 de fev. de 2015.

BOTINEȘTEAN, C.; HĂDĂRUGĂ, N.G.; HĂDĂRUGĂ, D.I. e JIANU, I. Fatty acids composition by gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS) and most important physical-chemicals parameters of tomato seed oil. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v. 18, n. 1, p. 89-94, 2012.

BRACHT, C. K.; MENEZES, M. L. de; UGRI, M. C. B. A.; PEREIRA, N. C. Determinação das Isotermas de Equilíbrio das Sementes de Uva das Variedades Cabernet Sauvignon e Bordô. **Engevista**, v. 17, n. 1, p. 44-58, 2015.

BRASIL. Agencia Nacional de vigilância Sanitária (Anvisa) **Resolução RDC nº 270, de 22 setembro de 2005**. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 set. 2005a.

BRASIL. Agencia Nacional de vigilância Sanitária (Anvisa) **Resolução RDC nº 269, de 22 setembro de 2005**. Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (Idr) de Proteína, Vitaminas e Minerais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 set. 2005b.

CAMPOS, C. A.; CEOLIN, F.; TOMASETO, W. Uva Americana, *Vitis labrusca* L. In. **Normas de classificação. Programa Brasileiro para Modernização da Horticultura**. Disponível em: <http://www.hortibrasil.org.br/jnw/index.php?option=com_content&view=article&id=138&Itemid=110>. Acesso em: 30 fev. 2015.

CANBAY, H. S.; BARDAKÇI, B. Determination of Fatty Acid, C, H, N and Trace Element Composition in Grape Seed by GC/MS, FTIR, Elemental Analyzer and ICP/OES. **SDU Journal of Science (E-Journal)**, v. 6, n. 2, p. 140-148, 2011.

CANUTI, V.; CONVERSANO, M.; CALZI, M. L.; HEYMANN, H.; MATTHEWS, M. A.; EBELER, S. E. Headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass

spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, p. 3012-3022, 2009.

CASTRO, R.; NATERA, R.; BENITEZ, P.; BARROSO, C.G. Comparative analysis of volatile compounds of ‘fino’ sherry wine by rotatory and continuous liquid–liquid extraction and solid-phase microextraction in conjunction with gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 513, p. 141–150, 2004.

CATANEO, C. B.; CALIARI, V.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, p. 93–102, 2008.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 207p., 2003.

CHERCHIARA, T.; CHIDICHIMO, G.; RAGUSA, M. I.; BELSITO, E. L.; LIGUORI, A.; ARIOLI, A. Characterization and utilization of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) seedoil. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 2, p. 423–426, 2010.

CERQUEIRA, B. **Morfofisiologia vegetal e movimentos vegetais. Organologia vegetal O corpo das plantas traqueófitas é dividido em três grandes partes: Raiz; Caule; Folhas**. 2013. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/2487471/>>. Acesso em: 17 jan. 2015.

CHAVAN, M. J.; SHINDE, D. B.; NIRMAL, S. A. Major volatile constituents of *Annona squamosa* L. bark. **Natural Product Research**, v. 20, n. 8, p.754-757, 2006.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: glossário**. Lavras, MG: UFLA. 256 p. 2006.

CHOI, Youngmin, LEE, Junsoo. Antioxidant and antiproliferative properties of a tocotrienol-rich fraction from grape seeds. **Food Chemistry**, v. 114, n. 4, p. 1386-1390, 2009.

CIAMPONE, S. **Perfil de voláteis em water phase de maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa Degener*) e avaliação de seu potencial para a produção de essência natural**. 2007. 117 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos – Deptº de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

CODEVASF. **Companhia de desenvolvimento dos Vale do São Francisco e Parnaíba. Resíduo De Uva Pode Ser Usado Para Engorda De Ovinos.** Publicado em: outubro 2004. Disponível em: <http://www.codevasf.gov.br/noticias/2004/20041001_06/>. Acesso em: 17 de jan. de 2015.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). Codex standards for named vegetable oils, CODEX STAN 210-1999 (Amendment-2015). **Codex Alimentarius**, Roma, Italia, 2015.

DAL BOSCO, S. M.; CONDE, S. R. **Nutrição e saúde**, 1ª Ed., p. 231, Lajeado: Univates, 2013.

DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 165-178, 1991.

DELTEIL, D. La macération préfermentaire à froid (MPF) des raisins méditerranéens et rhodaniens. **Revue des Oenologues et des Techniques Vitivinicoles et Oenologiques: Magazine Trimestriel d'Information Professionnelle**, v. 31, n. 112, p. 29-32, 2004.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

ESTEBAN, B.; RIBA, J.-R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164-171, 2012.

FACHINELLO, J. C.; PASA, M. da S.; SCHMTIZ, J. D.; BETEMPS, D. L. Situação e perspectivas da fruticultura de clima temperado no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 1, p. 109-120, 2011.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Corporate Document Repository. Chapter 5: Processing and refining edible oils.** Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/v4700e/V4700E0a.htm>>. Acesso em: 05 de abril de 2016a.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Online Edition: "Specifications for Flavourings".** Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-flav/iframesearch.html>>. Acesso em: 15 de abril de 2016b.

FAOSTAT. © **FAO Statistics Division 2016, production-crops**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/636/DesktopDefault.aspx?PageID=636#ancor>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, v. 115, p. 933–938, 2009.

FARVID, M. S.; DING, M.; PAN, A.; SUN, Q.; CHIUVE, S. E.; STEFFEN, L. M.; WILLETT, W. C.; HU, F. B. Dietary linoleic acid and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of prospective cohort studies. **Circulation**, v. 130, n. 18, p. 1568-1578, 2014.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 4ª edição: editora Artmed, 2010.

FERNANDES, L.; CASAL, S.; CRUZ, R.; PEREIRA, J. A.; RAMALHOS, E. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 161–166, 2013.

FERNÁNDEZ, C. M.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á.; RODRÍGUEZ, J. F. Production of biodiesel from winery waste: Extraction, refining and transesterification of grape seed oil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 18, p. 7030–7035, 2010.

FERREIRA, V.; LÓPEZ, R.; e CACHO, J. F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1659–1667, 2000.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. F.; FERRARA, M.A.; NEPOMUCENO, A.L.; MOLINARI, H. B. C.; BOM, E. P. S. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste Biomass Valor**, v. 1, n. 1, p. 65-76, 2010.

FIORI, L. Grape seed oil supercritical extraction kinetic and solubility data: Critical approach and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 1, p. 43–54, 2007.

FIORI, L.; LAVELLI, V.; DUBA, K. S.; HARSHA, P. S. C. S.; MOHAMED, H. B.; GUELLA, G. Supercritical CO₂ extraction of oil from seeds of six grape cultivars: Modeling

of mass transfer kinetics and evaluation of lipid profiles and tocol contents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 94, p. 71–80, 2014.

FRANCESCATO, L. N.; DEUSCHLE, R. A. N.; MALLMANN, C. A.; ALVES, S. H.; HEINZMANN, B. M. Atividade antimicrobiana de *Senecio heterotrichius* DC. (Asteraceae). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 2, p. 239-245, 2007.

FRANCIS, I. L.; e NEWTON, J. L. Determining wine aroma from compositional data. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, p. 114–126, 2005.

FREITAS, L. dos S.; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Effect of experimental parameters in the pressurized liquid extraction of brazilian grape seed oil. **Separation and Purification Technology** (Print), V. 116, p. 313-318, 2013.

FREITAS, L. dos S.; JACQUES, R.; RICHTER, M.; SILVA, A.; CARAMÃO, E. Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil. **Journal of Chromatography**, V. 1200, p. 80-83, 2008a.

FREITAS, L. dos S.; OLIVEIRA, J. V. de; DARIVA, C.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: Extraction yields and characterization of free glycerol compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 2558–2564, 2008b.

GARCIA-PEREZ, J. V.; GARCIA-ALVARADO, M. A.; CARCEL, J. A.; MULLET, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): influence of drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 49-58, 2010.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B.; Da SILVA, M. A. A. P.; JANZANTI, N. S.; ALVES, G. L. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by the Osme gas chromatography/ olfactometry technique. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 14, p. 1455-1462, 2003.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B.; Da SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N.; ALVES, G. L. Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry. **Food Science and Technology / Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie**, v. 39, n. 4, p. 372-377, 2006.

GEMCO Energy Machinery Co., Ltd. **YZS-95 Oil Expeller**. Disponível em: <<http://www.oil-expellers.com/Product/YZS-95-Oil-Expeller/>>. Acesso em: 03 fevereiro de 2015.

GUINAZ, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

Henan Talent International CO., Ltd. **6YL-95C oil press machine**. Disponível em: <<http://www.screwoilpress.com/Product/6YL-95C-oil-press-machine.html>>. Acesso em: 03 fev. de 2015.

HOED, V. V; BARBOUCHE, I.; CLERCQ, N. De; DEWETTINCK, K.; SLAH, M.; LEBERD, E.; VERHÉ, R. Influence of filtering of cold pressed berry seed oils on their antioxidant profile and quality characteristics. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1848–1855, 2011.

HUSSEIN, S.; ABDREBBA, S. Physico-chemical Characteristics, Fatty Acid, Composition of Grape Seed Oil and Phenolic Compounds of Whole Seeds, Seeds and Leaves of Red Grape in Libya. **International Journal of Applied Science and Mathematics**, v. 2, n. 5, p. 2394-2894, 2015.

IACOBELLIS, N. S.; LO CANTORE, P.; CAPASSO, F.; SENATORE, F. Antibacterial activity of Cuminum cyminum L. and Carum carvi L. essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 57-61, 2005.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. 1ª ed. digital. São Paulo, 1020 p., 2008.

IBGE. **Senso agropecuário 2014, lavoura permanente 2014**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php>>. Acesso em: 04 jan. 2016.

IBRAVIN. Instituto Brasileiro de Vinho. **Avaliação setorial**. 2013. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/public/upload/statistics/1380742265.pdf>>. Acesso em: 17 jan. de 2015.

Info collections. **Oil extraction, The hydraulic press.** Disponível em: <<http://collections.infocollections.org/ukedu/en/d/Jnr18se/5.8.html>>. Acesso em: 03 fev. de 2015.

IRAQI, R.; VERMEULEN, C.; BENZEKRI, A.; BOUSETA, A.; COLLIN, S. Screening for Key Odorants in Moroccan Green Olives by Gas Chromatography – Olfactometry/Aroma Extract Dilution Analysis. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 53, n.4, p. 1179–1184, 2005.

JACKSON, R. S. **Wine science: Principles, practice and perception** (3ª ed.). San Diego, CA, USA: Elsevier Inc. p. 645, 2008.

JALES, K. A.; MAIA, G. A.; GARRUTI, D. S.; SOUZA NETO, M. A.; JANZANTTI, N. S.; FRANCO, M. R. B. Evaluacion de los compuestos odoriferos del jugo de maracaya amarillo por GC-MS y GC-O (OSME). **Noticias técnicas del laboratorio**, v. 3, p. 1-3, 2005.

JENNINGS, W.G.; SHIBAMOTO, T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. **San Francisco Academic Press**, 472 p., 1985.

JOHNSON L. A. Recovery, Refining, Converting, and Stabilizing Edible Fats and Oils. **Food Lipids** (second ed.), Marcel Dekker, New York, 2002.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; SHAW, P. E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*Passiflora edulis Sims F. Flavicarpa degner*) by GC-MS and GC/O. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 50, p.1523-1528, 2002.

JORDÁN, M. J.; GOODNER, K. L.; SHAW, P. E. Volatile Components in Banana (*Musa acuminata colla cv. Cavendish*) and Yellow Passion Fruit (*Passiflora edulis sims f. flavicarpa degner*) as Determined by GC-MS and GC-Olfatometry. **Proceedings...** Florida State Horticultural Society. V. 114, p. 153-157, 2001a.

JORDÁN, M. J.; TANDON, K.; SHAW, P.E.; GOODNER, K. L. Aromatic profile of aqueous banana essence and banana fruit by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 49, n. 10, p. 4813-7, 2001b.

KALUA, C. M. e BOSS, P. K. Evolution of volatile compounds during the development of Cabernet Sauvignon grapes (*Vitis vinifera* L.). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 57, p. 3818–3830, 2009.

KAMAL-ELDIN, A; Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 12, p. 1051–1061, 2006.

KAMEL, B. S.; DAWSON, H.; KAKUDA, Y. Characteristics and Composition of Melon and Grape Seeds Oils and Cakes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, n. 5, p. 881–883, 1985.

KAPOOR, R.; NAIR, H. Gamma-linolenic acid oils. F. Shahidi (Ed.), **Bailey's industrial oil and fat products** (6th ed.), John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2005.

KEYZERS, R. A.; BOSS, P. K. Changes in the volatile compound production of fermentations made from musts with increasing grape content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1153-1164, 2010.

KIM, H.; KIM, S.-G.; CHOI, Y.; JEONG, H.-S.; LEE, J. Changes in Tocopherols, Tocotrienols, and Fatty Acid Contents in Grape Seed Oils during Oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 487–489, 2008.

KISHINO, A. Y.; CARVALHO, S. L. C. de; ROBERTO, S. R. (Ed.). **Viticultura tropical: o sistema de produção do Paraná**. Londrina, PR: IAPAR, 366 p. 2007.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 79, n. 9, p. 847-854, 2002.

KOBA, K.; YANAGITA, T. Health benefits of conjugated linoleic acid (CLA). **Obesity Research e Clinical Practice**, v. 8, n. 6, pp. 525–532, 2014.

LACHMAN, J.; HEJTMÁNKOVÁ, A.; HEJTMÁNKOVÁ, K.; HORNÍČKOVÁ, Š.; PIVEC, V.; SKALA, O.; DĚDINA, M.; PŘIBYL, J. Towards complex utilization of winemaking residues: Characterization of grape seeds by total phenols, tocopherols and essential elements content as a by-product of winemaking. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 445–453, 2013.

LEÃO, K. M. M.; SAMPAIO, K. L.; PAGANI, A. A.C.; DA SILVA, M. A. A. P. Odor potency, aroma profile and volatiles composition of cold pressed oil from industrial passion fruit residues. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 280–286, 2014.

LIM, J. H.; GERHART-HINES, Z.; DOMINY, J. E.; LEE, Y.; KIM, S.; TABATA, M.; XIANG, Y. K.; PUIGSERVER, P. Oleic acid stimulates complete oxidation of fatty acids through protein kinase A-dependent activation of SIRT1-PGC1 α complex. **Journal of Biological Chemistry**, v. 288, n. 10, p.7117-7126, 2013.

LÓPEZ-OLIVA, M. E.; AGIS-TORRESA, A.; GARCÍA-PALENCIA, P.; GOÑI, I.; MUÑOZ-MARTÍNEZ, E. Induction of Epithelial Hypoplasia in Rat Cecal and Distal Colonic Mucosa by Grape Antioxidant Dietary Fiber. **Nutrition Research**, v. 26, 12, p. 651-658, 2006.

LUTTERODT, H.; SLAVIN, M.; WHENT, M.; TURNER, E.; YU, L. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. **Food Chemistry**, v. 128, n. 2, p. 391–399, 2011.

MAIER, T.; SCHIEBER, A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 112, p. 551–559, 2009.

MARASCBIN, R. dos P., IANSSEN, C., VENDRUSCOLO, L. F., DIAS, P. F., CARO, M. S. B., MARASCBIN, M. Biomassa Residual Proveniente da Indústria viti-vinícola. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 29, p. 142-145, 2002.

MARINVAL, P. **Vigne sauvage et Vigne cultivée dans le Bassin méditerranéen: Emergence de la viticulture - Contribution archéo-botanique**. In L'Histoire du Vin, une Histoire de Rites (Office International de la Vigne et du Vin, eds), p. 137–172, 1997.

MATTHÄUS, B. **Changes of the aroma components and the sensory evaluation of native grape seed oil during storage**. 4th Euro Fed Lipid Congress “Oils, Fats and Lipids for a Healthier Future – The Need for Interdisciplinary Approaches”, 1–4 October, Madrid (Spain) 2006.

MATTHÄUS, B. Virgin grape seed oil: Is it really a nutritional highlight?. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 110, p. 645–650, 2008.

MCGOVERN, P. E. Ancient wine: the search for the origins of viniculture. **Princeton University Press**, p. 392, 2004.

MDIC-ALICEWEB. **Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet**. Site mantido pela Secretaria de Comércio Exterior e pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 20 de jan. 2015.

MEDINA, S. P.; OLIVEIRA, C. G.; BASSAN, N.; PAULA, A. V. de. Caracterização de óleos vegetais de semente de uva e algodão. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e aplicada**, v. 36, n. 1, 2015.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. Boca Raton, USA: CRC Press/Taylor & Francis, 448p., 2007.

MELLO, L. M. R. de. **Vitivinicultura Brasileira: Panorama 2012**. In Comunicado Técnico nº 137. ISSN 1808-6802, Bento Gonçalves-RS. Junho, 2013.

MELLO, L. M. R. de; SILVA, G. A. da. **Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de Uva do Rio Grande do Sul**. In Comunicado Técnico nº 155. ISSN 1808-6802, Bento Gonçalves-RS. Fevereiro, 2014.

MENDES-PINTO, M. M. Carotenoid Breakdown Products the-norisoprenoids-in wine aroma. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 483, n. 2, p. 236-245, 2009.

MORALES, M. T.; RIOS, J. J.; APARICIO, R. Changes in the Volatile Composition of Virgin Olive Oil during Oxidation: Flavors and Off-Flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, V. 45, p. 2666-2673, 1997.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais nas indústrias de alimentos**. Ed. Varela, São Paulo 1998.

MORSHED, M.; FERDOUS, K.; KHAN, M. R.; MAZUMDER, M. S. I., ISLAM, M. A.; UDDIN, Md. T. Rubber seed oil as a potential source for biodiesel production in Bangladesh. **Fuel**, v. 90, n. 10, pp. 2981–2986, 2011.

MOSKOWITZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Wesport: Food & Nutrition Press, 605p., 1983.

MOSKOWITZ, H. R. Ratio scales of sugar sweetness. **Perception & Psychophysics**, v. 7, n.5, p. 315-320, 1970.

NARESH, B.; REDDY, M. S.; VIJAYALAKSHMI, P.; REDDY, V.; DEVI, P. Physico-chemical screening of accessions of *Jatropha curcas* for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 40, p. 155–161, 2012.

NAZIRI, E.; NENADIS, N.; MANTZOURIDOU, F. Th.; TSIMIDOU, M. Z. Valorization of the major agrifood industrial by-products and waste from Central Macedonia (Greece) for the recovery of compounds for food applications. **Food Research International**, v. 65, p. 350-358, 2014.

NOGUEIRA, J. P. **Compostos Voláteis, Poder Odorífero e Perfil de Aroma de Óleo Extraído de Resíduos do Processamento de Graviola (*Annona muricata* L.)**. 2015. 124 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-Se, 2015.

OLIVEIRA, G. de P.; ECHEVENGUÁ, M. M.; MESSIAS, R. da S.; AUGUSTO-RUIZ, W. Extração do óleo de semente de uva por prensagem. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, [S.l.], v. 13, n. 2, p. 93-105, 2008.

OSAWA, C. C.; GONCALVES, L. A. G.; Da SILVA, M. A. A. P. Odor Significance of the Volatiles Formed During Deep-Frying With Palm Olein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 2, p. 183-189, 2013.

PARDO, J. E.; RUBIO, M.; PARDO, A.; ZIED, D. C.; ÁLVAREZ-ORTÍ, M. Improving the quality of grape seed oil by maceration with grinded fresh grape seeds. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, p. 1266–1272, 2011.

PASSOS, C. P., YILMAZ, S., SILVA, C. M., COIMBRA, M. A., Enhancement of grape seed oil extraction using a cell wall degrading enzyme cocktail. **Food Chemistry**, v. 115, p. 48–53, 2009.

PASSOS, C. P.; SILVA, R. M.; SILVA, F. A. da; COIMBRA, M. A.; SILVA, C. M. Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pre-treated seed. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 3, p. 225–229, 2009.

PEARSON, D. **The Chemical Analysis of Food**, 8th ed. J. A. Churchill, London, p. 535, 1981.

PHEROBASE (2011). Disponível em: <www.pherobase.com/database/kovats/kovatsindex.php>. Acesso em: 5 abril de 2016.

PORTO, C. da; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1076–1080, 2013.

PRADHAN, R. C.; MISHRA, S.; NAIK, S. N.; BHATNAGAR, N.; VIJAY, V. K. Oil expression from Jatropha seeds using a screw press expeller. **Biosystems Engineering**, v. 109, n. 2, p. 158–166, 2011.

PRADO, J. M.; DALMOLIN, I.; CARARETO, N. D. D.; BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; OLIVEIRA, J. V.; BATISTA, E. A.C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 249–257, 2012.

PROTAS, J. F. da S.; CAMARGO, U. A.; MELO, L. M. R. de. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas. In. **Embrapa Uva e Vinho**. Bento Gonçalves, RS. 2014.

RAPP, A.; MANDERY, H. Wine aroma. **Experientia**, v. 42, p. 873–884, 1986.

REGULAMENTO (CE) Nº 479/2008 DO CONSELHO de 29 de Abril de 2008 - Jornal Oficial da União Europeia (PT) L148 – 6.6.2008, p. 1-61. Disponível em: <<http://www.ibravim.com.br/admin/UPLarquivos/221220081515152.pdf>>. Acesso em: 17 de jan. 2015.

REINECCIUS, G. **Flavor chemistry and technology**. 2.ed. CRC Press Taylor & Francis Group: Boc-a Raton, FL, EUA, 489p. 2006.

RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEAN, A. and DUBOURDIEU, D. The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. John Wiley & Sons, Ltd, New York, **Handbook of Enology**, v. 2, 2006.

RIZZON, L. A.; HOFFMANN, A. **Sistema de Produção de Grapa**. In. Embrapa Uva e Vinho Sistemas de Produção, 14. ISSN 1678-8761 Versão Eletrônica. Dez. 2006.

ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 460–465, 2008.

ROCKENBACH, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; FETT, R. Composição de ácidos graxos de óleo de semente de uva (*Vitis vinifera* L. e *Vitis labrusca* L.). **Brazilian Journal Food Technology**, p. 23-26, 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor. p. 358, 2009.

ROMBAUT, N.; SAVOIRE, R.; THOMASSET, B.; CASTELLO, J.; HECKE, E. V.; LANOISELLÉ, J-L. Optimization of oil yield and oil total phenolic content during grape seed cold screw pressing. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p. 26–33, 2015.

SALES-CAMPOS, H.; SOUZA, P. R.; PEGHINI, B. C.; da SILVA, J. S.; CARDOSO, C. R. An overview of the modulatory effects of oleic acid in health and disease. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 201-210, 2013.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; DA SILVA, M. A. A. P. Comparison of techniques for the isolation of volatiles from cashew apple juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 299-312, 2015.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. T. C.; NASCIMENTO E. J. M.; CALDAS E. A. B.; DA SILVA, M. A. A. P. Dynamics of the recovery of aroma volatile compounds during the concentration of cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.). **Food Research International**, v. 51, n.1, p. 335-343, 2013.

SAMPAIO, K. L.; GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R.; JANZANTTI, N. S.; DA SILVA, M. A. A. P. Aroma volatiles recovered in the water phase of cashew apple (*Anacardium occidentale* L.) juice during concentration. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n.10, p. 1801-1809, 2011.

SAMPAIO, K. L. **Identificação do perfil de voláteis e caracterização de seus impactos odoríferos em waterphase e essências naturais de caju, (*Anacardium occidentale* L.)**. 2007. 157 p. *Tese* (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2007.

SÁNCHEZ PALOMO, E.; DÍAZ-MAROTO HIDALGO, M. C.; GONZÁLEZ-VIÑAS, M. A.; e PÉREZ-COELLO, M. S. Aroma enhancement in wines from different grape varieties using exogenous glycosidases. **Food Chemistry**, v. 92, p. 627-635, 2005.

SANTOS, C. E. dos; KIST, B. B.; CARVALHO, C. de, REETZ, E. R.; DRUM, M. **Anuário Brasileiro da Fruticultura 2014**. Santa Cruz do Sul. Editora Gazeta Santa Cruz, 2013.

SANTOS, L. P.; MORAIS, D. R.; SOUZA, N. E.; COTTICA, S. M.; BOROSKI, M.; VISENTAINER, J. V. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1414-1418, 2011.

SANTOS, O. V.; CORRÊA, N. C. F.; SOARES, F. A. S. M.; GIOIELLI, L. A.; COSTA, C. E. F.; LANNES, S. C. S. Chemical evaluation and thermal behavior of Brazil nut oil obtained by different extraction processes. **Food Research International**, v. 47, n. 2, p. 253–258, 2012.

SAURA-CALIXTO, F. Dietary fiber as a carrier of dietary antioxidants: an essential physiological function. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 43–49, 2011.

SAVOIRE, R.; LANOISELLÉ, J.-L.; VOROBIEV, E. Mechanical continuous oil expression from oilseeds: a review. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, p. 1–16, 2013.

ŞEKER, M. E.; ÇELİK, A.; DOST, K. Determination of Vitamin E Isomers of Grape Seeds by High-Performance Liquid Chromatography–UV Detection. **Journal of Chromatographic Science**, v. 50, n. 2, p. 97-101, 2012.

SHINAGAWA, F. B.; SANTANA, F. C. de; MANCINI-FILHO, J. Efeito do óleo de semente de uva prensado a frio nos marcadores bioquímicos e perfil inflamatório de ratos. **Revista de Nutrição**, v. 28, n. 1, p. 65-76, 2015.

SHINAGAWA, F. B.; YOSHIME, L.; SANTANA, F. C.; OLIVEIRA, L. R.; ARAUJO, E.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds of the cold pressure grape seed oil and its correlation with oxidative stability. In: Antioxidants and redox process in health - Bilateral meeting Brazil-Japan, 2013, São Paulo. **Anais...** do Bilateral Meeting Brazil-Japan - antioxidants and redox process in health, p. 47-47, 2013.

SHRADER, J. H. New Food Oil from Grape Seed. **Current Topics**, p. 852-853, 1919.

SILVA, L. M. Caracterização dos subprodutos da vinificação. **Millenium**, Viseu, n.28, p.123-133, out. 2003. Disponível em: <<http://www.ipv.pt/millenium/millenium28/10.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2015.

SILVA, P. S. de; LUBEN, R.; SHRESTHA, S.S.; KHAW, K. T.; HART, A. R. Dietary arachidonic and oleic acid intake in ulcerative colitis etiology: a prospective cohort study using 7-day food diaries. **European Journal of Gastroenterology & Hepatology**, v. 26, n 1, p.11-8, 2014.

SINGH, J.; BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 75-82, 2000.

SRI HARSHA, P. S. C.; GARDANA, C.; SIMONETTI, P.; SPIGNO, G.; LAVELLI, V. Characterization of phenolics, *in vitro* reducing capacity and anti-glycation activity of red grape skins recovered from winemaking by-products. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 263–268, 2013.

STEELE, D, H.; THORNBURG, M. J.; STANLEY, J. S.; MILLER, R. R.; BROOKE, R.; CUSHMAN, J. R.; CRUZAN, G. Determination of styrene in selected foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1661–1665, 1994.

STEVENS, S. S. The direct estimation of sensory magnitudes-loudness. **The American Journal of Psychology**, v. 69, n.1, p. 1-25, 1956.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v. 28, n. 11, p. 24, 26, 28, 29, 32, 34, 1974.

STUART, B. H. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. Editora Wiley, Ingraterra, 444 p., março, 2007.

STYGER, G.; PRIOR, B.; BAUER, F. F. Wine flavor and aroma. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 8, p. 1145-1159, 2011.

SUMBY, K. M.; GRBIN, P. R.; JIRANEK, V. Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 1–16, 2010.

SUN, J. D-Limonene: Safety and Clinical Applications. **Alternative Medicine Review**, v. 12, n. 3, p. 259-264, 2007.

SWIEGERS, J. H.; BARTOWSKY, E. J.; HENSCHKE, P. A.; PRETORIUS, I. S. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 11, p. 139–173, 2005.

TERES, S.; BARCELO-COBLIJN, G.; BENET, M.; ALVAREZ, R.; BRESSANI, R.; HALVER, J.E.; ESCRIBA, P. V. Oleic acid content is responsible for the reduction in blood pressure induced by olive oil. **Proceedings...** National Academy of Sciences of the USA, v. 105, n. 37, p. 13811–13816, 2008.

The Olive Oil Source. **Hydraulic olive press**. Disponível em: <<http://www.oliveoilsource.com/definition/hydraulic-olive-press>>. Acesso em: 03 fev. de 2015.

THIS, P., LACOMBE, T., THOMAS, M. R. Historical origins and genetic diversity of wine grapes. **Trends in Genetic**, v. 22, n. 9, p. 511–519, 2006.

TININIS, A. G.; ASSONUMA, M. M.; TELASCREA, M.; PERES, C. C.; SILVA, M. R. S. R. M.; FAVORETO, R.; CAVALHEIRO, A. J. Composição e variabilidade química de óleo essencial de *Casearia sylvestris* SW. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 8, n. 4, p. 132-136, 2006.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI FOPPA, E. CORINALDESI, F.; TOSSINI, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 260-267, 2013.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; PEDRETTI, E. F.; DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 511–516, 2012.

VALIM, M. F.; ROUSEFF, R. L.; LIN, J. Gas chromatographic-olfatometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 1010-1015, 2003.

VASSILIOU, E. K.; GONZALEZ, A.; GARCIA, C.; TADROS, J. H.; CHAKRABORTY, G.; TONEY, J. H. Oleic acid and peanut oil high in oleic acid reverse the inhibitory effect of insulin production of the inflammatory cytokine TNF- α both *in vitro* and *in vivo* systems. **Lipids in Health and Disease**, v. 8, n. 1, p. 8-25, 2009.

VERDÉLIO, A. EBC Agência Brasil. **Química Verde: projeto da Embrapa agrega valor ao bagaço de uva**. Publicado em: novembro de 2014. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/pesquisa-e-inovacao/noticia/2014-11/quimica-verde-projeto-da-embrapa-agrega-valor-ao-bagaco-de-uva>>. Acesso em: 17 de jan. de 2015.

WERKHOFF, P.; GÜNTERT, M.; KRAMMER, G.; SOMMER, H.; KAULEN, J. Vacuum Headspace Method in Aroma Research: Flavor Chemistry of Yellow Passion Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 1076–1093, 1998.

WIJENDRAN, V.; HAYES, K. C. Dietary n – 6 and n – 3 fatty acid balance and cardiovascular health. **Annual Review of Nutrition**, v. 24, p. 597-615, 2004.

YANG, Z.; Baldermann, S.; Watanabe, N. Recent studies of the volatile compounds in tea. **Food Research International**, v. 53, n. 2, p. 585-599, 2013.

YANG, C.; WANG, Y.; LIANG, Z.; FAN, P.; WU, B.; YANG, L.; WANG, Y.; LI, S. Volatiles of grape berries evaluated at the germplasm level by headspace-SPME with GC–MS. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1106–1114, 2009.

YANG, Y.; DUAN CH DU, H.; TIAN, J.; PAN, Q. Trace element and rare earth element profiles in berry tissues of three grape varieties. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 61, p. 401–407, 2010.

YU, L.; ZHOU, K.; PARRY, J. Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils. **Food Chemistry**, v. 91, p. 723-729, 2005.

ZEPKA, L. Q.; GARRUTI, D. S.; SAMPAIO, K. L.; MERCADANTE, A. Z.; SILVA, M. A. A. P. da. Aroma compounds derived from the thermal degradation of carotenoids in a cashew apple juice model. **Food Research International**, v. 56, p. 108-114, 2014.

ZHAO, L.; YAGIZ, Y.; XU, C.; JIANG, L.; CHUNG, S.; MARSHALL, M. Identification and Characterization of Tocotrienols in Muscadine Grape Seed Oil and their Inhibitory

Effects on Adipogenesis and Inflammation. **The FASEB Journal**, v. 29, n. 1, p. 390-398, 2015.

APÊNDICE

APÊNDICE A - TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO

Prezado voluntário, sou Lary Souza Olegário, discente de mestrado pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Sergipe, responsável pelo desenvolvimento desta pesquisa intitulada “COMPOSTOS VOLÁTEIS, PODER ODORÍFERO E PERFIL DE AROMA DE ÓLEO EXTRAÍDO DE RESÍDUO AGROINDÚSTRIAL DE UVA”. O objetivo geral dessa pesquisa é estudar as características sensoriais do aroma de óleos extraídos de semente de uva. O aroma deste óleo será analisado sensorialmente e para tanto estamos solicitando a sua participação voluntária. A análise sensorial é a melhor forma para estabelecer as características sensoriais de um produto, determinando diferenças de intensidades, aceitação ou preferência a partir da avaliação humana. É importante salientar que o produto a ser testado nesta pesquisa é seguro, não trará riscos à saúde dos voluntários e não será necessária à ingestão do mesmo, apenas a avaliação do aroma.

Este estudo seguirá os preceitos éticos da resolução 466/2012 do Ministério da Saúde, que contém diretrizes e normas para a pesquisa com seres humanos.

Durante a realização dos testes você contará com o auxílio da pesquisadora, que esclarecerá quaisquer dúvidas e prestará toda assistência necessária.

As informações pessoais serão mantidas em sigilo, assegurando a sua privacidade. A qualquer momento você poderá solicitar esclarecimentos sobre o curso da pesquisa ou sobre a metodologia, bastando para isso contatar a pesquisadora responsável no local dos testes informado a seguir. Se você se sentir constrangido(a) ou de alguma forma onerado(a) poderá abandonar o teste em qualquer fase, sem qualquer penalização ou prejuízo.

A participação nos testes não deverá provocar despesa financeira, uma vez que você será convidado(a) a participar somente nos dias e horários que tiver disponibilidade e estiver presente na Universidade Federal de Sergipe (UFS). Os testes não requerem a ingestão do produto, apenas a inalação, por se tratar de uma avaliação de aroma. Qualquer dúvida, nossa equipe científica estará à disposição no Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Sergipe ou pelo telefone (79) 9193-1324.

Ao concordar com a participação no estudo, por favor, assine abaixo que leu e entendeu os esclarecimentos supracitados. A assinatura deve ser realizada em duas vias, sendo uma disponibilizada ao voluntário e outra arquivada sob responsabilidade da engenheira de alimentos Lary Souza Olegário.

São Cristóvão, ____/____/____

Voluntário

Lary Souza Olegário

APÊNDICE B - Termos descritores, definições e referência utilizada na Análise Descritiva das amostras de óleo de semente de uva.

Termos descritores	Descrição	Referências
Doce	Sensação olfativa associada a óleos doces.	Forte: Essência de baunilha Dr. Oetker®.
Frutal	Sensação olfativa associada aos frutos de clima temperados.	Forte: Salada de frutas com maçã, banana, uva Itália.
Óleo	Sensação olfativa associada óleo vegetal refinado.	Forte: Óleo de soja Soya® novo.
Floral	Sensação olfativa do perfume de qualquer flor	Perfume de pétalas de rosa branca e lírio.
Oxidado	Nota aromática associada ao cheiro de óleo oxidado	Forte: Óleo de soja Soya® oxidado.
Banana	Aroma característico de Banana madura ou passas	Forte: Banana comum madura
Torrado	Nota aromática associada a amêndoas torradas	Forte: Óleo de abóbora Gea ®
Frescor	Sensação nasal associada a refrescância nasal (nervo trigeminal)	Forte: Gelo
Semente de uva	Aroma associado a semente de uva após esmagamento	Forte: Semente de uva Isabel
Fermentado	Sensação olfativa característica de bebida alcoólica fermentada	Forte: Vinho branco de mesa suave Quinta do Morgado®
Maracujá	Aroma característico de semente de maracujá	Forte: Semente de maracujá verde triturada após suco

Azeite	Nota aromática de azeite extra virgem (até 0,8% de acidez)	Forte: Azeite extra virgem de oliva Prezunic®
--------	--	---

APÊNDICE C - Ficha sensorial gerada consensualmente para a Análise Descritiva dos óleos de semente de uva.

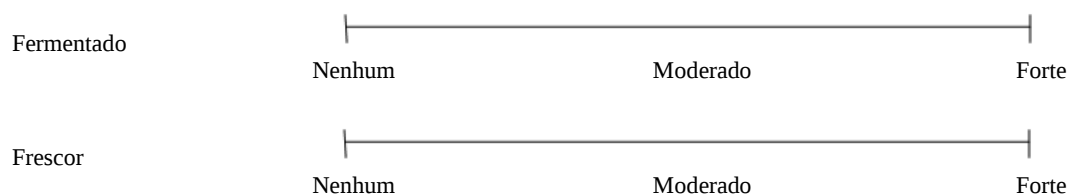
ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DE ÓLEO DE SEMENTE DE UVA

Nome: _____ **Data:** _____

Por favor, CHEIRE as amostras codificadas da esquerda para direita e avalie a intensidade das notas aromáticas presente em cada uma das amostras. **Instruções:** Faça um traço vertical na linha horizontal que melhor descreva cada atributo.

AROMA

Doce	
Frutal	
Floral	
Óleo	
Azeite	
Oxidado	
Torrado	
Banana	
Maracujá	
Semente de uva	



ANEXO I - Resumo das condições de isolamento e análise de compostos voláteis de polpa, suco integral e óleo de uva empregadas por estudos importantes sobre o tema.

CONDIÇÕES	REFERÊNCIAS				
	Barros <i>et al.</i> (2012)	Sanchez-Palomo <i>et al.</i> (2005)	Castro <i>et al.</i> (2004)	Yang <i>et al.</i> (2009)	Bail <i>et al.</i> (2008)
Amostra	Vinho	Polpa uva	Vinho	Uva	Óleo
Isolamento por SPME					
Preparação da amostra	5 mL + 2 g NaCl	14g + 1 ou 2µL de (4-nonanol em EtOH, 1,067 g.L ⁻¹)	25 mL + 3 g NaCl + 75 µl solução 4-methyl-2-pentanol	50 g + 1g CaCl ₂ + 10g NaCl + 0,1mL (41 mg/L 3-octanol ethanolic solution (8g))	10g
Volume do vial	20 mL	30 mL	50 mL	15 mL	-
Tempo e temperatura de equilíbrio da amostra	5 min 45°C	20 min 70°C	15 min 40°C	20 min 40°C	10 h 22°C
Tipo da fibra	DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)	PDMS/DVB (65 µm)	CAR/PDMS (85 µm)	PDMS/DVB (65 µm)	DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)
Tempo e temperatura de exposição da fibra	30 min 45°C	20 min 70°C	45 min 40°C	30 min 40°C	-
Condições CG					
Fluxo de gás de arraste	He 1mL.min ⁻¹	He 1mL.min ⁻¹	He 1,1mL.min ⁻¹	He 1mL.min ⁻¹	He 1mL.min ⁻¹
Temperatura do injetor	-	250 °C	280°C	220°C	-
Split/Splitless	Splitless	Split/Splitless 5 min (splitless mode 0.8 min)	Splitless 2 min	Splitless 3 min	Splitless 4 min (1:40)
Tipo da coluna	Capilar VF-5 ms (30m x 0,25mm x 0,25µm)	Capilar BP-21 (50m x 0,32mm x 0,32µm)	Capilar DB-WAX (60m x 0,25mm x 0,25µm)	Capilar HP-5MS (30m x 0,25mm x 1,0µm)	RTx-5 (60m x 0,25mm x 0,25µm)
Programação da coluna	40°C~1min Rampa 5°C.min ⁻¹ até 230°C	70°C~5min 1°C.min ⁻¹ 95°C~10min 2°C.min ⁻¹ 190°C~40min	35°C~10min Rampa 5°C.min ⁻¹ até 100°C 3°C.min ⁻¹ 210°C~40min	40°C~5min 2°C.min ⁻¹ 70°C~2min 3°C.min ⁻¹ 120°C 5°C.min ⁻¹ 150°C 10°C.min ⁻¹ 220°C~2min	38°C~1min 2,5°C.min ⁻¹ 175°C 50°C.min ⁻¹ 220°C~2min
Temperatura do transfer line	-	280°C	-	280°C	250°C
Programação MS					
Temperatura da fonte de íons	-	178°C	-	230°C	160°C

Energia de ionização	70 eV	70 eV	70 eV	70 eV	70 eV
Intervalo de massa	35-600 m.z ⁻¹ 6 scan.min ⁻¹	35-350 m.z ⁻¹ 1 scan.min ⁻¹	30-450 m.z ⁻¹	29-540 m.z ⁻¹ 2,88 scan.s ⁻¹	10-300 m.z ⁻¹
Número total de picos	64	16 compostos	>70 (32 compostos)	60 compostos	-

‘-‘ refere-se a parâmetros não informados pelos autores.