



UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Valorizzazione dei raspi per il recupero di zuccheri e composti antiossidanti



Giorgia Spigno

Danila Amendola, Luana Maggi, Dante M. De Faveri

Università Cattolica del Sacro Cuore
Istituto di Enologia e Ingegneria Agro-alimentare
Via Emilia Parmense, 84 29122 Piacenza
giorgia.spigno@unicatt.it Tel 0523 599181





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Valorizzazione dei raspi d'uva



OBIETTIVI

Recuperare

✓ Antiossidanti



Settore alimentare –
cosmetico – farmaceutico –
materiali

✓ Zuccheri (Strutturali e non strutturali)



Settore alimentare –
fermentazioni - materiali

✓ Lignina



Antiossidanti - materiali

✓ Cellulosa



Materiali - bioetanolo





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Composizione chimica dei raspi



Componenti	Chardonnay	Moscato	Müller-Thurgau	Barbera	Nebbiolo	Pinot Noir	Sig
Umidità (% s.s)	9.5±0.1a	8.9±0.0a	9.0±0.1a	10.8±0.0a	10.6±1.7a	8.6±0.1a	0.01
Ceneri (% s.s)	7.8±0.3bc	6.5±0.1a	9.0±0.1d	7.7±0.0bc	8.1±0.1c	7.5±0.1b	0.00
K (g kg ⁻¹)	31.7 ±1.7d	25.8±0.2b	26.2±0.26a	27.7±0.1a	29.8±0.4c	31.7±0.5cd	0.00
Ca (g kg ⁻¹)	5.0±0.7c	9.4±1.0b	8.8±0.3a	7.6±0.1a	7.2±0.6d	4.8±0.3c	0.00
Mg (g kg ⁻¹)	0.8±0.1c	0.8±0.1b	1.3±0.1a	3.4±0.0a	1.6±0.0e	1.2±0.1d	0.00
Na (mg kg ⁻¹)	377.1±137.7b	81.5±18.5a	171.7±3.8a	177.9±28.9a	2540.3±138.3c	9.8±3.1a	0.00
Cu (mg kg ⁻¹)	81.0±4.4d	44.8±1.4b	113.5±2.3a	97.2±1.1a	41.7±4.3c	36.2±2.7c	0.00
Fe (mg kg ⁻¹)	40.7±0.5d	59.1±4.0b	34.9±0.6a	29.6±0.4a	29.7±3.3c	49.7±2.5e	0.00
Zn (mg kg ⁻¹)	7.0±0.3c	11.3±0.6b	13.4±0.1a	28.9±1.2a	23.7±0.9d	8.7±1.6c	0.00
Emicellulosa	5.2±0.0b	4.3±0.0a	5.2±0.0b	6.4±0.1d	6.0±0.1c	6.1±0.1c	0.000
Cellulosa	22.1±0.8cd	19.7±0.7b	24.1±0.2e	21.3±0.5c	17.1±0.3a	23.6±1.2de	0.000
Lignina	21.6±0.2c	19.6±0.5b	26.3±1.e	17.5±0.0a	17.3±0.1a	24.7±0.3d	0.000
Zuccheri totali (% s.s)	11.8±0.2d	16.6±0.1f	0.9±0.1a	2.2±0.2b	15.2±0.8e	7.3±0.7c	0.00
D-Glucosio (% s.s)	5.1±0.0e	8.7±0.1f	0.5±0.1a	1.1±0.0b	4.0±0.2d	2.8±0.0c	0.00
D-Fruuttosio (% s.s)	6.3±0.1d	8.1±0.1e	0.4±0.0a	1.7±0.1b	9.5±0.3c	3.4±0.0c	0.00

Sig: significatività dell'influenza della cultivar in accordo con ANOVA a una via. Lettere diverse all'interno delle righe indicano differenze significative a livello 0.01% in accordo con il test post-hoc di Tukey's.





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Valorizzazione dei raspi d'uva

PROCESSI



- ✓ (Operazione preliminare lavaggio)
- ✓ Trattamenti per la separazione delle diverse frazioni
 - ✓ IDROLISI ACIDA O AUTOIDROLISI
 - ✓ ORGANOSOLV
 - ✓ IDROLISI BASICA





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore



Raspi d'uva

Acqua

AUTO-IDROLISI
180 °C 30'

solidi

ORGANOSOLV

liquor

RECUPERO LIGNINA E
EMICELLULOSA

Metodo 1

Metodo 2

+ etanolo 3/1
(v/v), T_{amb} 12h

Acidificazione pH 2.5 con
acido acetico, 12h a 4°C

centrifugazione

centrifugazione

Solidi

liquido

Solidi

liquido

=
Emicellulosa

Concentrazione sottovuoto

=
lignina

+ etanolo 3/1 (v/v),
T_{amb} 12h

Acidificazione pH 2.5 con
acido acetico, 12h a 4°C

centrifugazione

centrifugazione

Precipitato = Emicellulosa

Precipitato
= Lignina



VALORVITIS





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Solidi da auto-idrolisi

+ etanolo 60% 1/10 (p/v) 180
°C, 90'



PROCESSO
ORGANOSOLV

Filtrazione

Liquor organosolv

**Acidificazione con 2 volumi di
acqua acidificata a pH 2.5 con
acido acetico, 15 h a T_{amb.}**

Centrifugazione

Precipitato

=

Lignina organosolv





Auto-Idrolisi



Idrolizzare le emicellulose



Migliorare lo step organosolv per il recupero di lignina e cellulosa



UNIVERSITÀ CATTOLICA del Sacro Cuore

Composizione della materia prima e della frazione liquida e solida dell'auto-idrolisi

68% LIGNINA
90% CELLULOSA
12% EMICELLULOSA

Analisi	Raspi % (base secca)	liquor		Solidi	
		g/L	Recupero ^a (% raspi secchi)	%(p/p)	Recupero ^b (% raspi secchi)
Umidità	7.9±0.36				
Materia secca	100	35.02±0.38		100 ^c	39.46
Ceneri	6.11±0.43	4.52±0.28	3.89	1.50±0.02	0.59
Solubilità in acqua calda	55.99±0.68				
Solubilità in soda	75.97±1.18				
Estrattivi in etanolo-Toluene	22.61±2.14			10.81±0.40	4.27
Lignina	32.35±0.31			56.16±0.31	22.16
Cellulosa	12.19±0.52			27.91±0.48	11.01
Emicellulosa	25.7±0.42	5.79-15.46 ^d	4.99-13.31	8.09±0.10	3.19
Glucosio	13.35±0.13	10.74±0.54	9.25		
Fruttosio	13.08±0.25	Non rilevato			
Xilosio		5.74±0.38	4.94		
Arabinosio		0.85±0.004	0.72		
Fenoli totali (GAE)		2.54±0.25			

2.03 g_{GAE} /100 g_{materia prima}

^a Calcolato considerando il volume di liquido recuperato

^b Calcolato considerando il peso di solido recuperato

^c La frazione solida era stata essiccata prima dell'analisi

^d Emicellulosa idrolizzata calcolata come somma di xilani e arabinani

^e Emicellulosa idrolizzata calcolata come somma di xilani e arabinani - ^e includendo anche i glucani





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

PROCESSO AUTO-IDROLISI

Recupero di lignina e emicellulosa

- ✓ Recupero lignina: è possibile isolare la lignina solo acidificando il liquor (recupero 3%)
- ✓ Recupero emicellulosa: aggiungendo etanolo al liquor si recupera circa il 20% di emicellulosa con il primo metodo e 12% con il secondo.
- ✓ Recupero fenoli: no associazione tra fenoli e emicellulosa; sì tra fenoli e lignina

Caratterizzazione lignina recuperata

- ✓ Contenuto fenolico: 5.78%
- ✓ Capacità antiossidante specifica: 10.8 AOP%/μg GAE

PROCESSO ORGANOSOLV

Caratterizzazione lignina precipitata

- ✓ Contenuto fenolico: 39.61 %
- ✓ Capacità antiossidante specifica: 14.66

AOP%/μg GAE

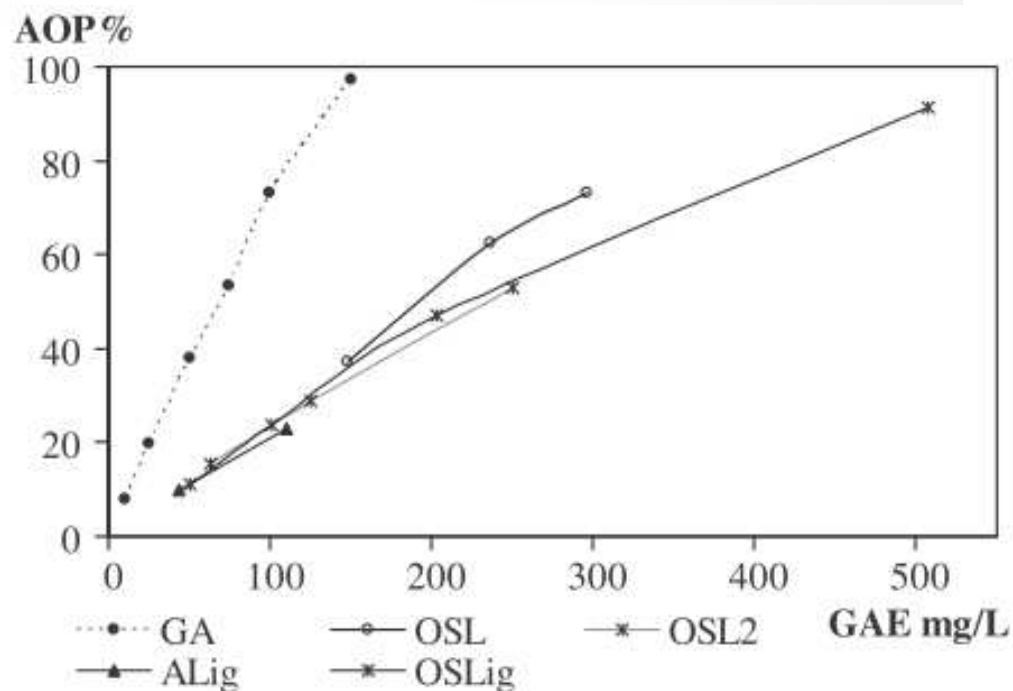




UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

PROCESSO AUTO-IDROLISI

Capacità
antiossidante



GA: Acido gallico

OSL: Liquor organosolv

OSL2: Liquor organosolv dopo precipitazione della lignina

Alig: Lignina auto-idrolisi

Oslig: Lignina organosolv





Piano Sperimentale

UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore



Raspi d'uva 100 g
Acqua 800 mL

Fase lavaggio
121°C 60'

Liquor di lavaggio (WL)

- Zuccheri riducenti totali
- Glucosio, Fruttosio, xilosio
- Fenoli totali

Centrifugazione, 2800g x 15'

Autoidrolisi acida
15 g/300 mL 2% H₂SO₄
121°C 60'

Liquor acido (AL)

- Solidi totali
- Zuccheri riducenti totali
- Glucosio, fruttosio, xilosio
- Fenoli totali
- Attività antiossidante
- Acido acetico
- Lignina solubilizzata

Centrifugazione, 2800g x 15'

Frazione solida
(Lavata con H₂O fino a pH neutro
Essiccata a 50°C fino a peso costante)



Idrolisi basica
300 mL 1%(w/v) NaOH 26°C,
24 h, 250 rpm

Liquor basico(BL)



Centrifugazione, 2800g x 15'

Frazione solida
(Essiccata a 50°C fino a peso costante)

Frazione solida (cellulosa)

(lavata con acido acetico 10mM e con acqua fino a pH neutro. Essiccata a 50°C fino a peso costante)

Decolorazione basica
300 mL 5%(v/v)H₂O₂, pH 11.5, 8 h 45°C 250 rpm + 24 h T_{Amb}

Liquido di decolorazione (BL)





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Rese di recupero dei differenti componenti negli step di frazionamento lignocellulosico

Le barre d'errore indicano \pm dev.std. Sig: significatività dell'influenza della cultivar secondo l'ANOVA a una via. Lettere differenti nelle righe indicano differenze significative a livello 0.01% secondo il test post-hoc di Tukey's test.

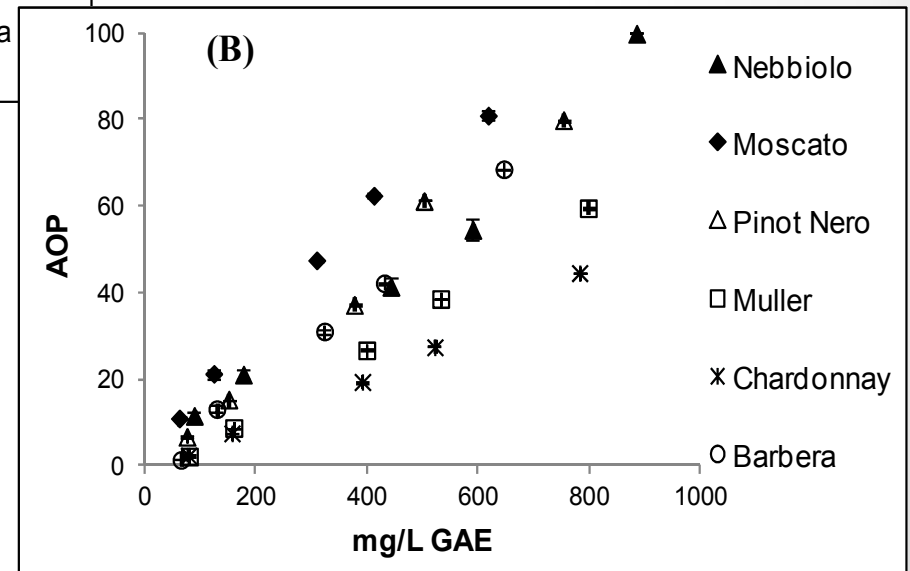
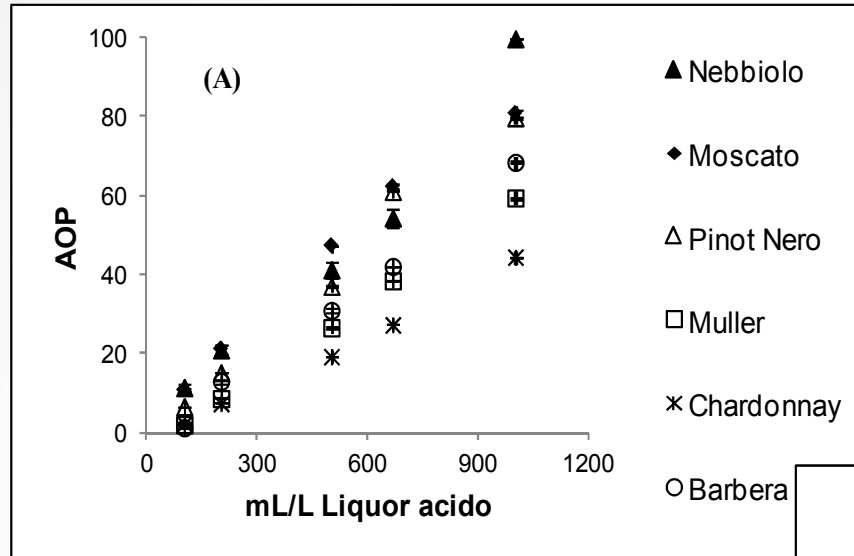
Step di frazionamento	Composizione (% s.s.)	Chardonnay	Moscato	Müller-Thurgau	Barbera	Nebbiolo	Pinot Noir	Sig
Lavaggio	Step solubilizzazione	31.6±0.1b	31.3±1.2b	28.7±0.7a	39.1±0.1c	39.9±1.1c	31.0±1.3b	0.000
	Solubilizzazione totale	31.6±0.1b	31.3±1.2b	28.7±0.7a	39.1±0.1c	39.9±1.1c	31.0±1.3b	0.000
	Zuccheri riducenti	8.7±0.15d	13.2±0.1f	1.5±0.0a	6.6±0.0c	12.3±0.0e	5.0±0.1b	0.000
	Glucosio	3.7±0.0c	6.2±0.1f	0.4±0.0a	2.0±0.0b	2.9±0.2d	2.6±0.0c	0.000
	Fruttosio	4.4±0.1d	5.7±0.2e	0.3±0.0a	2.7±0.0c	6.1±0.3e	2.3±0.1b	0.000
	Fenoli totali (g _{GAE} /100g _{s.s} raspi)	1.6±0.0a	4.0±0.1e	2.0±0.0b	3.7±0.0d	4.2±0.2e	3.0±0.0c	0.000
Idrolisi acida	Step solubilizzazione	36.4±0.3a	46.8±0.5b	49.2±2.0b	59.5±2.1c	60.2±1.5c	49.9±0.8b	0.000
	Solubilizzazione totale	56.4±0.1	63.5±1.0	63.8±1.1	75.3±1.4	76.1±0.5	65.5±0.1	0.000
	Zuccheri riducenti	17.7±0.0c	20.3±0.3e	15.8±0.1b	18.7±0.4d	15.2±0.2ab	15.0±0.0a	0.000
	Glucosio	3.1±0.0b	7.8±0.1d	3.3±0.0	3.2±0.3b	5.9±0.4c	2.2±0.0a	0.000
	Xilosio	5.3±0.0c	4.1±0.0b	5.3±0.1c	6.6±0.1e	3.3±0.0a	5.9±0.1d	0.000
	Fenoli totali (g _{GAE} /100g _{s.s} raspi)	1.2±0.0b	1.2±0.1b	1.3±0.0c	1.0±0.0a	1.3±0.0c	1.2±0.0b	0.000
Tannini (%/ polifenoli totali)	44.1±1.5a	43.2±1.5a	52.0±1.3b	51.9±2.7b	46.7±1.3a	54.4±1.1b	0.000	
Lignina (g/L)	24.2±0.1a	31.2±0.2b	32.8±0.9b	39.7±1.0c	40.1±0.7c	33.3±0.4b	0.000	
Idrolisi basica	Step solubilizzazione	24.9±2.9d	5.7±0.5b	6.8±0.4b	20.3±0.4c	6.7±0.2b	1.3±0.3a	0.000
	Solubilizzazione totale	68.1±1.6b	65.6±0.8a	66.3±0.8ab	80.3±1.2d	77.7±0.4c	65.9±0.0a	0.000
	pH	12.9±0.0b	9.9±0.0a	12.8±0.0b	12.9±0.0b	9.5±0.6a	12.7±0.0b	0.000
	Lignina (g/L)	0.4±0.0c	0.08±0.02a	0.9±0.0e	0.4±0.0d	0.1±0.0b	1.1±0.0f	0.000
Sbiancamento basico	Step solubilizzazione	36.9±2.8a	64.3±1.8d	56.6±3.0c	56.6±0.5c	47.9±3.6b	60.5±1.8cd	0.000
	Solubilizzazione totale	79.9±0.1a	87.7±0.9cd	85.4±0.6b	91.5±0.6e	88.4±0.6d	86.5±0.6bc	0.000
	Residuo Cellulosa Contenuto	20.1±0.1e	12.3±0.9bc	14.6±0.6d	8.5±0.6a	11.6±0.6b	13.5±0.6cd	0.000
	cellulosa (%)	39.5±5.6	58.1±5.4	50.1±1.8	57.8±1.3	46.7±1.1	53.5±7.9	0.043





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Confronto del potere antiossidante (AOP) dei liquor acidi ottenuti dalle differenti cultivar, in funzione della concentrazione di liquor (A) e del contenuto di fenoli totali nei liquor. Le barre d'errore indicano \pm dev. std.





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Utilizzo idrolizzati acidi in fermentazione



- Prove preliminari
- Lievito: *Debaryomyces nepalensis* NCYC 1026
- Valutazione crescita, utilizzo zuccheri, produzione etanolo
- Prove: crescita su YNB + idrolizzati
- Riferimento: crescita su YNB + zuccheri
- Risultati: migliori con idrolizzati non purificati





UNIVERSITÀ
CATTOLICA
del Sacro Cuore

Conclusioni



Influenza processo e cultivar sul frazionamento lignocellulosico di raspi d'uva

- ✓ Significativa influenza cultivar e processo
- ✓ Recupero dal 9 al 24 % di monosaccaridi (glucosio, fruttosio, e xilosio).
- ✓ Recupero di idrolizzati potenzialmente idonei per fermentazione
- ✓ I composti fenolici potrebbero essere recuperati sia dopo la fase di lavaggio sia dopo la fase d'idrolisi acida, ma con proprietà antiossidanti differenti fra le cultivar considerate.

