

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE SECAGEM E DE EXTRAÇÃO PARA  
PRODUÇÃO DO ÓLEO BRUTO DE SEMENTE DE UVA**

Maraísa Lopes de Menezes

Eng.<sup>a</sup> Química, M.Sc., UEM, 2010

Orientadores: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sueli Teresa Davantel de Barros

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ – PR - BRASIL  
Fevereiro de 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

M543e Menezes, Maráisa Lopes de  
Estudo dos processos de secagem e de extração para produção do óleo bruto de semente de uva / Maráisa Lopes de Menezes. -- Maringá, 2014.  
xxiv, 263 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sueli Teresa Davantel de Barros.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Semente de uva - Secagem e extração - Processos. 2. Semente de uva - Produção do óleo. 3. Semente de uva - Óleo bruto - Produção. 4. Semente de uva - Caracterização físico-química. 5. Óleo bruto - Semente de uva - Caracterização físico-química. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Barros, Sueli Teresa Davantel de, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

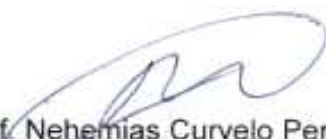
CDD 21.ed.665.35

GVS-000991

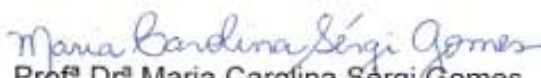
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

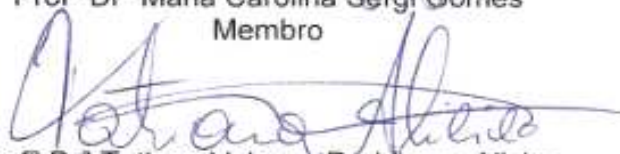
Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Maraísa Lopes de Menezes perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 20 de fevereiro de 2014.


**COMISSÃO JULGADORA**

  
Prof. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador/Presidente


  
Profª Drª Sueli Teresa Davantel de Barros  
Orientadora

  
Profª Drª Maria Carolina Sérgio Gomes  
Membro

  
Profª Drª Tatiana Valesca Rodriguez Alicieo  
Membro

  
Profª Drª Lisiane dos Santos Freitas  
Membro

  
Profª Drª Miriam Carla Bonicontro Ambrosio Ugri  
Membro

  
Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima  
Membro

## DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Daniel Lopes Menezes Sobrinho e Elizabet Aparecida Pereira Menezes, meus maiores exemplos, pelo amor incondicional, carinho, dedicação, paciência, compreensão e por participarem sempre das minhas decisões.

Ao meu noivo, Jefferson Pontes Maiante, meu grande amor e companheiro em todos os momentos.

*“Feliz aquele que transmite o que sabe e aprende o que ensina”*

*(Cora Coralina)*

## AGRADECIMENTOS

À Deus e Nossa Senhora Aparecida, minhas razões de viver, por mais esta importante vitória alcançada.

Aos meus queridos mestres, os professores Nehemias Curvelo Pereira e Sueli Teresa Davantel de Barros, os meus sinceros agradecimentos, não apenas pela orientação, mas também, pela confiança depositada, paciência, carinho e amizade, essenciais para a realização deste trabalho, e por sempre me ajudarem a ser uma pessoa mais segura, mais confiante e mais forte em todos os momentos, por me acalmarem nas horas de desespero e auxiliar nas tomadas de decisões.

Aos professores Miriam Carla Bonicontro Ambrósio Ugri, Marcelo Vieira e Oswaldo Curty da Motta Lima, por serem tão queridos comigo, por sempre me apoiarem e estarem dispostos a me ajudar, pela confiança, amizade e importante contribuição para a realização deste trabalho.

Aos professores Jesuí Vergilio Visentainer e Paulo Ricardo Garcia Fernandes, dos Departamentos de Química e Física, respectivamente, pela confiança, atenção, parceria e troca de informações para a realização de análises fundamentais a este trabalho.

À minha querida amiga Maria Carolina Sérgi Gomes, por sua valorosa amizade, por ser meu espelho e meu exemplo de pessoa dedicada e batalhadora, por sempre torcer de coração e querer o melhor para mim, por sempre me incentivar e me apoiar em todos os momentos, saiba que gosto muito de você.

Aos queridos amigos da pós-graduação Ana Paula Ströher, Andréia Cristina Peracchi Oro, Cissa Kelmer Bracht, Djeine Cristina Schiavon Maia, Douglas Rafael Aguiar, Fabiano Bisinella, Gredson Keiff, Karla Meneguetti Blanco, Keila Filatieri, Janaína Medeiros, Mariana Oliveira, Paula Cristina Souza, Raquel Ströher e Sandro Martins de Oliveira, pelo carinho e amizade, pelo apoio fundamental nas horas de desânimo, pela troca de experiências e pelos bons momentos vividos ao longo do doutorado, sem vocês, eu não teria conseguido chegar até aqui.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica Ivo Júnior Trevisan, Luis Eduardo Rosin, Gabriela Corsini, Eduan Claro, Bianca Fraga, Mariane Scardovelli, Paulo Odone, Vanessa Kajihara e Maíra Sayuri Sakamoto pela amizade e por colaborarem de forma enriquecedora no desenvolvimento da parte experimental.

Aos engenheiros Aline Ribeiro, Elenice Tavares Abreu, João Damasceno, Lauro Kambara, Luiza Pedrina Vilxenski Calsavara e Valmir Calsavara, e aos técnicos Luiz e Marilene Silva Rodrigues, por contribuírem para a realização deste trabalho.

Aos mecânicos Donizete, Fernando e Guerra pelo auxílio na montagem e operação dos equipamentos e por sempre nos atenderem prontamente.

À COCAMAR, que colocou à disposição seu laboratório e funcionários para a realização de importantes análises para este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Aos órgãos financiadores CAPES e CNPq pela concessão da bolsa.

# **ESTUDO DOS PROCESSOS DE SECAGEM E DE EXTRAÇÃO PARA PRODUÇÃO DO ÓLEO BRUTO DE SEMENTE DE UVA**

**AUTORA: MARAÍSA LOPES DE MENEZES**

**ORIENTADORES: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

**PROF<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;  
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900,  
Maringá – PR, Brasil, defendida em 20 de fevereiro de 2014, 263 p.

## **RESUMO**

O presente trabalho teve por objetivo o estudo e desenvolvimento de um processo para a extração e produção do óleo bruto de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, que atualmente são rejeitos das vinícolas brasileiras. Nos ensaios de caracterização física da matéria-prima, foram utilizadas sementes *in natura* e secas à 105°C por 24 horas em estufa. Para tanto, foram determinados o comprimento, largura, espessura, massa específica real, massa específica aparente, granulometria, porosidade, esfericidade, ângulo de repouso e calor específico. Já para a caracterização química, foram determinados o teor de umidade, proteínas, lipídios, fibras, carboidratos e o perfil de minerais. Pelos resultados, verificou-se que houve diferença significativa da largura, espessura e esfericidade entre as variedades, diferentemente das massas específicas. O ângulo de repouso para as sementes ficou em torno de 30° e o calor específico para ambas as sementes foi de, aproximadamente, 1,5 J/g.K. As sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foram secas em secador convectivo de leito fixo nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s até atingir a umidade de equilíbrio. Também foram determinadas a difusividade efetiva, energia de ativação e a temperatura da superfície das sementes. Pelos resultados, observou-se que a temperatura do ar de secagem apresentou influência direta no processo, diferentemente da velocidade do ar, já que com o seu aumento ocorreram, também, o aumento da taxa de secagem, da difusividade e da energia de ativação, além da diminuição do tempo de secagem. Estes resultados também foram comprovados pela análise de variância e superfície de resposta. As isotermas de equilíbrio foram determinadas pelo método estático nas temperaturas, 25, 35 e 50 °C, sendo que os modelos de Henderson e Henderson Modificado

foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. As curvas de secagem e de taxa de secagem foram ajustadas por modelos de generalização e os que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os de Motta Lima *et al.* (2002) e o de Toffoli (2005), respectivamente, para ambas as sementes de uva. Também foi realizado o ajuste de modelos cinéticos disponíveis na literatura para cada condição de secagem e os que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os de Verna, Henderson e Pabis Modificado e Dois Termos. Os parâmetros dos modelos foram obtidos por regressão não linear (Quasi-Newton), com o auxílio do *software* Estatística 7.0<sup>®</sup>. Para as extrações do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, foram utilizadas sementes secas em secador convectivo de leito fixo nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s. Para a extração por prensagem, foram analisadas a influência do tempo de extração (4, 8 e 12 horas) e da pressão de operação (14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>). Na extração por Soxhlet, foram avaliados diferentes solventes (acetato de etila, diclorometano e hexano) e tempos de extração de 4, 8, 16, 24 e 48 horas. Já na extração por ultrassom, foram utilizados os mesmos solventes, nas razões de mistura semente/solvente de 1:4, 1:6 e 1:8 e tempos de extração de 30, 60 e 90 minutos. A melhor condição de extração, com base no teor de óleo obtido, para cada método estudado, foi determinada pela análise da superfície de resposta e da análise de variância, avaliando-se, também, a influência da temperatura de secagem das sementes. Para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, na prensagem, o maior teor de óleo foi obtido na pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> e tempo de extração de 8 horas, utilizando sementes secas à 40°C. Na extração por Soxhlet, o maior teor de óleo foi obtido utilizando sementes secas em temperaturas elevadas (80°C) e diclorometano como solvente, num tempo de extração de 16 horas. Já com o ultrassom, o maior teor de óleo de óleo foi obtido num tempo de extração de 90 minutos, utilizando a razão de mistura 1:8 e o diclorometano como solvente. Nestas condições, os teores de óleo obtidos foram de 10, 14 e 20 %, para as extrações por prensa, ultrassom e Soxhlet, respectivamente, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e de 12, 13 e 17 %, respectivamente, utilizando sementes de uva Bordô. A caracterização físico-química do óleo foi realizada nestas melhores condições de extração. Para tanto, foram realizadas a identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo por cromatografia em fase gasosa, a determinação do índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, matéria insaponificável, índice de iodo, índice de refração, cor, clorofila, fósforo total, bem como da massa específica, viscosidade, teor de umidade e capacidade antioxidante. Os resultados mostraram que o óleo de semente de uva de ambas as variedades é rico em compostos antioxidantes no extrato lipofílico e em ácidos graxos poli-insaturados,



como o linoleico, sendo que a temperatura de secagem das sementes não influenciou significativamente na qualidade do óleo.

**Palavras-chave:** sementes de uva, caracterização físico-química, secagem, extração.

# **STUDY OF DRYING AND EXTRACTION PROCESS FOR CRUDE GRAPE SEED OIL PRODUCTION**

**AUTHOR: MARAÍSA LOPES DE MENEZES**

**SUPERVISORS: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

**PROF<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. SUELI TERESA DAVANTEL DE BARROS**

Ph.D. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 20, 2014, 263 p.

## **ABSTRACT**

The present study aimed to study and develop a process for the extraction and production of crude oil of Cabernet Sauvignon and Ives grape seeds, that currently are residues from Brazilian wineries. On the characterization tests of the raw material, seeds were used fresh and dried at 105°C for 24 hours in an oven. To this, were determined the length, width, thickness, specific mass, density, grain size, porosity, sphericity, angle of repose and specific heat. For the chemical characterization, were determined the moisture content, protein, lipids, carbohydrates and mineral profile. By the results, it was found that there was a significant difference in the width, thickness and sphericity among varieties, different from the specific mass. The angle of repose for the seeds was around 30° and the specific heat for both seeds was approximately 1.5 J/gK. The Cabernet Sauvignon and Ives grape seeds were dried in a convective dryer of fixed-bed at temperatures of 30, 40, 50, 60, 70 and 80 °C and air velocities of 0.8, 1.2 and 1.6 m/s until they reach the equilibrium moisture content. It was determined the effective diffusivity, activation energy and the surface temperature of the seeds were also determined. Through the results, it was observed that the temperature of the drying air had a direct influence on the process. On the other hand the air speed didn't have the same influence, because with its increase, the drying rate, the diffusivity and activation energy also increased, besides the decreasing of the drying time. These results were also verified by analysis of variance and response surface. The equilibrium isotherms were determined by static method at temperatures 25, 35 and 50 °C, being the models of Modified Henderson and Henderson the best fit to the experimental data. The drying curves and drying rate were adjusted by generalization models and the ones that best fitted the experimental data were the Motta Lima *et al.* (2002) and Toffoli (2005), respectively, for both grape seeds. For each

drying condition. It was also performed adjustments of kinetic models available in the literature. The best models fitted to the experimental data were Verna, Pabis Henderson and Modified-Two Terms. The model parameters were obtained by non-linear regression (Quasi-Newton), with the aid of the Statistica 7.0<sup>®</sup> software. Dry seeds in convective dryer of fixed bed at temperatures of 30, 40, 50, 60, 70 and 80 °C and air speed of 0.8 m/s were used for the Cabernet Sauvignon and Ives grape seed oil extraction process. In addition, the effect of extraction time (4, 8 and 12 hours) and pressure of operation (14, 18 and 22 ton/cm<sup>2</sup>) were analyzed for the extraction by pressing. In the Soxhlet extraction different solvents (ethyl acetate, dichloromethane and hexane) and extraction times of 4, 8, 16, 24 and 48 horas were evaluated. In the ultrasound extraction the same solvents were used, in the seed/solvent mixture ratio of 1:4, 1:6 and 1:8 and in the extraction times of 30, 60 and 90 minutes. The best condition of extraction based on oil content obtained for each method studied was determined by response surface analysis and analysis of variance, it was also evaluated the influence of the drying temperature of the seed. For the Cabernet Sauvignon and Ives grape seeds, in the pressing, the higher oil content was obtained in 22 ton/cm<sup>2</sup> pressure and extraction time of 8 h, using dry seeds at 40°C. In the Soxhlet extraction, the higher oil content was obtained using dry seed at elevated temperatures (80°C), dichloromethane as solvent and a extraction time of 16 hours. With ultrasound, the higher oil content was obtained in extraction time of 90 minutes, using the mixing ratio of 1:8 and dichloromethane as solvent. In these conditions, the oil content obtained were 10, 14 and 20 % for extraction by press, ultrasound and Soxhlet using seeds of Cabernet Sauvignon and 12, 13 and 17 %, using Ives grape seeds. The physicochemical characterization of the oil was performed in these optimum conditions for extraction. For this purpose, the identification and quantification of fatty acids present in oil by gas chromatography, the determining the acid index, peroxide index, saponification number, unsaponifiable matter, iodine index, refractive index, color, chlorophyll, total phosphorus, as well of specific mass, viscosity, moisture content and antioxidant capacity. were performed. The results showed that the grape seed oil of both varieties is rich in antioxidant compounds in the lipophilic extract and poly-unsaturated fatty acids such as linoleic, whereas the drying temperature of the seeds did not influence significantly the oil quality.

**Keywords:** grape seed, physicochemical characterization, drying, extraction.

# SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>RESUMO .....</b>  | <b>VI</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>X</b>    |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>  | <b>XV</b>   |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>   | <b>XXI</b>  |
| <b>NOMENCLATURA.....</b>   | <b>XXIV</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>    |
| <b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                 | <b>4</b>    |
| 2.1 HISTÓRIA DA UVA NO BRASIL .....  | 4           |
| 2.2 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA UVA .....                                   | 5           |
| 2.2.1 <i>Engaço</i> .....  | 6           |
| 2.2.2 <i>Bagas</i> .....   | 6           |
| 2.2.2.1 <i>Casca ou película</i> .....                                       | 7           |
| 2.2.2.2 <i>Polpa ou mosto</i> .....  | 7           |
| 2.2.2.3 <i>Sementes</i> .....  | 7           |
| 2.3 PRODUÇÃO NACIONAL .....  | 8           |
| 2.4 BAGAÇO DA UVA .....  | 10          |
| 2.5 PROCESSO DE SECAGEM .....  | 12          |
| 2.5.1 <i>Curvas de Secagem</i> .....   | 13          |
| 2.5.2 <i>Curvas Generalizadas de Secagem</i> .....                           | 17          |
| 2.5.3 <i>Modelos Empíricos de Secagem</i> .....                              | 19          |
| 2.5.4 <i>Isotermas de Equilíbrio</i> .....                                   | 22          |
| 2.6 SECAGEM DE GRÃOS E SEMENTES EM LEITO FIXO .....                          | 24          |
| 2.7 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS .....                             | 28          |
| 2.7.1 <i>Extração Mecânica</i> .....   | 28          |
| 2.7.2 <i>Extração por Soxhlet</i> .....                                      | 32          |
| 2.7.3 <i>Extração por Ultrassom</i> .....                                    | 36          |
| 2.8 ÓLEOS VEGETAIS .....   | 38          |
| 2.8.1 <i>Óleo de Semente de Uva</i> .....                                    | 40          |
| 2.9 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....                                       | 44          |
| 2.10 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                               | 45          |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>  | <b>46</b>   |
| 3.1 MATERIAIS .....  | 46          |
| 3.2 MÉTODOS .....  | 46          |
| 3.2.1 <i>Preparação da Matéria-Prima</i> .....                               | 46          |
| 3.2.2 <i>Caracterização Física da Matéria-Prima</i> .....                    | 47          |
| 3.2.2.1 <i>Esfericidade</i> .....  | 47          |
| 3.2.2.2 <i>Massa específica real</i> .....                                   | 48          |
| 3.2.2.3 <i>Massa específica aparente</i> .....                               | 49          |
| 3.2.2.4 <i>Porosidade</i> .....  | 49          |
| 3.2.2.5 <i>Calor Específico</i> .....  | 49          |
| 3.2.2.6 <i>Ângulo de Repouso</i> .....                                       | 50          |
| 3.2.2.7 <i>Granulometria</i> .....   | 51          |
| 3.2.3 <i>Análise Estatística da Caracterização Física das Sementes</i> ..... | 54          |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2.4    | <i>Análises Químicas da Matéria-Prima</i> .....   | 54        |
| 3.2.4.1  | Teor de Cinzas.....   | 54        |
| 3.2.4.2  | Lipídios Totais.....  | 55        |
| 3.2.4.3  | Proteína Bruta.....   | 55        |
| 3.2.4.4  | Fibra Bruta.....  | 55        |
| 3.2.4.5  | Carboidratos .....  | 55        |
| 3.2.5    | <i>Perfil de Minerais das Sementes de Uva</i> .....   | 56        |
| 3.2.5.1  | Digestão Ácida .....  | 56        |
| 3.3      | PROCESSO DE SECAGEM .....   | 57        |
| 3.3.1    | <i>Determinação da Umidade Inicial das Sementes de Uva</i> .....  | 57        |
| 3.3.2    | <i>Módulo Experimental de Secagem</i> .....   | 58        |
| 3.3.3    | <i>Determinação das Curvas de Secagem</i> .....   | 58        |
| 3.3.4    | <i>Determinação das Curvas de Taxa de Secagem</i> .....   | 59        |
| 3.3.5    | <i>Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem</i> ... 59                     |           |
| 3.3.6    | <i>Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem</i> .....  | 61        |
| 3.3.7    | <i>Determinação da Temperatura da Superfície das Sementes</i> .....                                     | 61        |
| 3.3.8    | <i>Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação</i> .....                       | 62        |
| 3.3.9    | <i>Determinação das Isotermas de Equilíbrio</i> .....   | 64        |
| 3.3.9.1  | Método Estático.....  | 64        |
| 3.3.10   | <i>Modelagem Matemática das Isotermas de Equilíbrio</i> .....   | 66        |
| 3.4      | ANÁLISE ESTATÍSTICA DA SECAGEM.....   | 66        |
| 3.5      | PROCESSO DE EXTRAÇÃO .....  | 67        |
| 3.5.1    | <i>Granulometria</i> .....  | 67        |
| 3.5.2    | <i>Extração por Prensagem</i> .....   | 67        |
| 3.5.3    | <i>Extração por Soxhlet</i> .....   | 69        |
| 3.5.4    | <i>Extração por Ultrassom</i> .....   | 70        |
| 3.6      | ANÁLISE ESTATÍSTICA DA EXTRAÇÃO .....   | 71        |
| 3.7      | CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA .....  | 71        |
| 3.7.1    | <i>Composição em Ácidos Graxos Totais</i> .....   | 71        |
| 3.7.1.1  | Quantificação dos Ésteres Metílicos por Cromatografia em Fase Gasosa.....                               | 72        |
| 3.7.2    | <i>Viscosidade e Massa Específica</i> .....   | 74        |
| 3.7.3    | <i>Teor de Umidade</i> .....  | 74        |
| 3.7.4    | <i>Cor</i> .....  | 74        |
| 3.7.5    | <i>Clorofila</i> .....  | 74        |
| 3.7.6    | <i>Índice de Refração</i> .....   | 75        |
| 3.7.7    | <i>Fósforo</i> .....  | 75        |
| 3.7.8    | <i>Índice de Acidez</i> .....   | 76        |
| 3.7.9    | <i>Índice de Peróxido</i> .....   | 76        |
| 3.7.10   | <i>Índice de Saponificação</i> .....  | 77        |
| 3.7.11   | <i>Matéria Insaponificável</i> .....  | 77        |
| 3.7.12   | <i>Índice de Iodo</i> .....   | 78        |
| 3.7.13   | <i>Capacidade Antioxidante</i> .....  | 79        |
| 3.8      | ANÁLISE ESTATÍSTICA DA CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....  | 81        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>82</b> |
| 4.1      | DETERMINAÇÃO DA UMIDADE INICIAL DAS SEMENTES.....   | 82        |
| 4.2      | CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS SEMENTES .....  | 83        |
| 4.2.1    | <i>Dimensões Básicas das Sementes</i> .....   | 83        |
| 4.2.2    | <i>Determinação da Massa específica real, Massa específica aparente e Porosidade das Sementes</i> ..... | 85        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.2.3    | <i>Determinação do Calor Específico das Sementes</i> .....                         | 87         |
| 4.2.4    | <i>Determinação do Ângulo de Repouso das Sementes</i> .....                        | 89         |
| 4.2.5    | <i>Granulometria</i> .....   | 90         |
| 4.3      | <b>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS SEMENTES</b> .....                                   | 94         |
| 4.3.1    | <i>Perfil de Minerais nas Sementes de Uva</i> .....                                | 95         |
| 4.4      | <b>PROCESSO DE SECAGEM</b> .....   | 96         |
| 4.4.1    | <i>Curvas de Secagem</i> .....   | 96         |
| 4.4.2    | <i>Curvas de Taxa de Secagem</i> .....   | 106        |
| 4.4.3    | <i>Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem</i> . 116 |            |
| 4.4.4    | <i>Ajustes dos Modelos Cinéticos de Secagem</i> .....                              | 124        |
| 4.4.5    | <i>Determinação da Difusividade Efetiva e da Energia de Ativação</i> .....         | 132        |
| 4.4.6    | <i>Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Estático</i> .....         | 136        |
| 4.4.7    | <i>Determinação da Temperatura da Superfície das Sementes</i> .....                | 143        |
| 4.4.8    | <i>Análise Estatística do Processo de Secagem</i> .....                            | 149        |
| 4.5      | <b>PROCESSO DE EXTRAÇÃO</b> .....  | 154        |
| 4.5.1    | <i>Caracterização Granulométrica</i> .....   | 154        |
| 4.5.2    | <i>Extração do Óleo de Semente de Uva por Prensagem</i> .....                      | 158        |
| 4.5.2.1  | <i>Análise Estatística da Extração por Prensagem</i> .....                         | 168        |
| 4.5.2.2  | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....                                   | 171        |
| 4.5.3    | <i>Extração do Óleo de Semente de Uva por Soxhlet</i> .....                        | 172        |
| 4.5.3.1  | <i>Análise Estatística da Extração por Soxhlet</i> .....                           | 175        |
| 4.5.4    | <i>Extração do Óleo de Semente de Uva por Ultrassom</i> .....                      | 179        |
| 4.5.4.1  | <i>Análise Estatística da Extração por Ultrassom</i> .....                         | 182        |
| 4.6      | <b>ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO</b> .....  | 188        |
| 4.6.1    | <i>Composição em Ácidos Graxos</i> .....   | 188        |
| 4.6.2    | <i>Parâmetros Físico-Químicos</i> .....  | 191        |
| 4.6.3    | <i>Reologia</i> .....  | 197        |
| 4.6.4    | <i>Capacidade Antioxidante</i> .....   | 200        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | <b>203</b> |
| <b>6</b> | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>206</b> |
| <b>7</b> | <b>APÊNDICES</b> .....   | <b>226</b> |
|          | APÊNDICE 1 .....   | 226        |
|          | APÊNDICE 2.....  | 232        |
|          | APÊNDICE 4.....  | 243        |
|          | APÊNDICE 5.....  | 247        |
|          | APÊNDICE 6.....  | 251        |
|          | APÊNDICE 7.....  | 256        |
|          | APÊNDICE 8.....  | 258        |

## LISTA DE FIGURAS

|   |     |
|---|-----|
| Figura 1: Corte de uma baga (DIAS, 2006) .....  | 6   |
| Figura 2: Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo (FOUST <i>et al.</i> , 1982).....  | 14  |
| Figura 3: Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade (FOUST <i>et al.</i> , 1982) .....                       | 14  |
| Figura 4: Isoterma de sorção (LABUZA, 1968).....  | 23  |
| Figura 5: Isotermas de sorção de produtos deterioráveis (ASAE Standards, 1991) .....  | 24  |
| Figura 6: Coleta e limpeza das sementes de uva: (a) coleta das sementes; (b) sementes com cascas e engaço; (c) cascas e engaços após processo de limpeza; (d) sementes limpas ..... | 47  |
| Figura 7: Determinação do ângulo de repouso.....  | 51  |
| Figura 8: Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006).....  | 58  |
| Figura 9: Calorímetro utilizado para a determinação da temperatura da superfície das sementes .....   | 62  |
| Figura 10: Frasco contendo a solução salina e a amostra de semente de uva.....  | 65  |
| Figura 11: Célula extratora utilizada na prensagem.....   | 68  |
| Figura 12: Prensa hidráulica com capacidade de 30 ton/cm <sup>2</sup> utilizada na extração do óleo de semente de uva .....   | 68  |
| Figura 13: Extrator Soxhlet utilizado na extração do óleo de semente de uva .....   | 69  |
| Figura 14: Banho ultrasônico utilizado para a extração do óleo de semente de uva.....   | 70  |
| Figura 15: Secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em estufa a 105°C... ..   | 82  |
| Figura 16: Valores do calor específico para as sementes de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> e secas.....   | 87  |
| Figura 17: Valores do calor específico para as sementes de uva Bordô <i>in natura</i> e secas .....   | 88  |
| Figura 18: Histograma da análise diferencial para a distribuição granulométrica das sementes de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> e secas.....                                | 91  |
| Figura 19: Histograma da análise diferencial para a distribuição granulométrica das sementes de uva Bordô <i>in natura</i> e secas .....  | 92  |
| Figura 20: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 0,8 m/s .....  | 97  |
| Figura 21: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,2 m/s .....  | 97  |
| Figura 22: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,6 m/s .....  | 98  |
| Figura 23: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 0,8 m/s .....   | 98  |
| Figura 24: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,2 m/s .....   | 99  |
| Figura 25: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,6 m/s .....   | 99  |
| Figura 26: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 30°C.....   | 100 |
| Figura 27: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 40°C.....   | 101 |
| Figura 28: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 50°C.....   | 101 |
| Figura 29: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 60°C.....   | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 30: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 70°C .....   | 102 |
| Figura 31: Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 80°C .....   | 103 |
| Figura 32: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 30°C .....  | 103 |
| Figura 33: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 40°C .....  | 104 |
| Figura 34: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 50°C .....  | 104 |
| Figura 35: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 60°C .....  | 105 |
| Figura 36: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 70°C .....  | 105 |
| Figura 37: Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 80 °C .....   | 106 |
| Figura 38: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 0,8 m/s .....                                       | 107 |
| Figura 39: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,2 m/s .....                                       | 107 |
| Figura 40: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,6 m/s .....                                       | 108 |
| Figura 41: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 0,8 m/s .....  | 108 |
| Figura 42: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,2 m/s .....  | 109 |
| Figura 43: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,6 m/s .....  | 109 |
| Figura 44: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 30°C .....   | 110 |
| Figura 45: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 40°C .....   | 111 |
| Figura 46: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 50°C .....   | 111 |
| Figura 47: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 60°C .....   | 112 |
| Figura 48: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 70°C .....   | 112 |
| Figura 49: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 80°C .....   | 113 |
| Figura 50: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 30°C .....  | 113 |
| Figura 51: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 40°C .....  | 114 |
| Figura 52: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 50°C .....  | 114 |
| Figura 53: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 60°C .....  | 115 |
| Figura 54: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 70°C .....  | 115 |
| Figura 55: Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 80°C .....  | 116 |
| Figura 56: Curvas de secagem generalizadas pelos modelos de Page (1949) e Motta Lima <i>et al.</i> (2002) para as sementes de uva Cabernet Sauvignon ..... | 117 |
| Figura 57: Curvas de secagem generalizadas pelos modelos de Page (1949) e Motta Lima <i>et al.</i> (2002) para as sementes de uva Bordô.....               | 117 |



|   |     |
|---|-----|
| Figura 58: Gráfico de resíduos para o modelo de Page (1949) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon .....   | 118 |
| Figura 59: Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon .....                           | 118 |
| Figura 60: Gráfico de resíduos para o modelo de Page (1949) obtido para as sementes de uva Bordô.....   | 119 |
| Figura 61: Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002) obtido para as sementes de uva Bordô.....   | 119 |
| Figura 62: Curvas de taxa de secagem generalizadas pelos modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005) para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.....                | 120 |
| Figura 63: Curvas de taxa de secagem generalizadas pelos modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005) para as sementes de uva Bordô .....                            | 121 |
| Figura 64: Gráfico de resíduos para o modelo de Hogdes (1982) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.....  | 121 |
| Figura 65: Gráfico de resíduos para o modelo de Toffoli (2005) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.....   | 122 |
| Figura 66: Gráfico de resíduos para o modelo de Hogdes (1982) obtido para as sementes de uva Bordô .....  | 122 |
| Figura 67: Gráfico de resíduos para o modelo de Toffoli (2005) obtido para as sementes de uva Bordô .....   | 123 |
| Figura 68: Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Cabernet Sauvignon na temperatura de 40°C e velocidade do ar de 0,8 m/s .....                   | 124 |
| Figura 69: Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Cabernet Sauvignon na temperatura de 80°C e velocidade do ar de 0,8 m/s .....                   | 125 |
| Figura 70: Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Bordô na temperatura de 40°C e velocidade do ar de 0,8 m/s .....                                | 125 |
| Figura 71: Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Bordô na temperatura de 80°C e velocidade do ar de 0,8 m/s .....                                | 126 |
| Figura 72: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 0,8 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon .....                     | 132 |
| Figura 73: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,2 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon .....                     | 133 |
| Figura 74: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,6 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon .....                     | 133 |
| Figura 75: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 0,8 m/s utilizando sementes de uva Bordô.....                                   | 134 |
| Figura 76: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,2 m/s utilizando sementes de uva Bordô.....                                   | 134 |
| Figura 77: Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,6 m/s utilizando sementes de uva Bordô.....                                   | 135 |
| Figura 78: Isotermas de sorção nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C para sementes de uva Cabernet Sauvignon .....   | 136 |
| Figura 79: Isotermas de sorção nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C para sementes de uva Bordô.....   | 137 |
| Figura 80: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 25°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon ..... | 138 |
| Figura 81: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 35°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon ..... | 138 |
| Figura 82: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 50°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon ..... | 139 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 83: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 25°C para as sementes de uva Bordô.....  | 140 |
| Figura 84: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 35°C para as sementes de uva Bordô.....  | 140 |
| Figura 85: Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 50°C para as sementes de uva Bordô.....  | 141 |
| Figura 86: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 30°C .....                                  | 143 |
| Figura 87: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 40°C .....                                  | 143 |
| Figura 88: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 50°C .....                                  | 144 |
| Figura 89: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 60°C .....                                  | 144 |
| Figura 90: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 70°C .....                                  | 145 |
| Figura 91: Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 80°C .....                                  | 145 |
| Figura 92: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 30°C .....   | 146 |
| Figura 93: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 40°C .....   | 146 |
| Figura 94: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 50°C .....   | 147 |
| Figura 95: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 60°C .....   | 147 |
| Figura 96: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 70°C .....   | 148 |
| Figura 97: Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 80°C .....   | 148 |
| Figura 98: Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta tempo de secagem (min) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s) .....       | 151 |
| Figura 99: Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Bordô para a resposta tempo de secagem (min) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s) .....                    | 151 |
| Figura 100: Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta umidade no equilíbrio (b.s) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s) ..... | 153 |
| Figura 101: Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de Bordô para a resposta umidade no equilíbrio (b.s) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s) .....                  | 153 |
| Figura 102: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h .....  | 158 |
| Figura 103: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h .....  | 159 |
| Figura 104: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h .....  | 159 |
| Figura 105: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h .....  | 160 |
| Figura 106: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h .....  | 160 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 107: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h  | 160 |
| Figura 108: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 161 |
| Figura 109: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 161 |
| Figura 110: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 162 |
| Figura 111: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h  | 162 |
| Figura 112: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h  | 163 |
| Figura 113: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h  | 163 |
| Figura 114: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h  | 164 |
| Figura 115: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h  | 164 |
| Figura 116: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h  | 164 |
| Figura 117: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 165 |
| Figura 118: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 165 |
| Figura 119: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm <sup>2</sup> por um tempo de extração de 12 h   | 166 |
| Figura 120: Teor de óleo obtido em cada extração por prensagem utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon   | 166 |
| Figura 121: Teor de óleo obtido em cada extração por prensagem utilizando sementes de uva Bordô  | 167 |
| Figura 122: Superfície de resposta referente às extrações do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 22 ton/cm <sup>2</sup> | 170 |
| Figura 123: Superfície de resposta referente às extrações do óleo de sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 22 ton/cm <sup>2</sup>              | 170 |
| Figura 124: Conformação das fibras das sementes de uva secas: Cabernet Sauvignon (a) 30°C e (b) 80°C; Bordô (c) 30°C e (d) 80°C                        | 171 |
| Figura 125: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente  | 172 |
| Figura 126: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente  | 173 |
| Figura 127: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o diclorometano como solvente   | 173 |
| Figura 128: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente  | 174 |
| Figura 129: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente  | 174 |
| Figura 130: Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o diclorometano como solvente   | 175 |
| Figura 131: Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e diclorometano como solvente      | 177 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 132: Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô e diclorometano como solvente .....              | 177 |
| Figura 133: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o acetato de etila como solvente.....  | 180 |
| Figura 134: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente .....   | 180 |
| Figura 135: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente.....   | 181 |
| Figura 136: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o acetato de etila como solvente.....  | 181 |
| Figura 137: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente .....   | 182 |
| Figura 138: Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente.....   | 182 |
| Figura 139: Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes .....                                   | 184 |
| Figura 140: Teor de óleo obtido tendo como variáveis o tempo de extração e a temperatura de secagem das sementes .....                                  | 185 |
| Figura 141: Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes .....                                   | 186 |
| Figura 142: Teor de óleo obtido tendo como variáveis o tempo de extração e a temperatura de secagem das sementes .....                                  | 187 |
| Figura 143: Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por prensagem .....   | 197 |
| Figura 144: Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por Soxhlet   | 197 |
| Figura 145: Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por ultrassom .....   | 198 |
| Figura 146: Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon secas a 40°C obtido por prensagem..... | 199 |
| Figura 147: Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 40°C obtido por prensagem .....             | 199 |
| Figura 148: Capacidade antioxidante do extrato hidrofílico do óleo de semente de uva.....   | 200 |
| Figura 149: Capacidade antioxidante do extrato lipofílico do óleo de semente de uva.....  | 201 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Produção de uvas no Brasil, em toneladas .....   | 8  |
| Tabela 2: Produção de uvas para processamento e para consumo <i>in natura</i> , no Brasil, em toneladas.....   | 11 |
| Tabela 3: Principais ácidos graxos presentes nos óleos comercializados .....   | 41 |
| Tabela 4: Características físico-químicas do óleo de semente de uva .....  | 42 |
| Tabela 5: Abertura das peneiras utilizadas em milímetros .....   | 51 |
| Tabela 6: Valores das constantes das Equações 19 e 21 .....  | 53 |
| Tabela 7: Parâmetros técnicos para leitura em espectrômetro de absorção atômica.....   | 57 |
| Tabela 8: Modelos para ajustes das curvas generalizadas de secagem .....   | 60 |
| Tabela 9: Modelos matemáticos para a cinética de secagem .....   | 61 |
| Tabela 10: Umidade relativa dos sais em relação à temperatura .....  | 64 |
| Tabela 11: Modelos de sorção empregados na modelagem das isothermas de equilíbrio .....  | 66 |
| Tabela 12: Abertura das peneiras utilizadas em milímetros .....  | 67 |
| Tabela 13: Valores médios do comprimento, largura, espessura e esfericidade das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.....                                      | 83 |
| Tabela 14: Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> e secas .....   | 84 |
| Tabela 15: Análise de diferença entre as sementes de uva Bordô <i>in natura</i> e secas .....  | 84 |
| Tabela 16: Análise de diferença entre as variedades.....   | 84 |
| Tabela 17: Valores médios da massa específica real, massa específica aparente e porosidade das sementes de uva Cabernet Sauvignon.....                               | 85 |
| Tabela 18: Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô <i>in natura</i> e secas .....   | 86 |
| Tabela 19: Análise de diferença entre as variedades.....   | 86 |
| Tabela 20: Valores médios do ângulo de repouso das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.....   | 89 |
| Tabela 21: Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô <i>in natura</i> e secas.....  | 89 |
| Tabela 22: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> .....                   | 90 |
| Tabela 23: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas.....                               | 90 |
| Tabela 24: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô <i>in natura</i> .....                                | 90 |
| Tabela 25: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô secas .....   | 91 |
| Tabela 26: Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> .....                         | 92 |
| Tabela 27: Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas.....                                     | 92 |
| Tabela 28: Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô <i>in natura</i> .....                                      | 93 |
| Tabela 29: Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô secas .....   | 93 |
| Tabela 30: Valores médios da análise centesimal (b.u) das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô <i>in natura</i> .....  | 94 |
| Tabela 31: Comparação do perfil de minerais das sementes de uva incluindo as recomendações nutricionais para homens/mulheres, respectivamente, de 31 a 50 anos ..... | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 32: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de Page (1949).....  | 120 |
| Tabela 33: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de Motta Lima <i>et al.</i> (2002).....  | 120 |
| Tabela 34: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de Hogdes (1982).....  | 123 |
| Tabela 35: Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de Toffoli (2005).....   | 123 |
| Tabela 36: Análise do ajuste do modelo de Wang e Singh.....   | 126 |
| Tabela 37: Análise do ajuste do modelo de Newton.....   | 127 |
| Tabela 38: Análise do ajuste do modelo de Thompson.....   | 127 |
| Tabela 39: Análise do ajuste do modelo de Verna.....  | 127 |
| Tabela 40: Análise do ajuste do modelo de Page.....   | 128 |
| Tabela 41: Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis Modificado.....   | 128 |
| Tabela 42: Análise do ajuste do modelo de Dois Termos.....  | 128 |
| Tabela 43: Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis.....  | 129 |
| Tabela 44: Análise do ajuste do modelo de Wang e Singh.....   | 129 |
| Tabela 45: Análise do ajuste do modelo de Newton.....   | 129 |
| Tabela 46: Análise do ajuste do modelo de Thompson.....   | 130 |
| Tabela 47: Análise do ajuste do modelo de Verna.....  | 130 |
| Tabela 48: Análise do ajuste do modelo de Page.....   | 130 |
| Tabela 49: Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis Modificado.....   | 131 |
| Tabela 50: Análise do ajuste do modelo de Dois Termos.....  | 131 |
| Tabela 51: Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis.....  | 131 |
| Tabela 52: Coeficientes de difusividade ( $m^2/s$ ) obtidos para todas as condições de secagem das sementes de uva.....   | 135 |
| Tabela 53: Valores de $R^2$ , RM e Teste F, para os ajustes dos modelos aos dados experimentais de isotermas de sorção para sementes de uva Cabernet Sauvignon..... | 139 |
| Tabela 54: Valores de $R^2$ , RM e Teste F, para os ajustes dos modelos aos dados experimentais de isotermas de sorção para sementes de uva Bordô.....              | 141 |
| Tabela 55: Parâmetros dos modelos de melhor ajuste para as isotermas de sorção das sementes de uva Cabernet Sauvignon nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.....       | 142 |
| Tabela 56: Parâmetros dos modelos de melhor ajuste para as isotermas de sorção das sementes de uva Bordô nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.....                    | 142 |
| Tabela 57: Análise de variância para os fatores e para a interação entre os fatores obtida para a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon.....               | 150 |
| Tabela 58: Análise de variância para os fatores e para a interação entre os fatores obtida para a secagem das sementes de uva Bordô.....                            | 150 |
| Tabela 59: Análise de variância para os fatores e para a interação obtida para a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon.....                                | 152 |
| Tabela 60: Análise de variância para os fatores e para a interação obtida para a secagem das sementes de uva Bordô.....   | 152 |
| Tabela 61: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 30°C.....             | 154 |
| Tabela 62: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 40°C.....             | 155 |
| Tabela 63: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 50°C.....             | 155 |
| Tabela 64: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 60°C.....             | 155 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 65: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 70°C .....      | 155 |
| Tabela 66: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 80°C .....      | 156 |
| Tabela 67: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 30°C.....          | 156 |
| Tabela 68: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 40°C.....          | 156 |
| Tabela 69: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 50°C.....          | 156 |
| Tabela 70: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 60°C.....          | 157 |
| Tabela 71: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 70°C.....          | 157 |
| Tabela 72: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 80°C.....          | 157 |
| Tabela 73: Análise de variância para sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 22 ton/cm <sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%) ..... | 168 |
| Tabela 74: Análise de variância para sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 22 ton/cm <sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%) .....              | 169 |
| Tabela 75: Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%).....               | 176 |
| Tabela 76: Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%) .....                           | 176 |
| Tabela 77: Fórmula estrutural, polaridade e constante dielétrica dos solventes .....  | 178 |
| Tabela 78: Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%).....             | 183 |
| Tabela 79: Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%) .....                         | 183 |
| Tabela 80: Composição em ácidos graxos, em mg/g de óleo, obtida por cromatografia em fase gasosa utilizando sementes secas a 40°C .....                       | 188 |
| Tabela 81: Composição em ácidos graxos, em mg/g de óleo, obtida por cromatografia em fase gasosa utilizando sementes secas a 80°C .....                       | 189 |
| Tabela 82: Caracterização físico-química do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 40°C.....                      | 191 |
| Tabela 83: Caracterização físico-química do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 80°C.....                      | 192 |
| Tabela 84: Análise de cor do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 40°C.....                                     | 195 |
| Tabela 85: Análise de cor do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 80°C.....                                     | 196 |

## NOMENCLATURA

### *Letras Latinas*

|  |  |
|--|--|
| $K, m^*, D', n,$<br>$D_{50}$                               | parâmetros dos modelos de caracterização granulométrica                            |
| $a$ e $b$  | parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada TSN (-)                        |
| $a_1, b_1$   | parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada média TSNM (-)                 |
| $a_2, k_2, a_3, b_3, k_3,$<br>$a_4, b_4, a_5, b_5$ e $c_5$ | parâmetros dos modelos de curvas de secagem e de taxa de secagem generalizadas (-) |
| $a, b, c, k, k_0, k_1,$<br>$k_2$ e $n$                     | parâmetros dos modelos de cinética de secagem (-)                                  |
| $A, B$ e $C$   | constantes dos modelos de sorção   |
| $a_w$  | atividade da água (-)  |
| $A_p$  | área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra analisada (-)           |
| $A_x$  | área no cromatograma relativa ao ácido graxo $x$ na amostra analisada (-)          |
| $c_p$  | calor específico do ar (J/kg.K)  |
| $C$  | massa do branco (g)  |
| $D_0$  | fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ( $m^2/s$ )                          |
| $D_{eff}$  | coeficiente de difusividade efetiva ( $m^2/s$ )                                    |
| $D_{médio}$  | diâmetro médio de Sauter (mm)  |
| $D_{50}$   | diâmetro médio geométrico (mm)   |
| $E_a$  | energia de ativação (kJ/mol)   |
| $E_{el}$   | energia elétrica   |
| $f$  | fator de correção da solução (-)   |
| $f_0$  | intensidade da fluorescência no tempo 0 min  |
| $f_i$  | intensidade de fluorescência no tempo $i$  |
| $F_{CT}$   | fator de correção teórico (-)  |
| $F_{CEA}$  | fator de conversão de éster metílico/etílico para ácido graxo (-)                  |
| $k$  | constante de secagem (1/min)   |
| $l$  | comprimento (mm)   |
| $L$  | metade da espessura da amostra (m)   |
| $m_a$  | massa de ar (kg)   |
| $m_{óleo}$   | massa de óleo (g)  |
| $m_{semente}$  | massa de semente (g)   |
| $M$  | molaridade da solução (mol/L)  |
| $M_a$  | massa de lipídios totais (g)   |
| $M_p$  | massa do padrão interno (mg)   |
| $M(t)$   | massa em cada tempo (g)  |
| $M_x$  | massa do ácido graxo $x$ na amostra analisada (mg/g)                               |
| $MM_{ácido\ graxo}$  | massa molar do ácido graxo correspondente (g/mol)                                  |
| $MM_{éster}$   | massa molar do éster metílico/etílico (g/mol)                                      |
| $M_{seca}$   | massa seca obtida em estufa (g)  |
| $M_{úmida}$  | massa de água presente na amostra (g)  |
| $N$  | número de experimentos (-)   |
| $N_c$  | taxa de secagem em $t=0$ (1/min)   |
| $N_{max}$  | taxa de secagem máxima (1/min)   |
| $N_t$  | taxa de secagem instantânea (1/min)  |



|                      |  |
|----------------------|--|
| P                    | peso da amostra (g)  |
| Pot                  | potência do equipamento (Watts)                                      |
| P <sub>r</sub>       | porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (-) |
| P <sub>x</sub>       | porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado x (-)   |
| Q                    | calor absorvido (J)  |
| R                    | taxa de secagem (g H <sub>2</sub> O/g sól. seco.min)                 |
| RM                   | raiz do erro médio (-)   |
| t <sub>ad</sub>      | tempo adimensional (-)   |
| t                    | tempo de secagem (s)   |
| TSN                  | taxa de secagem normalizada (-)                                      |
| TSNM                 | taxa de secagem normalizada média (-)                                |
| V                    | volume de solução (L)  |
| V <sub>a</sub>       | volume da câmara da amostra (mL)                                     |
| V <sub>e</sub>       | volume da câmara de expansão (m <sup>3</sup> )                       |
| V <sub>s</sub>       | volume do sólido (m <sup>3</sup> )                                   |
| V <sub>A</sub>       | volume gasto na titulação da amostra (mL)                            |
| V <sub>B</sub>       | volume gasto na titulação do branco (mL)                             |
| w                    | largura (mm)   |
| X                    | umidade do material (g H <sub>2</sub> O/g sól. seco)                 |
| X <sub>ad</sub>      | umidade adimensional (b.s)   |
| X <sub>exp,i</sub>   | umidade obtida experimentalmente (b.s.)                              |
| X <sub>e</sub>       | umidade de equilíbrio (b.s)  |
| X <sub>m</sub>       | umidade na monocamada molecular (g/g)                                |
| X <sub>pred,i</sub>  | umidade predita pelo modelo (b.s.)                                   |
| X <sub>resid,i</sub> | umidade residual (b.s.)  |
| X <sub>R</sub>       | Razão de umidade (-)   |
| X <sub>0</sub>       | umidade inicial do material (g H <sub>2</sub> O/g sól. seco)         |
| X(t)                 | umidade em cada tempo  |
| Y                    | adimensional de teor de água (-)                                     |

### ***Letras Gregas***

|                       |  |
|-----------------------|--|
| δ                     | espessura (mm)   |
| ε                     | porosidade (-)   |
| ρ <sub>real</sub>     | massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )                                       |
| ρ <sub>aparente</sub> | massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )                                   |
| ΔT                    | diferença de temperatura do ar (K)   |
| Δφ                    | fração das partículas retidas na peneira   |
| φ<                    | fração das partículas que apresentam um diâmetro menor que o diâmetro da peneira |
| φ>                    | fração das partículas que apresentam um diâmetro maior que o diâmetro da peneira |
| σ                     | coeficiente angular  |
| β                     | coeficiente linear   |

## 1 INTRODUÇÃO

A uva é uma das frutas mais consumidas no mundo, tanto na forma *in natura* quanto processada, e vem recebendo grande atenção nos últimos anos por se tratar de uma importante fonte de compostos biologicamente ativos, benéficos à saúde humana (ORAK, 2007; SHRIKHANDE, 2000).

O Brasil cultiva basicamente duas espécies de uva, a *Vitis vinifera*, destinada para a elaboração de vinhos e outros produtos finos, e a *Vitis labrusca*, que corresponde cerca de 80% da produção nacional. Devido à sua rusticidade e alta produção de mosto que leva ao menor custo de produção, estas uvas são destinadas para produção de vinhos de mesa, sucos, derivados e para o consumo *in natura* (CAMARGO e NACHTIGAL, 2007; SAUTTER, 2003).

A produção de uvas no Brasil, apresenta uma grande importância econômica principalmente para os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, sendo este último o responsável por 90% da produção nacional de vinhos, sucos e derivados. A vitivinicultura possibilita, também, a sustentabilidade de pequenas propriedades, além da geração de empregos em grandes empreendimentos que produzem uvas de mesa e para processamento (MELLO, 2013).

O bagaço de uva é um resíduo industrial obtido a partir do processo de fabricação do vinho e é composto principalmente pelas sementes e cascas das uvas, sendo que neste processo, também são gerados o engaço, folhelho, as borras e o sarro (ARVANITOYANNIS *et al.*, 2006). Os compostos antioxidantes, naturalmente presentes na uva, permanecem no bagaço após a vinificação em diferentes concentrações, dependendo do processo de fabricação e da variedade de uva (OLIVEIRA, 2010).

As indústrias de alimentos estão tendo custos cada vez maiores para o tratamento dos seus resíduos líquidos e sólidos gerados durante o processamento, devido à crescente demanda por alimentos seguros e pela busca por processos limpos de produção (LAUFENBERG *et al.*, 2003).

As indústrias da área vitivinícola enfrentam um grande problema, o descarte da biomassa residual, que, embora seja biodegradável, necessita de um tempo mínimo para ser mineralizada, constituindo-se, deste modo, numa fonte de poluentes ambientais. Este bagaço, representa um importante resíduo da indústria vinícola, uma vez que na produção de 100 L de vinho branco obtêm-se 31,7 kg de resíduos, sendo, aproximadamente, 20 kg de bagaço. Já na

produção de 100 L de vinho tinto, obtêm-se 25 kg de resíduos, sendo, aproximadamente, 17 kg de bagaço (CAMPOS, 2005).

Os resíduos da indústria do vinho vêm sendo utilizados como ração animal e adubo nos vinhedos beneficiando os sistemas agrícolas familiares e às vinícolas, uma vez que estas se livram de um material poluente que pode tornar-se um sério problema ambiental devido ao seu acúmulo (AHMADI e SIAHSAR, 2011; BUSTAMANTE *et al.*, 2007).

Porém, um destino mais nobre pode ser dado a este resíduo industrial por meio da extração de substâncias com propriedades farmacológicas presentes no bagaço, como os antioxidantes e os ácidos graxos presentes no óleo da semente de uva. As sementes das uvas representam em torno de 15% do resíduo sólido produzido pelas vinícolas e contêm de 10 a 20 % de óleo, dependendo da variedade da uva (BAYDAR *et al.*, 2007; CAO e ITO, 2003).

A qualidade e composição dos extratos de produtos naturais estão fundamentalmente relacionadas com a técnica de extração empregada na sua preparação (MICHIELIN *et al.*, 2009). Diferentes técnicas de extração têm sido empregadas em laboratório na obtenção do óleo de semente de uva, tais como: a extração com solvente (Soxhlet), extração por prensagem ou a combinação de ambos, como métodos convencionais e extração com fluido supercrítico, extração com líquido pressurizado e extração por ultrassom, como métodos não convencionais (FREITAS, 2007).

O principal interesse pelo óleo de semente de uva deve-se ao seu alto conteúdo de ácidos graxos insaturados, como o ácido linoleico (18:2n-6), (72 a 76 %, m/m), maior que em outros óleos como girassol (60 a 62 %, m/m) e soja (50 a 55 %, m/m). Os ácidos graxos poli-insaturados são essenciais para o corpo humano, uma vez que não são sintetizados pelo organismo, fazendo com que o óleo de semente de uva seja uma valiosa fonte de gordura dietética (FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

Diante da necessidade do desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reaproveitamento dos resíduos das indústrias vinícolas, este trabalho tem como objetivo geral o estudo do processo produtivo do óleo de semente de uva, analisando desde o tratamento da matéria-prima até a qualidade do óleo bruto obtido. A literatura apresenta estudos de algumas etapas do processo, sendo encontrados poucos trabalhos relacionados com a caracterização e secagem de sementes de uva, bem como, com a extração e caracterização do óleo de sementes de uvas produzidas no país.

Para que o objetivo geral fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram considerados:

- ✓ Caracterização física e química das sementes.

- ✓ Estudo da secagem convectiva das sementes em leito fixo.
- ✓ Análise estatística do processo de secagem.
- ✓ Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem.
- ✓ Determinação da temperatura da superfície das sementes.
- ✓ Determinação da difusividade efetiva e energia de ativação.
- ✓ Determinação das isotermas de equilíbrio pelo método estático.
- ✓ Análise estatística do processo de secagem.
- ✓ Análise granulométrica das sementes trituradas para os processos de extração.
- ✓ Extração do óleo de semente de uva por Soxhlet, prensagem e ultrassom.
- ✓ Determinação do teor de óleo obtido após cada extração.
- ✓ Análise estatística para a determinação da melhor condição de extração do óleo de semente de uva.
- ✓ Identificação e quantificação dos compostos orgânicos presentes no óleo de semente de uva, utilizando cromatografia em fase gasosa.
- ✓ Caracterização físico-química do óleo pela determinação do índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de refração, índice de saponificação, matéria insaponificável, cor, clorofila, fósforo total, massa específica, viscosidade, teor de umidade e capacidade antioxidante.

A apresentação da tese está dividida em seis capítulos. No Capítulo 1, referente à introdução, estão apresentados o problema de forma sucinta, destacando-se a necessidade de um melhor aproveitamento dos resíduos das indústrias vinícolas brasileiras, no caso, as sementes, e os principais objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica, sendo apresentadas as informações necessárias para o desenvolvimento do presente trabalho, referentes à produção nacional de uvas, secagem e extração, bem como, a apresentação de alguns trabalhos científicos referentes ao assunto em estudo. O Capítulo 3 refere-se à etapa de materiais e métodos, sendo descritas as metodologias empregadas para a obtenção dos dados experimentais. Os resultados obtidos, bem como as discussões e comparações com outros trabalhos, são apresentados no Capítulo 4. No Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões do trabalho. Finalmente, no Capítulo 6, são listadas as referências utilizadas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 História da Uva no Brasil

A uva é o fruto da videira ou vinha, pertencente à ordem *Ramnideae*, família *Vitaceae*, sub-família *Ampelideae*, gênero *Vitis*, sub-gênero *Euvitis*. Cada uma das espécies possui diferentes variedades, denominadas cepas ou castas. As espécies *Vitis vinífera* e *Vitis labrusca* são as mais cultivadas, seja para produção de vinhos ou para consumo *in natura* (MACRAE *et al.*, 1993).

O cultivo de videiras é uma arte relativa à antiguidade, isto é, de 5000 a 6000 anos atrás. Registros fósseis encontrados em Kannish, uma antiga cidade comercial da Turquia, mostraram que o cultivo da videira (*Vitis vinífera* L.) já era praticado há cerca de 3.500 anos a.C. Também há registros detalhados dos métodos egípcios de colheita, produção e transporte de vinho em pinturas como os presentes na tumba de Nakht (1500 a.C.), na antiga Tebas (LEÃO, 2004).

Segundo dados históricos, a primeira introdução da videira no Brasil foi feita pelos colonizadores portugueses em 1532, por meio de Martin Afonso de Souza, na então Capitania de São Vicente, hoje Estado de São Paulo (PROTAS *et al.*, 2008). Eram uvas finas (*Vitis vinífera* L.), cultivadas na Europa e selecionadas com base em informações e experiência pessoal dos vitivinicultores europeus (CAMARGO *et al.*, 2010).

No final do século XVII, a viticultura surge nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás, porém, com a expansão do cultivo da cana-de-açúcar e do café, praticamente desapareceu. Com a importação de uvas oriundas da América do Norte nas primeiras décadas do século XIX, foram introduzidas as doenças fúngicas, que levaram a viticultura colonial à decadência (POMMER, 1993; PROTAS *et al.*, 2008).

A viticultura brasileira somente se consolidou em meados do século XIX, por volta de 1830 a 1840, com a introdução da cultivar de uva americana Isabel (*Vitis labrusca* L.) pelos imigrantes italianos. Por esta variedade ser mais rústica que as variedades de *Vitis vinífera*, ocorreu uma rápida substituição dos vinhedos de uvas europeias e o ressurgimento da viticultura no estado de São Paulo (POMMER, 1993; CAMARGO *et al.*, 2010).

A variedade Isabel, por ser mais resistente à variação climática, passou a ser plantada em diversas regiões do país, tornando-se a base para o desenvolvimento da vitivinicultura comercial nos estados do Rio Grande do Sul e de São Paulo. A partir do início do século XX, o panorama da viticultura paulista mudou significativamente com a substituição da uva Isabel

pela Niágara Branca, proveniente dos Estados Unidos, como uva de mesa, e pela Seibel 2, de origem francesa, utilizada para vinificação (PROTAS *et al.*, 2008).

A viticultura tropical brasileira foi efetivamente desenvolvida a partir de 1960 por meio do plantio de vinhedos comerciais de uvas de mesa na região do vale do Rio São Francisco, localizada no nordeste semiárido brasileiro. Nos anos de 1970 surgiu a região vitícola do norte do estado do Paraná e na década de 80 foram desenvolvidas as regiões do noroeste do estado de São Paulo e de Pirapóra no norte de Minas Gerais, todas voltadas principalmente para a produção de uvas finas para o consumo *in natura* (CAMARGO *et al.*, 2010).

No Rio Grande do Sul, foi incentivado o cultivo de castas viníferas por meio de estímulos governamentais. Neste período, a atividade vitivinícola expandiu-se para outras regiões do sul e sudeste do país, sempre em regiões que apresentassem o período hibernar definido e com o predomínio das variedades americanas e híbridas. Entretanto, na década de 70, com a chegada de algumas empresas multinacionais na região da Serra Gaúcha e da Fronteira Oeste (Município de Sant'Ana do Livramento), verificou-se um aumento significativo da área de parreirais com cultivares *Vitis vinífera* (PROTAS *et al.*, 2008).

Algumas iniciativas mais recentes, como as observadas nas regiões Centro-Oeste nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás, e nordeste, nos estados da Bahia e Ceará, permitem que se projete um aumento significativo na atividade vitivinícola nos próximos anos no país (PROTAS *et al.*, 2008).

## 2.2 Composição Físico-Química da Uva

A composição química da uva é definida pelo seu estágio de maturação, potencial genético, clima e manejo, sendo que suas propriedades e a sua composição estão vinculadas às condições e fatores envolvidos durante o seu desenvolvimento (MOTA *et al.*, 2009).

A uva é composta basicamente de açúcares, ácidos, pectinas, gomas, compostos aromáticos e compostos fenólicos. Durante a maturação, há uma evolução de alguns destes constituintes, dentre eles, açúcares, ácidos, compostos fenólicos, vitaminas, minerais, ocorrendo, então, o crescimento da baga da uva, a acumulação de açúcares, a formação de taninos, a diminuição de ácidos e, conseqüentemente, a formação de aromas (PEIXOTO, 2000).

Nas uvas, pode ser encontrada uma grande quantidade de compostos fenólicos. Dentre estes, os principais são os ácidos cinâmicos, como o ácido cafeico e cumárico, os ácidos

benzoicos, como o ácido vanílico e gálico, os taninos condensáveis ou proantocianidinas, os flavonoides e o resveratrol. Entre os flavonoides presentes encontram-se a catequina, epicatequina e quercetina, flavonas, como a rutina, flavononas e antocianinas (SHIRAHIGUE, 2008).

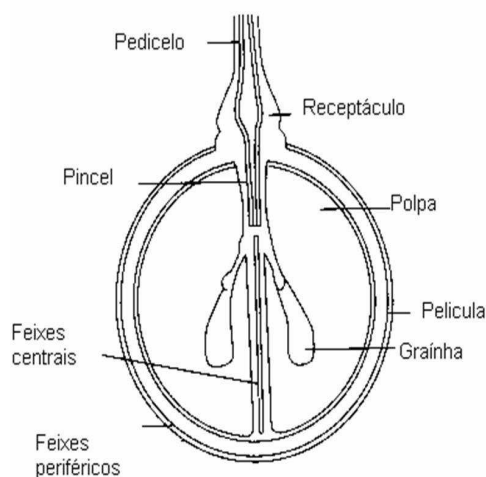
### 2.2.1 Engaço

O engaço é a parte herbácea do cacho, que suporta as bagas e representa de 3 a 7 % do peso total do cacho. Possui lignina e é rico em água, matéria lenhosa, resinas, minerais e tanino, além de possuir um baixíssimo teor de açúcar e de ácidos orgânicos (AQUARONE *et al.*, 2001).

É composto por um eixo principal, conhecido como ráquis, que é a sua ramificação mais comprida, que está ligado ao pedúnculo, e por ramificações mais curtas, os pedicelos, que suportam as bagas e lhes fornecem água e sais minerais (DIAS, 2006).

### 2.2.2 Bagas

A baga é constituída de 6 a 12 % de casca ou película, 2 a 5 % de sementes e de 85 a 92 % de polpa (AQUARONE *et al.*, 2001). A Figura 1 mostra o corte esquemático de uma baga de uva.



**Figura 1:** Corte de uma baga (DIAS, 2006)

### 2.2.2.1 Casca ou película

A casca é um envoltório para a polpa e as sementes, sendo recoberta por uma camada fina de cera, denominada pruína que protege as células contra os efeitos do calor e umidade, atuando, também, contra os microrganismos causadores de doenças nas bagas (AQUARONE *et al.*, 2001).

A casca, parte externa da fruta, contém, principalmente, água, fibras, compostos fenólicos e enzimas. Também são constituídas por antocianinas, responsáveis pelas cores características, além da rutina, quercetina, resveratrol, flavonóis e ácidos fenólicos (IACOPINI *et al.*, 2008; BAÑÓN *et al.*, 2007; BOZAN *et al.*, 2008).

De acordo com Fogaça (2012), as substâncias aromáticas características de cada variedade de uva estão localizadas na parte externa da casca, assim, como as matérias corantes (antocianinas) das uvas tintas que estão situadas quase que só na casca, embora nas uvas chamadas tintórias estas substâncias estejam presentes também na polpa.

### 2.2.2.2 Polpa ou mosto

A polpa é constituída basicamente por, (g/L): água (650 a 850), açúcares redutores (120 a 250), ácidos orgânicos (6 a 14), substâncias minerais (2,5 a 3,5) e compostos nitrogenados (0,5 a 1,0) (AQUARONE *et al.*, 2001).

Distinguem-se na polpa, como se apresenta na Figura 1, os feixes periféricos, que revestem a película, os feixes centrais, que alcançam as sementes e os feixes que ficam juntos ao receptáculo e formam o pincel. As diversas zonas que constituem a polpa são delimitadas por vasos libero-lenhosos que permitem a alimentação da baga (DIAS, 2006).

### 2.2.2.3 Sementes

A quantidade de sementes por baga varia de 1 a 4, sendo que quanto maior o número de sementes, maiores são o peso e a acidez da baga e menor é o seu teor de açúcar (AQUARONE *et al.*, 2001).

As sementes de uva são constituídas, aproximadamente, por: 10 a 20 % de óleo comestível de boa qualidade, 5 a 9 % de compostos fenólicos complexos (taninos), 0,5 a 1,0 % de ácidos voláteis e, também, por uma substância resinosa e áspera, que torna desagradável o sabor do vinho. Em consequência, deve-se ter muito cuidado para não esmagá-las ou danificá-las nas operações de esmagamento da uva e prensagem do bagaço (CAMPOS, 2005).



As sementes de uva são compostas principalmente por proantocianidinas, responsáveis pela sua adstringência, catequinas e epicatequinas, e em menores quantidades, pelo ácido gálico e o resveratrol (IACOPINI *et al.*, 2008; BAÑÓN *et al.*, 2007; BOZAN *et al.*, 2008). Também são encontrados ácidos graxos insaturados como o ácido linoleico (18:2n-6), que apresenta diversas atividades farmacológicas, como a de prevenir doenças cardiovasculares (CAO e ITO, 2003).

De acordo com Freitas (2007), no Brasil, as sementes de uva são geralmente utilizadas para a adubação do solo ou como complemento da ração animal, sendo que este não é o fim mais adequado, pois a lenta biodegradabilidade das sementes, não propicia a conversão total da matéria orgânica de uma safra para outra e a sua elevada quantidade de fibras, torna inviável o consumo em grande escala deste resíduo.

### 2.3 Produção Nacional

No cenário internacional, o Brasil ocupou as seguintes posições no ano de 2010, em relação às quantidades: 14º colocado em uvas exportadas, 17º maior exportador de suco de uvas, 31º exportador de vinho, 32º importador de uvas e 21º importador de vinhos (MELLO, 2013). Já no ano de 2011, a vitivinicultura brasileira ocupou o 19º lugar em área cultivada com uvas, o 11º em produção de uvas e o 13º em produção de vinhos, sendo que a China é o maior produtor mundial desta fruta, seguida da Itália, Estados Unidos, Espanha e França (MELLO, 2012).

No Brasil, a viticultura é cultivada em, aproximadamente, 77 mil hectares, onde são produzidos cerca de 1,2 milhões de ton/ano de uvas (IBRAVIN, 2010).

Segundo dados estatísticos disponíveis no portal do IBGE, em 2012, os estados de Pernambuco, Minas Gerais, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, apresentaram um aumento da produção de uvas de 7,71%, 3,09%, 4,64% e 1,29%, respectivamente, em relação ao ano de 2011. A Tabela 1 mostra a produção de uvas no Brasil nos anos de 2008 a 2012.

**Tabela 1:** Produção de uvas no Brasil, em toneladas

| <b>Estado/Ano</b>   | <b>2008</b> | <b>2009</b> | <b>2010</b> | <b>2011</b> | <b>2012</b> |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Pernambuco</b>   | 162.977     | 158.515     | 168.225     | 208.660     | 224.758     |
| <b>Bahia</b>        | 101.787     | 90.508      | 78.283      | 65.435      | 62.292      |
| <b>Minas Gerais</b> | 13.711      | 11.773      | 10.590      | 9.804       | 10.107      |
| <b>São Paulo</b>    | 184.930     | 177.934     | 177.538     | 177.227     | 176.902     |
| <b>Paraná</b>       | 101.500     | 102.080     | 101.900     | 105.000     | 70.500      |

|                          |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>Santa Catarina</b>    | 58.330           | 67.546           | 66.214           | 67.767           | 70.909           |
| <b>Rio Grande do Sul</b> | 776.027          | 737.363          | 692.692          | 829.589          | 840.251          |
| <b>Brasil</b>            | <b>1.399.262</b> | <b>1.345.719</b> | <b>1.295.442</b> | <b>1.463.481</b> | <b>1.455.809</b> |

**Fonte:** IBGE. Dados de 2012, capturados em 06/11/13

No Brasil, em função da disseminação do cultivo da videira juntamente com a cultura dos imigrantes, as regiões se dividiram em pólos tradicionais e emergentes de produção. Conforme apresentado na Tabela 1, o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor brasileiro e responde por 58% da produção nacional.

A vitivinicultura é uma atividade de grande importância sócio-econômica principalmente na região da Encosta Superior da Serra do nordeste gaúcho, onde os principais municípios produtores são Bento Gonçalves, Flores da Cunha, Garibaldi, Farroupilha, Caxias do Sul, Antonio Prado, São Marcos, Cotiporã, Nova Roma do Sul, Veranópolis, Carlos Barbosa, Fagundes Varela e Vila Flores (FERRARI, 2010).

Em Santa Catarina, a principal região produtora é o meio-oeste catarinense, onde fica o Vale do Rio do Peixe, com principal produção de uvas da variedade Isabel, ocupando 75% dos vinhedos, seguida das uvas Bordô, Niágara Branca e Seibel (FALCÃO, 2007).

O Vale do Rio São Francisco é a principal região vitícola tropical do Brasil, com cerca de 10.600 ha de vinhedos distribuídos nos estados da Bahia e de Pernambuco e, também, é um dos maiores pólos emergentes de produção de uvas finas de mesa (IBGE, 2010).

Além do nordeste, as regiões de destaque no Brasil para uvas de mesa são o estado de São Paulo, nas cidades de São Miguel Arcaño, Pilar do Sul, Porto Feliz e Jales, e também, no norte de Minas Gerais, na cidade de Pirapora, e no Paraná, nas cidades de Marialva, Assaí, Uraí, Bandeirantes e Rosário do Ivaí (BARROS e BOTEON, 2002).

Grande parte da produção brasileira de uvas e seus derivados são destinados ao mercado interno, sendo que o principal produto de exportação, em volume, é o suco de uva, no qual, aproximadamente, 15% do total são destinados ao mercado externo. Apenas 5% da produção de uvas de mesa é destinada à exportação e menos de 1% dos vinhos produzidos são comercializados fora do país (IBRAVIN, 2010). No Brasil, encontram-se entre as principais uvas de mesa produzidas e consumidas, as variedades Niágara Rosada, Isabel, Benitaka e Brasil.

Para o presente estudo foram utilizadas as sementes de uva Cabernet Sauvignon, produzida na cidade de Toledo/PR, e Bordô, produzida na cidade de Pinheiro Preto/SC. A seguir, são apresentadas algumas características destas variedades.

- ✓ **Cabernet Sauvignon:** é uma casta de uva da espécie *Vitis vinífera*, a partir da qual é fabricado o vinho de alta qualidade e é o resultado do cruzamento entre as uvas Cabernet franc e Sauvignon blanc. Originária da região de Bordeaux, no sudoeste da França, é a uva vinífera mais difundida no mundo, encontrando-se em todas as zonas temperadas e quentes, sendo conhecida como a rainha das uvas tintas. Caracteriza-se pela frutificação médio-tardia, cor profunda e complexos aromas de frutos, tais como, ameixa e cassis. Nos vinhedos mais quentes revela traços de azeitona e amora silvestre, enquanto nos mais frios, aparecem traços de pimentão (GUIA DO VINHO, 2009).
  
- ✓ **Bordô:** a variedade Bordô, originária em Ohio nos Estados Unidos, é uma das principais videiras de *Vitis labrusca*. Na década de 1850, despertou interesse dos viticultores europeus devido à resistência ao oídio (*Uncinula necator*), uma moléstia que naquela época causava enorme prejuízo à viticultura mundial. Foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1839 com o nome de Ives. Foi inicialmente difundida no Rio Grande do Sul, depois em Santa Catarina, Paraná e Minas Gerais. Sua expansão foi devido à fácil adaptação à variabilidade de condições climáticas, à boa produtividade e longevidade e relativa rusticidade. É bastante utilizada para a elaboração de vinho tinto, suco, vinagre, geleias e, por sua precocidade, é consumida *in natura* (ROMBALDI *et al.*, 2004).

#### 2.4 Bagaço da Uva

A uva é uma fruta amplamente utilizada na indústria alimentícia para a elaboração de vinhos, sucos, geleias e uva passa. A quantidade de resíduos orgânicos gerados pelas indústrias de sucos e vinhos representa problemas de ordem econômica e ambiental, havendo ainda poucas alternativas para sua utilização adequada (LAUFENBERG *et al.*, 2003).

Devido ao crescente aumento da sua produção e por serem propensos à degradação microbiológica, estes resíduos são muitas vezes utilizados como ração animal ou como fertilizantes (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

O bagaço da uva é composto basicamente pelas sementes, cascas, engaços e os restos da polpa desta fruta, sendo o resultado do esmagamento da baga. Este resíduo ainda contém compostos com atividades potencialmente funcionais que não foram totalmente extraídos durante o processo de fabricação do vinho, como os antioxidantes, corantes, ácidos graxos e o resveratrol, evidenciando o seu alto potencial para elaboração de subprodutos destinados ao

consumo humano ou animal, agregando valor a uma matéria-prima que, geralmente, não possui um aproveitamento máximo (CAMPOS, 2005; FERRARI, 2010; SILVA, 2003).

Em 2011, a produção de uvas destinadas ao processamento aumentou em quase 50%, devido às condições climáticas favoráveis, representando 57,13% do total de uvas produzidas no Brasil, sendo o restante destinado ao mercado de uva *in natura*. A Tabela 2 apresenta a quantidade de uvas utilizadas para processamento e para o consumo *in natura* no últimos anos.

**Tabela 2:** Produção de uvas para processamento e para consumo *in natura*, no Brasil, em toneladas

| <b>Discriminação/Ano</b>        | <b>2008</b>      | <b>2009</b>      | <b>2010</b>      | <b>2011</b>      |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>Processamento</b>            | 708.042          | 678.169          | 557.888          | 836.058          |
| <b>Consumo <i>in natura</i></b> | 891.220          | 667.550          | 737.554          | 627.423          |
| <b>Total</b>                    | <b>1.399.262</b> | <b>1.345.719</b> | <b>1.295.442</b> | <b>1.463.481</b> |

**Fonte:** Loiva M. R. de Mello-Embrapa Uva e Vinho (2012)

Em 2010, de acordo com Mello (2012), a produção mundial de uvas foi cerca de 58 milhões de toneladas, no qual, destes 58 milhões, 80% foi destinada à produção de vinhos e 20% deste total, é representado pelo peso do bagaço, de modo que foram produzidos, aproximadamente, 9 milhões de toneladas de resíduos vinícolas, o que torna este setor uma potencial fonte geradora de resíduos, sendo que somente uma pequena quantidade deste material é reaproveitada, sem qualquer pré-tratamento (RUBERTO *et al.*, 2007).

Considerando uma previsão para o ano de 2013 de 900.000 toneladas de uvas para processamento, pode-se calcular quanto o Brasil poderá produzir de óleo de semente de uva, uma vez que 20% deste valor, corresponde ao bagaço que é o resíduo gerado. Sabe-se que 3% do bagaço corresponde às sementes de uva. Para um teor de óleo na semente equivalente à 20%, pode-se prever que o Brasil tem a capacidade de produzir 1.100 toneladas de óleo de semente de uva, o que corresponde a, aproximadamente, 1.200.000 litros de óleo. Desta maneira, a utilização de sementes de uvas produzidas no país para a extração do óleo é uma alternativa econômica promissora, tendo em vista que as empresas brasileiras importam produtos a base deste óleo.

## 2.5 Processo de Secagem

A secagem de sólidos é uma das mais antigas e usuais operações unitárias, podendo ser utilizada em diversas indústrias, tais como, agrícolas, cerâmicas, químicas, alimentícias, farmacêuticas, papel e celulose, mineral e de polímeros (MENON e MUJUMDAR, 1987).

A secagem é o processo de retirada de água por evaporação e o equilíbrio entre a temperatura, a circulação e umidade relativa do ar define o processo. Neste contexto, o sucesso da secagem vai depender da técnica utilizada para aumentar a capacidade higroscópica do ar, isto é, a capacidade de absorver a umidade, uma vez que se a temperatura for muito baixa, ou a umidade muito alta, o produto secará lentamente, permitindo a proliferação de microrganismos. Por outro lado, se a temperatura for muito alta, o produto terá algo assemelhado a uma casca externa, que impedirá a saída da umidade, causando deste modo, a deterioração do produto (McCABE *et al.*, 1976).

O sólido não pode perder uma quantidade de água maior do que aquela que tem em equilíbrio com o ar de secagem, ou seja, não pode ter um teor de umidade menor do que a umidade de equilíbrio (KEEY, 1978). Desta maneira, a umidade de equilíbrio é que vai determinar o teor de umidade mínimo que o material pode atingir em um determinado conjunto de condições operacionais. De acordo com Silva (1998), para as condições brasileiras, o teor de umidade ideal para armazenagem de grãos e sementes é de 10 a 13 %, sendo este valor estipulado por estabilizar a atividade aquosa do produto e, assim, inviabilizar, principalmente, o desenvolvimento de fungos e bactérias.

O elevado teor de água na semente acelera processos metabólicos que culminam na deterioração da mesma, impedindo que elas sejam armazenadas de forma segura (AFONSO JUNIOR *et al.*, 2001). A secagem dos produtos é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e estabilidade das sementes, considerando que a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica, a velocidade das reações químicas no produto e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (CHRISTENSEN e KAUFMANN, 1974; CORRÊA *et al.*, 2007).

A energia que é conduzida pelo aquecimento do ar mediante convecção eleva a temperatura das sementes, assim como a da água que nela está contida, fazendo com que a água líquida se transforme em vapor, ocupando os espaços vazios, gerando uma pressão em todas as direções, conhecida como pressão de vapor. Para a secagem das sementes, o fluxo do vapor de água deve ocorrer no sentido da maior para a menor pressão parcial de vapor,

fazendo com que o aquecimento do ar determine a redução da umidade relativa e o consequente aumento do potencial de retenção de água (GARCIA *et al.*, 2004).

A secagem de sementes por convecção forçada do ar aquecido, estabelece dois processos que ocorrem simultaneamente, sendo estes, a transferência da água superficial das sementes para o ar e o movimento da água do interior para a superfície das sementes, decorrente do gradiente hídrico entre essas duas regiões (GARCIA *et al.*, 2004).

Quando esta pressão de vapor na superfície das sementes se torna maior do que a do ar que as envolve, ocorre, então, a transferência de massa, ou seja, o vapor de água que se encontrava internamente na superfície passa para o ar aquecido externamente. Contudo, internamente na semente ocorre a transferência de massa, e o mecanismo mais aceito para este tipo de movimento é o processo de difusão líquida ou vapor (LASSERAN, 1978; PESKE, 1991).

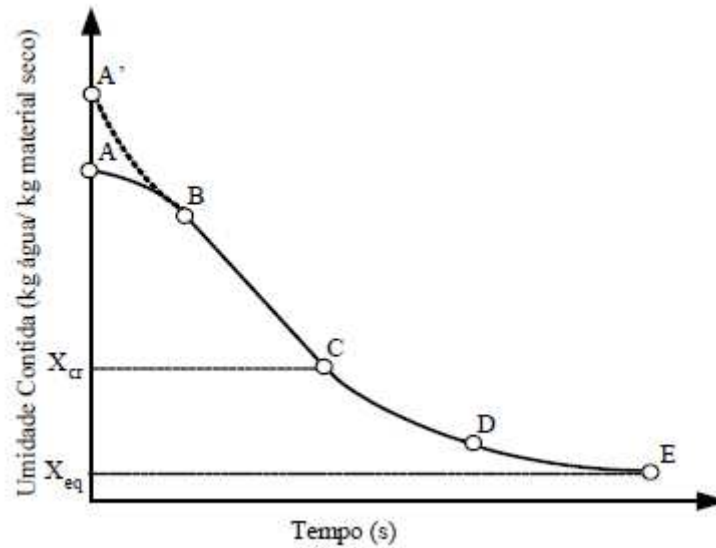
Segundo Vieira (2006), a taxa de secagem é uma combinação destes dois processos, sendo que a transferência de calor pode ocorrer por convecção, condução ou radiação e, em alguns casos, por uma combinação destes processos. No processo, a remoção da água sob a forma de vapor depende principalmente das condições externas, tais como: temperatura, umidade, fluxo de ar, área da superfície exposta e pressão. Já o movimento da umidade interna é função da natureza do sólido, da temperatura e do conteúdo de umidade.

Além da temperatura, a velocidade do ar utilizada no processo de secagem é outro fator muito importante, pois, em algumas situações, uma vez aumentada a velocidade do ar, pode ocorrer o aumento da taxa de água removida, ocasionando uma diminuição do tempo de secagem e alterações qualitativas no produto. Dessa forma, a combinação desses dois parâmetros irá interferir diretamente na taxa de secagem, podendo contribuir de forma significativa na diminuição do tempo gasto no processo, impedindo a degradação das sementes submetidas à secagem (CARLESSO *et al.*, 2005).

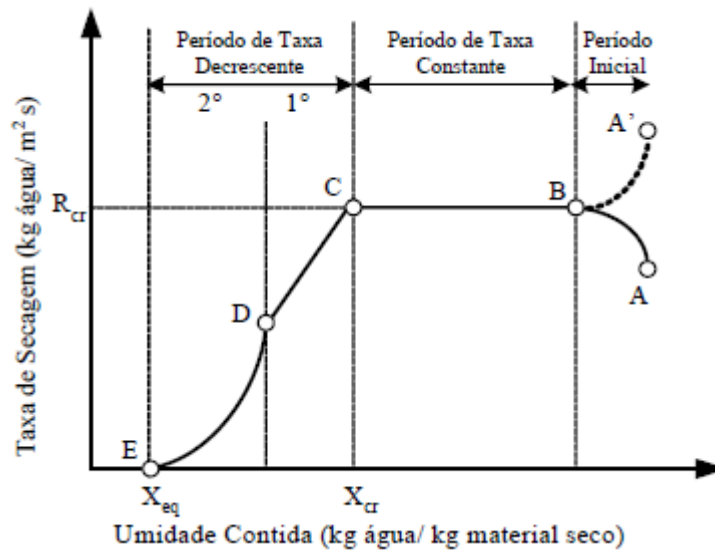
### **2.5.1 Curvas de Secagem**

A cinética de secagem determina o comportamento do material sólido durante a secagem, sendo representada pelas curvas de secagem e de taxa de secagem. A representação por meio de uma curva é uma das formas mais simples de se descrever o comportamento da secagem de um material, em diferentes condições de operação do secador e umidade inicial do material (FOUST *et al.*, 1982).

A curva de taxa de secagem é obtida derivando-se os dados de umidade em função do tempo de secagem. Estes dois modelos de curvas estão representados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.



**Figura 2:** Curva de secagem típica em condições constantes de secagem; teor de umidade em função do tempo (FOUST *et al.*, 1982)



**Figura 3:** Curva de taxa de secagem típica em condições constantes de secagem; taxa de secagem em função do teor de umidade (FOUST *et al.*, 1982)

Os segmentos observados nas Figuras 2 e 3 representam, segundo Geankoplis (1993):

- ✓ **Período AB e A'B - período inicial de secagem:** período de acondicionamento do material, ou seja, é o período em que o sólido e o meio secante tendem a uma condição de equilíbrio entre suas temperaturas. Com a elevação da temperatura do produto, ocorre o aumento de pressão e da taxa de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem.
- ✓ **Período BC - período de taxa constante:** período em que a taxa de secagem permanece constante com a diminuição da umidade no sólido, como mostra a reta BC. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e igual à temperatura de bulbo úmido do ar, característica do fato de que as transferências de calor e massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante. Este período continua enquanto a migração de água do interior até a superfície do produto for suficiente para acompanhar sua perda por evaporação na superfície. No ponto C, chamado de ponto crítico da curva, o material sólido apresenta um teor de umidade crítico.
- ✓ **Período CD - primeiro período de taxa decrescente:** neste período, a velocidade do movimento do líquido do interior do sólido para a superfície é menor que a velocidade com que a massa é transferida da superfície, fazendo com que esta fique mais pobre em líquido, e isto, é demonstrado pelo ponto D, no qual o material não apresenta em sua superfície uma área significativamente saturada de líquido. Segundo Foust *et al.* (1982), o vapor nos níveis mais internos da amostra sólida difunde-se para a parte da superfície que não está saturada e continua a difundir-se para a corrente gasosa, sendo que este mecanismo é muito lento, em comparação com a transferência convectiva que ocorre na superfície saturada.
- ✓ **Período DE - segundo período de taxa decrescente:** neste período toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. Desde o momento em que a migração da água do interior do sólido para a superfície começa a ser deficiente, a taxa de secagem diminui. Durante este período, a troca de calor não é mais compensada e, conseqüentemente, a



temperatura do produto aumenta e tende assintoticamente à temperatura do ar. Por todo este período, o fator limitante é a migração interna de água. Esta redução da taxa (ou velocidade) de secagem é, às vezes, interpretada como uma diminuição da superfície molhada, mas a interpretação mais frequente é o abaixamento da pressão parcial de vapor de água na superfície. No final deste período, o produto estará em equilíbrio com o ar e a velocidade de secagem é nula. No ponto E, tem-se o teor máximo de secagem que se consegue obter, sendo chamado de umidade de equilíbrio devido à umidade estar em equilíbrio com o vapor nas condições em que o sólido é seco.

O período de taxa decrescente de secagem é quase sempre o único observado para a secagem de produtos agrícolas e alimentícios. A complexidade dos fenômenos de secagem conduz os pesquisadores a proporem numerosas teorias para predizerem a taxa de secagem. Todas as teorias partem de equações de balanço de massa, de energia e de quantidade de movimento, para as fases sólidas e fluidas, sendo que a diferença está somente nas hipóteses consideradas.

Dentre as teorias desenvolvidas para explicar os mecanismos de transferência de umidade durante a secagem, podem ser citadas, de acordo com LUZ (2006):

- ✓ A teoria da difusão, que está fundamentada na Lei de Fick, expressa em termos de gradiente de umidade.
- ✓ A teoria da capilaridade, que se refere ao escoamento de líquido através de interstícios e sobre a superfície de sólido devido à interação entre o líquido e o sólido.
- ✓ A teoria da evaporação-condensação que considera as transferências simultâneas de calor e massa, ou seja, a água evaporaria no lado quente do meio poroso, migraria por difusão do vapor e se condensaria no lado frio, transferindo, desta forma, seu calor latente de vaporização.
- ✓ A teoria de Luikov, que emprega os princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis.
- ✓ A teoria de Whitaker analisou a transferência de calor e massa em meio poroso granular, utilizando a formulação das equações básicas de transporte de calor, massa e quantidade de movimento linear para cada fase em meio poroso e condições apropriadas entre as fases.

A definição do mecanismo predominante em determinado momento da secagem não é tarefa fácil, tornando-se normal a simplificação pela escolha de quais mecanismos poderiam ser desprezados ou incorporados por outros matematicamente mais simples. Segundo Sousa (2003), em geral, um mecanismo tem predominância em um dado instante do processo, podendo ocorrer diferentes mecanismos em fases distintas, ou até mesmo, na mesma fase do ciclo completo de secagem. Esta predominância estaria relacionada ao tipo de sólido, suas características estruturais e a distribuição de umidade através do material durante o processo de secagem.

Lewis (1921) e Sherwood (1929) foram os primeiros a fazerem referência explícita à lei de difusão de Fick, ao interpretarem a secagem como um fenômeno de difusão de água líquida e mostraram que o processo de secagem se divide em um período de taxa constante e um ou mais períodos de taxa decrescente, baseados no comportamento da velocidade de secagem do material que está sendo analisado.

Coulson e Richardson (1968) e McCabe *et al.* (1976) consideraram que, na secagem térmica de materiais sólidos, a migração interna de água para a superfície do material se dá, basicamente, por meio dos mecanismos de difusão devido ao gradiente de concentração (líquido e/ou vapor) e do escoamento por capilaridade. Já para Chirife e Iglesias (1978), os principais mecanismos de transporte durante o período de taxa decrescente são a difusão líquida, escoamento capilar e difusão de vapor.

Em qualquer um dos mecanismos citados, a secagem visa principalmente à preservação do produto, tanto no decorrer do processo, como na armazenagem, na qual devem ser mantidas as características iniciais desejáveis do material além de impedir o desenvolvimento microbiano. Outra finalidade da secagem é a redução do volume e do peso, facilitando o armazenamento e o transporte do produto (PAN *et al.*, 1997).

### **2.5.2 Curvas Generalizadas de Secagem**

As curvas generalizadas são muito utilizadas na avaliação das curvas de secagem de diferentes processos, relacionando a umidade das amostras, adimensionalizada pela umidade inicial, e uma variável adimensional de tempo, definida a partir da taxa constante de secagem e da umidade inicial (BRUNELLO *et al.*, 1992).

A generalização reúne, em um único tipo de curva, um conjunto de dados obtidos em diferentes condições operacionais, reduzindo, desta forma, a quantidade de informação a ser manuseada quando da análise dos processos de secagem (MOTTA LIMA *et al.*, 2003).

Os trabalhos realizados por Brunello *et al.* (1992) apresentaram o estudo da secagem de grãos por meio das curvas generalizadas. Os autores analisaram a dependência da umidade adimensional, definida como a razão entre a umidade ( $X$ ) e a umidade inicial ( $X_0$ ) ou o teor de umidade livre do material ( $X_0 - X_e$ ), com um tempo adimensional definido a partir do produto da taxa de secagem ( $dX/dt$ ) em  $t=0$  pelo tempo, dividido pela umidade inicial ( $X_0$ ) ou pelo teor de umidade livre do material, ou seja:  $Y = X/X_0$  ou  $Y = (X - X_e)/(X_0 - X_e)$  e  $t_{ad} = N_c \cdot t/X_0$  ou  $t_{ad} = N_c \cdot t/(X_0 - X_e)$ . Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade da utilização deste tipo de abordagem.

Hogdes (1982) estudou a influência da temperatura, gramatura e conteúdo de umidade na secagem de amostras de papel utilizando as curvas de taxa de secagem. O autor normalizou as taxas de secagem dividindo a taxa instantânea (em um  $t$  qualquer) pela taxa de secagem máxima, obtendo uma taxa de secagem normalizada TSN, como mostra a Equação 1.

$$TSN = 1 - \exp\left[-\frac{X}{a}\right]^b \quad (1)$$

Em que:  $a$  e  $b$  são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada,  $X$ , a umidade do material (g  $H_2O$ /g sólido seco), TSN, a taxa de secagem normalizada ( $N/N_{max}$ , razão entre a taxa de secagem e a taxa de secagem máxima).

Motta Lima (1999), partindo da equação de Hogdes (1982), optou por utilizar uma normalização diferente para as taxas de secagem (TSNM), substituindo a taxa de secagem máxima ( $N_{max}$ ) pela taxa de secagem média ( $N_c$ ) obtida pelo coeficiente angular da reta correspondente ao período de taxa constante de secagem para cada situação estudada, como mostra a Equação 2.

$$TSNM = (N/N_c) = 1 - \exp\left[-\frac{X}{a_1}\right]^{b_1} \quad (2)$$

Em que: TSNM é a taxa de secagem normalizada média,  $a_1$  e  $b_1$  são parâmetros do modelo de taxa de secagem normalizada.

### 2.5.3 Modelos Empíricos de Secagem

O estudo do processo de secagem fornece informações importantes sobre a transferência de calor e massa entre o material biológico e o elemento de secagem, que normalmente é o ar atmosférico aquecido ou não, as quais são fundamentais para o projeto, operação e simulações dos sistemas de secagem e secadores (CORRÊA *et al.*, 2003).

A aproximação clássica para este problema se dá por meio de investigações em leitos de camada fina e leitos de camada espessa, no qual a velocidade superficial, a temperatura do ar de secagem e a umidade relativa podem ser supostas constantes através de uma camada fina de material úmido, a qual pode ser considerada um elemento de volume do leito em camada espessa. O comportamento do material sob estas condições externas constantes é, então, observado para um certo tempo de processamento (GUEDES e FARIA, 2000).

Para projetos que envolvam o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos, é de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante a remoção da água (BERBERT *et al.*, 1995).

A pesquisa de modelos matemáticos para a secagem teve um grande avanço nas últimas décadas e, combinada com os métodos experimentais, vem tornando-se uma alternativa eficiente na geração de informações técnicas para projeto, construção e monitoramento de unidades de secagem (PALACIN *et al.*, 2005).

Nos modelos de camada fina, em que o objetivo é descrever como se dá o transporte de umidade dentro do material, predominam os fenômenos de difusão. Já nos modelos para leito profundo, também interessam os fenômenos de transporte da umidade nos espaços entre os grãos, que é um fenômeno predominantemente convectivo (BORGES, 2002).

Existem três tipos de modelos de secagem utilizados para descrever a cinética de secagem em camada fina de produtos agrícolas. O modelo teórico, que considera apenas a resistência interna à transferência de calor e água entre o produto e o ar quente, os modelos semi-teóricos e os empíricos, que consideram somente a resistência externa à temperatura e à umidade relativa do ar de secagem (MIDILLI *et al.*, 2002; PANCHARIYA *et al.*, 2002)

O método empírico não conduz a uma sistematização geral dos estudos sobre secagem, embora seja o método preferido pelos projetistas, por fornecer informações práticas para a elaboração de projetos (LUIZ, 1982). Brooker *et al.* (1992) relatam que as relações empíricas têm-se mostrado as melhores opções para prever o processo de secagem, apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos.

Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o teor de água do produto e o tempo de secagem. Porém, estes autores negligenciam os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm qualquer significado físico. Dessa forma, os modelos empíricos não fornecem uma perspectiva dos importantes processos que ocorrem durante a secagem, embora, em alguns casos, possam descrever as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (KEEY, 1972). Entre estes, o modelo que tem sido mais testado em estudos de cinética de secagem de produtos agrícolas é o modelo proposto por Thompson *et al.* (1968).

Os modelos semi-teóricos baseiam-se na Lei de Newton para resfriamento, aplicada à transferência de massa. Quando se aplica esta lei, presume-se que as condições sejam isotérmicas e que a resistência à transferência de umidade se restrinja somente à superfície do produto (BROOKER *et al.*, 1992). Entre os modelos semi-teóricos, o modelo de Henderson e Pabis, Lewis, Page, Page Modificado, Logarítmico, Aproximação da difusão, Dois Termos e Exponencial de Dois Termos têm sido amplamente utilizados. Os modelos semi-teóricos oferecem, frequentemente, facilidade de uso, sendo válidos somente para as faixas de temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e teor de água em que eles foram obtidos (PANCHARIYA *et al.*, 2002).

Os modelos teóricos consideram as condições externas, bem como os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos. Dependendo do material, a água pode movimentar-se no seu interior por diferentes mecanismos. Este modelo é aplicado em processos de secagem de um sólido à taxa decrescente, considerando, como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, que descreve que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK *et al.*, 2002).

Segundo Madamba (2003), para a modelagem das curvas de secagem, pode-se utilizar um modelo análogo à lei do resfriamento de Newton, que considera apenas a resistência superficial no sólido e assume que a taxa de secagem é proporcional à diferença entre a umidade em um determinado tempo e a umidade de equilíbrio, como mostra a Equação 3.

$$-\frac{dX}{dt} = K(X - X_{eq}) \quad (3)$$

Em que: X é o teor de umidade do produto em um determinado tempo t (base seca),  $X_{eq}$  é o teor de umidade de equilíbrio (base seca), determinado experimentalmente e K, a constante de secagem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Conforme Orikasa *et al.* (2008) e Ghazanfari *et al.* (2006), da integração da Equação 3, assumindo a condição que em  $t=0$ ,  $X=X_0$ , tem-se a Equação 4, conhecida como modelo de Lewis, que é geralmente utilizada no estudo da secagem em camada fina de produtos agrícolas.

$$X_R = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-k.t} \quad (4)$$

Em que:  $X_0$  é o teor de umidade inicial (base seca) e  $t$  o tempo de secagem (min).

O modelo de Lewis (1921) é o mais utilizado para representar a secagem de diversos materiais e se aplica quando o material a ser seco é suficientemente fino ou a velocidade do ar é suficientemente alta, de maneira que as condições operacionais do ar de secagem sejam constantes no material (JAYAS *et al.*, 1991).

Uma outra maneira de representar a secagem em camada delgada foi desenvolvida por Page (1949). Uma modificação empírica simples sobre a lei exponencial permite obter um método mais preciso para descrever mudanças nos dados medidos, especialmente para o estágio inicial da secagem. A adição de um expoente  $n$  ao tempo  $t$  expressa o modelo, conforme mostra a Equação 5.

$$X_R = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-k.t^n) \quad (5)$$

Em que:  $X_R$  representa a razão de umidade do sólido.

Contudo, a introdução do expoente  $n$  torna o modelo teórico um modelo puramente empírico. O parâmetro  $n$  possui um efeito de moderação do tempo e corrige os possíveis erros resultantes da negligência da resistência interna para a transferência de umidade (GUEDES e FARIA, 2000).

Segundo Sousa (2003), o modelo desenvolvido para a constante de secagem ( $k$ ) apresenta a influência das resistências convectiva e difusiva à transferência de umidade entre o material a ser seco e o ar de secagem sob a forma matemática, o que o torna uma importante informação para descrever o fenômeno de secagem. Alguns autores preferem usar equações semi-empíricas oriundas do modelo difusivo ou de analogias com outros fenômenos, porém, o objetivo é sempre o mesmo, o de buscar uma forma de representar a cinética de secagem a partir de ajustes dos dados experimentais obtidos.

#### 2.5.4 Isotermas de Equilíbrio

A umidade de equilíbrio é definida como a menor umidade que um material pode atingir em um processo de secagem sob condições constantes de pressão e temperatura (FOUST *et al.*, 1982). Seu conhecimento é de suma importância para o processo de secagem e para o controle das condições de armazenamento de materiais sólidos. Quando o valor máximo da umidade de equilíbrio não é respeitado por um excesso de aquecimento, pode ocorrer a oxidação e a decomposição do material (MENON e MUJUMDAR, 1987).

Segundo Corrêa *et al.* (2000), as curvas de umidade de equilíbrio podem servir como parâmetro indicativo de embalagens apropriadas para melhor conservação do produto durante o período de estocagem. A modelagem e a simulação de secagem ou armazenamento dependem muito do conhecimento prévio destas curvas do produto com o ambiente, a uma certa temperatura e umidade relativa do ar.

A relação entre o conteúdo de umidade do material e a umidade do ar é determinada experimentalmente pela exposição do material a ser seco ao ar em equilíbrio com soluções salinas por um tempo de contato suficientemente longo, a uma temperatura constante. A diferença entre as umidades inicial e final do material leva à construção das isotermas de equilíbrio, que relacionam o conteúdo de umidade de equilíbrio do sólido ( $X_e$ ) com a umidade relativa do ar ( $\Psi$  ou UR, %) ou a atividade da água ( $a_w$ ), em relação a uma determinada temperatura (SOUSA, 2003).

Para a determinação experimental das curvas de sorção, torna-se necessário um ambiente com umidade relativa controlada. O método de controle de umidade relativa mais aplicado é o que utiliza compostos químicos, tais como, soluções aquosas de ácido sulfúrico e soluções de salinas. Cada solução apresenta um grau de ajuste para a umidade relativa, obtido variando-se a concentração das soluções a diferentes temperaturas (BARROZO *et al.*, 2000).

A técnica estática constitui em um método simples, pois tem como vantagem a facilidade de se atingir as condições termodinâmicas constantes em recipientes de pequeno volume, sendo, portanto, a mais utilizada. A desvantagem deste método está no tempo gasto e no custo, que depende da solução indicada para o conhecimento da umidade relativa do ar a uma determinada temperatura (LUZ, 2006).

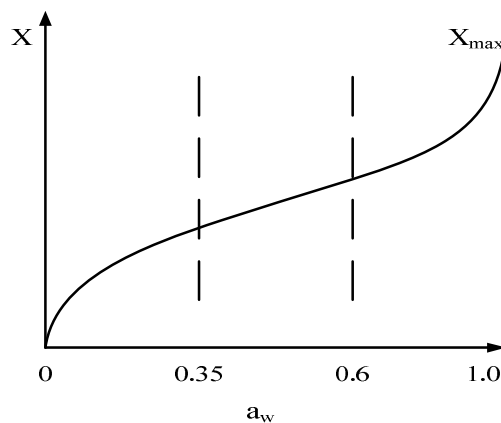
A atividade da água em um sólido é expressa como a razão entre a pressão parcial de vapor d'água na fase gasosa em equilíbrio com a fase sólida úmida, a uma dada temperatura, e a pressão de vapor d'água saturada a mesma temperatura, sendo, também, uma função da umidade relativa do ambiente, conforme mostra a Equação 6.

$$a_w = \frac{P_w}{P_{\text{sat}(T)}} = \frac{UR}{100} \quad (6)$$

Em que:  $a_w$  é a atividade da água, (-);  $P_w$ , a pressão parcial de vapor do produto, ( $\text{N/m}^2$ );  $P_{\text{sat}(T)}$ ; a pressão parcial da água pura à mesma temperatura, ( $\text{N/m}^2$ ) e UR, a umidade relativa do ambiente, (%).

Segundo Labuza (1968), as isotermas de equilíbrio podem ser de adsorção ou dessorção. Quando ocorre uma irreversibilidade no processo de sorção, ou seja, um posicionamento da isoterma de sorção acima da isoterma de dessorção, este fenômeno é conhecido como histerese.

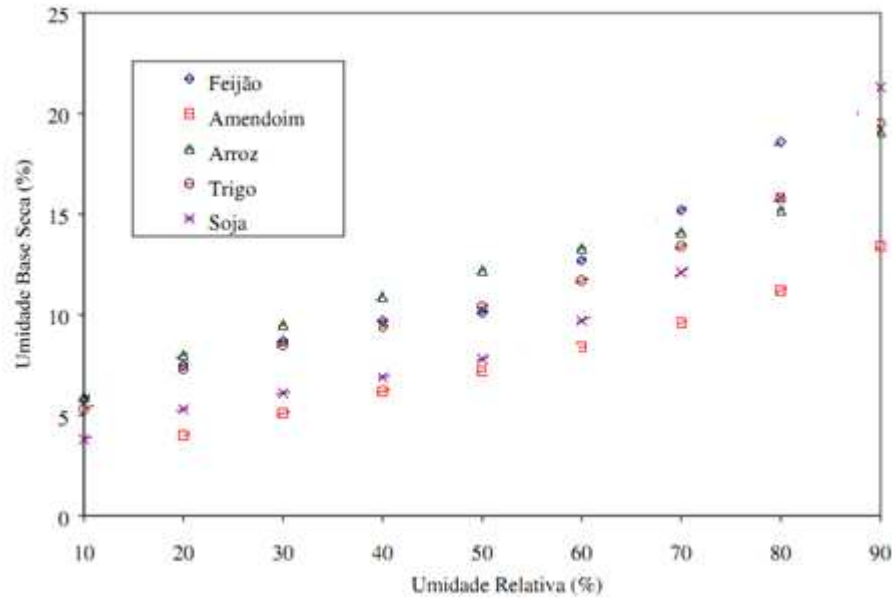
A isoterma de sorção pode ser dividida em três regiões, dependendo do estado em que a água se encontra presente no material, conforme mostra a Figura 4.



**Figura 4:** Isoterma de sorção (LABUZA, 1968)

A água presente nos grãos ou sementes é encontrada em três condições: água de constituição, que está unida quimicamente ao produto e não é retirada pela secagem ( $0 < a_w < 0,35$ ); água absorvida, que é atraída para a superfície do produto por forças de atração entre moléculas de água e moléculas do produto ( $0,35 < a_w < 0,60$ ) e a água livre, que é a água retida nos espaços intercelulares ou entre os poros do produto, facilmente retirada pela secagem ( $a_w > 0,60$ ) (LABUZA, 1968). A Figura 5 mostra as isotermas de sorção para alguns produtos deterioráveis.





**Figura 5:** Isotermas de sorção de produtos deterioráveis (ASAE Standards, 1991)

Com o intuito de prever seu comportamento, diversos autores propuseram modelos de ajuste para as isotermas de sorção. Estes modelos são úteis no conhecimento das características dos produtos e para descrever o fenômeno de sorção. Uma das expressões mais conhecidas é a equação semi-empírica proposta por Henderson (1952), baseada no modelo de adsorção de Gibbs (SOUSA, 2003).

## 2.6 Secagem de Grãos e Sementes em Leito Fixo

Os métodos de secagem são classificados em naturais ou artificiais (BROOKER *et al.*, 1981; PESKE e BAUDET, 1984), sendo que a primeira ocorre na planta, da maturidade fisiológica até a colheita, utilizando o vento e o sol como sorvedores do teor de água na semente. Apesar de apresentar baixo custo, este método é lento, gera baixo rendimento, necessita do uso intensivo de mão-de-obra, as sementes devem ser expostas em camadas inferiores a 6,0 cm e submetidas a revolvimento periódico (MAIA, 1995).

Contrariamente, a secagem artificial é realizada com o auxílio de alternativas mecânicas, elétricas ou eletrônicas e o ar, que atravessa a massa de sementes, é forçado (CAVARIANI, 1996). Apresenta as vantagens de permitir o controle da temperatura, do fluxo do ar de secagem e do tempo de exposição das sementes ao ar aquecido, fatores fundamentais para garantir a eficiência do processo (CARVALHO, 1994).

Com relação ao fluxo de sementes, o método artificial se divide em secagem estacionária e secagem de fluxo contínuo, tendo este último duas variações, contínuo e

intermitente (lento ou rápido), em função do tempo de exposição das sementes ao ar aquecido e do local onde se situam no secador (PESKE, 1991). O método estacionário consiste basicamente em forçar o ar através de uma massa de sementes que permanece sem se movimentar.

A escolha da técnica de secagem depende de fatores como aqueles associados às características do próprio sistema particulado e às propriedades e produção requeridas para o produto final (STRUMILLO e KUDRA, 1986). Sementes de soja têm sido secas em leito deslizantes com escoamentos cruzados (Barrozo, 1995), ao passo que feijão e milho (Mancini, 1996), trigo e canola (Lang e Sokhansanj, 1993) têm sido secos em leito fixo. Quanto à secagem de sementes de gramíneas, esta tem sido realizada tanto em leito fixo como em leito tipo esteira com escoamentos cruzados (Arnosti Jr., 1997) e nos modos de leito fixo e fluidizado na esteira (FUMAGALLI, 2007).

A secagem convectiva é a mais empregada podendo ser efetuada numa grande variedade de equipamentos, caracterizados por configurações distintas, como em leito fixo, deslizante, fluidizado ou em transporte pneumático (SILVA, 1998).

O leito fixo é um dos sistemas de contato sólido-fluido de concepção mais simples na área de meios porosos e um dos mais utilizados na indústria química, seja como reator de leito catalítico, como adsorvedor, trocador de calor e secador (COSTA, 2010).

O equipamento utilizado na secagem de sólidos em leito fixo é constituído basicamente por um aquecedor do agente de secagem, normalmente o ar ambiente, e por um soprador, para forçar o escoamento desse ar, sendo este distribuído por meio de um dispositivo através de uma camada estática do material que está sendo seco e que foi previamente colocado sobre uma base de sustentação. Normalmente, este equipamento é dotado de instrumentação capaz de indicar e controlar a vazão e a temperatura do ar, bem como indicar a umidade de entrada e saída do secador (FARIA, 1998).

A secagem em leito fixo é um processo em batelada (secagem descontínua) e as condições dentro do secador variam em função da posição e do tempo, tanto do material úmido quanto do agente de secagem (ar ambiente). Isto leva à dificuldades adicionais para a estimativa dos parâmetros de secagem durante a operação, tornando a análise mais difícil do que no processo de secagem contínua (COSTA, 2010).

O secador de leito fixo surgiu com a necessidade de se secar os grãos após a colheita, minimizando o tempo, mão-de-obra e a área necessária para secagem, sem deixar o produto exposto a condições climáticas adversas. Para os pequenos e médios produtores, este secador

é o mais acessível, por apresentar um método simples de secagem e possuir um custo inicial de implantação relativamente baixo (VIEIRA e VILELA, 1995).

Este tipo de secador é muito importante por ser a base para a compreensão dos fenômenos fundamentais de transferência de calor e massa que permeiam os estudos em outros leitos particulados. Além disso, estes secadores apresentam algumas vantagens em relação aos leitos móveis, como a não necessidade de energia para mover as partículas sólidas ao longo do leito, apresentar uma menor incidência de danos mecânicos, além da preservação das qualidades fisiológicas dos produtos (PRADO, 2004).

Uma desvantagem, é a necessidade de se revolver a massa de grãos no secador de camada fixa em intervalos regulares de tempo para se evitar a formação de gradientes de temperatura e de umidade ao longo da altura do leito (PEREIRA, 2010).

Guedes e Faria (2000) estudaram a secagem convectiva em leito fixo de sementes de urucum da variedade piave vermelha. As sementes foram submetidas à variações de temperatura do ar de secagem na faixa de 26 a 94 °C, a vazão mássica do ar ficou compreendida entre 0,007 e 0,036 kg/s e o tempo de operação foi de 100 a 410 minutos, mantendo-se fixa a carga e o teor de umidade inicial das sementes em 1000 g e  $21,62 \pm 0,27\%$ , respectivamente. A análise dos resultados mostrou que os modelos de Thompson *et al.* (1968), Page (1949) e Henderson *et al.* (1968), foram os que melhor representaram o comportamento do processo de variação do conteúdo de umidade das sementes em função do tempo, com base em seus coeficientes de determinação. Os autores também verificaram que a constante de secagem, K, avaliada para o modelo de Page, variou de modo significativo para todas as corridas realizadas sob diferentes condições operacionais, sugerindo que este parâmetro deve ter uma relação funcional com a temperatura, a vazão mássica do ar, ou com ambas.

Carlesso *et al.* (2005) estudaram a secagem da semente de maracujá em camada delgada. Os experimentos foram realizados em três níveis de temperatura do ar de secagem (30, 37 e 40 °C) e três níveis de velocidade de ar (0,4; 0,8 e 1,2 m/s). Os autores relatam que o tempo de secagem diminuiu em função do aumento da temperatura e manteve-se praticamente constante em relação às variações na velocidade do ar de secagem. Esses autores ainda fizeram a simulação da cinética de secagem usando os modelos de Lewis (1921) e Page (1949), por intermédio do procedimento de Gauss-Newton, implementado pelo programa SAEG (Sistemas de Análises Estatísticas), sendo o modelo de Page, o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Clemente *et al.* (2008) estudaram a secagem em leito fixo de sementes de uva da variedade Bobal nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C e velocidade do ar de 3 m/s. Os autores verificaram que as sementes apresentaram uma umidade inicial de 42,76% e, também, que a temperatura influenciou significativamente o processo, diminuindo o tempo de secagem para se atingir a umidade de equilíbrio, uma vez que estes foram de, aproximadamente, 4 e 1 hora nas temperaturas de 40 e 70 °C, respectivamente. Os autores utilizaram o modelo de Peleg para o ajuste aos dados experimentais de secagem e verificaram que devido à sua simplicidade, este modelo empírico é adequado para fins industriais, uma vez que para todas as condições de secagem estudadas, a variância dos dados foi maior que 99,2%.

Roberts *et al.* (2008) estudaram a secagem de sementes de uva em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C e velocidade do ar de 1,5 m/s. Foram determinadas a umidade inicial (aproximadamente 35%, em b.s), a difusividade e a energia de ativação das sementes. Os autores verificaram que, para uma temperatura de 40°C, o tempo de secagem foi de 300 minutos, enquanto que, para a temperatura de 60°C, o tempo foi de 150 minutos, sendo que quanto maior a temperatura, maiores foram a difusividade e a energia de ativação. Foram ajustados os modelos de Page (1949), Lewis (1921) e de Henderson e Pabis (1961) para comparar a perda de umidade em função do tempo. Os autores verificaram que o modelo de Lewis foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando um erro menor que 5%.

Santos (2009) estudou a secagem de sementes de girassol via infravermelho e estufa de convecção forçada. Na estufa de convecção forçada, os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, enquanto que, no secador infravermelho as temperaturas da fonte de aquecimento IV foram reguladas para que o material atingisse estes mesmos níveis de temperatura. A análise comparativa dos métodos de secagem, com base nos valores de difusividade efetiva de massa, demonstrou que a técnica empregando radiação IV tem maior potencialidade para remover a umidade das sementes em temperaturas superiores a 50°C. Também foram ajustados os modelos de Page (1949) e a solução simplificada do modelo difusivo e o autor verificou que os resíduos obtidos para a equação de Page foram aleatórios, não mostrando nenhuma tendência sistemática e indicando que esta equação pode ser aplicada para descrever os dados cinéticos da secagem convectiva das sementes de girassol.

Silva *et al.* (2013) estudaram a secagem de resíduos do abacaxi em leito fixo e analisaram o efeito das variáveis do processo em suas propriedades antioxidantes. As temperaturas de secagem utilizadas foram de 46 e 60 °C, as velocidades do ar de 1,0 e 1,5 m/s

e o tempo de secagem foi mantido constante, 450 minutos, a fim de manter um padrão para posterior análise dos compostos bioativos. Foram ajustados os modelos de Lewis (1921), Page (1949), Brooker *et al.* (1974), Overhults *et al.* (1973) e de Henderson (1968) aos dados experimentais de secagem. Os autores verificaram que a temperatura e a velocidade do ar tiveram influência significativa no processo e que o modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi o de Overhults *et al.* (1973). Os resultados também mostraram que com a secagem, ocorreu um aumento da concentração dos fenólicos totais e flavonoides, quando comparado com o mesmo resíduo *in natura*.

## 2.7 Processo de Extração de Óleos Vegetais

A extração é uma das operações unitárias mais presentes na indústria de alimentos. É utilizada principalmente para a obtenção de componentes desejados, inicialmente retidos na matriz do alimento. As substâncias obtidas podem ser usadas como aditivos alimentares ou para produzir algum efeito específico na saúde humana (PINELO *et al.*, 2006).

O método de extração é escolhido tendo como base tanto a família de compostos a serem extraídos quanto os objetivos, isto é, se estes são quantitativos ou qualitativos. A técnica de extração empregada na obtenção dos extratos de produtos naturais influencia diretamente na qualidade e na sua composição final (MOURE *et al.*, 2001).

O rendimento e a composição dos extratos dependem tanto do método aplicado quanto do solvente utilizado, pois a solubilidade das substâncias se dá em função de uma afinidade química existente entre as espécies do sistema, ou seja, diferentes substâncias serão extraídas de acordo com seu grau de polaridade e do solvente utilizado (ROCKENBACH, 2008).

Tradicionalmente, os métodos convencionais para a extração de óleo a partir de sementes oleaginosas são a prensagem e a extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos e os não convencionais são o ultrassom, extração com fluido supercrítico e extração com líquido pressurizado (FREITAS, 2007).

### 2.7.1 Extração Mecânica

A extração mecânica é a operação de separação sólido-líquido pela aplicação de forças de compressão, e geralmente é utilizada nas indústrias de alimentos e bebidas (BRENNAN *et al.*, 1990).

A prensagem é o método mais antigo e popular para se eliminar o óleo de sementes oleaginosas e se manteve como principal método até 1940, sendo esta prática utilizada desde as antigas prensas com alavancas para obtenção do azeite de oliva, passando pelas prensas tipo parafuso, que começaram a ser utilizadas após a Primeira Guerra Mundial, até as prensas hidráulicas e contínuas (OETTERER *et al.*, 2006).

A prensagem a frio para a obtenção de óleo vem ganhando popularidade devido à maior concentração de biocompostos presentes, comparando-se aos óleos refinados. É um método simples, o qual não necessita de aquecimento, nem de solventes e nem de tratamentos químicos, tornando-o ecologicamente correto (SINGH e BARGALE, 2000).

Embora as prensas extraiam um óleo de boa qualidade, deixam resíduos no material sólido, uma vez que o esmagamento das sementes remove parcialmente o óleo. Tais resíduos implicam na perda de óleo, afetando a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator (BOSS, 2000). Porém, este procedimento pode ser precedido de um aquecimento controlado dos grãos, visando-se aumentar o rendimento da extração, já que o rendimento em óleo varia de acordo com o tipo de matéria-prima (TURATTI, 2000; KARTIKA *et al.*, 2006).

A prensa mecânica é um sistema simples, facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio, podendo ser instalada em pequenas propriedades rurais, permitindo o uso do subproduto da extração mecânica, a torta rica em proteína, como adubo e ração animal (SINGH e BARGALE, 2000).

De acordo com Correia (2009), as vantagens da utilização da prensa para a extração do óleo de oleaginosas são o baixo custo inicial de operação e a não utilização de solventes, reduzindo o custo do processamento do óleo obtido.

Durante a prensagem, a massa de sementes é alimentada continuamente na prensa, onde será comprimida a uma alta pressão para provocar a ruptura das paredes celulares, permitindo que o óleo seja liberado. O óleo, juntamente com outros constituintes, está presente nas sementes oleaginosas na forma de glóbulos circundados por uma membrana chamada parede celular (CORREIA, 2009).

Dentre os tipos de prensa, pode-se destacar, de acordo com Guedes (2006):

- ✓ **Prensas hidráulicas:** são equipamentos constituídos por um pistão acionado hidráulicamente e que comprime o material contido na célula extratora, provida por orifícios de saída para o líquido prensado, por um período de tempo e pressões definidas. Variam quanto à operação (manual ou motorizada), quanto ao movimento dos pistões

(ascendente ou descendente), quanto ao diâmetro e comprimento da célula extratora, quanto à proporção entre o diâmetro desta célula e o curso do pistão e quanto à automatização dos ciclos de operação. Neste tipo de prensa, não é utilizada temperatura para a extração, fornecendo um óleo com qualidade superior.

- ✓ **Prensas contínuas:** a prensa de parafusos, ou *expeller*, é um tipo de prensa contínua em que as sementes são alimentadas em um cilindro de paredes espessas contendo um parafuso rotativo de tamanho decrescente. O material colocado entre o parafuso e o interior do cilindro passa através dele com uma taxa de fluxo reduzida gradualmente, realizando uma força compressor. As paredes do cilindro contêm finas perfurações através das quais o líquido é drenado da torta, que sai da unidade por uma porta de descarga. Neste tipo de prensa, geralmente ocorre um aumento considerável da temperatura do produto, podendo causar uma degradação térmica em materiais termo-sensíveis.

Por meio da extração por prensagem, é possível obter um produto com suas propriedades naturais preservadas. No entanto, normalmente é realizada em um processo combinado com a extração por solventes, devido à sua menor eficiência na retirada de óleo, e caso seja aplicada alta pressão, o teor de óleo na torta pode ser reduzido a até 5% (GUEDES, 2006).

O líquido extraído é o produto de maior valor, no entanto, em alguns casos, o resíduo sólido da operação é relevante para o uso em alimentação animal ou para a obtenção de proteína, que pode ser utilizada como suplemento nutritivo na alimentação humana. É de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas e a presença de solventes no resíduo sólido, sendo a prensagem uma alternativa adequada neste caso (BRENNAN *et al.*, 1990; ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Schneider (2002) realizou a extração por prensagem a frio de sementes de mamona, utilizando, em cada ensaio, 120 g de sementes previamente secas ao sol e pressões de 2000 a 6000 psi. O autor avaliou o óleo extraído pela análise de acidez e da cromatografia líquida de alta eficiência. A melhor pressão de operação foi a de 4000 psi, sendo a extração realizada por 1 hora, obtendo um rendimento de 41,1% de óleo de rícino.

Freitas (2007) realizou um estudo da extração por prensa hidráulica com capacidade de 15 ton/cm<sup>2</sup> do óleo de semente de uva Isabel, mistura de Isabel/Saibel, mistura de Isabel/Herbemont, Cabernet Sauvignon e Moscatel. Primeiramente, as sementes foram secas

em estufa de circulação de ar por 6 horas a uma temperatura de 100°C. Antes de cada extração, as sementes foram moídas em um moinho para sementes durante 4 segundos, conferindo às amostras um diâmetro de 0,014 mm. Para a prensagem, foi utilizada uma pressão de 10 ton/cm<sup>2</sup>, uma massa de semente de 50 g e um tempo de extração de 72 horas. Os teores de óleo obtidos variaram de 1,35 a 6,66 %, em massa, sendo o maior teor obtido com as sementes de uva Moscatel, seguida das sementes de uva Merlot, e das misturas Isabel/Herbemont e Isabel/Saibel.

Correia (2009) estudou a extração do óleo de sementes de girassol por prensagem a frio, utilizando uma mini-prensa com capacidade de processamento de 40 kg/h. Após a prensagem, o óleo foi deixado em repouso por 5 dias para decantação dos resíduos e posterior filtração em papel filtro. O rendimento do processo de extração foi obtido pela relação entre a massa de sementes que entrou no processo e a massa de óleo obtida após a filtração.

Pighinelli (2010) realizou a extração por prensagem de óleos de amendoim, algodão e girassol visando à produção de biodiesel. A prensagem foi feita em uma prensa do tipo *expeller* de pequena capacidade (40 kg/h). Para as extrações, foi utilizado um planejamento experimental, avaliando-se a influência da temperatura (25 a 110 °C), do teor de umidade dos grãos (4 a 13,95 %) e da rotação da prensa (85 a 119 rpm) no rendimento e qualidade do óleo bruto. Para a extração do óleo de amendoim, a melhor condição obtida foi para a faixa de rotação entre 80 e 90 rpm, temperatura entre 40 e 50 °C e teor de umidade entre 8 e 12 %, com 95,74% de óleo removido. Na prensagem de sementes de algodão, o melhor rendimento foi de 75,38% em óleo bruto, para a rotação de 85 rpm, teor de umidade de 9% e temperatura do grão entre 110 e 120 °C. O maior rendimento em óleo bruto de girassol, 68,38%, foi obtido para rotação entre 100 e 115 rpm, temperatura ds grãos entre 25 e 30 °C e teor de umidade próximo de 7%.

Górnás *et al.* (2013) realizaram a extração por prensagem de sementes de marmelo japonês. As sementes foram primeiramente secas em estufa de convecção forçada à 55°C por 5 horas. Cerca de 8 kg de sementes trituradas foram utilizadas para a extração em uma prensa hidráulica Farnet Duo por um tempo de extração de 40 minutos. A temperatura ambiente foi de 15±2°C e no interior da prensa foi de 60 ±10°C, sendo que a temperatura do óleo obtido foi de 39±2 °C. O óleo foi diretamente transferido para pequenos frascos escuros, fechados sob vácuo e armazenados à 4°C. A análise físico-química do óleo mostrou que as sementes de marmeleiro japonês são uma matéria-prima promissora, apresentando um óleo com boa qualidade. Foram determinadas quantidades elevadas de ácido oleico e linoleico, bem como de  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -caroteno, esqualeno e  $\beta$ -sitosterol. O óleo de semente de marmelo japonês



pode ser aplicado com sucesso na indústria de cosméticos, por exemplo, na produção de loções e cremes, dando um destino mais nobre a estas sementes, até então, consideradas um rejeito.

### **2.7.2 Extração por Soxhlet**

A extração por Soxhlet foi aplicada pela primeira vez em 1835 por Robiquet para a extração de compostos de flores (HUI e JOHN, 2007). É, hoje, um dos métodos mais utilizados em escala laboratorial para extração a partir de matrizes sólidas. Por quase um século, esta técnica foi um modelo a ser seguido e ainda permanece como uma referência com a qual os novos métodos são comparados (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998; CASTRO e CAPOTE, 2010).

No processamento industrial, muitos produtos são separados de sua estrutura natural original por extração sólido-líquido, como na produção de óleos vegetais, utilizando solventes orgânicos, tais como hexano, acetona e éter. Na extração por solvente, duas fases estão em contato íntimo e o soluto pode se difundir do sólido para a fase líquida, resultando na separação dos componentes contidos originalmente no sólido (GEANKOPLIS, 1993).

Neste processo de extração, a matéria-prima é extraída por meio de um solvente aquecido em refluxo contínuo. A forma do equipamento faz com que o solvente, presente em um balão, seja aquecido até o seu ponto de ebulição, ascenda na forma de vapor até um condensador e desça liquefeito até o extrator, onde entra em contato com a amostra. O solvente permanece em contato com a amostra até que atinja um determinado nível, no qual um sifão faz com que o solvente retorne para o balão, já com o extrato. Este procedimento se repete até completa extração da matéria-prima. O solvente extrai o material orgânico retido na amostra à temperatura próxima à ambiente, mas o material extraído permanece em contato com o solvente em ebulição durante todo o procedimento, o que pode provocar transformações químicas nos componentes extraídos (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

O processo produz altos rendimentos por fazer com que o solvente em contato com a amostra seja sempre renovado (já que o extrato permanece no balão), porém, há necessidade de uma etapa posterior de eliminação do solvente após a extração. Apresenta, como vantagens, a renovação do solvente durante o processo, o que aumenta a eficiência da extração, dispensa filtração, o que simplifica o tempo de manuseio do extrato após a extração e os riscos de perda e/ou contaminação do extrato, além de apresentar boa reprodutibilidade (BISCAIA, 2007; CASTRO e CAPOTE, 2010).

Na extração de óleos vegetais por Soxhlet, são utilizados solventes apolares com ponto de ebulição de até 70°C (MORETTO e FETT, 1998), uma vez que temperaturas mais altas podem ocasionar a formação de ácidos graxos livres, devido à quebra de ligações entre ácidos graxos e o glicerol. Segundo Gómez *et al.* (1996), a extração por Soxhlet geralmente é realizada com o solvente n-hexano utilizando um tempo de extração de 20 horas.

Na extração com Soxhlet, realizada na temperatura de ebulição do solvente, a tensão superficial e a viscosidade do solvente são reduzidas quando comparadas a extrações em temperatura ambiente, como a extração por prensagem. Assim, com uma maior temperatura de processo, o solvente pode alcançar os espaços da matriz que contêm os solutos com maior facilidade, solubilizando uma maior quantidade e diferentes tipos de solutos (MARKOM *et al.*, 2007). Este método é muito eficiente, porém, requer pessoal treinado e muitos equipamentos de segurança nas plantas de extração de óleo para evitar incêndios, já que os solventes normalmente utilizados são altamente inflamáveis (MPAGALILE *et al.*, 2006).

O material a ser submetido à extração é previamente triturado e laminado a fim de facilitar a penetração do solvente, uma vez que, além de estar contido no interior das células (sendo removido por difusão), também estará em forma de uma camada em volta das partículas do material, sendo removido por simples dissolução. Isto significa que o processo constitui-se em duas etapas: a primeira, rápida e fácil, de dissolução, e outra mais demorada, de difusão, e por isto, considerada a etapa limitante. Consequentemente, tem-se uma extração com velocidade elevada no início e, em seguida, decrescente, não se atingindo uma remoção completa, na prática (MORETTO e FETT, 1998).

As condições que facilitam o processo de difusão são a espessura dos flocos resultantes da laminação, tão pequena quanto possível, a temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente e a umidade apropriada do material (MANDARINO e ROESSING, 2001).

A extração por solvente é mais eficiente do que a prensagem para a extração de grãos oleaginosos, principalmente daqueles com teores de óleo não tão elevados. Este processo foi primeiramente implantado nas instalações em que a prensagem já era adotada, uma vez que a prensagem retira o óleo mais facilmente recuperável, produzindo uma torta ainda rica em óleo. Esta torta entra no extrator com solvente, tendo como vantagens a redução do tempo necessário para a extração e o gasto com solvente. O emprego do solvente tem a vantagem de garantir um completo desengorduramento do grão, independentemente do teor de óleo inicial do material. (OETTERER *et al.*, 2006).

Um solvente ideal para a extração de óleos deve apresentar as seguintes propriedades, segundo Oetterer *et al.* (2006):

- ✓ Ter alta solubilidade em óleo em baixas temperaturas.
- ✓ Ter alta seletividade pela substância a ser extraída, no caso, os triacilgliceróis.
- ✓ Ser inerte quimicamente, evitando reações paralelas e protegendo os equipamentos.
- ✓ Ter baixa viscosidade e tensão de superfície para garantir boa percolação e umedecimento superficial.
- ✓ Ser facilmente removido por completo do farelo e do óleo, com baixa demanda energética.
- ✓ Ser imiscível em água, que deve ser facilmente removida.
- ✓ Possuir baixo ponto ou faixa de ebulição e baixo calor de evaporação.

O solvente universalmente adotado nas indústrias de extração de óleo é o hexano, sendo este um derivado do refino de petróleo. O que chega às indústrias é uma mistura de frações n-parafínicas que não apresentam um ponto de ebulição específico, mas uma faixa de temperaturas de volatilização, devido à sua composição variável, no entanto, tem havido estudos em laboratório usando diversos solventes derivados, ou não, do petróleo (OETTERER *et al.*, 2006). Atualmente, a quantidade de solvente usada pelas indústrias em processos de extração convencional é estimada em, aproximadamente, um milhão de toneladas por ano (MENDES *et al.*, 2007).

A mistura de óleo e solvente é conhecida como miscela. O fator que define a velocidade de extração é justamente a obtenção do equilíbrio do sistema óleo/miscela/solvente. A miscela que sai do extrator é usualmente filtrada para remover os finos e transferida para um destilador, no qual o óleo é separado do solvente por aquecimento sob vácuo. O óleo bruto é recuperado e o solvente volatilizado é conduzido para condensadores resfriados por água corrente e encaminhado aos tanques para voltar ao processo (OETTERER *et al.*, 2006).

Existem alguns estudos que propuseram modificações na extração por Soxhlet para aproximá-la de técnicas mais modernas, visando uma redução do tempo e da temperatura de extração, ou, ainda, minimizar o uso de solventes. Essas modificações incluem associações com alta pressão, micro-ondas, ultrassom e a automatização do equipamento (CASTRO e CAPOTE, 2010).

Ferrari *et al.* (2004) estudaram a extração do óleo de sementes de maracujá. As sementes foram primeiramente secas em estufa a 50°C e posteriormente moídas para a

obtenção do farelo. O óleo obtido foi extraído por Soxhlet utilizando hexano como solvente e caracterizado pela metodologia oficial da AOCS (1995). O óleo extraído das sementes apresentou um elevado teor de ácidos graxos insaturados (87,54%), com predominância do ácido linoleico, e um índice de iodo de 136,5 g I<sub>2</sub>/100 g.

Kobori e Jorge (2005) realizaram a extração por Soxhlet dos óleos de sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba. Os autores utilizaram éter de petróleo como solvente, sendo que as sementes empregadas foram secas em estufa com recirculação de ar na temperatura de 45°C, até atingir a umidade de, aproximadamente, 10%. Os autores relatam que o óleo extraído possui características físico-químicas semelhantes à de alguns óleos comestíveis, podendo ser uma nova fonte de óleos para o consumo humano.

Reda *et al.* (2005) estudaram a caracterização dos óleos das sementes de limão rosa e limão siciliano. A extração do óleo foi realizada por Soxhlet durante 8 horas, utilizando o hexano como solvente. As sementes empregadas foram secas na faixa de temperatura de 50-55°C durante 72 horas, em estufa com recirculação de ar. Os teores de óleo obtidos para as sementes de limões rosa e siciliano foram de 32 e 38,30 %, respectivamente.

Freitas (2007) estudou a extração por Soxhlet do óleo de semente de uva Isabel, mistura de Isabel/Saibel, mistura de Isabel/Herbemont, Cabernet Sauvignon e Moscatel. As sementes foram preparadas conforme descrito no item 2.7.1. Para as extrações, foram utilizadas 10 g de sementes e 150 mL do solvente hexano, por um tempo de extração de 20 horas. O maior teor de óleo foi obtido com as sementes de uva Merlot (13,4%) e as demais variedades apresentaram um teor de, aproximadamente, 11%.

Corso (2008) realizou a extração por Soxhlet de sementes de girassol utilizando hexano como solvente por um tempo de 20 horas. As sementes utilizadas foram secas em estufa com recirculação de ar na temperatura de 45°C por 9 horas. O rendimento de óleo foi de 52,6% em relação à quantidade inicial de sementes.

Correia (2009) realizou a extração do óleo de sementes de girassol por Soxhlet utilizando o hexano e o álcool etílico como solventes, sendo que os tempos de extração estudados foram de 4, 6 e 8 horas. O autor verificou que o tempo ótimo de extração foi de 6 horas e que o melhor solvente foi o álcool etílico, apresentando rendimentos superiores aos obtidos com o hexano, sendo necessária, segundo o autor, a realização de uma análise econômica do processo, uma vez que o etanol apresenta maior ponto de ebulição, o que levaria a um maior consumo energético.

Porto *et al.* (2013) realizaram a comparação da extração por Soxhlet e ultrassom do óleo e de polifenóis de sementes de uva Raboso Piave. O teor de umidade das sementes foi

8,3±0,2% e, antes de cada extração, as sementes foram trituradas por um tempo de 30 segundos, fazendo com que as partículas ficassem com um tamanho inferior a 0,5 mm. Para a extração por Soxhlet, foram utilizadas 25 g de semente e 300 mL de hexano, sendo a extração realizada por 6 horas. Para a extração por ultrassom, foi utilizado um banho ultrassônico Sonoplus HD 2200, com frequência de 20 kHz e potências que variaram de 50 a 150 W, 25 g de sementes e 250 mL de hexano, sendo a extração realizada por 30 minutos. Os resultados mostraram que o teor de óleo obtido com a extração por Soxhlet foi de 14,64%, enquanto que, nas extrações por ultrassom utilizando potências de 50, 100 e 150 W, os teores foram de 11,42, 13,13 e 14,08 %, respectivamente. Os autores verificaram que esta proximidade nos teores de óleo se deve ao fato que, quanto maior a amplitude da onda ultrassônica, maior o rompimento dos tecidos celulares, melhorando a eficiência da extração. O teor de ácidos graxos, polifenóis totais e taninos totais foram semelhantes para ambas as metodologias de extração.

### 2.7.3 Extração por Ultrassom

O ultrassom é uma técnica relativamente nova que utiliza a energia de ondas sonoras geradas em frequência superior à capacidade auditiva do ser humano. Estas ondas sonoras, criam uma variação da pressão no líquido empregado no processo, fazendo com que ocorra a cavitação (MELECCHI, 2005).

O ultrassom foi inicialmente desenvolvido para a limpeza de materiais, mas atualmente vem sendo utilizado com uma ampla variedade de produtos, devido à simplicidade da técnica e do equipamento. Na última década, sua aplicação analítica teve um crescimento significativo, particularmente na preparação de amostras, por favorecer e acelerar a liberação de compostos, reações químicas e transformações físicas, como a emulsificação (FREITAS, 2007; OROZCO-SOLANO *et al.*, 2010). Segundo a UNIQUE (2010), esta técnica dificilmente será aplicada na indústria como um processo isolado, mas, geralmente, como um coadjuvante, que auxilia no desempenho de outros processos.

As ondas sonoras se propagam na matéria por meio de ciclos de compressão e expansão, fazendo com que as moléculas do meio se aproximem e se afastem repetidas vezes. Esta variação na pressão do líquido empregado no processo gera, além da cavitação, bolhas ou microfluxos que causam mudanças físicas e químicas permanentes, tais como: ruptura dos sólidos e instabilidade na interface de sistemas líquido-líquido e líquido-gás. Além disso, a agitação das moléculas provoca um aumento da temperatura, favorecendo a solubilidade e a

difusividade dos compostos no meio. A associação desses fenômenos aumenta a transferência de massa e modifica o equilíbrio de fases, diminuindo o tempo necessário para a extração, se comparado com o mesmo processo na ausência do ultrassom (LUQUE-GARCÍA e CASTRO, 2003).

Entre as vantagens do uso do ultrassom para a obtenção de extratos naturais, destacam-se (CASTRO e GARCIA-AYUSO, 1998; MELECCHI, 2005):

- ✓ Simplicidade do equipamento e economia no custo inicial.
- ✓ Redução do tempo e da temperatura de extração.
- ✓ Possibilidade de usar diferentes solventes e misturas, assim como uma ampla faixa de tamanho das amostras.
- ✓ Redução da quantidade de reagentes.
- ✓ Seletividade e favorecimento de reações que não ocorrem em condições normais, com consequente aumento de rendimento.

Apresenta, como desvantagens, a impossibilidade de renovação do solvente durante o processo, fazendo com que a capacidade de extração seja limitada pelo equilíbrio de fases, e a necessidade de filtração após a extração, aumentando o tempo do processo, além do perigo de perda ou contaminação do extrato durante sua manipulação (ADAMS, 2002; FREITAS, 2007).

Freitas (2007) estudou a extração por ultrassom do óleo de sementes de uvas Isabel/Saibel, sendo que as sementes foram preparadas conforme descrito no item 2.7.1. Foram avaliados os efeitos do tempo de extração, da quantidade de amostra e da quantidade de solvente. Os solventes utilizados foram hexano, acetato de etila, diclorometano e hexano:diclorometano (1:1), os tempos de extração estudados foram de 30 e 120 minutos, as massas de sementes utilizadas foram de 1 e 3 g e os volumes de solventes avaliados foram de 25 e 100 mL. O autor relata que o tempo de extração não influenciou significativamente nos ensaios de extração e o maior rendimento foi obtido utilizando o acetato de etila (10,8%).

Campos (2009) realizou um estudo da extração do óleo da polpa de abacate utilizando o ultrassom. A polpa foi levada ao forno micro-ondas por 2 minutos em potência média, para a redução da umidade. Para as extrações, foram utilizadas 2 g de amostra e 30 mL de hexano, sendo avaliados diferentes tempos de extração (2, 5, 10, 15 e 20 minutos). O autor verificou que o tempo ótimo de extração foi de 15 minutos, uma vez que, em 20 minutos, foi obtida uma média relativamente constante do teor de óleo extraído.

Oliveira *et al.* (2013) estudaram a extração do óleo de semente de maracujá por três diferentes métodos, Soxhlet, ultrassom e shaker. Para as extrações, foram utilizadas 5 g de sementes de maracujá, previamente secas em estufa de convecção forçada a 60°C e trituradas por 30 segundos. Na extração por Soxhlet, os tempos de extração estudados foram de 4, 8, 16 e 24 horas e os solventes foram acetona, álcool etílico, álcool isopropílico, que são menos tóxicos, e o hexano para comparação. Para a extração por ultrassom, foi utilizado um banho ultrassônico UltraCleaner 800, com uma frequência de 40 kHz e erlenmeyers de 250 mL com boca esmerilhada. A massa de semente utilizada foi de 5 g, as razões semente:solvente foram de 1:4, 1:6 e 1:8 e os tempos de extração foram de 15, 30 e 60 minutos. Para o último método, foram utilizados erlenmeyers de 250 mL com boca esmerilhada e um skaker mantido à 40°C e 40 rpm. A massa de semente utilizada foi de 5 g, as razões semente:solvente foram de 1:4, 1:6 e 1:8 e os tempos de extração foram de 4, 8 e 16 horas, sendo utilizados os mesmos solventes da extração por Soxhlet, tanto no ultrassom, quanto no skaker. O maior teor de óleo foi de 26,4% obtido pela extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente. Com relação aos demais solventes, o maior teor de óleo foi obtido com a acetona, sendo este de 15%, 21,6% e 23,8% para as extrações por Soxhlet, ultrassom e shaker, respectivamente.

## 2.8 Óleos Vegetais

Na última década, muitos ramos da indústria, incluindo a cosmética e a farmacêutica, estão preferindo a utilização de compostos naturais em vez de aditivos sintéticos. Os óleos de sementes são uma das fontes mais ricas de micro-componentes naturais, tais como, ácidos graxos, carotenoides, polifenóis, fitosteróis, tocoferóis, e outros compostos com elevada atividade biológica (GRAZIOLA *et al.*, 2002).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de grãos e sementes e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios, fazendo parte da dieta humana. Os lipídios, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações (COSTA NETO, 1993; FARIA *et al.*, 2002;).

A maior estabilidade dos óleos vegetais em relação aos de origem animal permite um maior período de armazenamento, sem perda de suas propriedades físico-químicas e sensoriais. Em meados da década de 50, foi comprovada a relação entre a incidência de doenças cardiovasculares e o consumo de gorduras saturadas (principalmente as de origem

animal), o que estimulou a indústria a produzir óleos vegetais e motivou pesquisas por matrizes sólidas com elevado potencial para fornecimento de óleos comestíveis (FERRARI *et al.*, 2003).

Os óleos vegetais são constituídos, principalmente, por triacilgliceróis (95-98 %) e, também, por uma mistura de componentes presentes em menor quantidade (2-5 %), tais como: hidrocarbonetos, ceras, álcoois, componentes fenólicos voláteis, fosfolipídios, pigmentos, tocoferóis, tocotrienóis e ácidos triterpênicos. Estruturalmente, a formação do triacilglicerol se dá pela reação de uma molécula de glicerol com três de ácidos graxos, resultando em três moléculas de água e uma de triacilglicerol (TURATTI, 2000).

Estes componentes menores apresentam uma ampla composição qualitativa e quantitativa, dependendo da espécie vegetal de que foram obtidos. Entretanto, em uma mesma espécie, o conteúdo e a composição destes componentes podem variar, devido às condições climáticas e agrônômicas, qualidade da matéria-prima, método de extração e procedimentos de refino (CERT *et al.*, 2000).

Segundo Moretto e Fett (1998), os ácidos graxos dividem-se em ácidos graxos saturados e ácidos graxos insaturados, diferindo entre si, pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada, número e posição das duplas ligações. Os saturados são aqueles que não apresentam ligações duplas em suas cadeias e os insaturados são os que apresentam ligações duplas entre carbonos. Dentre os ácidos graxos insaturados, os mais importantes são o linoleico (18:2n-6), linolênico (18:3n-3) e o araquidônico (20:4n-6), e os principais ácidos graxos saturados são o láurico (12:0), mirístico (14:0), palmítico (16:0) e esteárico (18:0) (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, geralmente monocarboxílicos, que podem ser representados pela forma RCOOH. Na maioria das vezes, o grupamento R é uma cadeia carbônica longa, não ramificada, com número par de átomos de carbono, podendo ser saturada ou conter uma ou mais insaturações. O grupo carboxila constitui a região polar e a cadeia R, a região apolar da molécula (GRAZIOLA *et al.*, 2002).

Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura ambiente. Já aqueles com 10 ou mais, são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo do ponto de fusão em relação ao aumento do comprimento da cadeia carbônica. Os ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono raramente ocorrem em óleos comestíveis, porém, são sempre encontrados em ceras (MORETTO e FETT, 1998).



Denominados mono ou poli-insaturados, os ácidos graxos pertencem a diferentes séries, definidas pela localização da primeira dupla ligação na cadeia de carbono a partir do terminal metila, identificada pela letra  $\omega$ . Desta forma, estes ácidos graxos são classificados em série n-3, n-6 e n-9. Nos ácidos graxos monoinsaturados (n-9), a dupla ligação localiza-se entre os átomos de carbono 9 e 10, isto é, na posição 9. Os principais ácidos graxos monoinsaturados pertencentes à família n-9 são: oleico (18:1n-9), elaídico (t-18:1n-9), gondoico (20:1n-9) e erúxico (22:1n-9) (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

O ácido oleico (18:1n-9), destaca-se como um dos ácidos graxos mais amplamente distribuídos na natureza, sendo encontrado em praticamente todos os óleos e gorduras. Tem sido relacionado com a prevenção de doenças cardíacas e a melhora das funções imunológicas, ajudando a proteger contra certos tipos de câncer. As maiores fontes deste ácido são o azeite de oliva e óleo de canola (GRAZIOLA *et al.*, 2002).

Os ácidos graxos  $\alpha$ -linolênico (18:3n-3) e ácido linoleico (18:2n-6) são de suma importância na dieta humana, pois não são sintetizados pela síntese *de novo*, ou seja, devem ser buscados em alimentos, e desempenham funções muito importantes no organismo, como manter sob condições normais as membranas celulares, as funções cerebrais e a transmissão de impulsos nervosos. Esses ácidos graxos também participam da transferência do oxigênio atmosférico para o plasma sanguíneo, da síntese da hemoglobina e da divisão celular. As principais fontes de ácido linoleico são os óleos de milho e girassol e do ácido  $\alpha$ -linolênico são a linhaça, a soja e a canola (PERINI *et al.*, 2010).

Além destas funções, uma dieta rica em ácidos graxos poli-insaturados favorece o aumento das proteínas de alta densidade (HDL), auxilia na redução das proteínas de baixa densidade (LDL) e do colesterol plasmático, prevenindo problemas cardiovasculares (BRUZZETTI, 1999).

De acordo com Mandarino (1992), a qualidade nutricional de um óleo está intimamente relacionada com sua composição em ácidos graxos, sendo considerado óleo de alto valor nutricional aquele que apresentar um alto teor de ácidos graxos poli-insaturados. Vale ressaltar a importância da ingestão de óleos vegetais ricos com estes ácidos graxos, como o óleo de semente de uva, por exemplo.

### **2.8.1 Óleo de Semente de Uva**

O óleo de semente de uva vem sendo utilizado como óleo comestível desde 1930. Os primeiros países a beneficiarem esta semente foram a Alemanha, a França e a Itália, enquanto

que, na América do Sul foram a Argentina e o Chile (MIGUEL, 1983). Os maiores produtores mundiais do óleo de semente de uva são os Estados Unidos, a Espanha e a Itália (ARROYO, 2000).

O óleo de semente de uva apresenta diversas atividades farmacológicas, como propriedades contra a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDLs), prevenção de trombose e doenças cardiovasculares, redução do colesterol, dilatação dos vasos sanguíneos, e regulação do sistema nervoso autônomo (CAO e ITO, 2003).

O interesse pelo óleo de semente de uva deve-se ao seu alto conteúdo de ácidos graxos insaturados, como o oleico e, principalmente, o ácido linoleico, (72 a 76 %, m/m), que é maior que em outros óleos como o de girassol (60 a 62 %) e o de soja (50 a 55 %), o que faz deste óleo uma fonte valiosa de gordura dietética (CAO e ITO, 2003; FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

A ANVISA, em 1999, determinou as características mínimas para assegurar a qualidade dos óleos e gorduras vegetais, baseada no teor de ácidos graxos, que são os principais constituintes dos óleos. A Tabela 3 apresenta os principais ácidos graxos presentes nos óleos mais comercializados, em g/100 g.

**Tabela 3:** Principais ácidos graxos presentes nos óleos comercializados

| <b>Carbono</b> | <b>Ácidos</b>    | <b>Soja</b>  | <b>Girassol</b> | <b>Oliva</b>  | <b>Semente de Uva</b> |
|----------------|------------------|--------------|-----------------|---------------|-----------------------|
| 12:0           | Láurico          | -            | -               | -             | <0,5                  |
| 14:0           | Mirístico        | <0,1         | <0,5            | 0,05          | <0,3                  |
| 16:0           | Palmítico        | 7-14         | 3-10            | 7,5-20        | 5,5-11                |
| 16:1n-7        | Palmitoleico     | <0,5         | <1,0            | 0,3-3,5       | <1,2                  |
| 18:0           | Estearico        | 1,4-5,5      | 1-10            | 0,5-5         | 3-6                   |
| <b>18:1n-9</b> | <b>Oleico</b>    | <b>19-30</b> | <b>14-35</b>    | <b>55-83</b>  | <b>12-28</b>          |
| <b>18:2n-6</b> | <b>Linoleico</b> | <b>44-62</b> | <b>55-75</b>    | <b>3,5-21</b> | <b>58-78</b>          |
| 18:3n-3        | Alfa-Linolênico  | 4-11         | <0,3            | 0,9           | <1                    |
| 20:0           | Araquídico       | <1           | <1,5            | 0,6           | <1                    |
| 24:0           | Lignocérico      | -            | <0,5            | 0,2           | <0,1                  |

**Fonte:** ANVISA (1999)

Segundo Freitas (2007), o óleo de semente de uva possui características semelhantes ao óleo de girassol, sendo que sua grande vantagem em relação aos demais óleos se deve ao

fato de que a matéria-prima utilizada na extração é um resíduo industrial de baixo custo e mal aproveitado.

O óleo de semente de uva também pode ser utilizado na produção de ácido linoleico conjugado. Estudos têm demonstrado que este ácido sintético é um agente efetivo na inibição do câncer de mama, pele, entre outros, em modelos experimentais, devido à sua ação sobre a atividade dos linfócitos (CAO e ITO, 2003).

As principais áreas de aplicação do óleo de semente de uva, segundo Miguel (1983), são:

- ✓ Alimentos: como óleo comestível, podendo substituir o azeite de oliva.
- ✓ Indústria de Tintas: utilizado como óleo secante no preparo de tintas.
- ✓ Indústria Farmacêutica: pode ser aplicado em medicamentos para uso interno, uma vez que apresenta uma grande quantidade de vitamina E em sua composição, sendo esta um poderoso antioxidante natural, protegendo da degradação outras substâncias inseridas nos medicamentos.
- ✓ Indústria Química: empregado no preparo de loções, cremes, sabonetes finos, obtendo-se um produto de excelente qualidade e que pode substituir o tradicional óleo de amêndoas, importado da Espanha. Também é muito utilizado por gestantes para evitar estrias (rompimento do tecido adiposo nas partes dilatadas pela gestação).

A Tabela 4 mostra as características físico-químicas do óleo de semente de uva para comercialização, segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

**Tabela 4:** Características físico-químicas do óleo de semente de uva

| Parâmetros                | Unidades              | Valores de Referência |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Peso Específico (25°C)    | g/cm <sup>3</sup>     | 0,920 - 0,923         |
| Índice de Refração (25°C) | -                     | 1,473 - 1,477         |
| Índice de Iodo            | I <sub>2</sub> / 100g | 130 - 138             |
| Índice de Saponificação   | mg KOH/g              | 188 - 194             |
| Matéria Insaponificável   | %                     | < 2,0%                |
| Acidez                    | g ácido oleico/100g   | < 0,3                 |
| Índice de Peróxido        | meq/kg                | < 10,0                |

**Valores de Referência:** RDC N<sup>o</sup>482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Este óleo é extraído, normalmente, por solventes (hexano), obtendo-se um rendimento de 10 a 20 %, dependendo da variedade da uva. Também pode ser obtido por meio de prensagem a frio, sendo esta extração demorada e onerosa, mas o óleo produzido é de altíssima qualidade. Esta extração pode consumir 200 kg de sementes para produzir apenas 1 L de óleo. Após a prensagem, a torta ainda apresenta quantidades apreciáveis de óleo, podendo atingir de 4 a 7 % (m/m) do seu peso (FREITAS, 2007).

Os principais óleos e gorduras vegetais extraídos no Brasil são provenientes da soja, amendoim, algodão, babaçu, dendê e oliva, sendo que o único não produzido em quantidades suficientes para suprir as necessidades de consumo interno é o óleo de oliva (ROHR, 1978).

O interesse por alimentos ricos em antioxidantes naturais vem aumentando cada vez mais, pois presume-se que estes sejam mais seguros, já que estão presentes nos alimentos, como nos óleos de origem vegetal e apresentam efeitos anticarcinogênicos, ajudam a inibir as reações de oxidação prejudiciais ao organismo humano e na prevenção de doenças cardiovasculares (YU *et al.* 2002).

Segundo Cheung *et al.* (2003), os antioxidantes são substâncias constituídas por tocoferóis, proteínas, enzimas e uma série de pequenas moléculas. Os tocoferóis são obtidos como um coproduto do refino na indústria de óleos vegetais e representam o maior grupo de antioxidantes naturais em uso na indústria alimentícia. São mais caros e menos efetivos que os sintéticos, porém, são incolores e inodoros, lipossolúveis, naturais e não são tóxicos (SARMENTO, 2002).

A vitamina E é um importante antioxidante natural em alimentos, principalmente nos alimentos ricos em ácidos graxos poli-insaturados, como o óleo de semente de uva, o que o faz resistente à degradação oxidativa. É composta por oito compostos químicos:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -tocoferóis e  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -tocotrienóis, sendo que cada uma destas formas tem um diferente potencial biológico (HEINONEN *et al.*, 1997; CARLUCCI *et al.* 2001).

O  $\alpha$ -tocoferol representa a maior parte da vitamina E *in vivo* e exerce uma elevada atividade biológica, uma vez que tem a função de inibir a oxidação dos radicais livres, reagindo com o oxigênio e impossibilitando a transformação dos ácidos graxos insaturados em aldeídos, alcoóis e cetonas (DIAZ *et al.* 2004).

O óleo de semente de uva é uma das principais fontes de vitamina E e contém quantidades relativamente elevadas de tocoferóis e tocotrienóis, estando estes na faixa de 1-53,06 mg de vitamina E/100 g de óleo (BEVERIDGE *et al.*, 2005).

Segundo Pellegrini *et al.* (2003), os compostos da família da vitamina E oferecem muitos benefícios à saúde humana, apresentando a função de transportar os elétrons para

dentro das mitocôndrias, além de atuarem como antioxidantes lipossolúveis, protegendo as membranas celulares de radicais e espécies mutagênicas. Desta maneira, é muito importante o consumo de alimentos ricos em antioxidantes para a proteção contra doenças degenerativas.

## **2.9 Planejamento de Experimentos**

Em um planejamento de experimentos, sempre é realizada uma série de testes nos quais são feitas variações propositalmente nos parâmetros de controle do processo, com o objetivo de se observar e identificar as variações na resposta (RODRIGUES e LEMMA, 2009).

Segundo Montgomery (1991), por meio de um experimento estatisticamente planejado, pode-se determinar:

- ✓ Variáveis, ou fatores, do processo que são mais influentes no(s) parâmetro(s) de resposta de interesse.
- ✓ Níveis de ajuste das variáveis do processo influentes na resposta, de modo que a variabilidade do parâmetro de resposta seja mínima.
- ✓ Níveis de ajuste das variáveis influentes do processo, de modo que o valor do resultado seja próximo do valor nominal.
- ✓ Níveis de ajuste das variáveis influentes na resposta, de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

Para se realizar um planejamento fatorial, é necessário selecionar um número fixo de níveis para cada um dos fatores (variáveis) e, então, realizar os experimentos com todas as possíveis combinações de níveis (RODRIGUES e LEMMA, 2009).

Na metodologia de superfície de resposta (MSR), utiliza-se um grupo de técnicas matemático-estatísticas para a análise e modelagem de problemas. O principal objetivo é otimizar uma resposta em particular, sendo esta uma função de diversas variáveis. As superfícies representam uma boa forma de ilustrar, graficamente, a relação entre as diferentes variáveis experimentais e a resposta, oferecendo informações valiosas sobre o comportamento das variáveis na região estudada (MONTGOMERY, 1991).

## **2.10 Conclusões da Revisão Bibliográfica**

Como conclusão da revisão apresentada acima, pode ser verificado que a produção do óleo de semente de uva tem sido realizada por várias décadas, principalmente na Europa, diferentemente do Brasil, o qual vem importando este óleo de excelente qualidade e que apresenta uma ampla aplicação na indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica e na de tintas. A sua forma de extração clássica é por solventes como, por exemplo, o hexano, obtendo-se um teor de óleo de 10 a 20 %, dependendo da variedade da uva.

A produção do óleo de semente de uva é uma alternativa de uso para um dos resíduos das vinícolas, que vem sendo utilizado como adubo nos vinhedos ou como complemento da ração animal, propondo uma utilização mais nobre das sementes e gerando um subproduto com qualidade equivalente ao óleo importado para utilização comercial.

O estudo da caracterização e preparo da matéria-prima por meio da secagem, aplicação de diferentes métodos e solventes para extração, e análise do produto obtido são escassos, e até o momento, não havia sido realizado, indicando a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas nesta área, utilizando sementes de uvas produzidas no país.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Foram adquiridos, aproximadamente, 100 kg de sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon na Vinícola Toledo, localizada na cidade de Toledo/PR. O período da safra foi de meados de novembro de 2010 até final de janeiro de 2011.

Foram adquiridos, também, aproximadamente, 100 kg de sementes de uva da variedade Bordô na Vinícola Vinhos Randon Ltda, localizada na cidade de Pinheiro Preto/SC. O período de safra foi de meados de dezembro de 2010 até final de março de 2011.

O óleo de semente de uva comercial, utilizado para comparar os resultados da caracterização, é da marca Chef 100% puro, elaborado pela Watt S.A localizada em Santiago/Chile e foi extraído por prensagem a frio.

#### 3.2 Métodos

Serão apresentadas as metodologias utilizadas para a realização da caracterização físico-química das sementes, dos processos de secagem e de extração por prensagem, Soxhlet e ultrassom, bem como para as análises físico-químicas do óleo de semente de uva.

##### 3.2.1 *Preparação da Matéria-Prima*

As sementes de ambas as variedades foram trazidas das vinícolas em caixas térmicas fechadas. No Laboratório de Processos de Separação I do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, passaram por um processo de limpeza para a remoção dos demais resíduos do processamento das uvas que estavam junto com as sementes.

Para a limpeza, as sementes foram colocadas em peneiras e lavadas em água corrente para a retirada das cascas, engaço e açúcar. Em seguida, foram lavadas novamente com água deionizada e, posteriormente, com água deionizada aquecida a 100°C, conforme Freitas (2007). As sementes limpas foram secas à temperatura ambiente, embaladas em sacos plásticos e armazenadas a -15°C.

A Figura 6 apresenta a coleta das sementes de uva diretamente do fundo do tanque de fermentação do vinho e as sementes de uva antes e após o processo de limpeza.



**Figura 6:** Coleta e limpeza das sementes de uva: (a) coleta das sementes; (b) sementes com cascas e engaço; (c) cascas e engaços após processo de limpeza; (d) sementes limpas

O processo de limpeza das sementes visa prepará-las para a sua posterior utilização nas etapas de caracterização, secagem e extração do óleo. Isto faz com que se tenha uma melhor conservação das sementes durante o armazenamento (FREITAS, 2007).

### 3.2.2 Caracterização Física da Matéria-Prima

A caracterização física das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foi realizada utilizando sementes secas a 105°C por 24 horas em estufa e, também, com as sementes *in natura* (após o processo de limpeza).

#### 3.2.2.1 Esfericidade

Para a determinação da esfericidade das sementes foi utilizado o método de Mohsenin (1970), assumindo-se que o volume das sementes é igual ao volume de um elipsoide com largura  $w$ , comprimento  $l$  e espessura  $\delta$ .

As medidas de comprimento, largura e espessura de 60 sementes, escolhidas aleatoriamente, foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital (Digimatic LCD Read out) com precisão de  $0,2 \pm 0,005$  mm, sendo a esfericidade calculada pela Equação 7.



$$\phi = \frac{(w.l.\delta)^{1/3}}{l} \quad (7)$$

### 3.2.2.2 Massa específica real

A determinação da massa específica real das sementes foi realizada no Laboratório de Calibração e Planta Piloto (LCPP) do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. A metodologia empregada foi a picnometria a gás hélio, utilizando-se o picnômetro AccuPyc 1330 (Micromeritics).

Esta técnica de análise consiste em usar um gás inerte, no caso o gás hélio, como meio displacente. Quase que instantaneamente, o gás preenche os poros da amostra, o que significa que somente a fase sólida desloca o gás. A câmara do equipamento contém um volume específico de gás em uma pressão estabelecida. A amostra desloca uma porção do gás mudando a pressão na câmara. A mudança de pressão é uma medida direta do volume da amostra (UGRI, 2003).

Para a análise, o sistema foi levado à pressão atmosférica, sendo que a câmara de expansão foi isolada por meio do fechamento da válvula de expansão. A câmara que continha a amostra foi pressurizada até uma pressão  $P_1$  (cerca de 17 psig). Em seguida, a válvula de expansão foi aberta e, conseqüentemente, ocorreu um abaixamento de pressão para  $P_2$ .

Admitindo-se um comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido (sementes) foi determinado pela Equação 8.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (8)$$

Isolando-se  $V_s$ , tem-se a Equação 9, utilizada para o cálculo do volume do sólido.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (9)$$

Em que:  $V_a$  é o volume da câmara da amostra;  $V_e$  é o volume da câmara de expansão;  $V_s$  é o volume do sólido.

A principal vantagem deste método está na sua capacidade de medir apenas o volume do sólido, descontando, do volume total da amostra, todos os poros, a menos que estes estejam fechados ou inacessíveis ao gás (MOURA e FIGUEIREDO, 2002).

### 3.2.2.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente foi obtida por meio da pesagem de um volume conhecido de sementes. Para tanto, foram colocados 50 mL de sementes em uma proveta e, então, feita a pesagem desta quantidade de sementes em uma balança analítica da marca BEL ENGINEERING (Linha Mark 210 A – precisão: 0,0001 g).

### 3.2.2.4 Porosidade

A porosidade do leito foi determinada a partir das massas específicas real e aparente, conforme a Equação 10 (ALSINA *et al.*, 2009).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{aparente}} \quad (10)$$

Em que:  $\varepsilon$  é a porosidade;  $\rho_{real}$  é a massa específica real, g/cm<sup>3</sup> e  $\rho_{aparente}$  é a massa específica aparente, g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.2.5 Calor Específico

O calorímetro de relaxação térmica utilizado para a determinação do calor específico foi desenvolvido pelo grupo Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

O método de relaxação térmica consiste em aplicar um pulso de calor ao substrato, no qual a amostra foi fixada, e analisar a variação de temperatura em função do tempo. O substrato foi fixado ao reservatório térmico por fios de cobre (MEDINA *et al.*, 2002).

Este calorímetro possui um laser de diodo (Coherent, modelo 31-1050, 635 nm, potência de até 10 mW) responsável pela geração da diferença de temperatura entre o sistema substrato/amostra e o reservatório térmico. Esta diferença de temperatura foi medida utilizando-se um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Um controlador de temperatura (Lakeshore, modelo 340) é o responsável pela

leitura da temperatura do reservatório térmico e por seu controle de temperatura. Todo o processo é controlado por um microcomputador utilizando-se a interface GPIB, sendo o sistema previamente calibrado utilizando-se uma amostra padrão de alumínio (MEDINA *et al.*, 2002).

Para a análise, as sementes utilizadas foram primeiramente lixadas, obtendo-se, desta maneira, uma superfície plana a qual forneceu um maior contato entre a amostra e o substrato, responsável por conduzir calor até a amostra. A amostra foi fixada ao substrato utilizando-se uma pequena quantidade de pasta térmica.

Por meio do ajuste das curvas de relaxação térmica, foi possível obter o valor da capacidade térmica e, conseqüentemente, do calor específico da amostra.

#### 3.2.2.6 Ângulo de Repouso

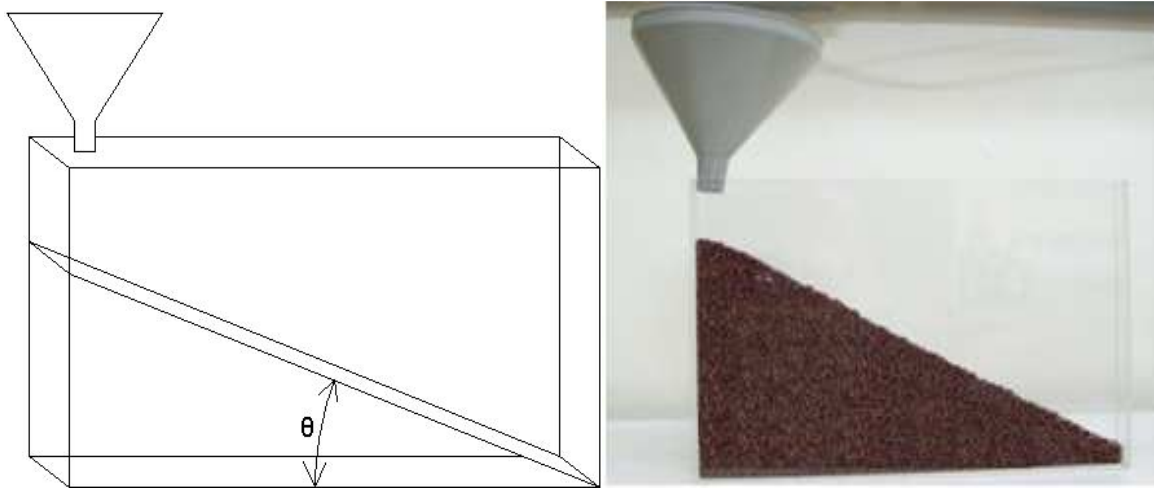
O ângulo de repouso de um sólido granular é o ângulo formado pela superfície da pilha de material e a horizontal, sendo este parâmetro medido por meio de uma célula de Hele-Shaw. Sua determinação é importante para o estudo da escoabilidade do leito de partículas (ALSINA *et al.*, 2009; RESENDE, 2008).

Segundo Pinto (2006), esta célula é constituída por duas placas dispostas paralelamente e separadas por uma determinada distância, sendo que pelo menos uma das placas deve ser transparente para facilitar a visualização.

Para a construção e montagem desta célula, neste trabalho, foram utilizadas duas placas de acrílico de 5,0 mm de espessura com dimensões de 30,0 x 40,0 cm, sendo que a separação entre elas é de 2,0 cm. A base e as laterais também foram feitas de acrílico.

Com o auxílio de um funil, as sementes foram cuidadosamente colocadas na célula de Hele-Shaw, no seu canto esquerdo, formando, desta maneira, um ângulo com a parede de acrílico. A partir das medidas dos catetos do triângulo formado pelas sementes, foi possível se determinar o ângulo de repouso.

A Figura 7 mostra a célula de Hele-Shaw utilizada para a determinação do ângulo de repouso.



**Figura 7:** Determinação do ângulo de repouso

### 3.2.2.7 Granulometria

Para a análise granulométrica das sementes, foram utilizadas peneiras com Tyler 6, 7, 8, 9 e 10, e um vibrador de peneiras. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 5.

**Tabela 5:** Abertura das peneiras utilizadas em milímetros

| Sistema Tyler<br>(mesh) | Diâmetro da<br>peneira (mm) |
|-------------------------|-----------------------------|
| 6                       | 3,35                        |
| 7                       | 2,80                        |
| 8                       | 2,40                        |
| 9                       | 2,00                        |
| 10                      | 1,70                        |

Foram utilizadas, aproximadamente, 100 g de sementes e um tempo de peneiramento de 20 minutos. Os ensaios foram realizados até se obter uma massa constante de semente em cada peneira.

O diâmetro médio de Sauter obtido a partir dos dados experimentais foi determinado pela Equação 11.

$$D_{\text{médio\_de\_Sauter}} = \frac{1}{\text{Soma\_de\_}\Delta\phi / D_{\text{médio}}} \quad (11)$$

Para a análise dos resultados foram utilizados os modelos de distribuição a dois parâmetros: Gates-Gaudin-Schumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Log-normal

(LN). Estes modelos foram linearizados, obtendo-se um coeficiente de determinação que permitiu avaliar a qualidade do ajuste, conforme Frare *et al.* (2000).

A Equação 12 representa o modelo de Gates-Gaudin-Schumann (GGS).

$$X = \left(\frac{D}{K}\right)^m \quad (12)$$

A linearização deste modelo é dada pela Equação 13.

$$\ln X = -m * \ln K + m * \ln D \quad (13)$$

Os parâmetros do modelo GGS (K e m) foram obtidos por regressão linear dos dados, sendo o diâmetro médio de Sauter para o modelo GGS calculado pela Equação 14, conforme Frare *et al.* (2000).

$$D_{Sauter} = \frac{(m-1) * K}{m}, \text{ com } m > 1 \quad (14)$$

A Equação 15 representa o modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB).

$$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D'}\right)^n} \quad (15)$$

A linearização deste modelo é dada pela Equação 16.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right) = -n * \ln D' + n * \ln D \quad (16)$$

Os parâmetros do modelo RRB (n e D') foram obtidos por regressão linear dos dados, sendo o diâmetro médio de Sauter para o modelo RRB calculado pela Equação 17, conforme Frare *et al.* (2000).

$$D_{Sauter} = \frac{D'}{\Gamma(1-1/n)}, \text{ com } n > 1 \quad (17)$$

As Equações 18 a 21 possibilitam a obtenção de uma aproximação linearizada do modelo de distribuição Log-Normal, conforme Frare *et al.* (2000).

Para  $0 \leq X \leq 0,5$ :

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{X^2}} \quad (18)$$

$$z = -t + \frac{a + b * t + c * t^2}{1 + d * t + e * t^2 + f * t^3} \quad (19)$$

Para  $0,5 < X \leq 1$ :

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{(1-X)^2}} \quad (20)$$

$$z = t - \frac{a + b * t + c * t^2}{1 + d * t + e * t^2 + f * t^3} \quad (21)$$

Os valores das constantes a, b, c, d, e e f estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores das constantes das Equações 19 e 21

| <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d</b> | <b>e</b> | <b>f</b> |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2,51557  | 0,802853 | 0,010328 | 1,432788 | 0,189269 | 0,001208 |

**Fonte:** (Frare *et al.*, 2000)

Por meio do conjunto de dados de X e D, foi possível se obter os parâmetros  $\sigma$  (desvio-padrão geométrico) e  $D_{50}$  (diâmetro médio geométrico) do modelo LN pela regressão linear de  $\ln D$  em função de z, dada pela Equação 22.

$$\ln[D] = \alpha * z + \beta \quad (22)$$

Assim, pode-se obter os parâmetros da distribuição LN de acordo com as Equações 23 e 24.

$$D_{50} = \exp[\beta] \quad (23)$$

$$\sigma = \exp[\alpha] \quad (24)$$

O diâmetro médio de Sauter para o modelo LN foi calculado conforme a Equação 25.

$$D_{Sauter} = D_{50} * \exp\left[-\frac{\ln^2 \sigma}{2}\right], \text{ com } \sigma \geq 1 \quad (25)$$

### 3.2.3 *Análise Estatística da Caracterização Física das Sementes*

Para a avaliação da diferença entre as médias dos resultados entre as sementes secas e *in natura* e, também, entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, foi aplicado o Teste-t, segundo Berenson *et al.* (2005). Para a comparação entre as amostras de sementes secas e *in natura* da mesma variedade, foi aplicado o Teste-t em par para médias. Já para a comparação entre as variedades, o teste aplicado foi o Teste-t presumindo variâncias iguais. Por meio desta análise, se o t-calculado for maior que o t-crítico, as amostras diferem significativamente e se o t-calculado for menor que o t-crítico, as amostras não diferem significativamente.

### 3.2.4 *Análises Químicas da Matéria-Prima*

A caracterização química das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foi realizada no Laboratório de Análise de Água e Alimentos do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, utilizando-se sementes *in natura*.

#### 3.2.4.1 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas das sementes foi realizada utilizando-se cadinhos de porcelana previamente tarados em estufa a 100°C. Cada cadinho contendo 500 mg de amostra, foi colocado em uma mufla a 550°C até a completa incineração do material orgânico. Em seguida, foram transferidos para um dessecador, onde permaneceram até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, os cadinhos contendo as amostras incineradas foram então pesados e o teor de cinzas calculado pela relação entre o peso do resíduo e o peso inicial da amostra, sendo o resultado expresso em porcentagem (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 3.2.4.2 Lipídios Totais

Para obtenção dos lipídios totais, foi realizada a extração por Soxhlet utilizando-se 5 g de amostra e 300 mL do solvente éter de petróleo. O tempo de extração foi de 8 horas, sendo a análise realizada em triplicata. Após a extração, o extrato foi levado ao rotaevaporador para a recuperação do solvente e o óleo foi colocado em estufa a 105°C, até a obtenção de peso constante para remoção do solvente residual (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 3.2.4.3 Proteína Bruta

O teor de nitrogênio total das sementes foi determinado, em triplicata, por meio do método de Micro-Kjeldahl. Uma vez que se tratava de um produto de origem vegetal, o conteúdo de nitrogênio encontrado em cada amostra foi multiplicado por 5,75 para definir o percentual de proteína bruta em cada fração (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 3.2.4.4 Fibra Bruta

O método consiste em digerir 2 g de amostra moída em 100 mL de solução 1,25% de ácido sulfúrico fervente por 30 minutos. Depois de lavada com água destilada, a amostra foi filtrada e uma nova digestão foi feita em 100 mL de solução 1,25% de hidróxido de sódio por mais 30 minutos. Em seguida, a amostra foi lavada novamente com água destilada e levada a um cadinho previamente tarado, lavado com álcool e colocado para secar em estufa a 105°C. Após o resfriamento em dessecador, os cadinhos foram levados à mufla a 550°C sendo pesados em intervalos de tempo pré-determinados até massa constante. Por diferença de massa foi calculado o teor de fibra bruta, sendo a análise realizada em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

#### 3.2.4.5 Carboidratos

O teor de carboidratos foi determinado por diferença, sendo primeiramente calculada a soma dos valores correspondentes às porcentagens de umidade, cinzas, proteína, lipídios e fibra, diminuindo-se o valor obtido de 100. O valor encontrado, então, corresponde à porcentagem de carboidratos na amostra (CECCHI, 2003).



### 3.2.5 Perfil de Minerais das Sementes de Uva

O consumo adequado de vitaminas e minerais é importante para a manutenção das diversas funções metabólicas do organismo. A ingestão inadequada desses micronutrientes pode, potencialmente, levar à estados de carência nutricional, sendo conhecidas diversas manifestações patológicas por ela produzidas (HARDISSON *et al.*, 2001).

Entre os minerais considerados essenciais estão o cálcio, fósforo, potássio, sódio, cloro, magnésio e enxofre, chamados macrominerais, necessários em quantidades de 100 mg/dia ou mais e os microminerais, necessários na faixa de 100 µg/dia, quantidades menores, porém essenciais para o ótimo crescimento, saúde e desenvolvimento. São chamados elementos ultra-traço, quando as necessidades dietéticas estimadas geralmente são abaixo de 1 µg/g (FRANCO, 2004).

Samico (2010) classifica os elementos ultra-traço em função da sua significância nutricional em humanos como elementos essenciais (I, Zn, Se, Cu, Mo, Cr, Fe e Co), elementos provavelmente essenciais (Mn, Si, Ni, B e V) e elementos potencialmente tóxicos, muito embora alguns deles possam apresentar funções essenciais em baixos níveis de concentração (F, Pb, Cd, Hg, As, Al, Li e Sn).

#### 3.2.5.1 Digestão Ácida

A metodologia de extração de minerais por digestão ácida a quente utilizando-se uma mistura oxidante de ácido nítrico e clorídrico na proporção 2:1 (v/v), foi realizada segundo Malavolta *et al.* (1997). O método consiste em colocar 0,5 g de amostra, previamente seca a 105°C por 24 horas na estufa, em tubos digestores juntamente com 10 mL da mistura oxidante, sendo necessário lavar todo o material a ser utilizado na análise com uma solução de limpeza de ácido nítrico 5%.

Os tubos foram colocados no bloco digestor e aumentou-se gradativamente a temperatura até 160°C para que as amostras se reduzissem à metade de seu volume. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 210°C, sendo esta mantida por um período de tempo de 4 horas para que as amostras ficassem visualmente incolores. Esperou-se esfriar e as amostras foram, então, filtradas em papel filtro quantitativo em um balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume do mesmo com água deionizada (MALAVOLTA *et al.*, 1997).

A determinação dos minerais foi realizada por meio de um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian - PECTRAA-240FS instalado na Central de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP/UEM), utilizando o método chama-acetileno.

Os macrominerais analisados foram o potássio, cálcio, sódio, magnésio e os microminerais foram o ferro, cobre, cromo, zinco e manganês. A Tabela 7 apresenta os parâmetros técnicos de calibração do equipamento.

**Tabela 7:** Parâmetros técnicos para leitura em espectrômetro de absorção atômica

| Elemento      | Comprimento de Onda (nm) | Largura da Banda Espectral (nm) |
|---------------|--------------------------|---------------------------------|
| Manganês (Mn) | 279,5                    | 0,2                             |
| Potássio (K)  | 404,4                    | 0,5                             |
| Cobre (Cu)    | 324,7                    | 0,5                             |
| Magnésio (Mg) | 202,6                    | 1,0                             |
| Cromo (Cr)    | 357,9                    | 0,2                             |
| Sódio (Na)    | 330,2                    | 0,5                             |
| Cálcio (Ca)   | 239,9                    | 0,2                             |
| Zinco (Zn)    | 213,9                    | 1,0                             |
| Ferro (Fe)    | 248,3                    | 0,2                             |

### 3.3 Processo de Secagem

#### 3.3.1 Determinação da Umidade Inicial das Sementes de Uva

A umidade inicial das sementes, em base seca (b.s.), foi determinada (em triplicata) pelo método padrão em estufa, que consiste em colocar uma determinada massa de amostra em estufa na temperatura de 105°C por 24 horas. A massa inicial e final de cada amostra foi determinada em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g), sendo a umidade calculada pela Equação 26.

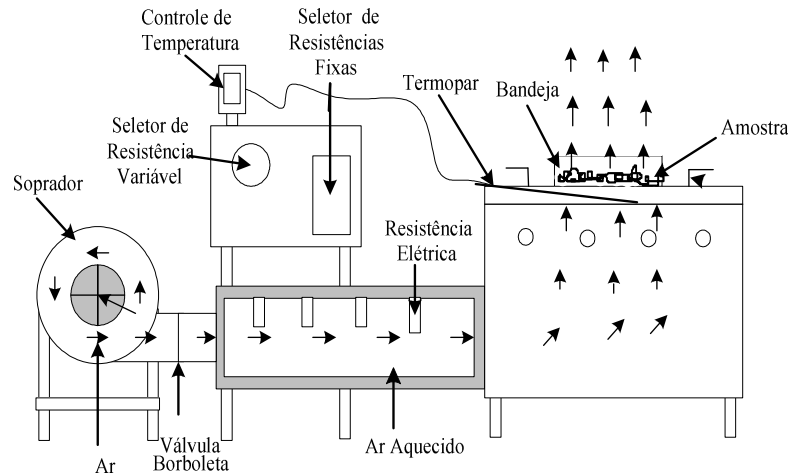
$$X (b.s.) = \frac{M_{úmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \quad (26)$$

Em que: X (b.s) é a razão entre a massa de água presente na amostra, em  $g_{mat.úmida}$ , e a massa de sólido isenta de umidade em um determinado tempo, (b.s.) e  $M_{seca}$ , é a massa seca obtida em estufa, em  $g_{sól.seco}$ .

A umidade inicial das sementes de uva frescas foi determinada logo após sua coleta e, também, antes de cada corrida experimental de secagem, uma vez que o seu valor sofre alteração durante a armazenagem das sementes (-15°C).

### 3.3.2 Módulo Experimental de Secagem

Para o levantamento dos dados cinéticos necessários ao estudo da secagem convectiva em leito fixo das sementes de uva, foi utilizado um secador convectivo de bancada com fluxo transversal, conforme mostra a Figura 8.



**Figura 8:** Módulo experimental, sistema convectivo (LUZ, 2006)

O módulo possui um soprador de ar com ajuste de velocidade realizado por um *dumper*, ligado a um duto metálico equipado com quatro resistências elétricas. A saída do duto metálico é conectada a uma caixa de aço por onde passa o ar aquecido, que segue até uma bandeja perfurada que serve de suporte para a amostra. A temperatura do ar de secagem é ajustada a partir de resistências elétricas, controladas por um reostato. A indicação da temperatura do ar é feita por um termopar inserido logo abaixo da tela perfurada do secador.

### 3.3.3 Determinação das Curvas de Secagem

As sementes de uva foram submetidas à secagem convectiva em leito fixo, sendo analisadas a influência da variação da temperatura e da velocidade do ar de secagem no comportamento das curvas de secagem. Segundo Roberts *et al.* (2008), a umidade adequada das sementes de uva para o armazenamento e extração do óleo é de, aproximadamente, 10%.

As amostras de semente de uva foram secas, em triplicata, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s, monitorada com o auxílio de um anemômetro digital portátil (Modelo TAVR-650). Na temperatura de secagem desejada e a cada 1 minuto, foi realizada a pesagem da amostra em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 – precisão: 0,01g). A partir de 30 minutos de cada ensaio de secagem, o intervalo de

tempo de pesagem passou a ser a cada 2 minutos. Este processo foi realizado até que três pesagens consecutivas fornecessem valores de massa constantes. A umidade em cada instante foi determinada pela Equação 27.

$$X (b.s.) = \frac{M(t) - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad (27)$$

Em que: X(b.s) é a umidade em cada instante, (b.s); M(t) é a massa da amostra em cada tempo, (g) e  $M_{\text{seca}}$  é a massa seca das sementes obtida em estufa, (g).

Para as sementes secas nas diferentes temperaturas de secagem estudadas, foram obtidas micrografias em um microscópio eletrônico de varredura de elétrons Superscan SS – 550, marca Shimadzu, operando com tensão de aceleração de 10 kV, com capacidade de aumento de 60 a 6000 vezes e as imagens obtidas foram registradas em arquivo digital. As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura das sementes de uva.

### 3.3.4 Determinação das Curvas de Taxa de Secagem

As curvas de taxa de secagem foram obtidas a partir da derivação das respectivas curvas de secagem pelo método numérico  $(\Delta X / \Delta t)$ , obtendo-se o valor da umidade nos pontos originalmente utilizados na construção das curvas de secagem, conforme Motta Lima (1999).

O procedimento para o cálculo da taxa de secagem no ponto i está detalhado na Equação 28.

$$\begin{aligned} & (\Delta X / \Delta t)_{i-} \text{ (entre } i-1 \text{ e } i) \text{ e } (\Delta X / \Delta t)_{i+} \text{ (entre } i \text{ e } i+1) \\ & (\Delta X / \Delta t)_i = [(\Delta X / \Delta t)_{i-} + (\Delta X / \Delta t)_{i+}] / 2 \\ & \text{em } X_0 = (\Delta X / \Delta t)_{0+} \text{ ou } (\Delta X / \Delta t)_{i+} \\ & \text{em } X_C = (\Delta X / \Delta t)_{X_e-} \end{aligned} \quad (28)$$

### 3.3.5 Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem

As curvas de secagem obtidas para as diferentes condições experimentais foram generalizadas, adimensionalizando-se a umidade e o tempo, e as curvas de taxa de secagem foram generalizadas adimensionalizando-se a taxa de secagem, sendo denominada TSN (Taxa

de Secagem Normalizada). Os modelos de generalização utilizados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Modelos para ajustes das curvas generalizadas de secagem

| Modelo                          | Equação  |
|---------------------------------|--|
| Page (1949)                     | $X_{ad} = \exp(-k_2 t a d^{a_2})$  |
| Motta Lima <i>et al.</i> (2002) | $X_{ad} = \exp(-k_3 t a d^{(a_3 t a d + b_3)}) + 0,01$                   |
| Hogdes (1982)                   | $TSN = 1 - \exp\left(-\left(\frac{X}{a_4}\right)^{b_4}\right)$           |
| Toffoli (2005)                  | $TSN = 1 - \exp\left(-\left(\frac{X}{a_5}\right)^{(b_5 X + c_5)}\right)$ |

Em que:  $X_{ad} = X/X_0$ ,  $X$  é a umidade em dado tempo, (b.s);  $X_0$  é a umidade inicial das sementes de uva, (b.s);  $t_{ad} = t.N_c/X_0$ , em que  $t_{ad}$  é o tempo adimensional,  $t$  é o tempo de secagem (min),  $N_c$  é a taxa de secagem em  $t=0$  (1/min);  $TSN$  é a taxa de secagem normalizada ( $N_t/N_{máx}$ ),  $N_t$  é a taxa instantânea de secagem (1/min) e  $N_{máx}$  é a taxa máxima de secagem (1/min) e  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$  e  $c_5$  são os parâmetros das equações, que foram obtidos com o auxílio do *software* Statistica 7.1<sup>®</sup>.

A escolha do melhor modelo foi feita com base nos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do Teste F e nos menores valores da raiz do erro médio (RM), determinados de acordo com as Equações 29 e 30, respectivamente.

$$\text{Teste F} = \frac{\overline{X}_{\text{pred},i}^2}{\overline{X}_{\text{resid},i}^2} \quad (29)$$

$$\text{RM} = \left( \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^N (X_{\text{exp},i} - X_{\text{pred},i})^2 \right)^{1/2} \quad (30)$$

Em que:  $X_{\text{exp},i}$  é a umidade obtida experimentalmente;  $X_{\text{pred},i}$  é a umidade predita pelo modelo e  $N$  é o número de experimentos.

### 3.3.6 Ajustes de Modelos Matemáticos aos Dados de Secagem

A cinética de secagem convectiva também pode ser caracterizada a partir dos dados do adimensional de umidade (AD), sendo que  $AD = (X-X_e)/(X_0-X_e)$ , em função do tempo do processo. Os modelos semi-empíricos apresentados na Tabela 9 foram utilizados para os ajustes aos dados experimentais.

**Tabela 9:** Modelos matemáticos para a cinética de secagem

| Modelo                       | Equação  | Referência                        |
|------------------------------|--|-----------------------------------|
| Wang e Singh                 | $AD = 1 + at + bt^2$                               | Wang e Singh (1978)               |
| Verna                        | $AD = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-k_1t)$             | Verma <i>et al.</i> (1985)        |
| Thompson                     | $AD = \exp(-(a - (a^2 + 4bt)^{0.5}) / 2b)$         | Thompson (1968)                   |
| Page                         | $AD = \exp(-kt^n)$                                 | Page (1949)                       |
| Newton                       | $AD = \exp(-kt)$                                   | O' Callaghan <i>et al.</i> (1971) |
| Henderson e Pabis            | $AD = a \exp(-kt)$                                 | Henderson e Pabis (1961)          |
| Dois Termos                  | $AD = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$               | Henderson (1974)                  |
| Henderson e Pabis Modificado | $AD = a \exp(-kt) + b \exp(-k_1t) + c \exp(-k_2t)$ | Karathanos (1999)                 |

Em que: k, k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, n, a, b, c são constantes dos modelos e t é o tempo de secagem (s).

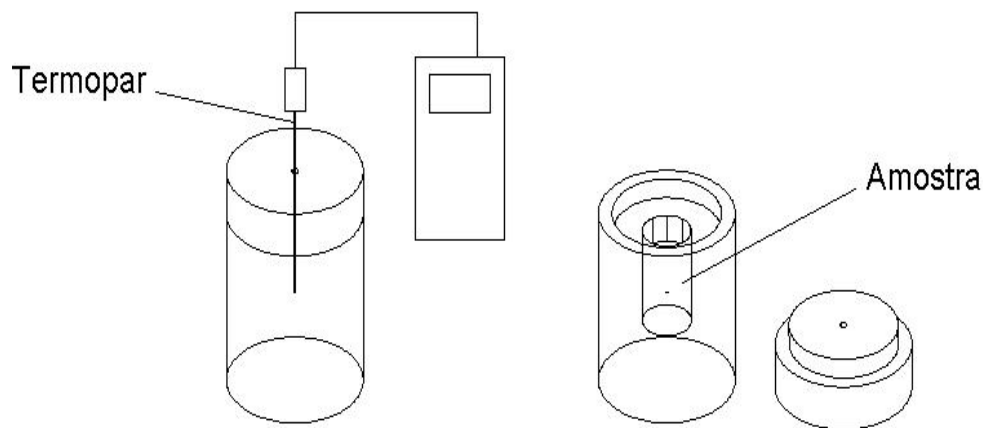
Os parâmetros dos modelos foram obtidos por regressão não linear (Quasi-Newton), critério de convergência de 0,0001, com o auxílio do *software* Statistica 7.1<sup>®</sup>. A escolha do melhor modelo foi realizada com base nos maiores valores do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e do Teste F e nos menores valores da raiz do erro médio (RM), conforme apresentado nas Equações 29 e 30, respectivamente.

### 3.3.7 Determinação da Temperatura da Superfície das Sementes

A temperatura da superfície das sementes foi determinada, em duplicata, para as temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6

m/s. Em intervalos de tempo de 5 minutos, até um tempo total de 60 minutos, uma parte das sementes foi retirada do secador e a temperatura da superfície determinada com auxílio de um calorímetro de isopor, confeccionado no Laboratório de Processos de Separação I.

O calorímetro era composto por um termopar Fe-CuNi (Fe-Konst) e um indicador de temperatura (Technoterm 5500) com intervalo de variação da temperatura de -50 a 700 °C. A Figura 9 apresenta esquematicamente o calorímetro utilizado na determinação da temperatura da superfície das sementes de uva.



**Figura 9:** Calorímetro utilizado para a determinação da temperatura da superfície das sementes

### 3.3.8 Determinação do Coeficiente de Difusividade e da Energia de Ativação

A teoria difusional se apoia exclusivamente sobre a lei de Fick, a qual expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração da água. Assim, foi utilizado o modelo da difusão com a 2ª Lei de Fick para descrever os dados de secagem e determinar o coeficiente de difusividade das sementes, conforme a Equação 31.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} (\nabla^2 X) \quad (31)$$

Em que:  $D_{\text{eff}}$  é o coeficiente de difusividade efetiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Esta forma da Lei de Fick é simplificada, já que ela despreza a interdifusão, mas esta hipótese é justificada, uma vez que a água migra dentro de uma matriz fixa. Assume-se, na solução da Equação 31, as seguintes condições iniciais e de contorno:

- ✓ condição inicial,  $t = 0$  e  $0 \leq z \leq$  espessura ( $L$ ):  $X = X_0$
- ✓ condição de contorno na base do sólido,  $z = 0$  e  $t \geq 0$ :  $\frac{\partial X}{\partial z} = 0$
- ✓ condição de contorno na superfície do sólido,  $z = L$  e  $t \geq 0$ :  $X_L = X_e$

As soluções analíticas para a condição inicial e as duas condições de contorno do sólido, respectivamente, são dadas pela Equação 32 (CRANK, 1975).

$$Y = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (32)$$

Em que:  $Y$  é o adimensional de teor de água;  $X$  é o teor de água médio, kg H<sub>2</sub>O/kg m<sub>seca</sub>;  $X_{eq}$  é o teor de água de equilíbrio, kg H<sub>2</sub>O/kg m<sub>seca</sub>;  $X_0$  é o teor de água no instante inicial, kg H<sub>2</sub>O/kg m<sub>seca</sub>;  $D_{eff}$  é o coeficiente de difusividade, m<sup>2</sup>/s;  $t$  é o tempo, s;  $L$  é o comprimento característico, semi-espessura da amostra, m.

Para tempos longos de secagem, considera-se  $n=1$  e a Equação 32 pode ser reduzida a apenas o primeiro termo da série, obtendo-se a Equação 33.

$$X = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (33)$$

Linearizando a Equação 33, e plotando-se o gráfico de  $\ln(X)$  em função do tempo, obtém-se a inclinação ( $K_0$ ) de acordo com a Equação 34, a partir da qual foi possível se determinar a  $D_{eff}$  para cada condição de secagem.

$$K_0 = \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} \quad (34)$$

Em que:  $L$  é a metade da espessura da amostra (m).

Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), ela não é intrínseca ao material. Assim, convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (SOUSA, 2003). O coeficiente de difusão ( $D_{eff}$ ) é uma difusividade efetiva que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da



água, sendo dependente da temperatura, como mostra a Equação 35, que foi utilizada para o cálculo da energia de ativação para cada condição de secagem.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R T}\right) \quad (35)$$

Em que:  $D_0$  é o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $R$ , a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J/mol K}$ );  $T$ , a temperatura absoluta ( $\text{K}$ ) e  $E_{\text{act}}$ , a energia de ativação ( $\text{kJ/mol}$ ).

### 3.3.9 Determinação das Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram determinadas para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, utilizando-se o método estático.

#### 3.3.9.1 Método Estático

As amostras de semente foram primeiramente secas em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida, colocadas em dessecador por cerca de 30 minutos e pesadas em balança analítica (precisão  $\pm 0,0001 \text{ g}$ ) para a determinação da massa seca.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, foram utilizadas soluções saturadas de oito tipos de sais: cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ), acetato de potássio ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ ), cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), cujas umidades relativas estão mostradas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Umidade relativa dos sais em relação à temperatura

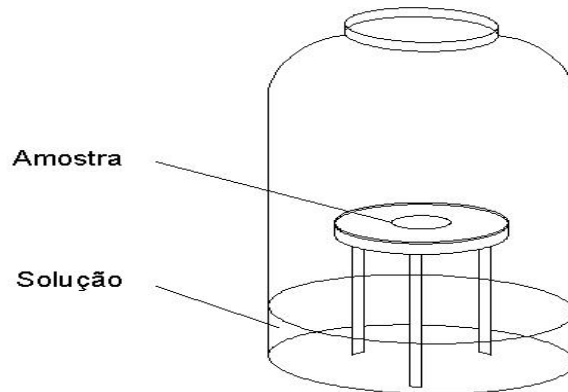
| Sal/Umidade Relativa |       |                                   |  |                                |                                       |                   |       |       |
|----------------------|-------|-----------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|
| T<br>(°C)            | LiCl  | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K | MgCl <sub>2</sub> .<br>6H <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Mg<br>(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NaNO <sub>2</sub> | NaCl  | KCl   |
| 25                   | 0,113 | 0,225                             | 0,328                                    | 0,432                          | 0,511                                 | 0,645             | 0,753 | 0,843 |
| 35                   | 0,112 | 0,208                             | 0,320                                    | 0,432                          | 0,548                                 | 0,621             | 0,749 | 0,822 |
| 50                   | 0,111 | 0,192                             | 0,312                                    | 0,433                          | 0,585                                 | 0,597             | 0,746 | 0,802 |

**Fonte:** Perry e Chilton (1980)

A preparação das soluções salinas saturadas requer cuidados especiais, principalmente quando o sal for hexa-hidratado, como é o caso do  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Tais soluções

liberam moléculas de água em contato com a umidade, diluindo a solução preparada, modificando seu estado de saturação e, portanto, a umidade desejada (SOUSA, 2003).

Para os testes experimentais, foram utilizados vinte e quatro frascos de vidro resistentes a temperaturas de até 100°C, vedados por uma tampa de metal, conforme apresentado na Figura 10. Para cada um dos sais, foram preparados três frascos, de modo a garantir a reprodutibilidade dos testes.



**Figura 10:** Frasco contendo a solução salina e a amostra de semente de uva

As soluções foram preparadas colocando-se 50 mL de água destilada dentro de cada um dos frascos, sendo que o volume final de solução depende da quantidade de sal colocada. Para os sais hidratados foram utilizados 25 mL de água destilada, uma vez que estes dobram de volume em contato com a água.

As amostras de semente foram retiradas do dessecador, colocadas em copos plásticos e o conjunto pesado em balança analítica (precisão  $\pm 0,0001$  g). Em seguida, o copo plástico com a amostra foi colocado sobre o suporte de PVC, no frasco de vidro, o qual foi fechado e colocado na estufa na temperatura pré-determinada. Em intervalos de tempo (48 horas), conforme Sousa (2003), foram realizadas pesagens do copo plástico com a amostra, sendo este procedimento repetido até se obter três leituras de massa constante.

Por meio da Equação 26, na qual a umidade ( $X$ ) foi denominada de umidade de equilíbrio das amostras,  $X_e$  (b.s.), foram calculadas as umidades de equilíbrio das amostras ( $X_e$ ) para cada sal. Com estes resultados, foram traçadas as isotermas de equilíbrio,  $X_e$  (umidade de equilíbrio) em função de  $a_w$  (atividade da água) ou UR (umidade relativa), para cada uma das três temperaturas testadas.

### 3.3.10 Modelagem Matemática das Isotermas de Equilíbrio

Vários modelos têm sido propostos na literatura abordando as isotermas de sorção. A Tabela 11 mostra alguns destes modelos que foram utilizados neste trabalho para a modelagem dos dados de sorção determinados pelo método estático.

**Tabela 11:** Modelos de sorção empregados na modelagem das isotermas de equilíbrio

| Modelo                      | Equação   | Referência                    |
|-----------------------------|---|-------------------------------|
| Henderson (1952)            | $X_e = D \left( \frac{1}{T} \ln \left( \frac{1}{1 - a_w} \right) \right)^B$ | Henderson (1952)              |
| Henderson modificado (1968) | $X_e = \left( \frac{-\ln(1 - a_w)}{D(T + B)} \right)^{1/C}$                 | Thompson (1968)               |
| Motta Lima (1999)           | $X_e = \frac{\ln(1 - a_w)^C}{D \exp(-B/T)}$                                 | Motta Lima (1999)             |
| BET (1978)                  | $X_e = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)(1 + C a_w - a_w)}$                        | Chirife e Iglesias (1978)     |
| Sabbah (2001)               | $X_e = K \frac{a_w^B}{T^C}$   | Mesquita <i>et al.</i> (2001) |
| Oswin (1946)                | $X_e = m \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n$                              | Oswin (1946)                  |

Em que:  $X_e$  é o conteúdo de umidade na monocamada molecular (g/g);  $a_w$ , a atividade da água (varia numericamente de 0 a 1) (-) e A, B, C são constantes dos modelos que dependem da natureza do produto (-).

As constantes dos modelos foram obtidas por regressão não linear (método Quasi-Newton), com o auxílio do *software* Statística 7.1<sup>®</sup>. Os melhores modelos foram escolhidos com base nos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do Teste F (Equação 29) e nos menores valores da raiz do erro médio (RM), dado pela Equação 30.

### 3.4 Análise Estatística da Secagem

Para a análise estatística do processo de secagem, foi utilizado um planejamento fatorial completo tendo como variáveis de entrada (fatores) a temperatura e a velocidade do

ar, com quatro repetições no ponto central ( $T=55^{\circ}\text{C}$  e velocidade do ar de 1,2 m/s), sendo que a ordem de realização dos experimentos foi definida por sorteio.

A análise do processo de secagem foi realizada por meio da análise de variância para verificar se houve diferença significativa entre os tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade, e pela Metodologia de Superfície de Resposta, utilizando-se o *software* Statistica 7.1<sup>®</sup>.

### 3.5 Processo de Extração

Para as extrações por prensagem, Soxhlet e ultrassom, as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foram previamente secas nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s.

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

#### 3.5.1 Granulometria

Para a análise granulométrica, foram utilizadas, aproximadamente, 100 g de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô previamente limpas, secas e moídas, e peneiras com Mesh 14, 20, 28, 35 e 48. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 12.

**Tabela 12:** Abertura das peneiras utilizadas em milímetros

| Sistema Tyler<br>(Mesh) | Diâmetro da<br>peneira (mm) |
|-------------------------|-----------------------------|
| 14                      | 0,1168                      |
| 20                      | 0,0833                      |
| 28                      | 0,0589                      |
| 35                      | 0,0417                      |
| 48                      | 0,0295                      |

Os ajustes aos modelos Gates-Gaudin-Schumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Log-normal (LN) e o cálculo do Diâmetro Médio de Sauter foram realizados de acordo com as Equações 12 a 25.

#### 3.5.2 Extração por Prensagem

Para a extração do óleo, foi utilizada uma prensa hidráulica Bovenau com capacidade de 30 ton/cm<sup>2</sup> (1 tonelada = 22,63 kgf/cm<sup>2</sup>) e, aproximadamente, 100 g de sementes de uva, previamente limpas, secas e moídas.

Os ensaios foram realizados em duplicata, variando-se a pressão de operação em 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>. Já para o tempo de extração, o frasco contendo o óleo extraído foi pesado de 5 em 5 minutos até 30 minutos, de 10 em 10 minutos até 1 hora, de 15 em 15 minutos até 2 horas, de 30 em 30 minutos até 3 horas e de hora em hora até o final da extração, sendo os tempos totais de 4, 8 e 12 horas.

A célula extratora foi confeccionada na oficina mecânica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, sendo feita em aço inoxidável e é totalmente desmontável para facilitar a limpeza, conforme Freitas (2007). As Figuras 11 e 12 mostram a célula extratora e a prensa utilizada no processo de extração do óleo de semente de uva por prensagem.



**Figura 11:** Célula extratora utilizada na prensagem



**Figura 12:** Prensa hidráulica com capacidade de 30 ton/cm<sup>2</sup> utilizada na extração do óleo de semente de uva

Após a extração, foi realizado o cálculo do teor de óleo extraído, conforme mostra a Equação 36.

$$\% \text{ Teor de óleo} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{semente}}} \cdot 100 \quad (36)$$

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

### 3.5.3 Extração por Soxhlet

Para as extrações por Soxhlet foram utilizados como solventes o hexano (PE:68°C), o diclorometano (PE:40°C) e o acetato de etila (PE:77,1°C), sendo as extrações realizadas na temperatura de ebulição de cada solvente.

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

Os períodos de tempo estudados foram de 4, 8, 16 e 24 horas, sendo realizados seis ciclos por hora. Também foram realizadas extrações com um tempo de 48 horas para o esgotamento das sementes. A Figura 13 apresenta o aparelho de Soxhlet utilizado na extração do óleo de semente de uva.



**Figura 13:** Extrator Soxhlet utilizado na extração do óleo de semente de uva

Após o período de extração, a amostra contendo o óleo e o solvente (extrato) ficou recolhida no balão. A seguir, o extrato foi levado a um evaporador rotativo Fisatom 802 para a recuperação do solvente. O cálculo do teor de óleo extraído por Soxhlet foi realizado conforme a Equação 36.

### 3.5.4 Extração por Ultrassom

Para as extrações por ultrassom, foi utilizado um banho ultrassônico Ultra Cleaner 800, com uma frequência de 40 kHz e erlenmeyers de 250 mL com boca esmerilhada. A água do banho foi mantida a uma temperatura de 25°C com auxílio de um banho termostático (Tecnal TE-184) acoplado ao ultrassom, conforme Freitas (2007). A Figura 14 mostra esquematicamente o processo de extração por ultrassom.



**Figura 14:** Banho ultrasônico utilizado para a extração do óleo de semente de uva

Os parâmetros avaliados foram: tempo de extração (30, 60 e 90 minutos) e a razão de mistura massa de amostra/solvente (1:4, 1:6 e 1:8, isto é, 0,25, 0,167 e 0,125, respectivamente), conforme Oliveira *et al.* (2013). As extrações do óleo foram realizadas em duplicata, utilizando-se, aproximadamente, 5 g de sementes previamente limpas, secas e moídas.

Para as extrações, foram utilizados como solventes o hexano, o acetato de etila e o diclorometano, os mesmos utilizados na extração por Soxhlet. O teor de óleo extraído foi determinado de acordo com a Equação 36.

### 3.6 Análise Estatística da Extração

Para a determinação da melhor condição de extração de cada método estudado, foi utilizado um planejamento fatorial completo, com todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores e a ordem de realização dos experimentos foi definida por sorteio.

As variáveis de entrada (fatores) para a extração por prensagem foram a temperatura de secagem das sementes e o tempo de extração, para cada pressão de operação. Para a extração por Soxhlet, foram a temperatura de secagem das sementes e tempo de extração para cada solvente. Já para a extração por ultrassom, foram a temperatura de secagem das sementes, a razão de mistura e o tempo de extração para cada solvente.

A análise de cada processo de extração foi realizada por meio da análise de variância para verificar se houve diferença significativa entre os tratamentos, ao nível de 5% de probabilidade, e pela Metodologia de Superfície de Resposta, utilizando-se o *software* Statistica 7.1<sup>®</sup>.

### 3.7 Caracterização do Óleo de Semente de Uva

A caracterização físico-química do óleo de semente de uva foi realizada para a melhor condição de extração de cada método estudado, isto é, para a condição que apresentou um maior teor de óleo extraído para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.

A identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo de semente de uva foi realizada por cromatografia em fase gasosa. Também foram realizadas as seguintes análises: índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, índice de refração, matéria insaponificável, cor, clorofila e fósforo total, bem como massa específica, viscosidade, teor de umidade e capacidade antioxidante.

#### 3.7.1 Composição em Ácidos Graxos Totais

A transesterificação e esterificação dos ácidos graxos dos lipídios totais, foi realizada segundo o método descrito por Hartman e Lago (1973). Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo a gás da Thermo, modelo Trace Ultra 3300, com detector em ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida CP – 7420 (Select FAME, 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de cianopropil). As vazões dos gases foram de 1,2 mL/min para o gás de arraste (H<sub>2</sub>); 30 mL/min para o gás auxiliar (N<sub>2</sub>) e 35 e 350 mL/min para o H<sub>2</sub> e para o ar sintético da chama, respectivamente, para a chama do



detector. A razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/80. As temperaturas do injetor e do detector foram de 240°C. A temperatura da coluna foi programada a 185°C durante 7,5 minutos, seguido por rampa de 4°C/min até atingir 235°C, permanecendo assim por 1,5 minutos, totalizando 21,50 minutos de análise. As áreas dos picos foram determinadas pelo *software* ChromQuest 5.0. As injeções foram realizadas em triplicatas e os volumes de injeção foram de 2 µL. As identificações dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foram efetuadas pela comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos.

### 3.7.1.1 Quantificação dos Ésteres Metílicos por Cromatografia em Fase Gasosa

Para a quantificação dos ésteres metílicos (em mg ácido graxo/g de óleo) obtidos após a derivatização do óleo, foi utilizada a metodologia de padronização interna descrita em Visentainer e Franco (2006), sendo que o padrão interno (PI) foi o éster metílico do ácido tricosanoico 99%, adquirido da Sigma-Aldrich.

Segundo Visentainer e Franco (2006), para o cálculo do fator de correção teórico, primeiramente deve-se definir qual éster será utilizado como referência, sendo que este receberá arbitrariamente o valor da unidade. Desta maneira, foi possível determinar a porcentagem mássica de carbonos ativos tanto do composto de referência (como exemplo, o estearato de metila), quanto do éster a ser determinado. Assim, o cálculo do fator de correção teórico foi dado pela Equação 37.

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x} \quad (37)$$

Em que:  $P_r$  é a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência e  $P_x$  é a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado x.

De acordo com o descrito em Visentainer e Franco (2006), assumindo o ácido palmítico como exemplo, tem-se:

Para o composto de referência, a MM<sub>estereato de etila</sub> é de 312,50 g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C\*) é de 228,20 g/gmol. Desta maneira, para a massa molar de 312,50 g/gmol do composto de referência (100%), a porcentagem de carbonos ativos (228,20 g/gmol) neste composto será de 73,03%.

Para o ácido palmítico a  $MM_{\text{ácido palmítico}}$  é de 284,48 g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C\*) é de 204,19 g/gmol. Desta maneira, para a massa molar de 248,48 g/gmol do ácido palmítico (100%), a porcentagem de carbonos ativos (204,19 g/gmol) no ácido palmítico será de 71,78%. Portanto, o fator de correção teórico será:

$$F_{ct} = \frac{73,03\%}{71,78\%} = 1,0174.$$

Este mesmo procedimento deverá ser repetido para o cálculo do fator de correção teórico dos demais componentes da amostra.

De acordo com Visentainer e Franco (2006), os componentes injetados são ésteres metílicos/etílicos, sendo necessário convertê-los para ácido graxo por meio de um fator de conversão, corrigindo desta maneira, a resposta diferencial do detector entre o éster metílico/etílico e o seu ácido graxo correspondente. O cálculo do fator de conversão foi feito conforme a Equação 38.

$$F_{CEA} = \frac{MM_{\text{éster}}}{MM_{\text{ácido graxo}}} \quad (38)$$

Em que:  $MM_{\text{éster}}$  é a massa molar do éster metílico/etílico e  $MM_{\text{ácido graxo}}$  é a massa molar do ácido graxo correspondente.

A partir da determinação dos fatores de correção e de conversão, foi possível então, calcular a massa de ácido graxo na amostra, bem como a massa de éster metílico. Para o cálculo da massa de ácido graxo na amostra, foi utilizada a Equação 39 (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a} \quad (39)$$

Em que:  $M_x$  é a massa do ácido graxo x na amostra analisada em mg/g de lipídios totais;  $M_p$  é a massa do padrão interno em mg;  $M_a$  é a massa de lipídios totais em g;  $A_x$  é a área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra analisada;  $A_p$  é a área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra analisada;  $F_{CT}$  é o fator de correção teórico e  $F_{CEA}$  é o fator de conversão de éster metílico/etílico para ácido graxo.

### 3.7.2 *Viscosidade e Massa Específica*

Para o estudo da reologia do óleo, foi utilizado um reômetro digital Brookfield modelo DV-III. O *spindle* para análise do óleo foi o SC4-27 com velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm. Para cada temperatura e velocidade rotacional selecionada, foram fornecidos pelo equipamento o valor da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação.

A determinação da massa específica do óleo de semente de uva foi realizada no Laboratório do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Para tanto, foi utilizado um densímetro da Marca Anton Paar, Modelo: DMA 5000, sendo a análise realizada a 20°C.

### 3.7.3 *Teor de Umidade*

O teor de umidade foi determinado por meio do método Karl Fischer utilizando-se um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000.

### 3.7.4 *Cor*

A leitura da cor foi realizada em um colorímetro da marca Konica Minolta, Modelo CR-10 e sistema Lab Hunter, o qual é um sistema de coordenadas retangulares que define a cor em termos de luminosidade ( $L$ ), vermelho versus verde ( $a$ ), e amarelo versus azul ( $b$ ).

O  $L$  refere-se à luminosidade da amostra, sendo que valores próximos a 100 representam o branco e próximos a 0 o preto. Valores de  $a$  positivos tendem ao vermelho e negativos tendem ao verde. Valores de  $b$  positivos indicam tendência ao amarelo e negativos para o azul.

### 3.7.5 *Clorofila*

O teor de clorofila foi determinado no Laboratório Químico da Cooperativa Agroindustrial de Maringá (Cocamar) pelo método oficial AOCS Cc 13d-55, que consiste em escolher a curva Clorofila A e B no colorímetro de Lovibond, modelo PFX995, zerar o equipamento e colocar as amostras em uma cubeta de 10 mm de largura e realizar a leitura das amostras. O resultado é expresso em ppm e corresponde à soma das clorofilas A e B.

### 3.7.6 Índice de Refração

A determinação deste índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação de óleos e gorduras. O índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis. As leituras foram feitas em um refratômetro de Abbé, sendo utilizado um banho para manter a temperatura à 40°C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

### 3.7.7 Fósforo

O teor de fósforo foi determinado no Laboratório Químico da Cooperativa Agroindustrial de Maringá (Cocamar) pelo método oficial AOCS Ca 12-55, que consiste em pesar 1,5 g da amostra em um cadinho de porcelana, adicionar 0,5 g de óxido de zinco, homogeneizar e deixar calcinar na chapa de aquecimento tomando cuidado para não perder a amostra devido à fervura. Após a prévia calcinação em chapa, transferir o cadinho para a mufla a 600°C e deixar por 2 horas ou até completa calcinação na amostra. Retirar e esfriar à temperatura ambiente. Adicionar 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:1 (v/v), cobrir com vidro relógio e levar à fervura branda por 5 minutos. Filtrar a solução com papel filtro diretamente em um balão de 100 mL, lavar a parte interna do vidro de relógio e as paredes do cadinho com, aproximadamente, 10 mL de água destilada quente. Esfriar a solução a temperatura ambiente e neutralizar a turbidez com adição de hidróxido de potássio a 50% (m/v). Adicionar solução de ácido clorídrico (1:1) até que todo o óxido de zinco precipitado tenha se dissolvido e completar o volume do balão. Transferir 10 mL desta solução do balão para um outro balão de 50 mL, e então, adicionar 80 mL de solução de sulfato de hidrazina 0,015% (m/v) e 2 mL de solução de molibdato de sódio 2,5% (m/v). Tampar, homogeneizar e aquecer o balão por 10 minutos em um banho de água fervente. Esfriar, completar o volume do balão, transferir uma alíquota para uma cubeta de 10 mm e realizar a leitura em espectrofotômetro utilizando um comprimento de onda de 650 nm. Fazer este mesmo procedimento para o branco. O teor de fósforo foi determinado de acordo com a Equação 40.

$$\text{Fósforo}(\%) = \frac{10(A - B)10000}{W.V} \quad (40)$$

Em que: A é o fósforo contido na amostra, mg; B é o fósforo contido no branco, mg; W é o peso da amostra, g, e V é o volume da alíquota pipetada, mL.

### 3.7.8 Índice de Acidez

O índice de acidez fornece o estado de conservação do óleo, uma vez que a decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para a realização da análise, primeiramente, foi necessário pesar 2 g da amostra em um frasco erlenmeyer e adicionar 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1). Adicionar duas gotas do indicador fenolftaleína e titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). A Equação 41 foi utilizada para o cálculo do índice de acidez.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \quad (41)$$

Em que:  $v$  é o volume gasto na titulação de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, mL;  $f$  é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio, (-), e  $P$  é a massa da amostra, g.

### 3.7.9 Índice de Peróxido

Por meio deste índice é possível determinar todas as substâncias, em termos de miliequivalentes ( $m_{eq}$ ) de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste, sendo que estas substâncias são resultantes da oxidação do óleo ou gordura (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para a determinação do índice de peróxido, primeiramente foi necessário pesar 5 g da amostra em um frasco erlenmeyer, adicionar 30 mL de uma solução de ácido acético: clorofórmio (3:2) e agitar até a dissolução da amostra. Posteriormente, adicionar 0,5 mL de uma solução saturada de KI e deixar em repouso, ao abrigo da luz, por, aproximadamente, 1 minuto. Em seguida, acrescentar 30 mL de água destilada e titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1 equivalente/L, com agitação constante, até o desaparecimento da coloração amarela. Por fim, adicionar 0,5 mL de solução indicadora de amido e continuar a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Este procedimento também foi repetido para uma amostra em branco (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para o cálculo do índice de peróxido (em  $m_{eq}$  por 1000 g da amostra) foi utilizada a Equação 42.

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1.000}{P} \quad (42)$$

Em que: A é o volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra, mL; B é o volume da solução de tiosulfato gasto na titulação do branco, mL; f é o fator da solução de tiosulfato de sódio, (-); N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio e P é a massa da amostra, g.

### 3.7.10 *Índice de Saponificação*

O índice de saponificação é a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra de óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

O método consiste em pesar 5 g de amostra em um frasco erlenmeyer de boca esmerilhada. Em seguida, adicionar 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. Foi conectado um condensador no erlenmeyer para que o seu conteúdo ferva suavemente até completa saponificação da amostra. Também foi preparada uma prova em branco para proceder a análise simultaneamente com a amostra. O erlenmeyer foi, então, desconectado do condensador e a amostra titulada com solução padrão de ácido clorídrico 0,5 mol/L, utilizando-se duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador da titulação. A Equação 43 mostra como foi calculado o índice de saponificação (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06.f.(B - A)}{P} \quad (43)$$

Em que: A é o volume gasto na titulação da amostra, mL; B é o volume gasto na titulação do branco, mL; f é o fator de correção da solução de HCl, (-), e P é a massa da amostra, g.

### 3.7.11 *Matéria Insaponificável*

As matérias insaponificáveis incluem aquelas substâncias frequentemente encontradas dissolvidas nos óleos e gorduras, as quais não se saponificam com os álcalis cáusticos, mas são solúveis em solventes comuns de gorduras. Estão incluídos alcoois alifáticos, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para tanto, primeiramente foram pesados cerca de 5 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida, foram adicionados 30 mL de álcool etílico e 5 mL de KOH 50%,

sendo necessário adaptar um condensador de refluxo e ferver por 1 hora ou até saponificação completa. Em seguida, transferir a mistura para o funil de separação. Lavou-se o erlenmeyer com 5 mL de álcool etílico e transferir para o funil de separação. Lavou-se o erlenmeyer com 20 mL de água destilada quente e depois com 20 mL de água destilada fria, transferindo as águas de lavagem para o funil de separação. Lavou-se o erlenmeyer com 5 mL de éter de petróleo e transferir para o funil. Deixou-se em repouso até que a mistura atinja temperatura ambiente (20 a 25 °C). Adicionar 50 mL de éter de petróleo. Tampar o funil e agitar por pelo menos 1 minuto. Deixar o funil em repouso para que as fases se separem (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Em seguida, recolher a fase aquosa em um béquer e também recolher a fase etérea, mais limpa possível, em outro béquer. Transferir a fase aquosa para o funil de separação e repetir a extração, pelo menos mais 6 vezes. Transferir os extratos combinados para um funil de separação e lavá-los com porções de 25 mL de solução álcool-água (1:9) até que a camada aquosa, retirada após cada lavagem, seja neutra à fenolftaleína. Ter cuidado para não remover parte da camada etérea. Transferir o extrato etéreo para um béquer tarado e evaporar à secura. Completar a secagem em uma estufa a 75-80 °C. Resfriar em dessecador e pesar. Após a pesagem, dissolver o resíduo em 50 mL de álcool etílico 95% a, aproximadamente, 50°C contendo 1 mL de fenolftaleína 1% e que tenha sido previamente neutralizado até coloração rosa pálido. Titular com solução de NaOH 0,02 N até a mesma coloração (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). A matéria insaponificável foi calculada pela Equação 44.

$$\text{Matéria insaponificável por cento (m/m)} = \frac{A - (B + C)}{P} \quad (44)$$

Em que: A é a massa do resíduo obtido após secagem a vácuo, g; B é a massa de ácido graxo determinado por titulação, g; C é a massa do branco, g, e P é a massa da amostra, g.

### 3.7.12 Índice de Iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura pode ser definido como sendo o seu grau de insaturação, podendo ser expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvidos por grama da amostra (% iodo absorvido) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Em um erlenmeyer de 500 mL foi pesado, aproximadamente, 0,25 g da amostra, sendo adicionados 10 mL de tetracloreto de carbono e 20 mL da solução de Wijs. Após agitação cuidadosa, o conjunto ficou em repouso por 30 minutos ao abrigo da luz, a temperatura de

25°C. Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 50 mL de água destilada. Posteriormente, titulou-se com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M, adicionando-o lentamente e com agitação até uma coloração amarela. Foram adicionados 0,5 mL da solução de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Também foi preparada uma prova em branco, realizando-a simultaneamente com as amostras (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). A Equação 45 foi utilizada no cálculo do índice de iodo.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_A - V_B) \cdot M \cdot 12,69}{P} \quad (45)$$

Em que: M é a molaridade da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol/L); V<sub>B</sub> é o volume gasto na titulação do branco, em mL; V<sub>A</sub> é o volume gasto na titulação da amostra, mL e P é a massa da amostra, g.

### 3.7.13 Capacidade Antioxidante

O método ORAC (capacidade de absorção de radicais de oxigênio) tem sido amplamente utilizado por vários pesquisadores interessados em avaliar a capacidade antioxidante de amostras como frutas, vinhos, sucos, suplementos dietéticos e óleos vegetais (KARADAG *et al.*, 2009).

O radical peroxil é um oxidante comumente encontrado em substratos biológicos. É menos reativo que o •OH possuindo um tempo de meia-vida de segundos a nanossegundos (HALLIWELL *et al.*, 1995). ORAC é um método que se baseia na propriedade fluorescente das proteínas B-ficoeritrina (B-PE) e R-ficoeritrina (R-PE), que são utilizadas como indicador fluorescente. Neste ensaio, o radical peroxil, gerado pela reação do AAPH [dicloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)] com oxigênio atmosférico, reage com o indicador fluorescente para formar um produto não fluorescente, que pode ser medido por espectrofotometria com máxima emissão de fluorescência em 575 nm (B-PE) e 578 nm (R-PE). Este ensaio avalia a atividade antioxidante por meio da inibição da oxidação, induzida pelo radical peroxil, por transferência de átomos de hidrogênio. A atividade antioxidante de uma dada substância é determinada por meio da diferença entre a área da amostra e a área do branco (Net AUC), medida pelo decaimento da fluorescência com a adição da substância antioxidante no decorrer do tempo. Usando-se Trolox de concentrações conhecidas, uma curva padrão é gerada e a atividade ORAC da amostra é calculada. Este ensaio expressa o resultado em unidade de



ORAC ou equivalentes de Trolox, o qual corresponde à quantidade de Trolox em micromols que tem a mesma atividade antioxidante de um litro da solução testada (CAO *et al.*, 1995).

Os extratos hidrofílicos foram obtidos de acordo com a metodologia de Wu *et al.* (2004). Para tanto, as amostras de óleo (1,0 g) foram extraídas com 10 mL de solução de acetona/água/ácido acético (79,29,5;0,5) em um tubo de 15 mL com tampa de rosca. Após a adição do solvente, o tubo foi agitado em vórtex durante 30 segundos e levado ao banho ultrassônico à 37°C durante 5 minutos, sendo este procedimento repetido duas vezes para a suspensão das amostras. O tubo foi mantido à temperatura ambiente durante 10 minutos, após 5 minutos, foram agitados por mais 30 segundos e dez minutos mais tarde, o tubo foi centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante foi removido.

As amostras foram extraídas uma vez mais com 10 mL da solução de acetona/água/ácido acético, utilizando o mesmo procedimento, e os sobrenadantes foram combinados. O sobrenadante combinado foi, então, transferido para um balão volumétrico de 25 mL, e o volume completado com a solução para posterior análise de ORAC.

Para a obtenção do extrato lipofílico, 0,05 g de amostra de óleo foi homogeneizada juntamente com 1,5 mL de acetona e 4,5 mL de solução 7% do solvente  $\beta$ -ciclodextrina metilada aleatoriamente (RMCD) (m/v), em uma mistura de acetona-água 50% (v/v) (OU *et al.*, 2001). O RMCD foi utilizado como um hospedeiro molecular para aumentar a solubilidade dos antioxidantes lipofílicos.

A análise de ORAC foi conduzida em um leitor de microplacas (Victor X4, Perkin–Elmer, USA) com 96 filtros de fluorescência, com comprimento de onda de excitação de 485 nm e comprimento de onda de emissão de 535 nm. Em cada poço, 200  $\mu$ L de fluoresceína (75 mmol/L) e 20  $\mu$ L dos extratos diluídos da amostra, branco (solução de acetona/água/ácido acético ou 7% RMCD) ou padrão (soluções de Trolox em diferentes concentrações) foram adicionados. A placa foi aquecida à temperatura de 37°C por 10 minutos e, então, 75  $\mu$ L de AAPH (63,40 mmol/L para L-ORAC e 31,70 mmol/L para H-ORAC) foram adicionados.

A fluorescência foi mensurada imediatamente após a adição do radical e as demais medidas foram obtidas a cada 1 minuto durante 30 minutos. Para calcular os valores de capacidade antioxidante pelo método ORAC, valores relativos de fluorescência a cada minuto foram primeiramente gerados, baseado na intensidade fluorescência inicial da amostra, branco e padrão.

Depois disto, a área abaixo da curva (AUC) de cada poço foi calculada usando a Equação 46.

$$AUC = \left(1 + f_1 / f_0 + f_2 / f_0 + \dots + f_i / f_0\right) \quad (46)$$

Em que:  $f_0$  é a intensidade da fluorescência no tempo 0 minutos e  $f_i$  é a intensidade de fluorescência no tempo  $i$ .

A  $AUC_{net}$  foi calculada subtraindo a AUC do branco da AUC da amostra ou do padrão conforme a Equação 47.

$$AUC_{net} = AUC_{amostra / padrão} - AUC_{branco} \quad (47)$$

Então, utilizando uma equação de regressão entre  $AUC_{net}$  e as concentrações do padrão Trolox, o valor final foi expresso em equivalente Trolox (ET) em  $\mu\text{mol/g}$  óleo.

### 3.8 Análise Estatística da Caracterização do Óleo

Os resultados da caracterização físico-química do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, com o auxílio do *software* Statistica 7.1<sup>®</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados relativos à caracterização físico-química das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô *in natura* e secas em estufa a 105°C por 24 horas. Além destes, os resultados para as curvas de secagem, taxa de secagem, curvas generalizadas de secagem e de taxa de secagem, ajustes dos modelos cinéticos, determinação da temperatura da superfície das sementes, difusividade efetiva, energia de ativação e isotermas de equilíbrio. Para as extrações, serão apresentados os teores de óleo obtidos nos processos de prensagem, Soxhlet e ultrassom, bem como toda a caracterização físico-química e cromatografia para o óleo de semente de uva. Também serão apresentadas as análises estatísticas para a caracterização física das sementes, para os processos de secagem e extração e para a caracterização físico-química do óleo.

### 4.1 Determinação da Umidade Inicial das Sementes

O teor de umidade inicial das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* foi de 62% e o teor de umidade das sementes de Bordô foi de 55%. Estes valores ficaram acima dos encontrados por Kobori e Jorge (2005) para as sementes de goiaba, 43,3%, e de Reda *et al.* (2005) para sementes de limão rosa, 48,0%, e limão siciliano, 48,30%. Roberts *et al.* (2008) obtiveram uma umidade inicial entre 32 e 38 % para sementes de uva Riesling, Cabernet Franc e Concórdia. Já Clemente *et al.* (2008), obtiveram um teor de umidade para sementes de uva Bobal de 42%. Na Figura 15 pode-se observar a variação da massa das sementes em função do tempo.

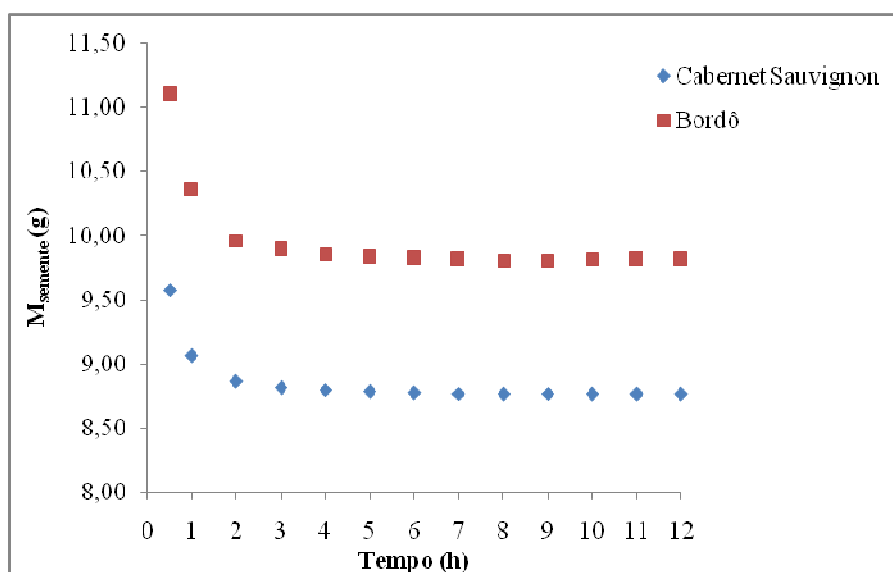


Figura 15: Secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em estufa a 105°C

Apesar do teor de umidade inicial ser alto, as sementes, após o armazenamento, perderam umidade, ficando com uma umidade de, aproximadamente, 35%. Este valor elevado da umidade inicial é devido às sementes estarem juntas com as cascas, engaços e vinho residual, uma vez que foram retiradas diretamente do tanque de fermentação.

Pode-se verificar pela Figura 15 que as sementes de uva de ambas as variedades apresentaram uma secagem rápida, atingindo a umidade de equilíbrio na estufa em apenas 5 horas.

## 4.2 Caracterização Física das Sementes

A determinação das propriedades físicas dos produtos agrícolas é de grande importância para o dimensionamento dos equipamentos de secagem e armazenamento, visando-se obter um maior rendimento durante o seu processamento (DIAS, 2007).

As umidades utilizadas neste trabalho foram as das sementes com seu máximo conteúdo de umidade (*in natura*) e na sua condição crítica de secagem (secas a 105°C), verificando-se o comportamento das propriedades nas condições extremas.

### 4.2.1 Dimensões Básicas das Sementes

Os valores médios da largura, comprimento, espessura e esfericidade, encontrados para as sementes de uva estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores médios do comprimento, largura, espessura e esfericidade das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô

| Propriedades físicas    | Cabernet Sauvignon |                 | Bordô            |                 |
|-------------------------|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                         | <i>in natura</i>   | Secas           | <i>in natura</i> | Secas           |
| <b>Comprimento (mm)</b> | 6,1945 ± 0,1819    | 5,8383 ± 0,1496 | 6,1700 ± 0,1499  | 5,9567 ± 0,1779 |
| <b>Largura (mm)</b>     | 3,7527 ± 0,2113    | 3,4883 ± 0,1757 | 4,2033 ± 0,2923  | 4,0417 ± 0,2599 |
| <b>Espessura (mm)</b>   | 2,7964 ± 0,1742    | 2,7517 ± 0,1513 | 3,0150 ± 0,1929  | 2,895 ± 0,1917  |
| <b>Esfericidade</b>     | 0,6491 ± 0,0252    | 0,6555 ± 0,0201 | 0,6931 ± 0,0237  | 0,6909 ± 0,0256 |

As Tabelas 14 e 15 apresentam os valores de t-crítico e t-calculado para o comprimento, largura, espessura e esfericidade para ambas as variedades.

**Tabela 14:** Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e secas

| Análise      | t-calculado | t-crítico | Conclusão                      |
|--------------|-------------|-----------|--------------------------------|
| Comprimento  | 11,5961     | 2,0048    | Diferem significativamente     |
| Largura      | 8,3057      | 2,0048    | Diferem significativamente     |
| Espessura    | 1,3943      | 2,0048    | Não diferem significativamente |
| Esfericidade | -1,3676     | 2,0048    | Não diferem significativamente |

**Tabela 15:** Análise de diferença entre as sementes de uva Bordô *in natura* e secas

| Análise      | t-calculado | t-crítico | Conclusão                      |
|--------------|-------------|-----------|--------------------------------|
| Comprimento  | 6,2767      | 2,0001    | Diferem significativamente     |
| Largura      | 3,1139      | 2,0001    | Diferem significativamente     |
| Espessura    | 3,5451      | 2,0001    | Diferem significativamente     |
| Esfericidade | 0,4624      | 2,0001    | Não diferem significativamente |

Como visto nas Tabelas 14 e 15, aplicando o Teste t para verificar se há diferença significativa entre as médias das medidas das amostras, pode-se concluir que, para comprimento e largura houve diferença significativa entre as sementes *in natura* e secas para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e também para o comprimento, largura e espessura, para as sementes de uva Bordô, pois o t-calculado foi maior que o t-crítico, sendo que os maiores valores foram obtidos para as sementes *in natura*.

Para a esfericidade, não houve diferença significativa entre as médias das sementes *in natura* e secas para ambas as variedades, pois o t-calculado foi menor que o t-crítico.

A Tabela 16 apresenta a análise de diferença entre as médias das medidas das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.

**Tabela 16:** Análise de diferença entre as variedades

| Análise      | t-calculado | t-crítico | Conclusão                      |
|--------------|-------------|-----------|--------------------------------|
| Comprimento  | - 0,79202   | 1,98118   | Não diferem significativamente |
| Largura      | 9,37167     | 1,98118   | Diferem significativamente     |
| Espessura    | 6,35687     | 1,98118   | Diferem significativamente     |
| Esfericidade | 9,55777     | 1,98118   | Diferem significativamente     |

Na Tabela 16 observa-se que, aplicando o Teste t para verificar se há diferença significativa entre as médias das medidas das sementes de uva Cabernet Sauvignon e de Bordô, para largura, espessura e esfericidade houve diferença significativa entre as amostras, pois o t-calculado foi maior que o t-crítico, sendo os maiores valores obtidos para as sementes

da uva Bordô. Já para o comprimento não houve diferença significativa entre as médias das amostras, pois o t-calculado foi menor que o t-crítico.

Milani e Moetamedzadegan (2010) avaliaram a variação do comprimento, largura e espessura das sementes de uva com a umidade (12,26 a 24,61 %, em base úmida) de 30 sementes de uva selecionadas aleatoriamente. Os autores verificaram que, quanto maior a umidade, maiores são as dimensões das sementes, uma vez que o comprimento, largura, espessura e esfericidade tiveram um aumento de 2,58%, 3,63%, 8,36% e 2,14%, respectivamente, com o aumento da umidade. Para estes autores, a determinação das dimensões das sementes é importante para o projeto e desenvolvimento de equipamentos de limpeza, armazenamento, manipulação e prensagem das sementes de uva nas indústrias de óleo.

Kiliçkan *et al.* (2010) também avaliaram as propriedades físicas de 100 sementes de uvas pretas (selecionadas aleatoriamente) com a umidade, sendo que o comprimento médio, largura e espessura foram de 5,66, 3,46 e 2,61 mm para uma umidade de 8,26% (b.s). Já a esfericidade aumentou de 0,656 para 0,692 com o aumento do teor de umidade de 8,26% para 26,14%.

Em comparação com os resultados de Kiliçkan *et al.* (2010), as medidas encontradas no presente trabalho foram maiores e os valores de esfericidade foram próximos.

#### 4.2.2 *Determinação da Massa específica real, Massa específica aparente e Porosidade das Sementes*

A Tabela 17 apresenta os valores médios da massa específica encontrados para as sementes de ambas as variedades.

**Tabela 17:** Valores médios da massa específica real, massa específica aparente e porosidade das sementes de uva Cabernet Sauvignon

| Propriedades físicas                           | Cabernet Sauvignon |                 | Bordô            |                 |
|--|--------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|  | <i>in natura</i>   | Secas           | <i>in natura</i> | Secas           |
| Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )     | 1,2645 ± 0,0036    | 1,2573 ± 0,0106 | 1,2600 ± 0,0032  | 1,2657 ± 0,0054 |
| Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,5685 ± 0,0091    | 0,5867 ± 0,0104 | 0,5806 ± 0,0070  | 0,5990 ± 0,0187 |
| Porosidade                                     | 0,5504 ± 0,0071    | 0,5333 ± 0,0121 | 0,5413 ± 0,0059  | 0,5267 ± 0,0144 |

A Tabela 18 apresenta a análise de diferença entre as sementes *in natura* e secas e a Tabela 19 apresenta a análise de diferença entre as variedades.

**Tabela 18:** Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô *in natura* e secas

| Análise                   | Cabernet Sauvignon |           | Bordô       |           | Conclusão                      |
|---------------------------|--------------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------------|
|                           | t-calculado        | t-crítico | t-calculado | t-crítico |                                |
| Massa específica real     | 2,9199             | 4,3026    | -2,6023     | 4,3026    | Não diferem significativamente |
| Massa específica aparente | -1,6221            | 4,3026    | -2,6658     | 4,3026    | Não diferem significativamente |
| Porosidade                | 1,5614             | 4,3026    | -1,6371     | 4,3026    | Não diferem significativamente |

**Tabela 19:** Análise de diferença entre as variedades

| Análise                   | t-calculado | t-crítico | Conclusão                      |
|---------------------------|-------------|-----------|--------------------------------|
| Massa específica real     | 0,0930      | 2,1318    | Não diferem significativamente |
| Massa específica aparente | 0,0712      | 2,1318    | Não diferem significativamente |
| Porosidade                | 0,0817      | 2,1318    | Não diferem significativamente |

Por meio dos resultados apresentados nas Tabelas 18 e 19, verificou-se que não houve diferença significativa entre os valores de massa específica real, massa específica aparente e porosidade para ambas as variedades de sementes e também para as sementes *in natura* e secas, pois o t-calculado foi menor que o t-crítico.

Mussolini (2009) também verificou a massa específica real e a porosidade de quatro híbridos de milho. Os valores médios foram de 0,814-0,850 g/cm<sup>3</sup> e de 44,72-45,59 %, respectivamente, não apresentando diferenças estatisticamente significativas para a porosidade, diferentemente da massa específica, na qual a análise de variância mostrou que houve diferença significativa entre os valores obtidos para os quatro híbridos.

Milani e Moetamedzadegan (2010) avaliaram a variação da massa específica real e aparente com a umidade para as sementes de uva. Observaram um aumento de 0,4693 g/cm<sup>3</sup> para 0,5463 g/cm<sup>3</sup> para a massa específica aparente e de 1,058 g/cm<sup>3</sup> para 1,1593 g/cm<sup>3</sup> para a massa específica real, com um aumento do teor de umidade de 12,26 para 24,61 % (b.u). Segundo os autores, a massa específica real e aparente e a porosidade são importantes para o projeto dos sistemas de secagem, aeração e armazenamento, uma vez que estas propriedades

afetam a resistência do fluxo de ar através da massa de sementes. Com relação à porosidade, os autores observaram uma diminuição de 55,67% para 52,7% com o aumento da umidade e ainda relatam que esta é uma propriedade que depende unicamente da massa específica real e aparente, sendo esta dependência diferente para cada semente.

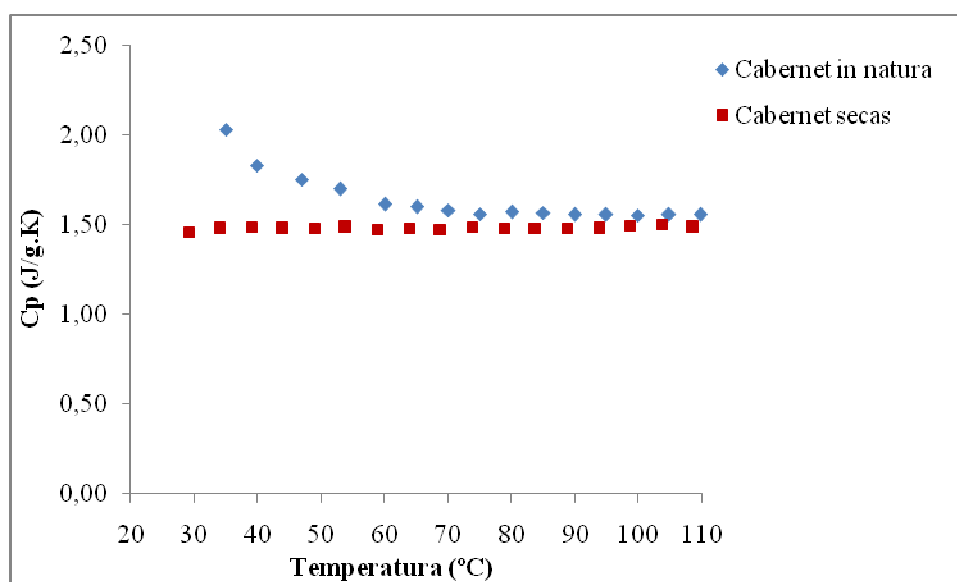
Kiliçkan *et al.* (2010) também avaliaram a variação da massa específica real e aparente com a umidade para as sementes de uva pretas e verificaram uma diminuição da massa específica aparente de 0,6261 g/cm<sup>3</sup> para 0,6131 g/cm<sup>3</sup>, da massa específica real de 1,1049 g/cm<sup>3</sup> para 1,0526 g/cm<sup>3</sup> e, também, da porosidade de 43,34% para 41,76% para um aumento do teor de umidade de 8,26% para 26,14 % (b.s).

Os valores de massa específica real e aparente do presente trabalho foram próximos dos valores encontrados por Milani e Moetamedzadegan (2010) e por Kiliçkan *et al.* (2010).

#### 4.2.3 Determinação do Calor Específico das Sementes

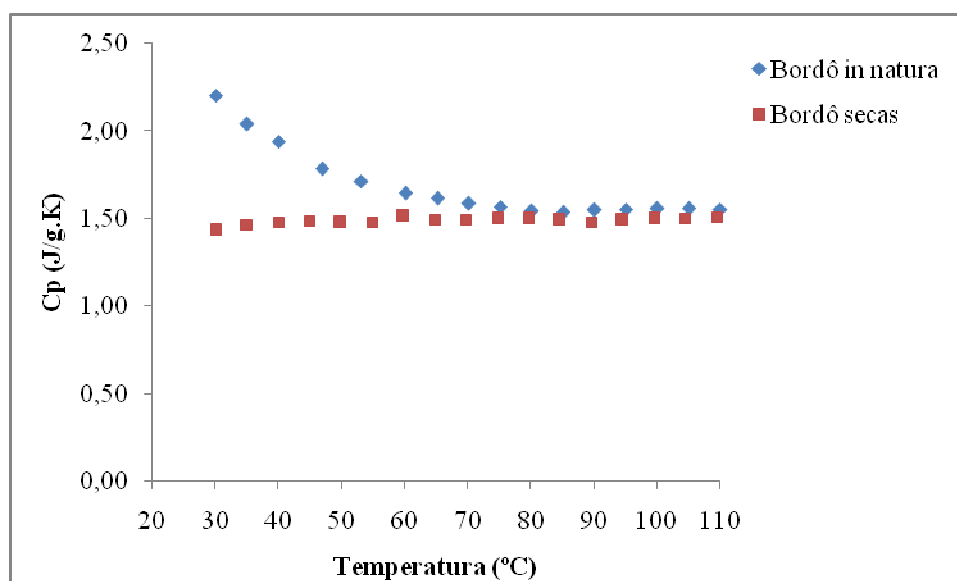
O conhecimento do calor específico da matéria-prima é de suma importância, pois permite empregar a carga térmica correta nas unidades de processamento, pois, segundo Kasahara *et al.* (1986), o calor específico se altera durante o congelamento, com a alteração do estado da água presente no produto e com a quantidade de açúcar existente no material.

As Figuras 16 e 17 apresentam o calor específico para as sementes de uva de ambas as variedades *in natura* e secas em estufa a 105°C por 24 horas.



**Figura 16:** Valores do calor específico para as sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e secas





**Figura 17:** Valores do calor específico para as sementes de uva Bordô *in natura* e secas

Kazarian e Hall (1965) reconheceram a dificuldade de se medir o calor específico de materiais orgânicos devido à umidade do material e ao calor de absorção. Devido a estas dificuldades, poucos valores de calor específico estão disponíveis na literatura.

Pode-se observar por meio das Figuras 16 e 17 que para as sementes secas, o calor específico para ambas as variedades ficou próximo a 1,5 J/g.K. Já para as sementes *in natura*, pode-se verificar uma queda do calor específico devido à perda de umidade com o aumento da temperatura, não sendo possível se determinar a umidade das sementes ao longo do experimento, devido ao método utilizado.

No início do ensaio, isto é, na temperatura de 30°C, as sementes *in natura* possuíam uma umidade em torno de 35% (b.s), apresentando um calor específico de, aproximadamente, 2,2 J/g.K, para ambas as variedades.

Pode-se observar, também, que as curvas para as sementes *in natura* tornam-se praticamente constantes a partir de 80°C, igualando-se, portanto, ao comportamento das curvas para as sementes secas, ou seja, a partir deste ponto as sementes *in natura* encontravam-se secas.

Da análise destes resultados, constata-se que os valores de calor específico das sementes secas e os valores do calor específico das sementes *in natura*, após os mesmos tornarem-se constantes, diferem pouco, apresentando uma diferença entre estes valores menor que 10% que, segundo Kazarian e Hall (1965), pode ser considerada aceitável.

#### 4.2.4 Determinação do Ângulo de Repouso das Sementes

Segundo Dias (2007), a determinação do valor do ângulo de repouso de grãos e sementes é de suma importância para o conhecimento da capacidade dos silos e das correias transportadoras e, também, para o dimensionamento de dutos, moegas e rampas de descarga.

A Tabela 20 apresenta os valores médios do ângulo de repouso das sementes de ambas as variedades.

**Tabela 20:** Valores médios do ângulo de repouso das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô

| Análise               | Cabernet Sauvignon |              | Bordô            |              |
|-----------------------|--------------------|--------------|------------------|--------------|
|                       | <i>in natura</i>   | Secas        | <i>in natura</i> | Secas        |
| Ângulo de repouso (°) | 35,43 ± 0,14       | 28,64 ± 0,27 | 32,50 ± 0,51     | 28,86 ± 0,48 |

A Tabela 21 apresenta a análise de diferença entre o ângulo de repouso das sementes *in natura* e secas.

**Tabela 21:** Análise de diferença entre as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô *in natura* e secas

| Análise           | Cabernet Sauvignon |           | Bordô       |           | Conclusão                  |
|-------------------|--------------------|-----------|-------------|-----------|----------------------------|
|                   | t-calculado        | t-crítico | t-calculado | t-crítico |                            |
| Ângulo de repouso | 30,6498            | 4,3026    | 11,2767     | 4,3026    | Diferem significativamente |

Verificou-se por meio dos resultados apresentados na Tabela 21, que entre as sementes *in natura* e secas, há uma diferença significativa entre os ângulos de repouso, uma vez que o t-calculado foi maior que o t-crítico. Entretanto, entre as variedades, o ângulo de repouso não diferiu significativamente, uma vez que o t-calculado (0,0003) foi menor que o t-crítico (2,1318).

Milani e Moetamedzadegan (2010) verificaram que um aumento no teor de umidade de 12,26% para 24,61% (b.u) resultou em um aumento no ângulo de repouso de 21,79° para 29,65°.

Os valores encontrados no presente trabalho foram maiores que os encontrados por Milani e Moetamedzadegan (2010) e foi observado um maior ângulo de repouso para as sementes *in natura* de ambas as variedades. Isto ocorre, pois as sementes de uva com maior

teor de umidade tendem a ficar juntas, resultando em uma maior estabilidade e menor fluidez, o que aumenta o valor do ângulo de repouso.

#### 4.2.5 Granulometria

As Tabelas 22 a 25 apresentam os dados para o cálculo da  $M_{\text{semente}}$  retida na peneira (g), do  $D_{\text{médio}}$  (cm), do  $D_{\text{peneira}}$  (cm), do  $\Delta\phi$ , do  $\phi<$ , do  $\phi>$ , do  $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$  (1/cm) e do  $D_{\text{Sauter}}$  de Sauter (cm) das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e secas a 105°C em estufa por 24 horas (Tabelas 22 e 23, respectivamente) e das sementes de uva Bordô *in natura* e secas a 105 °C em estufa por 24 horas (Tabelas 24 e 25, respectivamente).

**Tabela 22:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura*

| Tyler (mesh) | $M_s$ (g) | $D_{\text{peneira}}$ (cm) | $D_{\text{médio}}$ (cm) | $\Delta\phi$ | $\phi<$ | $\phi>$ | $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$ (1/cm) | $D_{\text{Sauter}}$ (cm) |
|--------------|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------|
| 6            | 4,42      | 0,3350                    | 0,4941                  | 0,0452       | 0,9548  | 0,0452  | 0,0915                               | <b>0,2973</b>            |
| 7            | 70,60     | 0,2800                    | 0,3075                  | 0,7224       | 0,2324  | 0,7676  | 2,3493                               |                          |
| 8            | 19,82     | 0,2360                    | 0,2580                  | 0,2028       | 0,0296  | 0,9704  | 0,7861                               |                          |
| 9            | 2,85      | 0,2000                    | 0,2180                  | 0,0292       | 0,0004  | 0,9996  | 0,1338                               |                          |
| 10           | 0,03      | 0,1700                    | 0,1850                  | 0,0003       | 0,0001  | 0,9999  | 0,0017                               |                          |
| Fundo        | 0,01      | 0,0000                    | 0,0850                  | 0,0001       | 0,0000  | 1,0000  | 0,0012                               |                          |

**Tabela 23:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas

| Tyler (mesh) | $M_s$ (g) | $D_{\text{peneira}}$ (cm) | $D_{\text{médio}}$ (cm) | $\Delta\phi$ | $\phi<$ | $\phi>$ | $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$ (1/cm) | $D_{\text{Sauter}}$ (cm) |
|--------------|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------|
| 6            | 1,13      | 0,3350                    | 0,4941                  | 0,0112       | 0,9888  | 0,0112  | 0,0227                               | <b>0,2747</b>            |
| 7            | 38,04     | 0,2800                    | 0,3075                  | 0,3768       | 0,6120  | 0,3880  | 1,2253                               |                          |
| 8            | 59,64     | 0,2360                    | 0,2580                  | 0,5907       | 0,0213  | 0,9787  | 2,2896                               |                          |
| 9            | 2,03      | 0,2000                    | 0,2180                  | 0,0201       | 0,0012  | 0,9988  | 0,0922                               |                          |
| 10           | 0,05      | 0,1700                    | 0,1850                  | 0,0005       | 0,0007  | 0,9993  | 0,0027                               |                          |
| Fundo        | 0,07      | 0,0000                    | 0,0850                  | 0,0007       | 0,0000  | 1,0000  | 0,0082                               |                          |

**Tabela 24:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô *in natura*

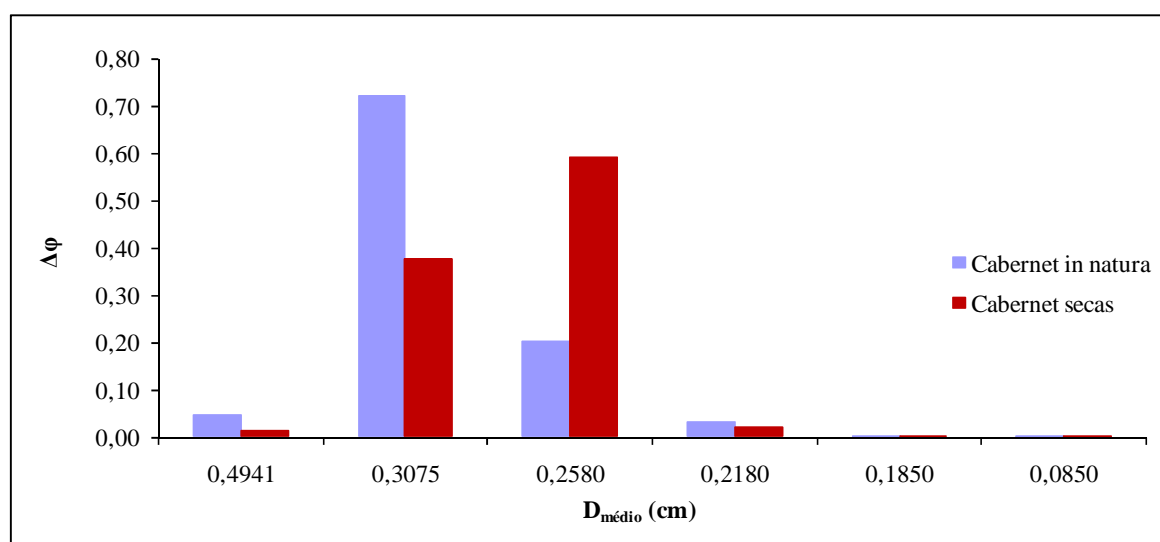
| Tyler (mesh) | $M_s$ (g) | $D_{\text{peneira}}$ (cm) | $D_{\text{médio}}$ (cm) | $\Delta\phi$ | $\phi<$ | $\phi>$ | $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$ (1/cm) | $D_{\text{Sauter}}$ (cm) |
|--------------|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------|
| 6            | 78,13     | 0,3350                    | 0,4941                  | 0,7912       | 0,2088  | 0,7912  | 1,6013                               | <b>0,4265</b>            |
| 7            | 13,22     | 0,2800                    | 0,3075                  | 0,1339       | 0,0749  | 0,9251  | 0,4354                               |                          |
| 8            | 6,36      | 0,2360                    | 0,2580                  | 0,0644       | 0,0105  | 0,9895  | 0,2496                               |                          |
| 9            | 0,81      | 0,2000                    | 0,2180                  | 0,0082       | 0,0023  | 0,9977  | 0,0376                               |                          |
| 10           | 0,10      | 0,1700                    | 0,1850                  | 0,0010       | 0,0013  | 0,9987  | 0,0055                               |                          |
| Fundo        | 0,13      | 0,0000                    | 0,0850                  | 0,0013       | 0,0000  | 1,0000  | 0,0155                               |                          |

**Tabela 25:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô secas

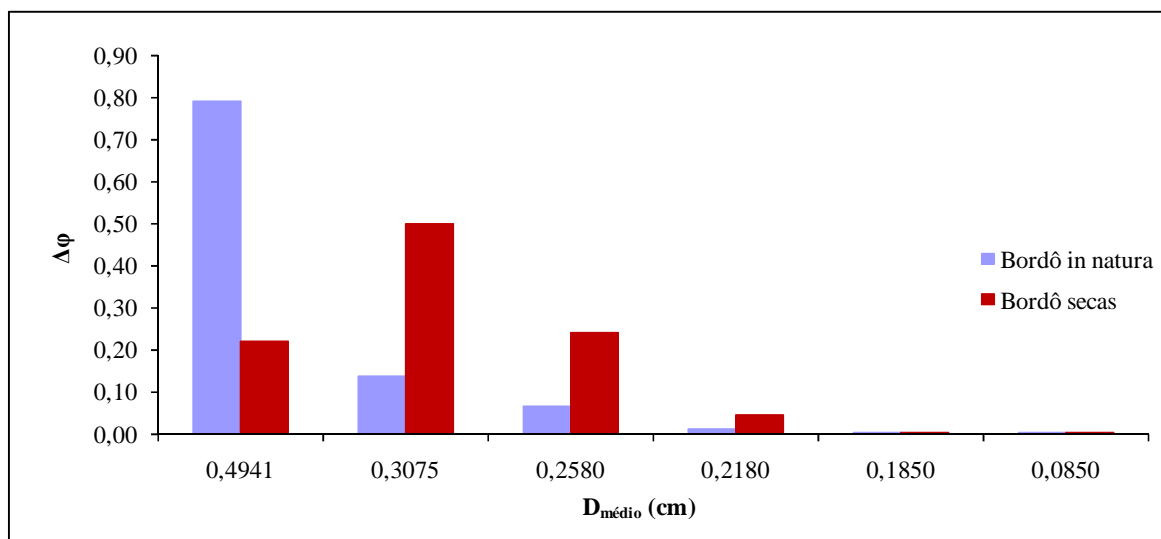
| Tyler (mesh) | $M_s$ (g) | $D_{\text{peneira}}$ (cm) | $D_{\text{médio}}$ (cm) | $\Delta\phi$ | $\phi<$ | $\phi>$ | $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$ (1/cm) | $D_{\text{Sauter}}$ (cm) |
|--------------|-----------|---------------------------|-------------------------|--------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------------|
| 6            | 22,25     | 0,3350                    | 0,4941                  | 0,2194       | 0,7806  | 0,2194  | 0,4441                               | <b>0,3131</b>            |
| 7            | 50,32     | 0,2800                    | 0,3075                  | 0,4963       | 0,2843  | 0,7157  | 1,6138                               |                          |
| 8            | 24,39     | 0,2360                    | 0,2580                  | 0,2405       | 0,0438  | 0,9562  | 0,9323                               |                          |
| 9            | 4,27      | 0,2000                    | 0,2180                  | 0,0421       | 0,0017  | 0,9983  | 0,1932                               |                          |
| 10           | 0,15      | 0,1700                    | 0,1850                  | 0,0015       | 0,0002  | 0,9998  | 0,0080                               |                          |
| Fundo        | 0,02      | 0,0000                    | 0,0850                  | 0,0002       | 0,0000  | 1,0000  | 0,0023                               |                          |

Em que: Mesh Tyler: Especificação da peneira;  $M_s$  (g): Massa da semente contida no interior da peneira, em gramas;  $D_{\text{peneira}}$  (cm): Diâmetro de abertura da peneira, em centímetros;  $D_{\text{médio}}$  (cm): Diâmetro médio da peneira, em centímetros;  $\Delta\phi$  = Fração das partículas retidas na peneira;  $\phi<$  = Fração das partículas que apresentam um diâmetro menor que o diâmetro da peneira;  $\phi>$  = Fração das partículas que apresentam um diâmetro maior que o diâmetro da peneira;  $\Delta\phi/D_{\text{médio}}$  (1/cm): Fração das partículas retidas na peneira dividida pelo diâmetro médio da peneira, em  $\text{cm}^{-1}$ ;  $D_{\text{médio de Sauter}}$  (cm): Diâmetro médio de Sauter, em centímetros.

As Figuras 18 e 19 apresentam histogramas da análise diferencial para a distribuição granulométrica das sementes. A Figura 18 apresenta os histogramas das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e secas e a Figura 19 apresenta os histogramas das sementes de uva Bordô *in natura* e secas.



**Figura 18:** Histograma da análise diferencial para a distribuição granulométrica das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e secas



**Figura 19:** Histograma da análise diferencial para a distribuição granulométrica das sementes de uva Bordô *in natura* e secas

A partir das distribuições granulométricas apresentadas nas Figuras 18 e 19, pode-se verificar que houve uma diferença significativa entre as sementes *in natura* e secas. Isto se deve ao encolhimento que as sementes sofrem durante a secagem a 105°C por 24 horas em estufa.

As Tabelas 26 a 29 apresentam os parâmetros de distribuição e o diâmetro médio de Sauter após os ajustes dos modelos aos dados experimentais, calculados por meio das Equações 12 a 25.

**Tabela 26:** Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon *in natura*

| Modelo     | R <sup>2</sup> | Coefficiente angular | Coefficiente linear | m      | K     | n      | D'    | σ     | D <sub>50</sub> | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|------------|----------------|----------------------|---------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-----------------|--------------------------|
| (GGS)      | 0,9605         | 14,5100              | 16,4680             | 14,510 | 0,321 | -      | -     | -     | -               | 0,2993                   |
| (RRB)      | 0,9794         | 15,9980              | 18,8730             | -      | -     | 15,998 | 0,307 | -     | -               | 0,2955                   |
| Log-Normal | 0,9216         | 0,1087               | -1,2484             | -      | -     | -      | -     | 1,114 | 0,287           | 0,2887                   |

**Tabela 27:** Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas

| Modelo | R <sup>2</sup> | Coefficiente angular | Coefficiente linear | m      | K     | n      | D'    | σ | D <sub>50</sub> | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------|----------------|----------------------|---------------------|--------|-------|--------|-------|---|-----------------|--------------------------|
| (GGS)  | 0,9383         | 12,2560              | 13,9560             | 12,256 | 0,320 | -      | -     | - | -               | 0,2941                   |
| (RRB)  | 0,9575         | 14,3260              | 17,3270             | -      | -     | 14,326 | 0,298 | - | -               | 0,2854                   |

|                   |        |        |         |   |   |   |   |       |       |        |
|-------------------|--------|--------|---------|---|---|---|---|-------|-------|--------|
| <b>Log-Normal</b> | 0,9216 | 0,1087 | -1,3145 | - | - | - | - | 1,114 | 0,268 | 0,2702 |
|-------------------|--------|--------|---------|---|---|---|---|-------|-------|--------|

**Tabela 28:** Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô *in natura*

| Modelo            | R <sup>2</sup> | Coefficiente angular | Coefficiente linear | m     | K     | n     | D'    | σ     | D <sub>50</sub> | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|-------------------|----------------|----------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|--------------------------|
| <b>(GGS)</b>      | 0,9759         | 8,0414               | 7,2855              | 8,041 | 0,404 | -     | -     | -     | -               | 0,3539                   |
| <b>(RRB)</b>      | 0,9761         | 8,2002               | 7,5460              | -     | -     | 8,200 | 0,398 | -     | -               | 0,3665                   |
| <b>Log-Normal</b> | 0,9626         | 0,2798               | -0,8572             | -     | -     | -     | -     | 1,322 | 0,424           | 0,4413                   |

**Tabela 29:** Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô secas

| Modelo            | R <sup>2</sup> | Coefficiente angular | Coefficiente linear | m      | K     | n      | D'    | σ     | D <sub>50</sub> | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|-------------------|----------------|----------------------|---------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-----------------|--------------------------|
| <b>(GGS)</b>      | 0,9633         | 12,7720              | 14,4600             | 12,772 | 0,322 | -      | -     | -     | -               | 0,2971                   |
| <b>(RRB)</b>      | 0,9797         | 13,6640              | 15,9120             | -      | -     | 13,664 | 0,312 | -     | -               | 0,2978                   |
| <b>Log-Normal</b> | 0,9899         | 0,1521               | -1,1955             | -      | -     | -      | -     | 1,164 | 0,302           | 0,3061                   |

Verificou-se por meio das Figuras 1.5 e 1.6, apresentadas no Apêndice 1, e das Tabelas 26 e 27, que o melhor ajuste, baseado no coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), foi o modelo RRB para as sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon *in natura* e secas. O diâmetro médio de Sauter para este modelo foi de 0,2955 cm para as sementes *in natura* e 0,2854 cm para as sementes secas. O diâmetro médio de Sauter, calculado com os dados experimentais pela Equação 11, foi de 0,2973 cm para as sementes *in natura* e 0,2747 cm para as sementes secas.

Por meio das Figuras 1.7 e 1.12, apresentadas no Apêndice 1, e das Tabelas 28 e 29, pode-se verificar que o melhor ajuste, baseado no coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), foi o modelo RRB para as sementes de uva da variedade Bordô *in natura* e o modelo Log-Normal para as sementes secas. Os diâmetros médios de Sauter para estes modelos foram de 0,3665 cm para as sementes *in natura* e 0,3061 cm para as sementes secas. O diâmetro médio de Sauter, calculado com os dados experimentais pela Equação 11, foi de 0,4265 cm para as sementes *in natura* e 0,3131 cm para as sementes secas.

### 4.3 Caracterização Química das Sementes

As sementes de uva de ambas as variedades apresentaram, além do óleo, um elevado teor de proteínas, fibras e carboidratos conforme mostra a Tabela 30.

**Tabela 30:** Valores médios da análise centesimal (b.u) das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô *in natura*

| Análise                                | Cabernet Sauvignon | Bordô   |
|--|--------------------|---------|
| Umidade e Substâncias Voláteis (105°C) | 26,96 %            | 26,24 % |
| Resíduo Mineral Fixo                   | 1,78 %             | 1,68 %  |
| Proteína Bruta (Nx5,75)                | 7,40 %             | 7,23 %  |
| Lipídios Totais                        | 6,60 %             | 7,44 %  |
| Fibra Bruta                            | 45,76 %            | 47,89 % |
| Carboidrato (por diferença)            | 11,50 %            | 9,52 %  |

Conforme apresentado na Tabela 30, o percentual de umidade encontrado nas sementes foi de, aproximadamente, 26%. Este valor foi superior aos obtidos por Jorge *et al.* (2009) e Ferrari *et al.* (2004) que encontraram os valores de 6,89% e 10,53%, respectivamente, quando analisaram sementes de maracujá. No trabalho de Roberts *et al.* (2008), os autores determinaram a umidade de sementes de uva, sendo esta de aproximadamente 35%.

A Tabela 30 mostra que as sementes de uva Bordô foram as que apresentaram uma maior quantidade de lipídios totais. O teor de proteína das sementes de uva para ambas as variedades estudadas, foram inferiores aos obtidos para sementes de maracujá (15%) e gergelim (19,8%) (CHAU e HUANG, 2004; CORSO *et al.*, 2010).

As sementes de uva estudadas apresentaram uma pequena quantidade de carboidratos e um alto teor de fibras, 45,76% e 47,89%, respectivamente, em função da alta quantidade de celulose que estas sementes possuem, podendo ser classificadas como círneas, segundo a classificação de Park *et al.* (2007). Outras sementes com esta característica são as sementes de maracujá, que possuem 13% de carboidratos e uma quantidade de fibras que fica entre 45 e 59 % (CHAU e HUANG, 2004). Grãos amiláceos possuem composições completamente diferentes, o milho, por exemplo, chega a ter de 70 a 73 % de carboidratos e apenas de 9 a 10 % de fibras (MUSSOLINI, 2009).

Kamel *et al.* (1985) estudaram a composição de sementes de uva das variedades Sweet Emperor e Sweet Ribier e encontraram a seguinte composição média centesimal: 8,2% de proteínas, 14,0% de óleo, 2,2% de cinzas, 38,6% de fibras e 37,0% de carboidratos, todos os

valores em base seca. Comparando-se com os valores do presente trabalho, calculados também em base seca, as maiores diferenças estão nos valores do teor de óleo, 9,04% e 10,08%, fibras (62,65% e 64,92%) e carboidratos (15,74% e 12,91%), para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

Bernardini (1971) obteve em seu trabalho a seguinte composição para sementes de uva: 7,0 a 9,0 % de umidade, 14 a 20 % de lipídios totais, 9 a 12 % de pentoses, 4 a 4,5 % de taninos, 30 a 33 % de celulose, 9 a 10 % de substâncias azotadas e 2,5 a 4,0 % de cinzas.

Comprando-se com o presente trabalho, foram obtidos teores de óleo menores do que os obtidos por Kamel *et al.* (1985) e Bernardini (1971) para a caracterização química das sementes. Isto se deve ao solvente utilizado, uma vez que estes autores utilizaram o hexano como solvente.

#### 4.3.1 Perfil de Minerais nas Sementes de Uva

Os valores da composição de minerais encontrados nas sementes de uva de ambas as variedades estão apresentados na Tabela 31.

**Tabela 31:** Comparação do perfil de minerais das sementes de uva incluindo as recomendações nutricionais para homens/mulheres, respectivamente, de 31 a 50 anos

| Minerais    | Cabernet Sauvignon (mg/100 g) | Bordô (mg/100 g) | Valor Diário Recomendado (RDA *) | Necessidades atendidas (Cabernet Sauvignon) | Necessidades atendidas (Bordô) |
|-------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------|---|--------------------------------|
| K- Potássio | 284,000                       | 220,400          |                                  |   |                                |
| Ca-Cálcio   | 312,767                       | 421,000          | 800/800 mg/dia                   | 39/39%                                      | 52/52%                         |
| Na-Sódio    | 58,933                        | 65,533           |                                  |   |                                |
| Mg-Magnésio | 159,433                       | 170,467          | 350/280 mg/dia                   | 45/57%                                      | 48/60%                         |
| Fe-Ferro    | 0,633                         | 1,050            | 10/15 mg/dia                     | 6/4%  | 10/7%                          |
| Cu-Cobre    | 1,300                         | 1,150            |                                  |   |                                |
| Mn-Manganês | 3,567                         | 2,933            | 2-5 mg/dia                       | 100/71%                                     | 100/59%                        |
| Cr-Cromo    | 0,100                         | 0,150            | 50-200 µg/dia                    | 100/100%                                    | 100/100%                       |
| Zn-Zinco    | 40,033                        | 9,000            | 15/12 mg/dia                     |   |                                |

\* Recommended Dietary Allowances (Dietary Food Intakes, 2001).

A Tabela 31 mostra que sementes de uva possuem boas características em termos de macro e micronutrientes. O teor de cálcio das sementes estudadas foi muito expressivo, sendo que 100 g de sementes de uva Cabernet Sauvignon correspondem a 39% das recomendações diárias e 100 g de sementes de uva Bordô correspondem a 52%. O magnésio também



apresentou valores altos, chegando a corresponder a 48 e 60 %, respectivamente, da recomendação diária para homens e mulheres, no caso das sementes de uva Bordô.

Na Tabela 31 observa-se, também, que dentre os macrominerais, existe uma elevada quantidade de potássio contido nas sementes de ambas as variedades, sendo estes valores altos em comparação aos farelos de arroz e cevada, que apresentam em torno de 5,4 e 0,3 ppm, respectivamente (CHAU e HUANG, 2004).

Akin e Çitil (2011) determinaram o perfil de macro e microminerais de cinco variedades diferentes de *Vitis vinífera*, obtendo para as sementes de uva estudadas, uma média de 0,20% de sódio, 0,18% de fósforo, 0,46% de potássio, 0,63% de cálcio e 0,09% de magnésio, para macrominerais. Para microminerais, os mesmos autores encontraram os valores médios de 37,77 mg/kg de ferro, 383,27 mg/kg de zinco, 57,03 mg/kg de manganês e 11,9 mg/kg de cobre.

Comparando com os resultados do presente trabalho e fazendo-se as devidas correções de unidade, pode-se observar que todos os valores encontrados estão abaixo dos mostrados por Akin e Çitil (2011), exceto o teor de magnésio, cujos valores foram de 0,15 e 0,17 % para as sementes de Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. No caso dos microminerais, a maior parte dos valores também ficou abaixo dos valores do trabalho citado, entretanto, os valores de zinco, para sementes de uva Cabernet Sauvignon (400,33 mg/kg) e cobre, para as duas variedades (13,00 mg/kg, para Cabernet Sauvignon e 11,50 mg/kg, para Bordô), ficaram próximos.

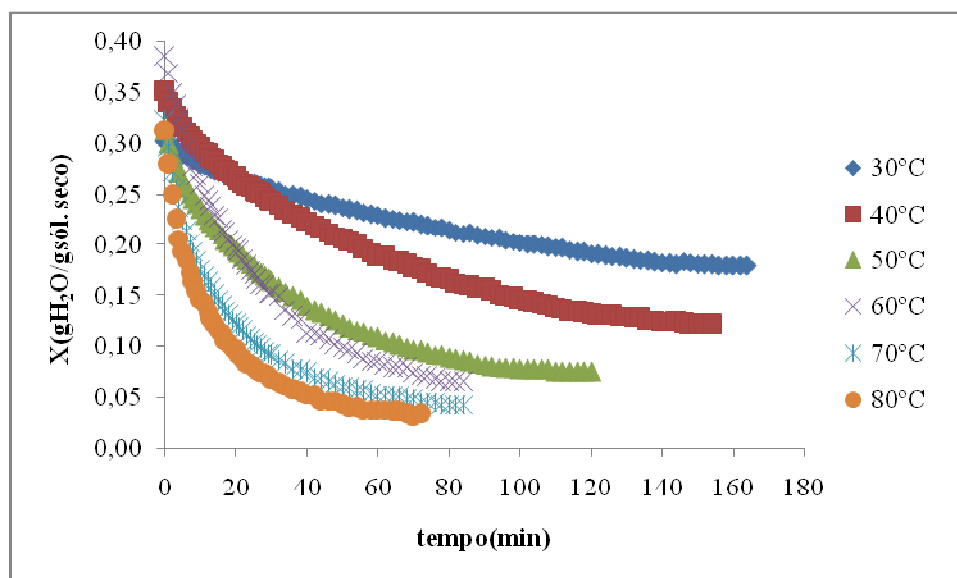
Comparando com os dados de Samico (2010), que determinou o perfil de minerais de sementes de maracujá desengorduradas, o presente estudo encontrou valores maiores para cálcio, sódio, magnésio, zinco, cromo e manganês. As sementes de uva apresentaram teores semelhantes de magnésio e valores de cálcio bem maiores que os obtidos por Sá (2008) para sementes de jmelão.

Por meio da análise centesimal e do perfil de minerais presentes nas sementes de uva, pode-se verificar que estas possuem um elevado potencial de utilização na alimentação humana, uma vez que apresentam elevados teores de macro e microminerais, fibras, proteínas e carboidratos, essenciais à saúde.

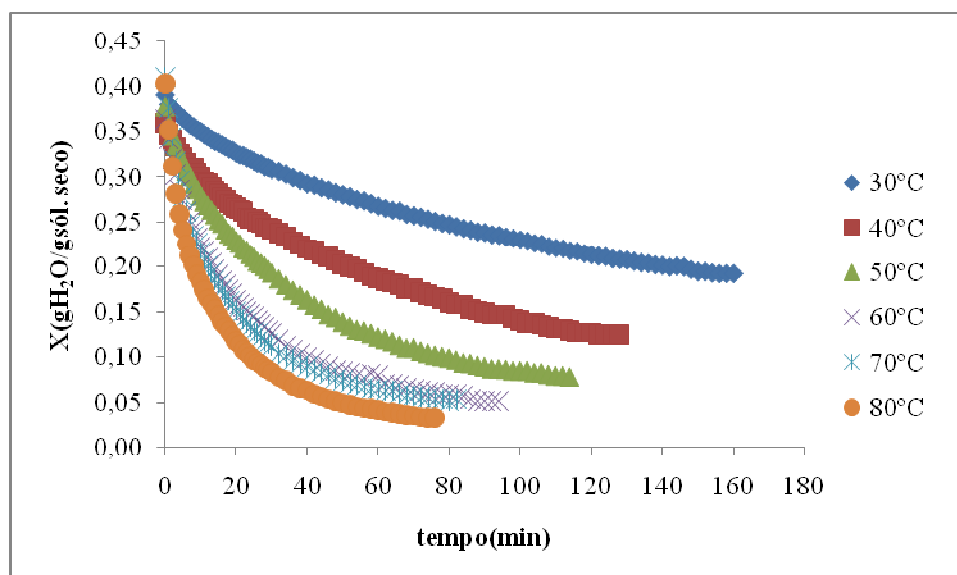
## **4.4 Processo de Secagem**

### **4.4.1 Curvas de Secagem**

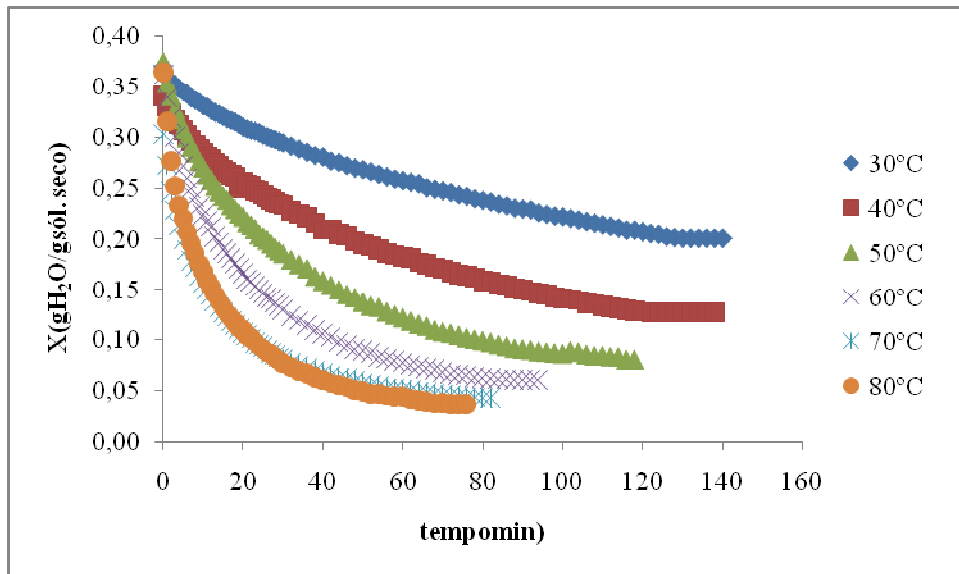
Durante os experimentos realizados em triplicata, a temperatura ambiente manteve-se em torno de  $26 \pm 2^\circ\text{C}$  e a umidade relativa do ar ficou em torno de  $56 \pm 1\%$ . As Figuras 20 a 25 apresentam as curvas de secagem obtidas para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em secador convectivo de leito fixo, mostrando a influência da temperatura no processo de secagem.



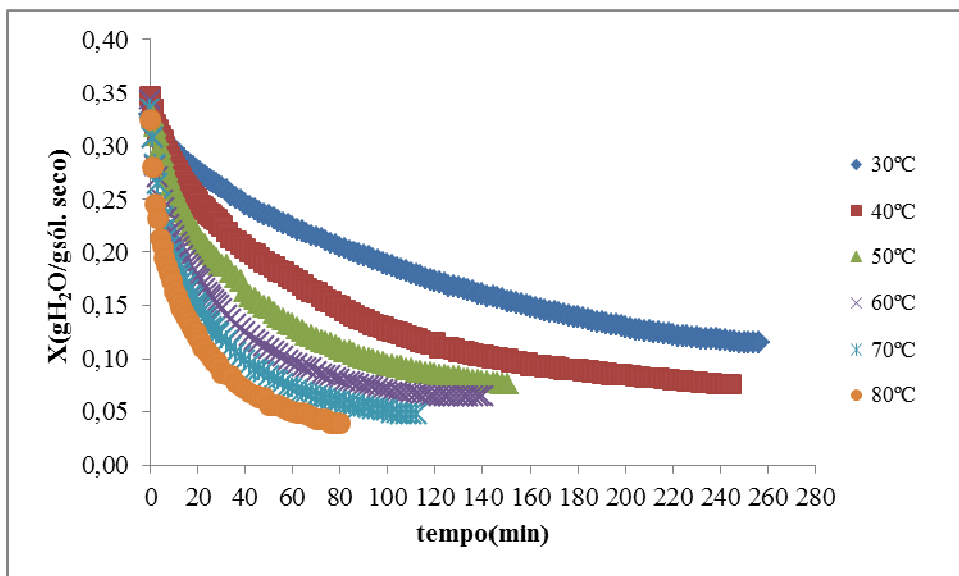
**Figura 20:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 0,8 m/s



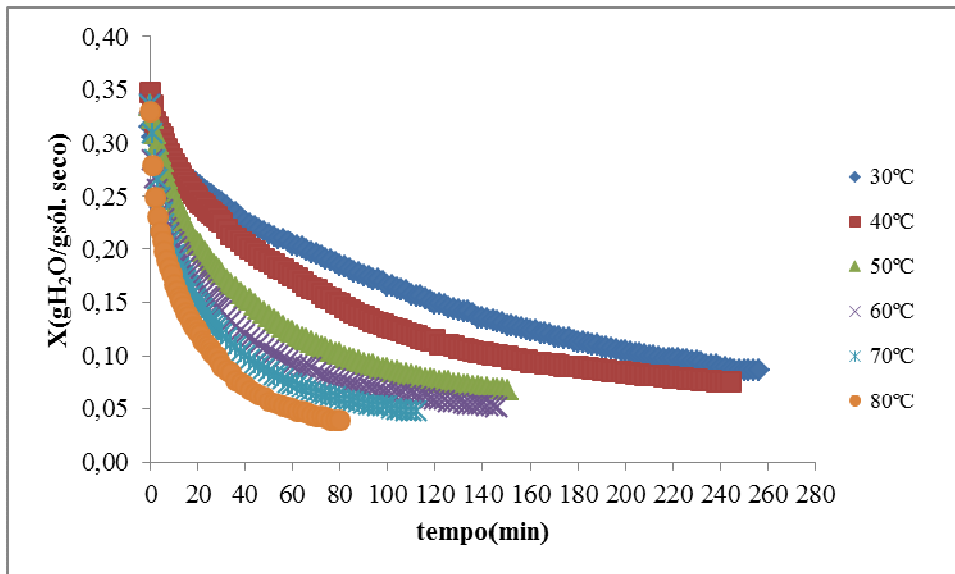
**Figura 21:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,2 m/s



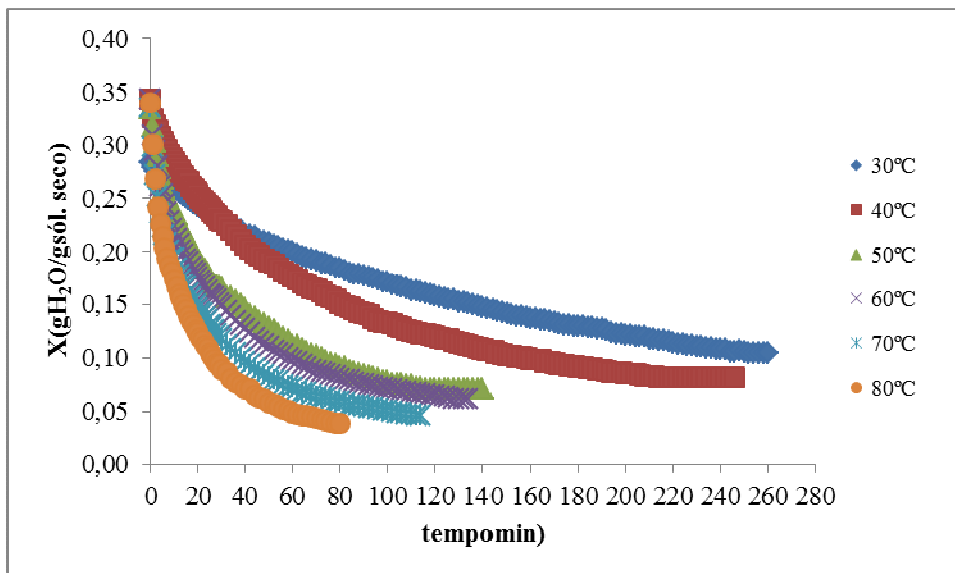
**Figura 22:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,6 m/s



**Figura 23:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 24:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,2 m/s



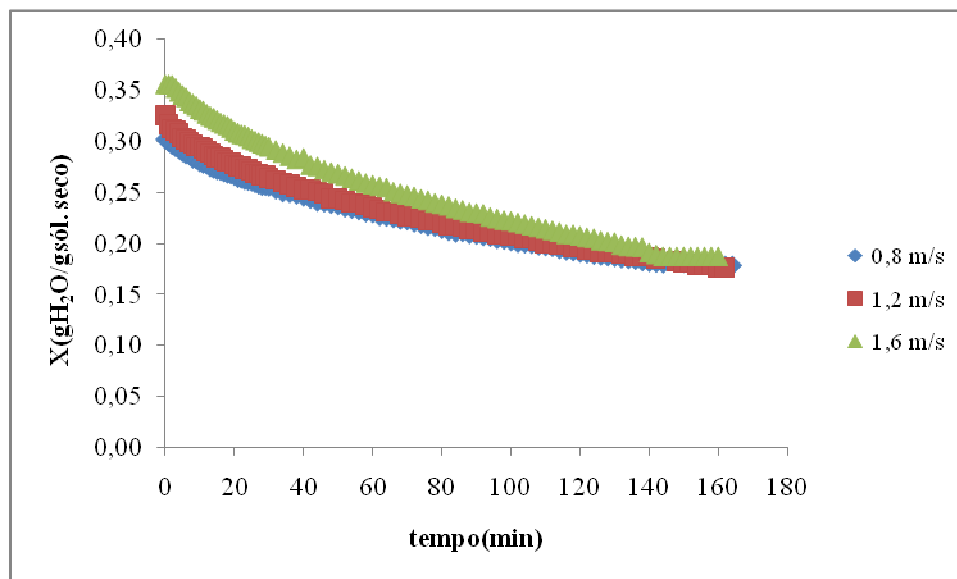
**Figura 25:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,6 m/s

Observa-se por meio das Figuras 20 a 25 que o comportamento das curvas de secagem é semelhante para cada condição de secagem. Também pode ser verificado que quanto maior a temperatura menor o tempo de secagem, uma vez que para a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon utilizando a velocidade do ar de 1,6 m/s e temperatura de 30°C a amostra levou 142 minutos para atingir a umidade de equilíbrio, enquanto que, na temperatura de 80°C, o tempo de secagem foi de 76 minutos. Já na secagem das sementes de uva Bordô, para a temperatura de secagem de 30°C, o tempo de secagem foi de 260 minutos.

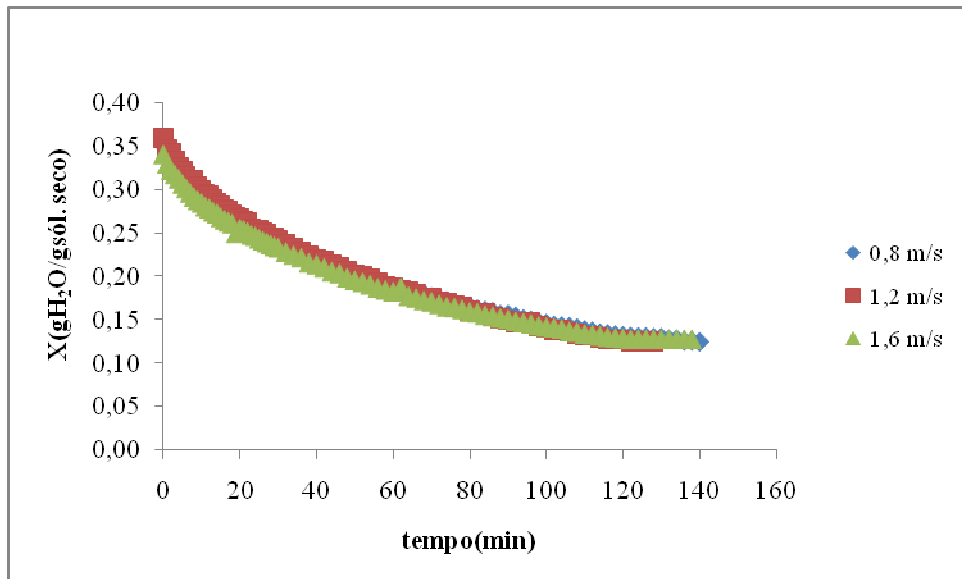
O mesmo comportamento foi observado por Santos (2009) para a secagem de sementes de girassol em estufa de convecção forçada. Para atingir a umidade de equilíbrio, o tempo de secagem foi de 480 minutos, para a temperatura de 30°C, e, para a temperatura de 70°C, o tempo foi de 240 minutos.

Clemente *et al.* (2008) e Roberts *et al.* (2008) também obtiveram comportamentos semelhantes para a secagem de sementes de uva. Para as temperaturas de secagem de 40 e 70 °C, Clemente *et al.* (2008) obtiveram um tempo de secagem das sementes de 4 horas e 1 hora, respectivamente, enquanto que, no trabalho de Roberts *et al.* (2008) para a temperatura de secagem de 40 e 60 °C, os tempos foram de 5 horas e 2 horas e meia.

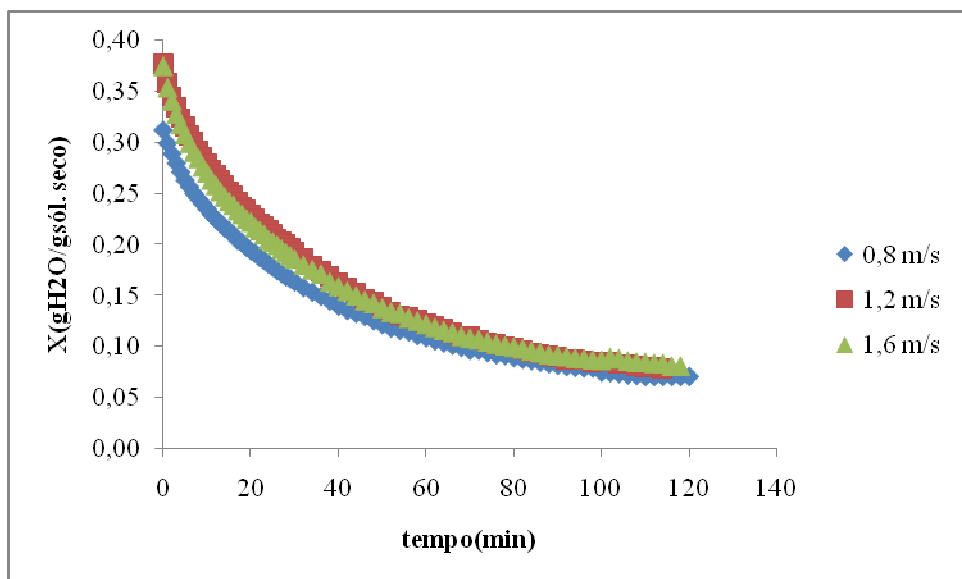
As Figuras 26 a 37 apresentam as curvas de secagem das sementes obtidas no secador convectivo de leito fixo, mostrando a influência da velocidade do ar no processo de secagem.



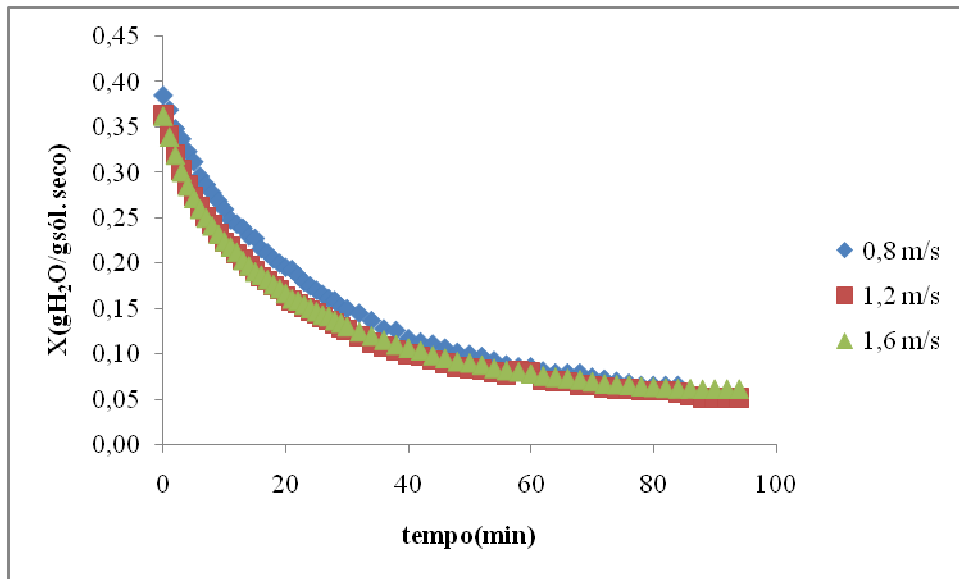
**Figura 26:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 30°C



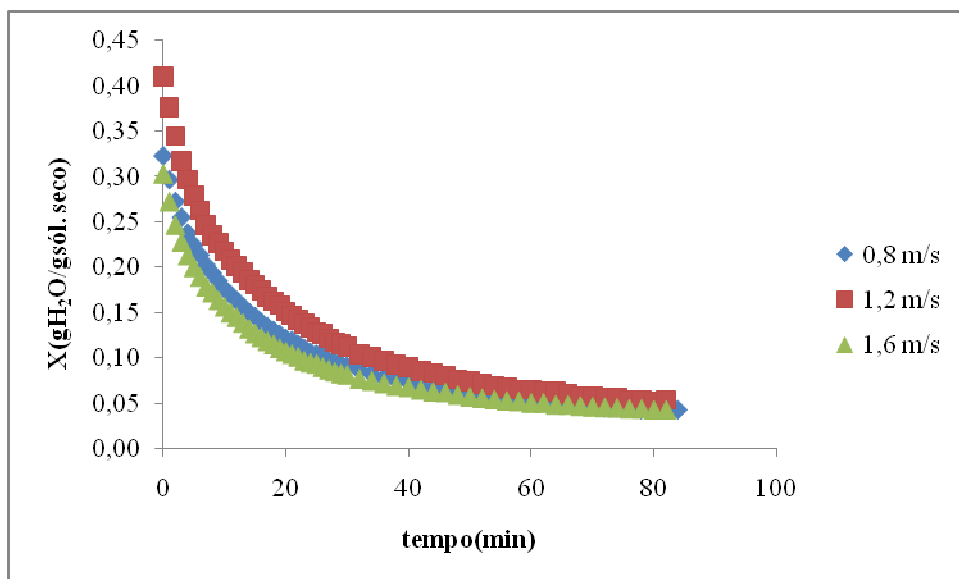
**Figura 27:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 40°C



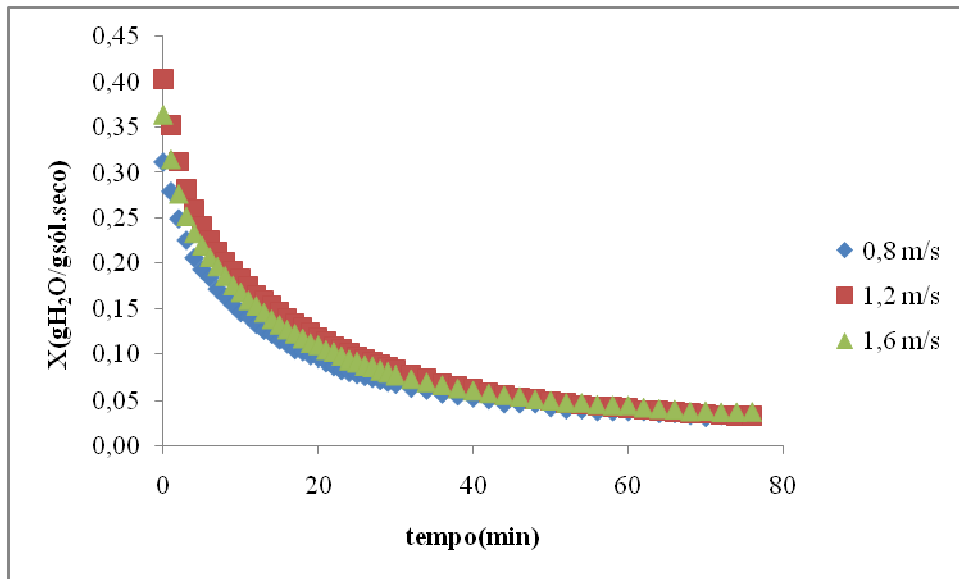
**Figura 28:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 50°C



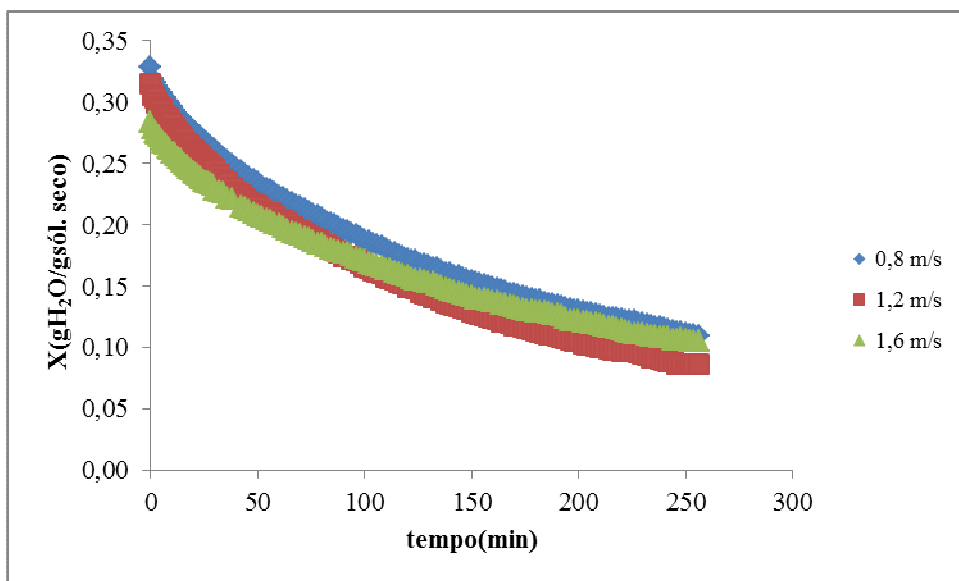
**Figura 29:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 60°C



**Figura 30:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 70°C

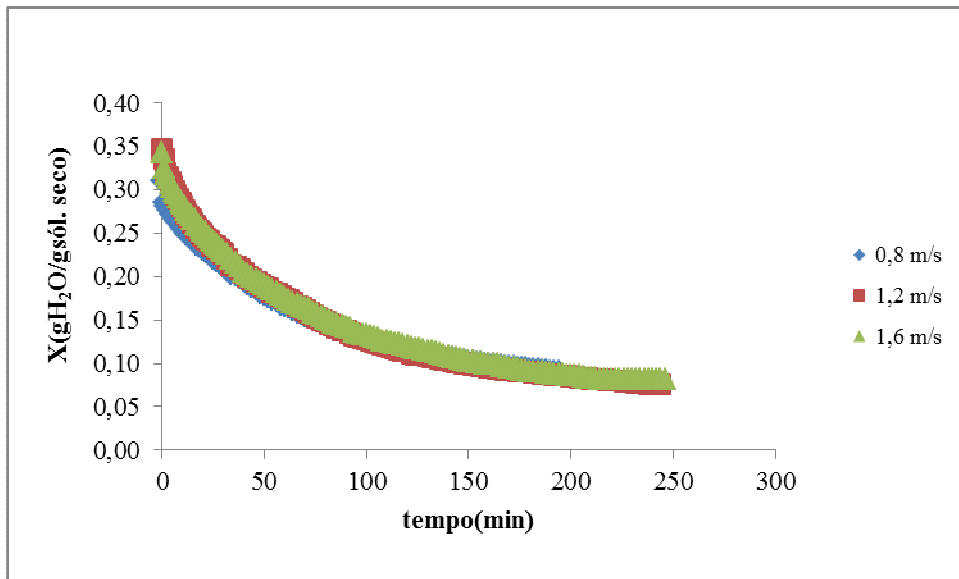


**Figura 31:** Curvas de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de  $80^\circ\text{C}$

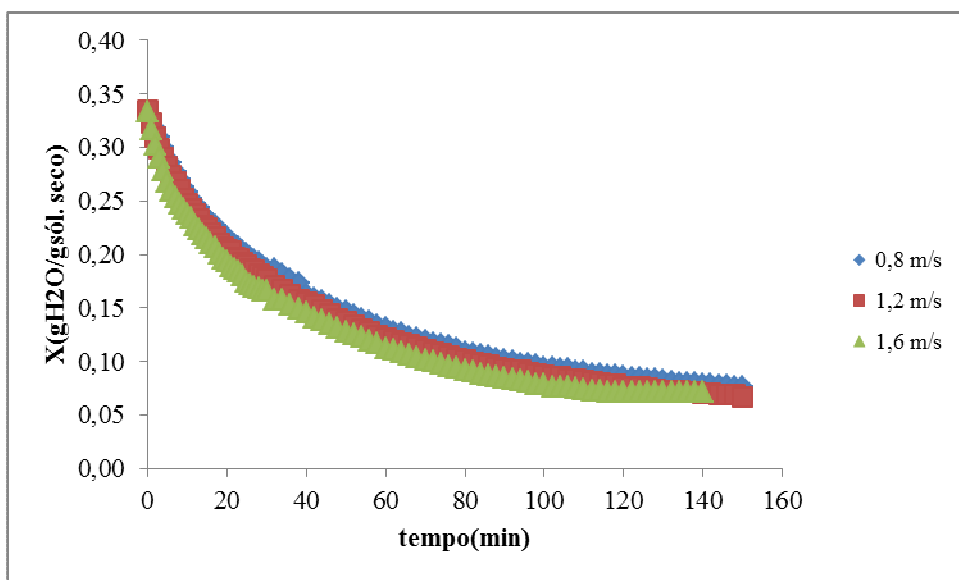


**Figura 32:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de  $30^\circ\text{C}$

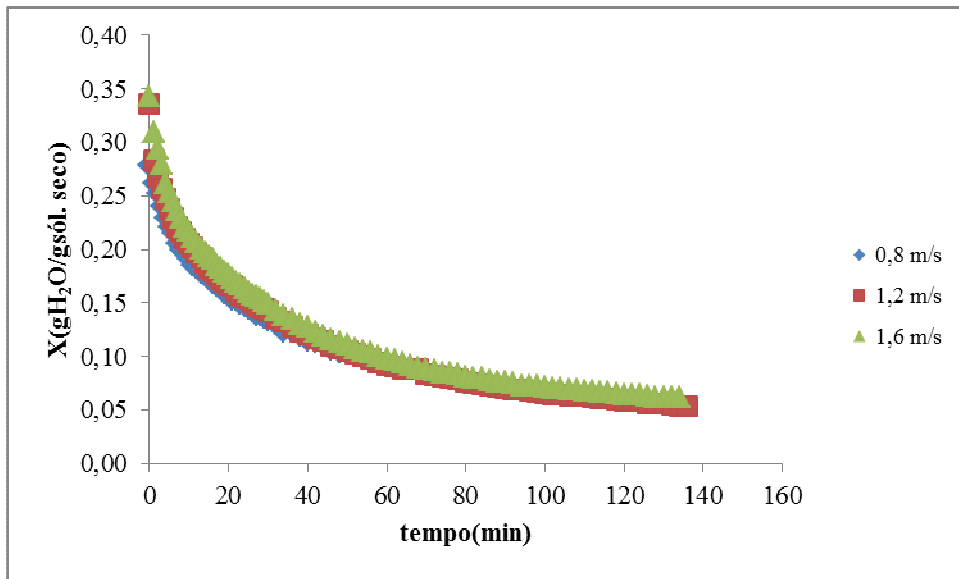




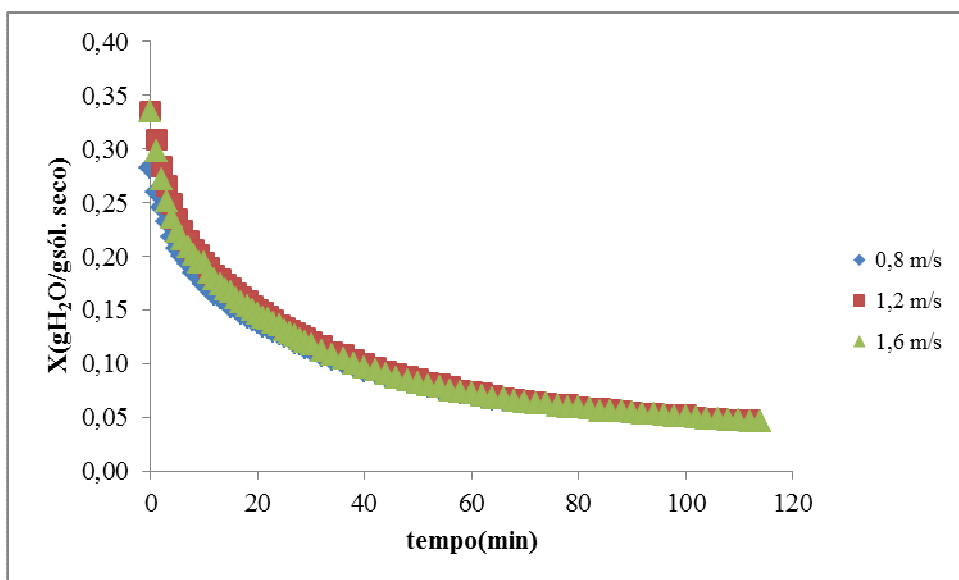
**Figura 33:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 40°C



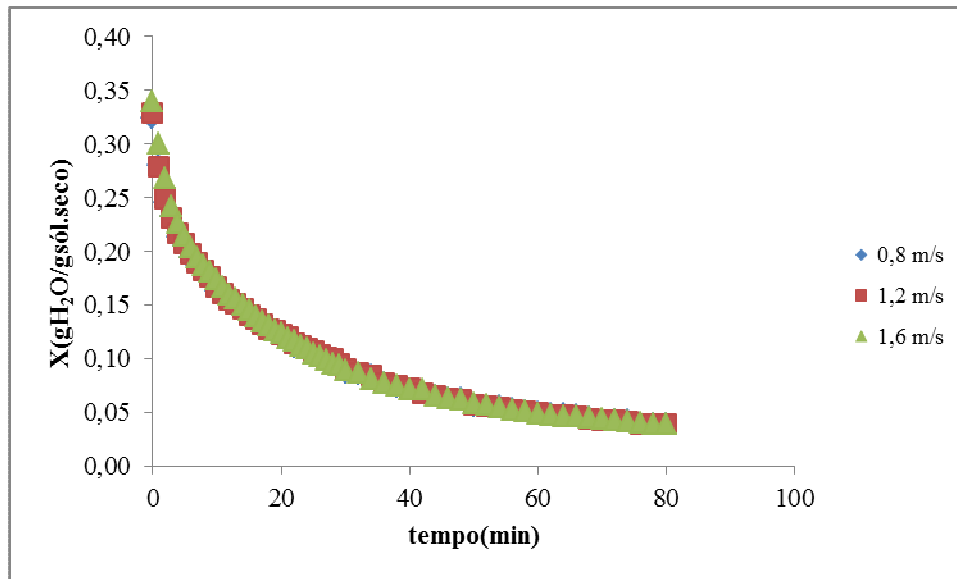
**Figura 34:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 50°C



**Figura 35:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 60°C



**Figura 36:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 70°C



**Figura 37:** Curvas de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 80 °C

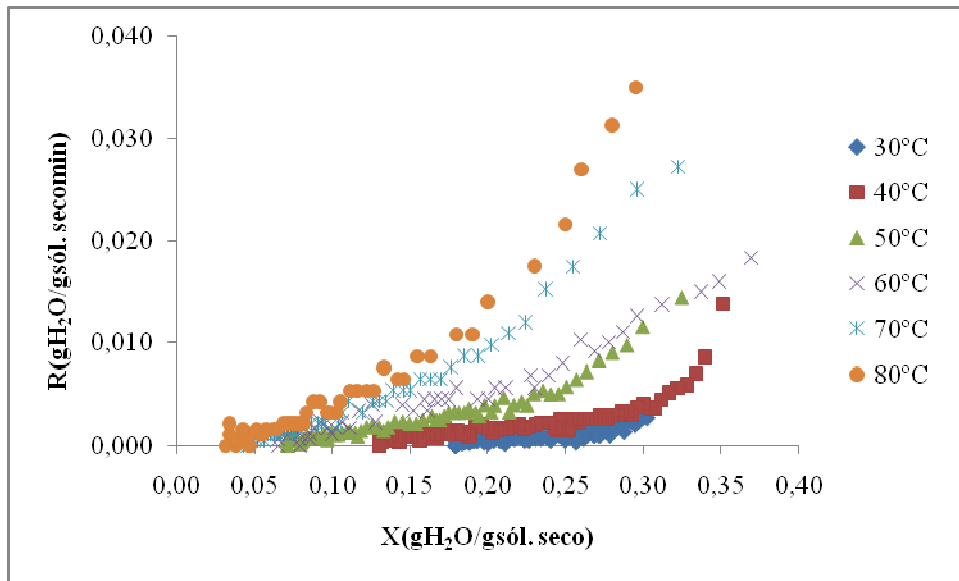
Observa-se, pelas Figuras 26 a 37, que as amostras apresentaram uma diferença na umidade inicial, pois os ensaios em triplicata não foram realizados no mesmo dia, e sim, na ordem determinada por sorteio, segundo o planejamento de experimentos.

Pode-se verificar que a velocidade do ar não teve influência significativa no processo, como visto nas Figuras 26 a 37, uma vez que para cada temperatura, em velocidades do ar diferentes, o tempo de secagem foi praticamente o mesmo.

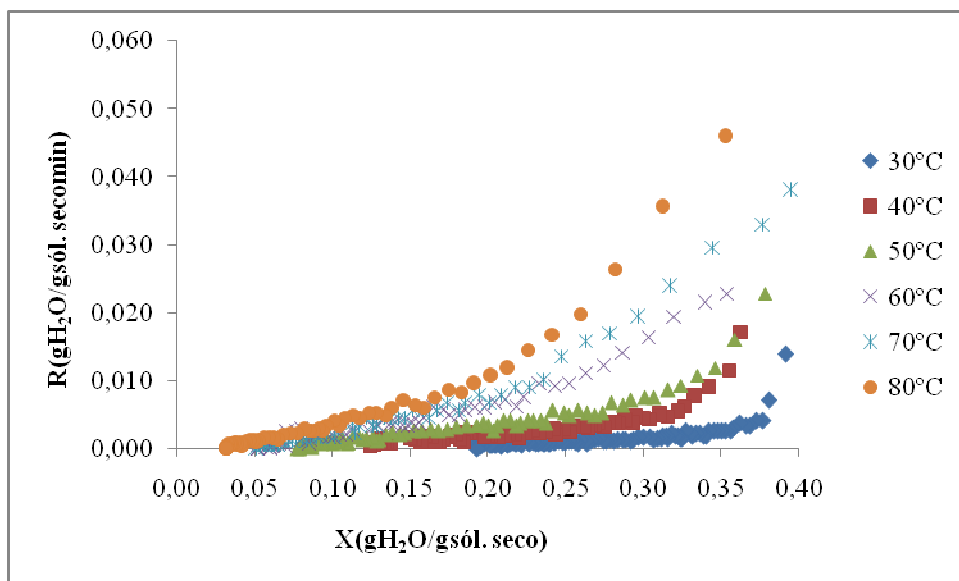
O mesmo comportamento foi obtido por Carlesso *et al.* (2005) para a secagem em leito fixo de sementes de maracujá, na qual os autores verificaram que o tempo de secagem diminuiu em função do aumento da temperatura. Porém, não houve influência da velocidade do ar de secagem sobre o tempo necessário para reduzir o teor de água das sementes de maracujá-amarelo para  $9,9 \pm 0,4\%$  (b.s).

#### 4.4.2 Curvas de Taxa de Secagem

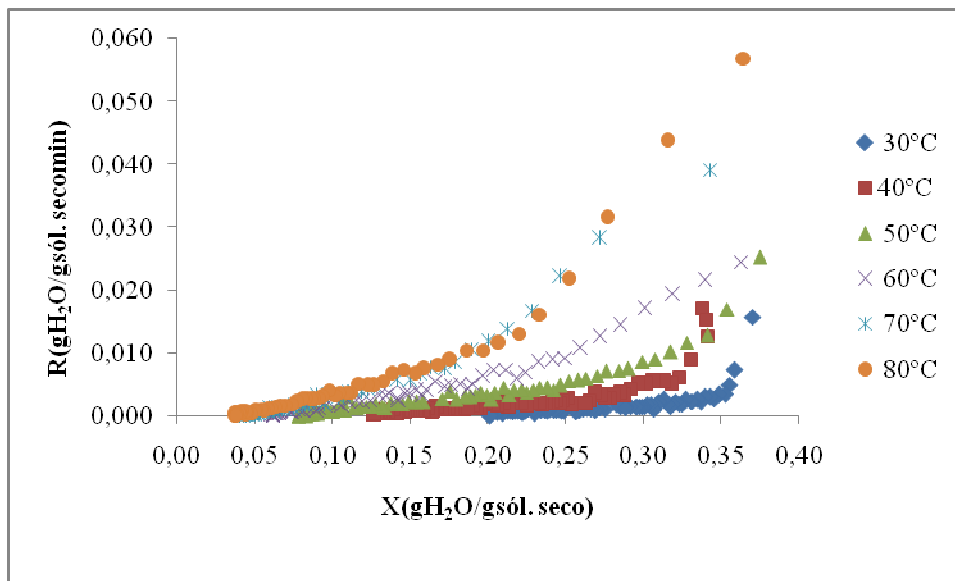
As Figuras 38 a 43 mostram as curvas de taxa de secagem (R) para a avaliação da influência da temperatura no processo de secagem, obtidas a partir da derivação dos dados de umidade (X) em relação ao tempo.



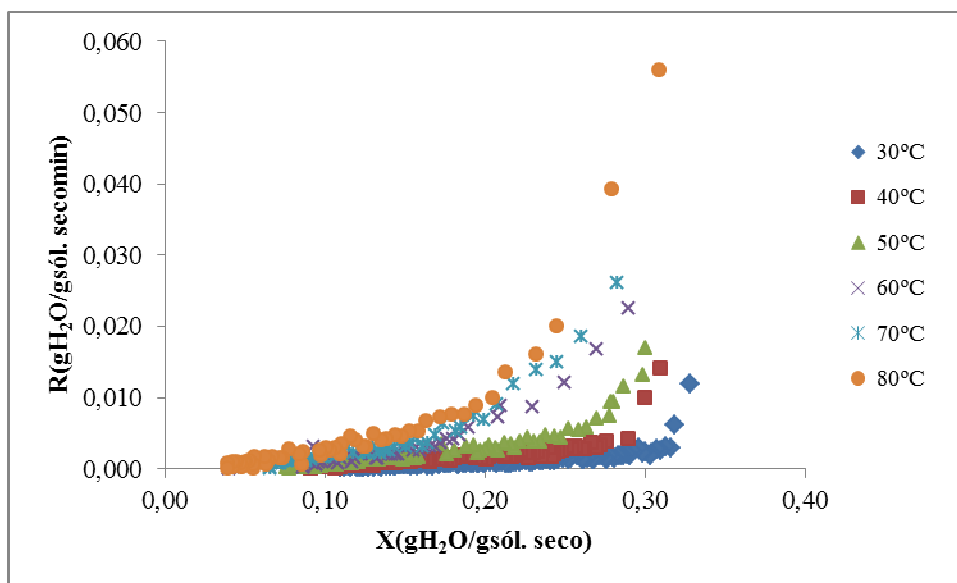
**Figura 38:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 0,8 m/s



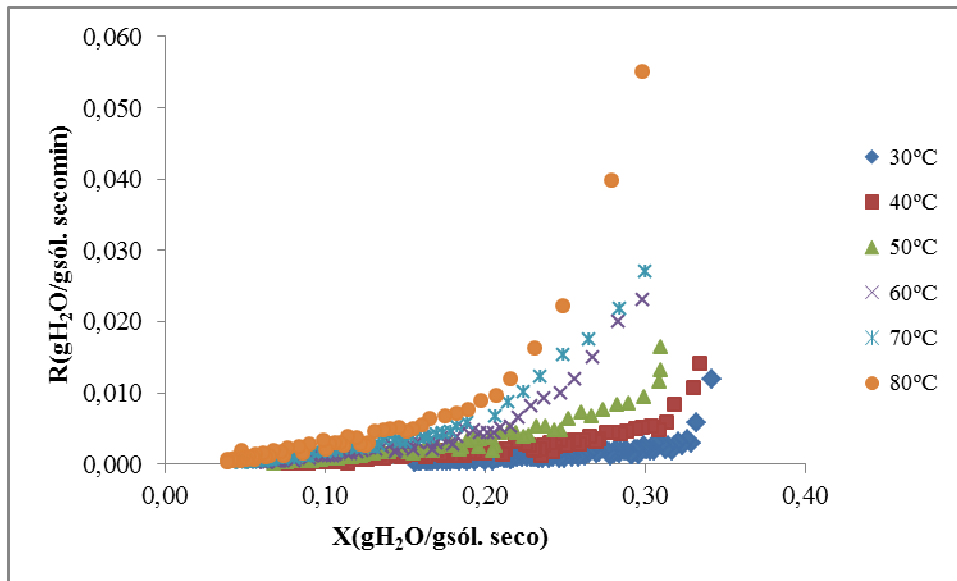
**Figura 39:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,2 m/s



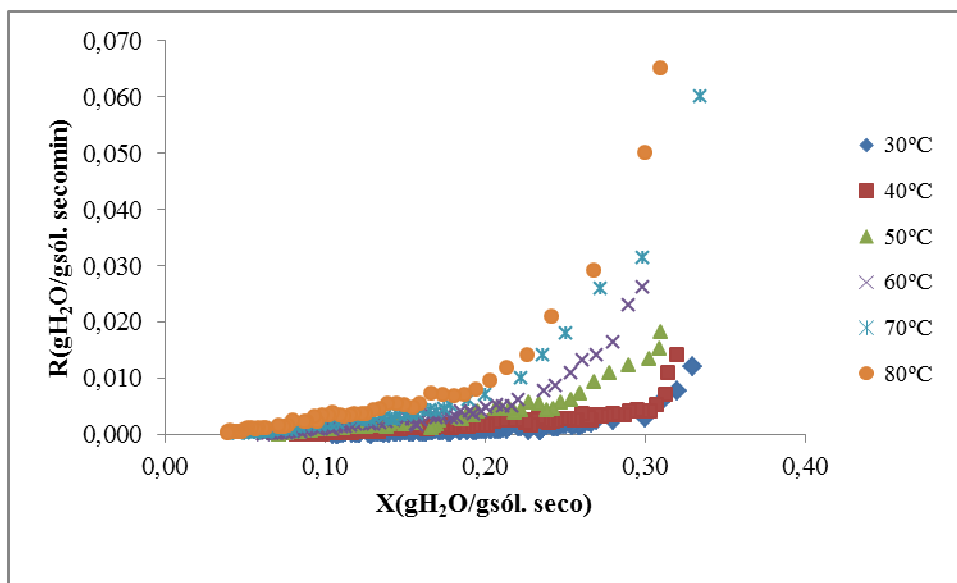
**Figura 40:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a velocidade do ar de 1,6 m/s



**Figura 41:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 42:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,2 m/s



**Figura 43:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a velocidade do ar de 1,6 m/s

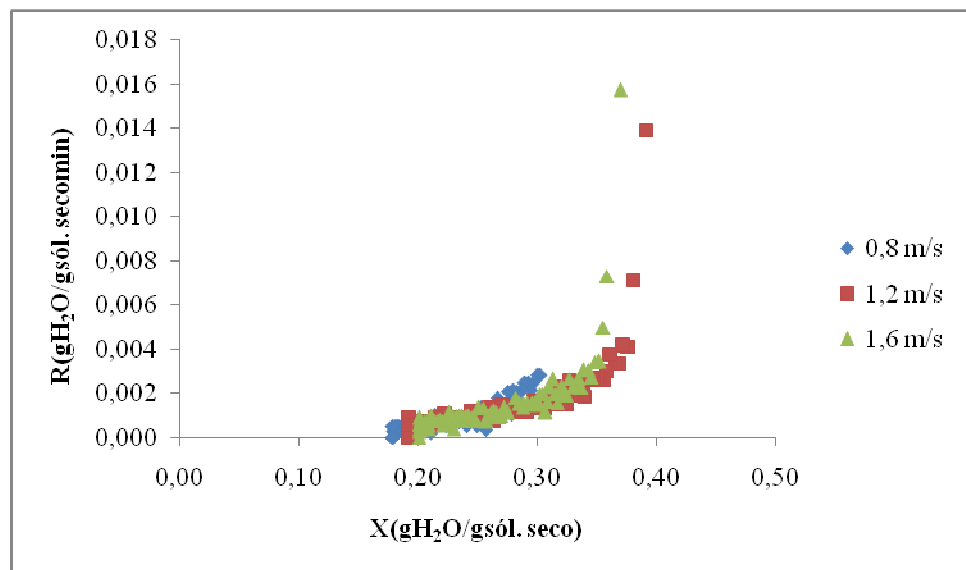
Observa-se, a partir das Figuras 38 a 43, que as curvas de taxa de secagem não apresentaram o período inicial de acondicionamento do material ao processo nem o período de taxa de secagem constante, sendo que este mesmo comportamento também foi obtido por Clemente *et al.* (2008) e Roberts *et al.* (2008). Estas apresentaram somente o período de taxa de secagem decrescente até atingir a umidade de equilíbrio, comportamento este característico

de cada material. Isto mostra que a difusão é o mecanismo físico dominante que rege o movimento da umidade nas amostras.

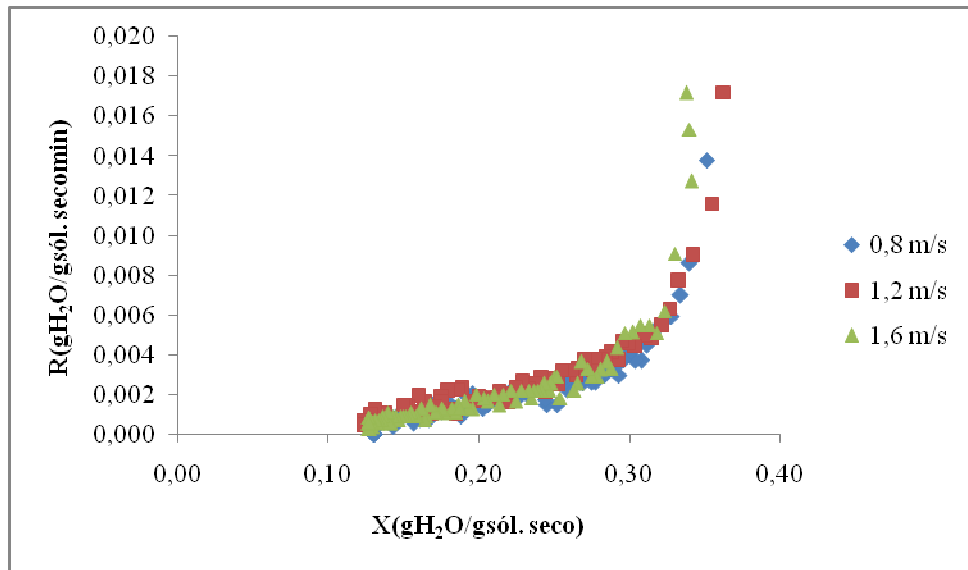
Resultados semelhantes foram obtidos por Santos (2009) para a secagem de sementes de girassol, que também apresentou somente o período de taxa decrescente. Segundo o autor, fisicamente, a migração interna de umidade, devido à estrutura do material, não consegue suprir a taxa de evaporação na superfície, fazendo com que a taxa de secagem diminua com a remoção de umidade, resultado este típico de oleaginosas.

Verificou-se, também, que com o aumento da temperatura, ocorre um aumento da taxa de secagem, como pode ser verificado para as secagens das sementes de uva Cabernet Sauvignon nas temperaturas de 30 e 80 °C e velocidade do ar de 1,6 m/s, nas quais as taxas foram 0,0157 g.min.<sup>-1</sup> e 0,0568 g.min.<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para as sementes de uva Bordô nas mesmas condições operacionais as taxas foram de 0,0120 e 0,0650 g.min.<sup>-1</sup>, respectivamente.

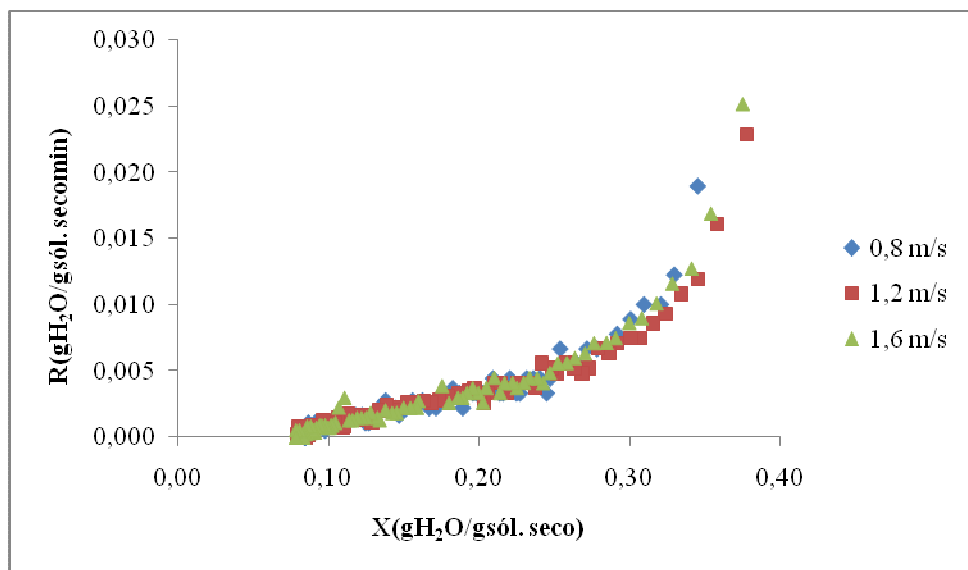
As Figuras 44 a 55 representam o mesmo tipo de gráfico, porém, avaliam a influência da velocidade do ar no processo de secagem.



**Figura 44:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 30°C

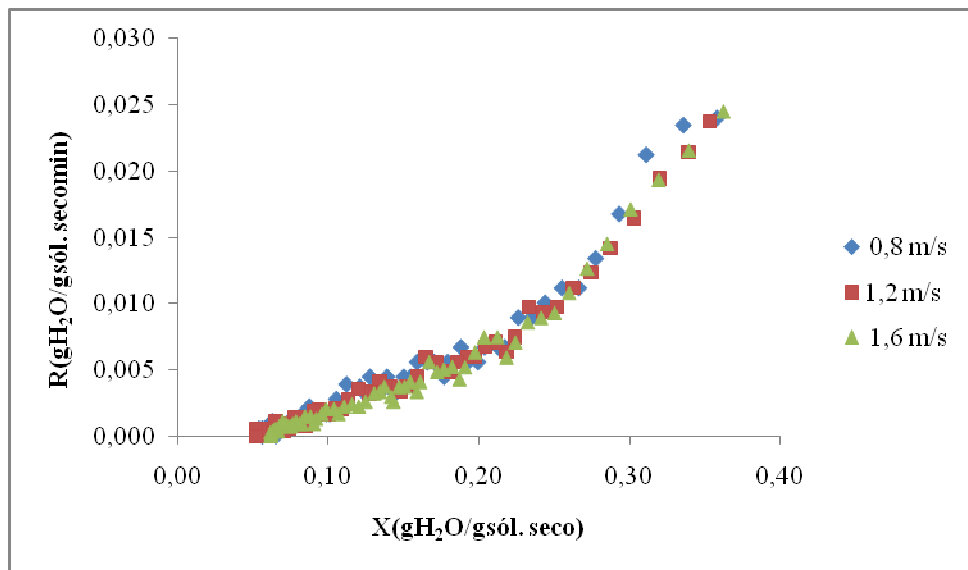


**Figura 45:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 40°C

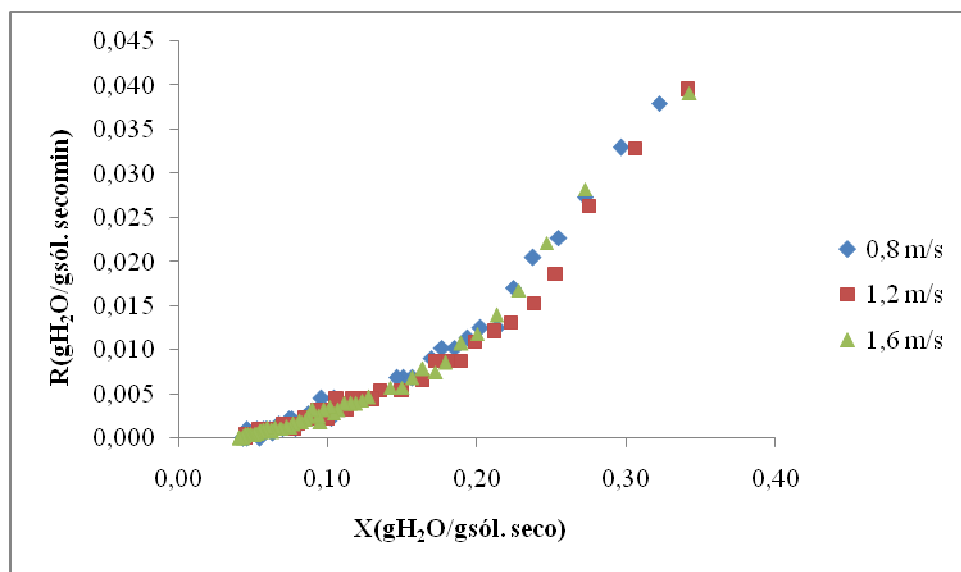


**Figura 46:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 50°C

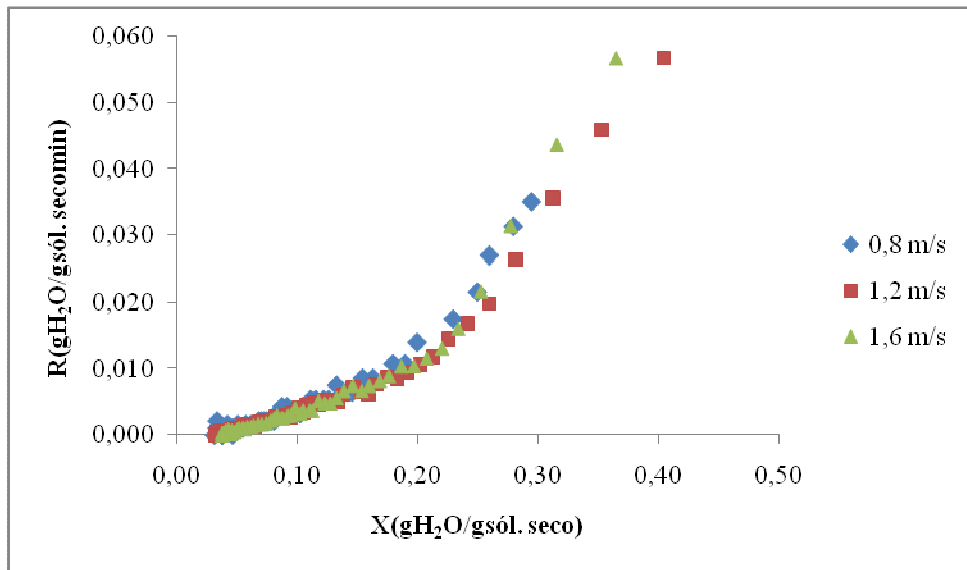




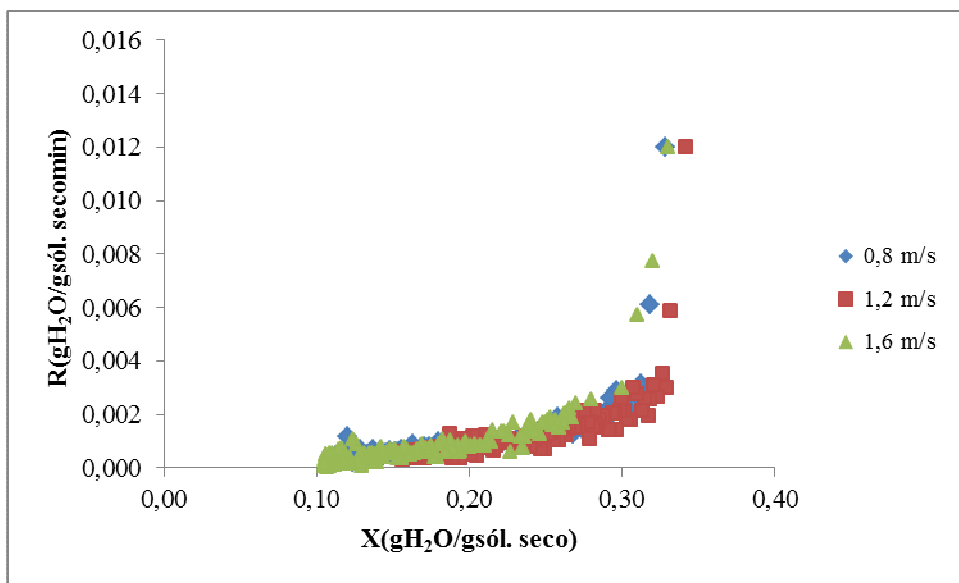
**Figura 47:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 60°C



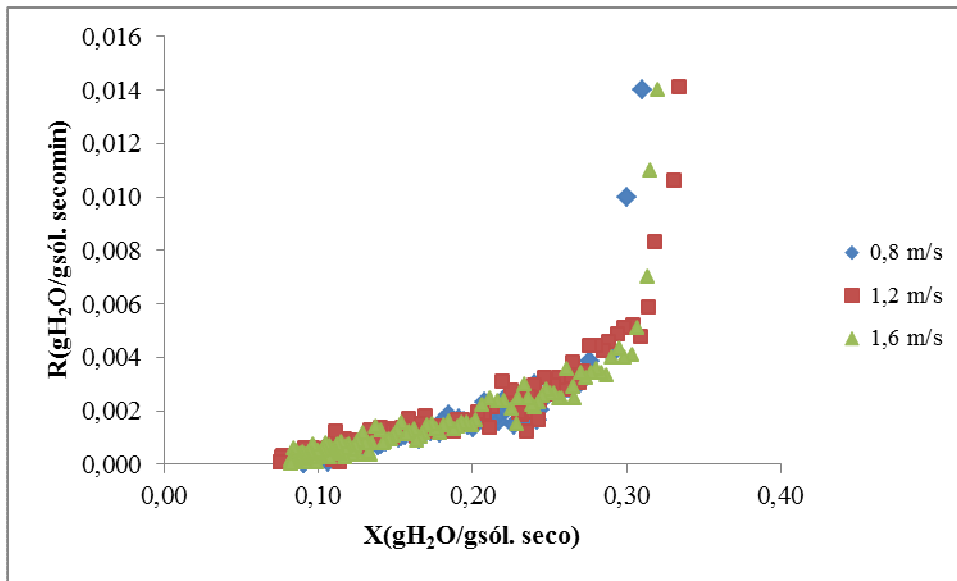
**Figura 48:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 70°C



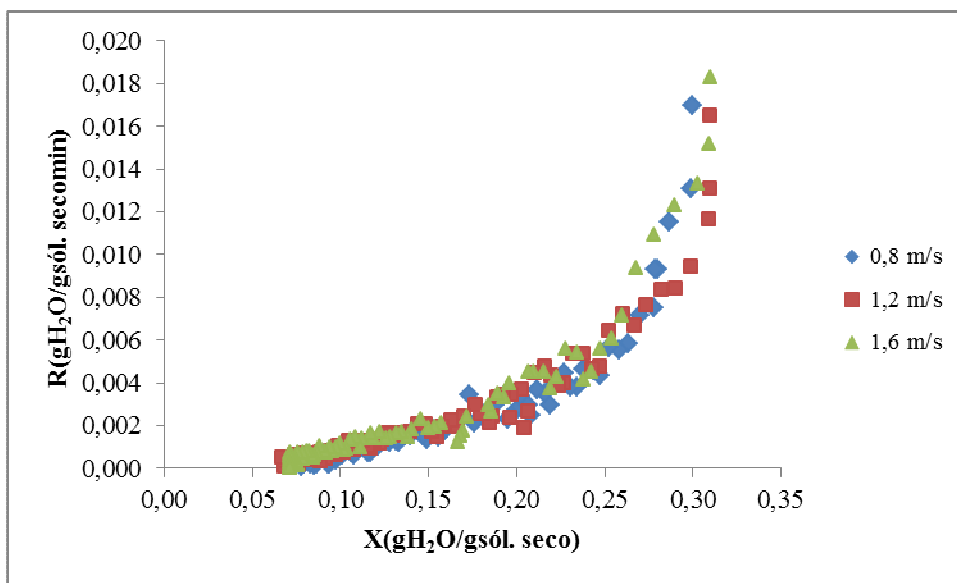
**Figura 49:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 80°C



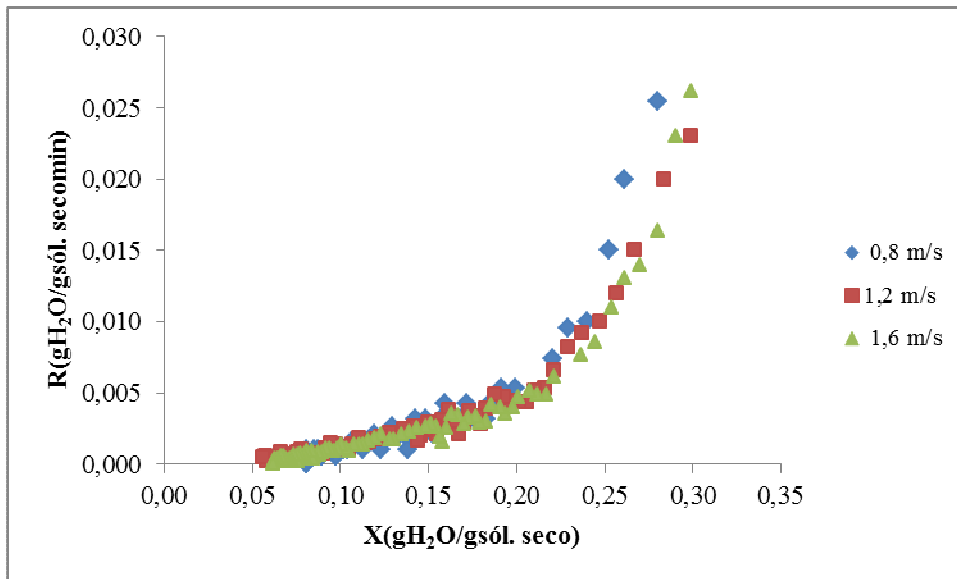
**Figura 50:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 30°C



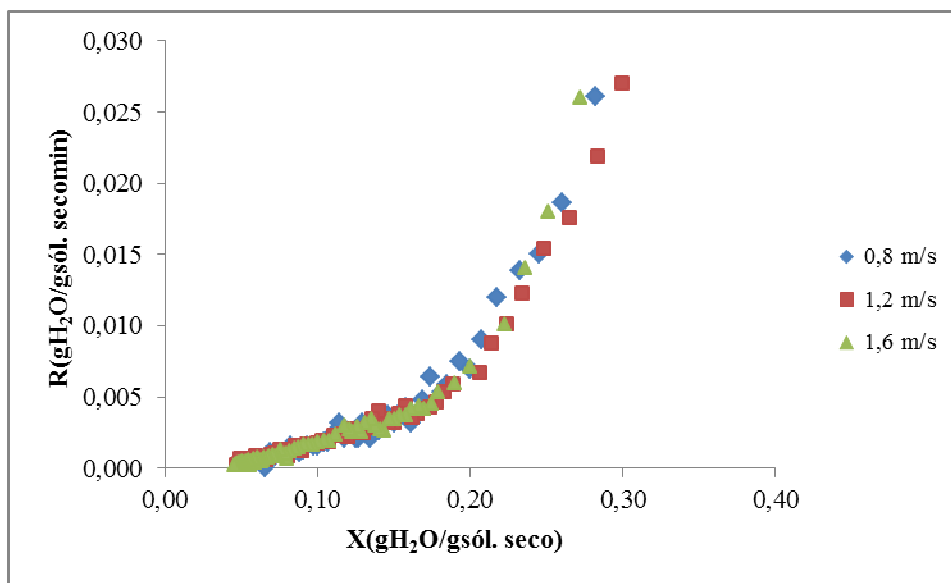
**Figura 51:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 40°C



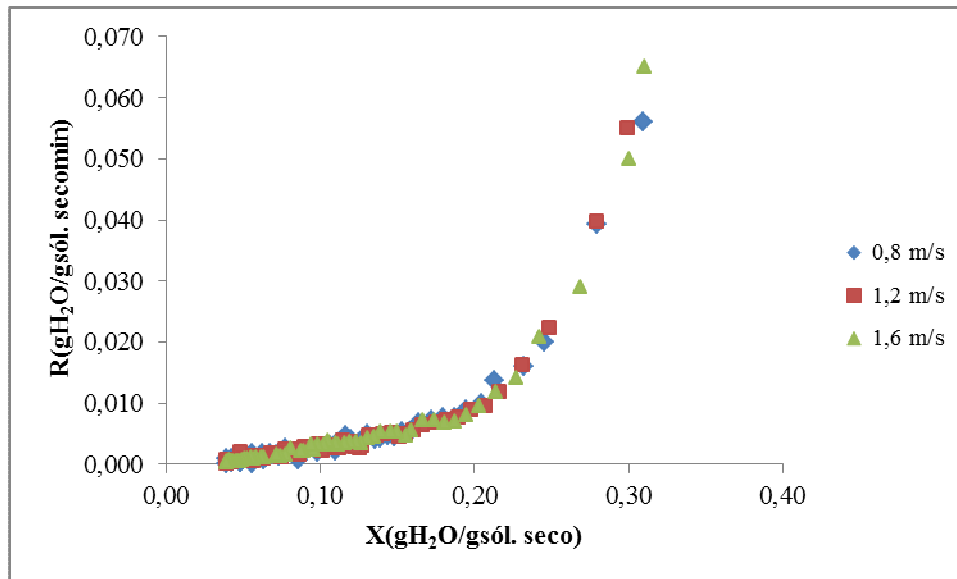
**Figura 52:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 50°C



**Figura 53:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 60°C



**Figura 54:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 70°C

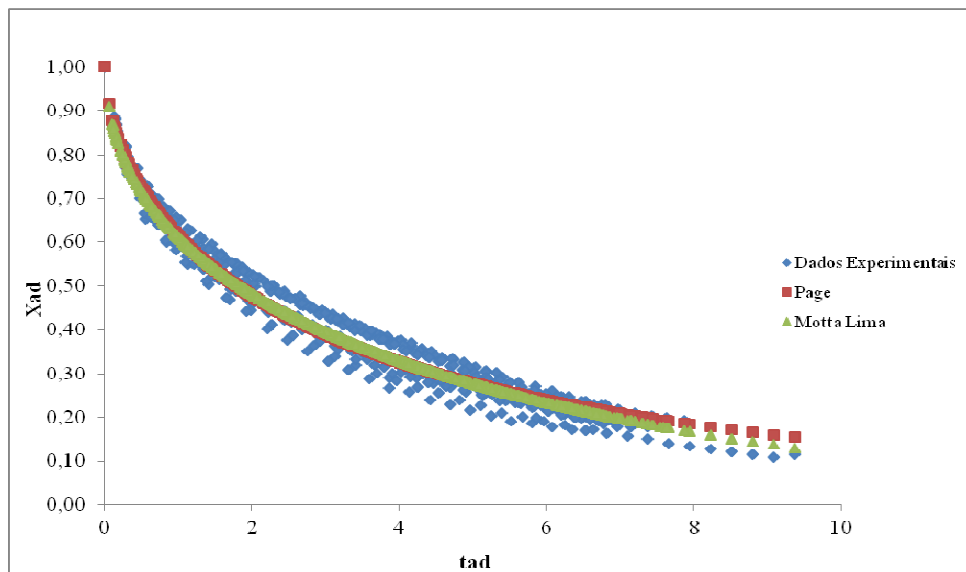


**Figura 55:** Curvas de taxa de secagem das sementes de uva Bordô para a temperatura de 80°C

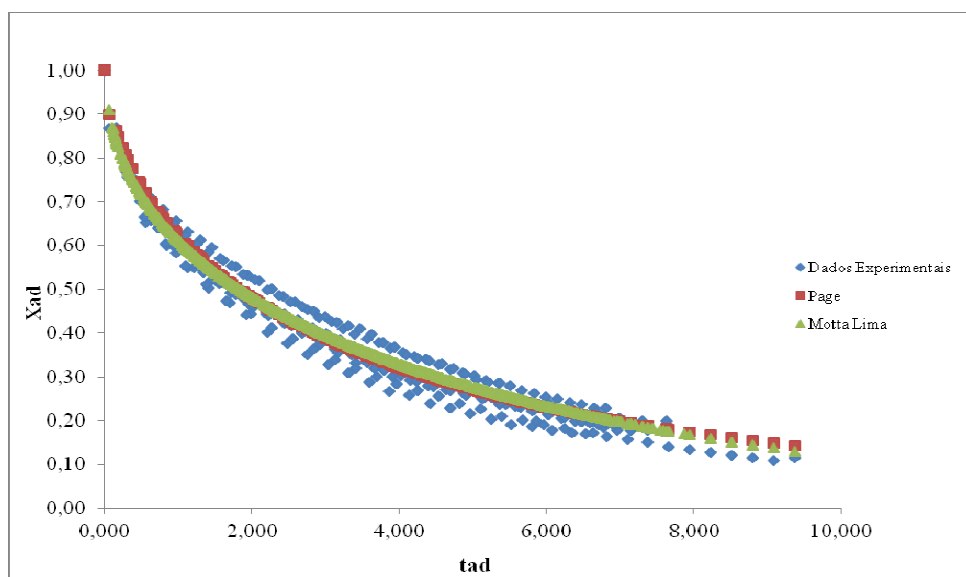
Observando-se as Figuras 44 a 55, pode-se notar que a velocidade do ar não exerce influência significativa na secagem das sementes de uva. Diferentemente da temperatura que tem influência direta no processo, pois, quanto maior a temperatura, maior o calor transferido ao material e, conseqüentemente, a água presente nas sementes de uva migra mais facilmente para a superfície das mesmas, facilitando a evaporação.

#### 4.4.3 Determinação das Curvas Generalizadas de Secagem e de Taxa de Secagem

As generalizações das curvas de secagem e de taxa de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô para o intervalo de temperatura de 30 a 80 °C e velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s foram realizadas a partir das equações propostas anteriormente na Tabela 8. Assim, as Figuras 56 e 57 apresentam as curvas generalizadas de secagem propostas por Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002).

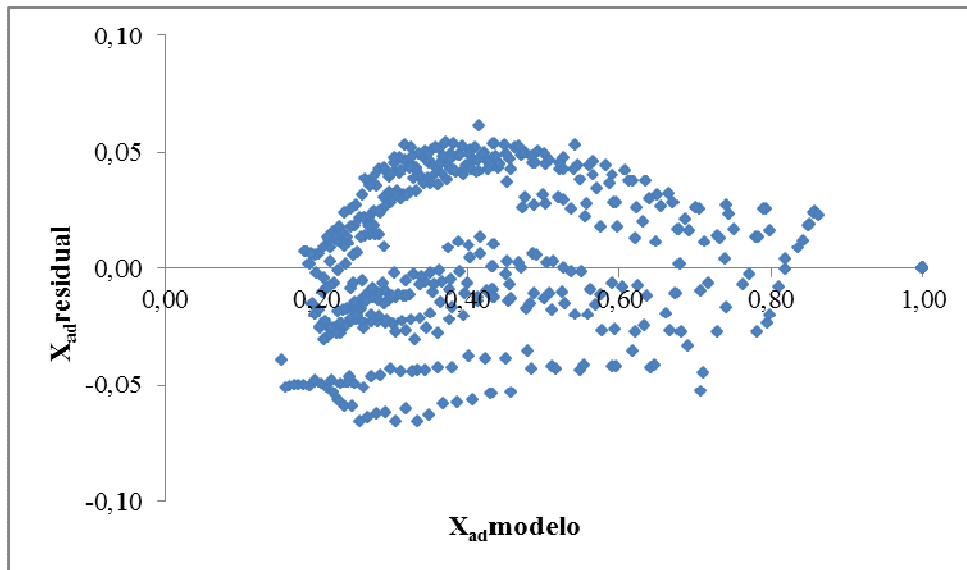


**Figura 56:** Curvas de secagem generalizadas pelos modelos de Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002) para as sementes de uva Cabernet Sauvignon

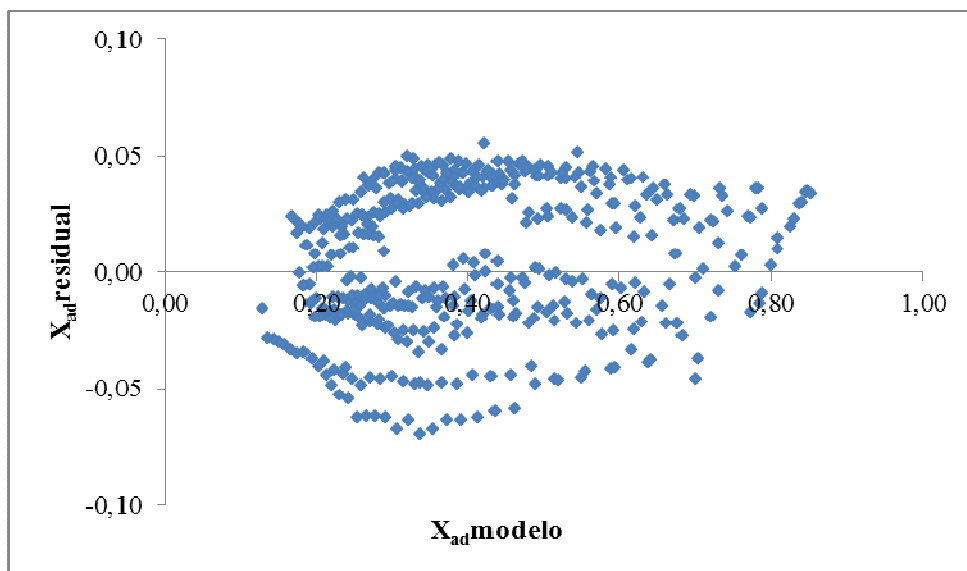


**Figura 57:** Curvas de secagem generalizadas pelos modelos de Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002) para as sementes de uva Bordô

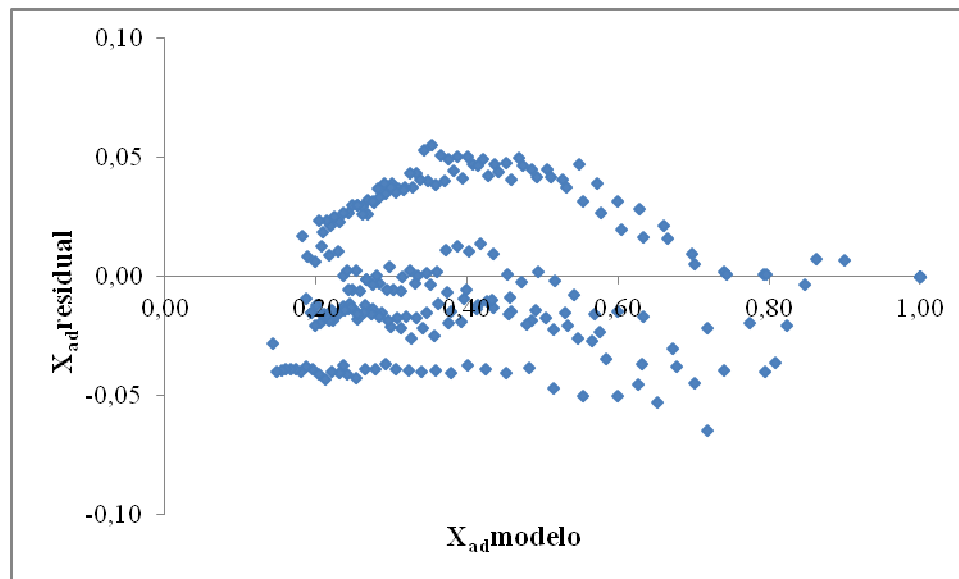
Pela análise das Figuras 56 e 57, pode observar-se que ambos os modelos utilizados na generalização das curvas de secagem se ajustaram bem aos dados experimentais. As Figuras 58 a 61 apresentam os gráficos de resíduos obtidos para ambas as variedades de semente.



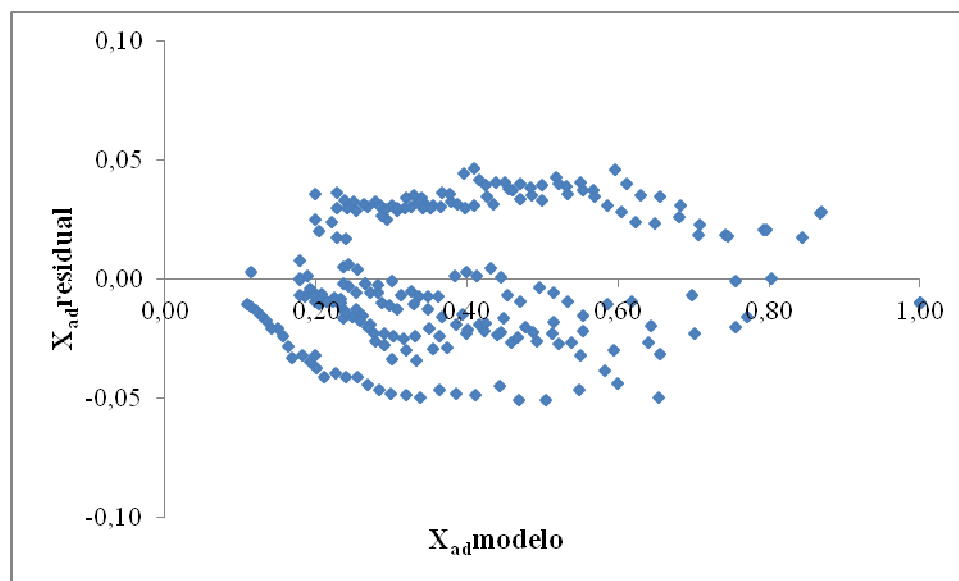
**Figura 58:** Gráfico de resíduos para o modelo de Page (1949) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 59:** Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 60:** Gráfico de resíduos para o modelo de Page (1949) obtido para as sementes de uva Bordô



**Figura 61:** Gráfico de resíduos para o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) obtido para as sementes de uva Bordô

Observou-se, nas Figuras 58 a 61, que os resíduos tiveram uma distribuição aleatória em torno do zero, não apresentando nenhuma tendência específica dos pontos.

Nas Tabelas 32 e 33 tem-se os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de Page (1949) e Motta Lima *et al.* (2002), bem como os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do Teste F e do RM.



**Tabela 32:** Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de Page (1949)

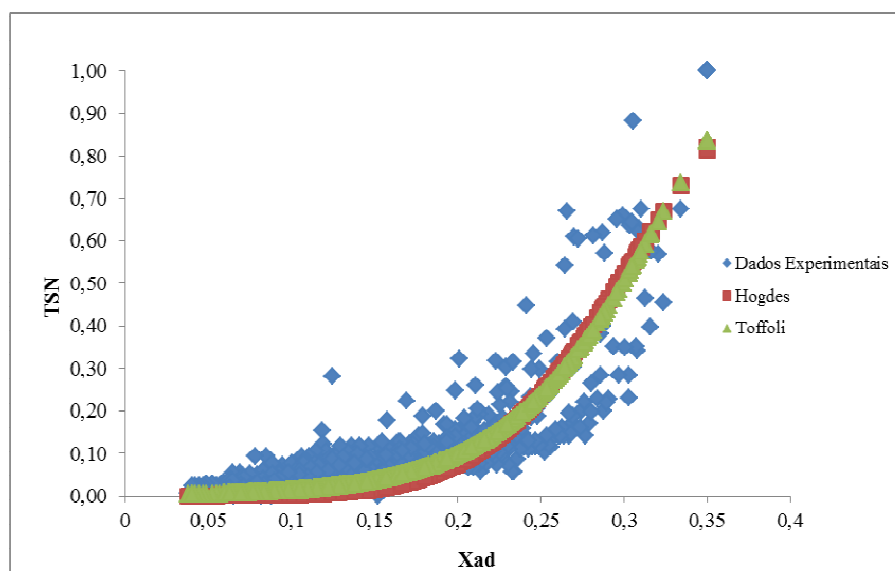
| Variedade | R <sup>2</sup> | k <sub>2</sub> | a <sub>2</sub> | Teste F  | RM     |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|
| Cabernet  | 0,8599         | 0,4881         | 0,5996         | 326,8123 | 0,0266 |
| Bordô     | 0,8682         | 0,4732         | 0,6317         | 248,9119 | 0,0276 |

**Tabela 33:** Parâmetros obtidos na generalização das curvas de secagem pelo modelo de Motta Lima *et al.* (2002)

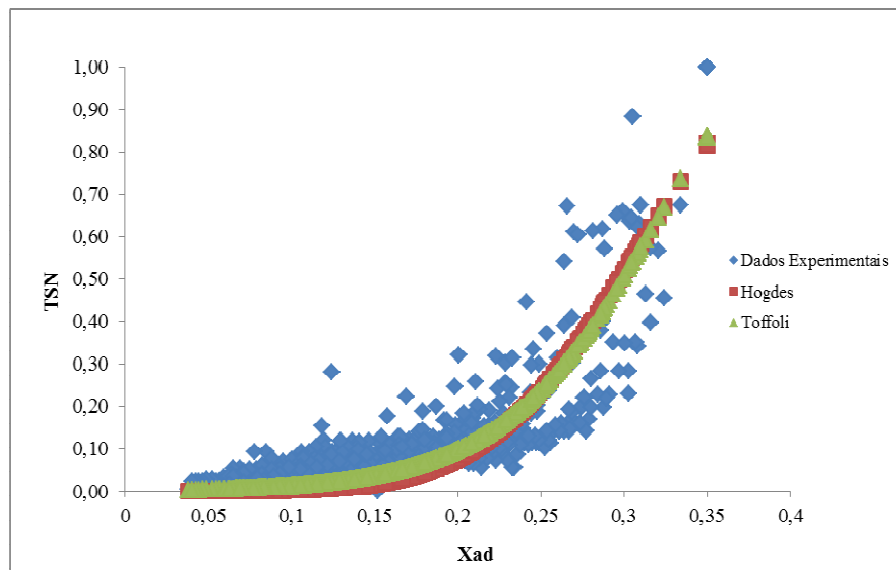
| Variedade | R <sup>2</sup> | k <sub>3</sub> | a <sub>3</sub> | b <sub>3</sub> | Teste F  | RM     |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|
| Cabernet  | 0,8603         | 0,5080         | 0,0101         | 0,5432         | 355,6448 | 0,0255 |
| Bordô     | 0,8703         | 0,4994         | 0,0150         | 0,5387         | 273,4127 | 0,0269 |

Observou-se nas Tabelas 32 e 33 que o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) conseguiu um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando valores de R<sup>2</sup> e do Teste F superiores aos do modelo de Page (1949), bem como um menor valor do RM, para ambas as variedades.

As curvas de taxa de secagem foram generalizadas conforme os modelos propostos por Hogdes (1982) e Toffoli (2005) apresentados na Tabela 8. As Figuras 62 e 63 apresentam as curvas generalizadas de taxa de secagem propostas por Hogdes (1982) e Toffoli (2005).

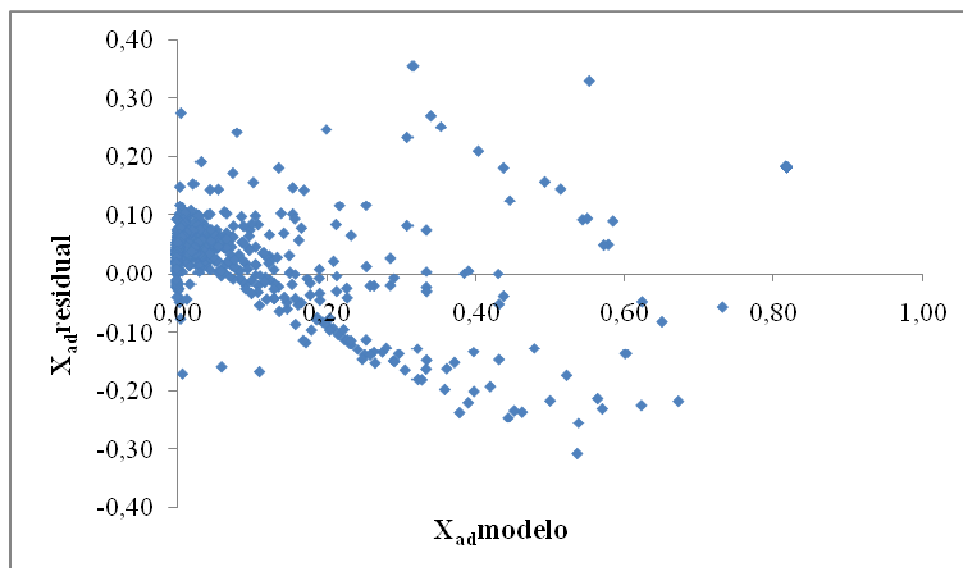


**Figura 62:** Curvas de taxa de secagem generalizadas pelos modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005) para as sementes de uva Cabernet Sauvignon

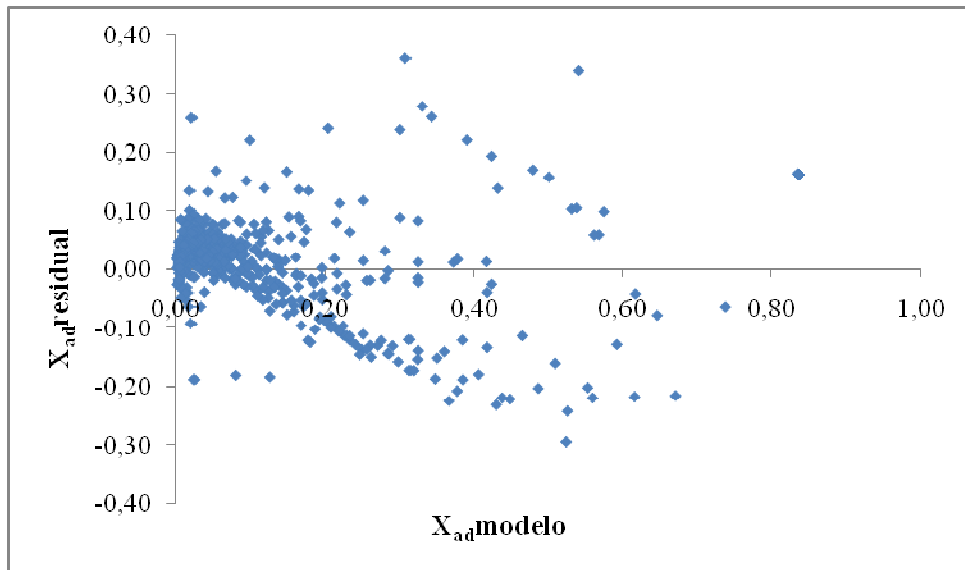


**Figura 63:** Curvas de taxa de secagem generalizadas pelos modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005) para as sementes de uva Bordô

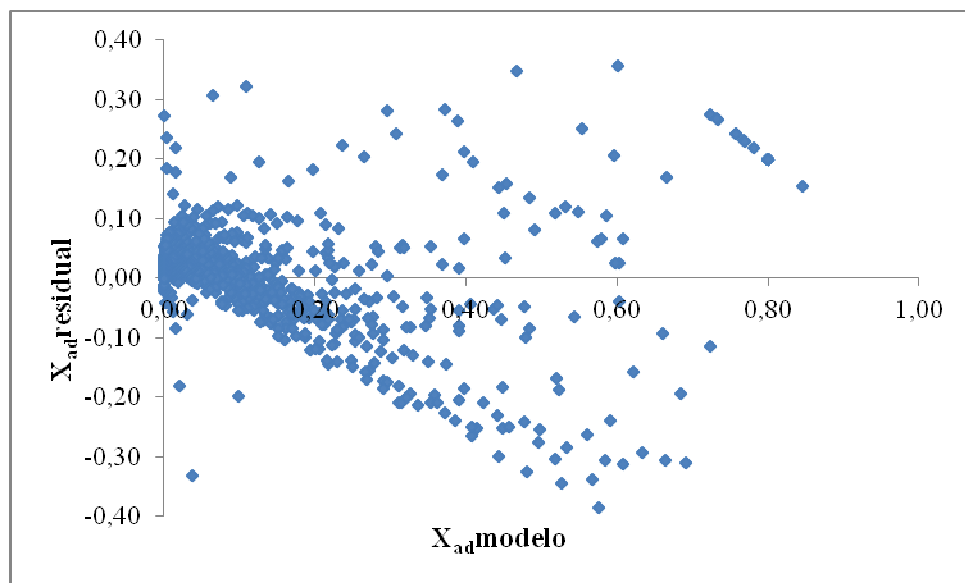
Como pode ser observado nas Figuras 62 e 63, ambos os modelos utilizados na generalização das curvas de taxa de secagem se ajustaram bem aos dados experimentais. As Figuras 64 a 67 representam seus respectivos resíduos obtidos para ambas as variedades de semente.



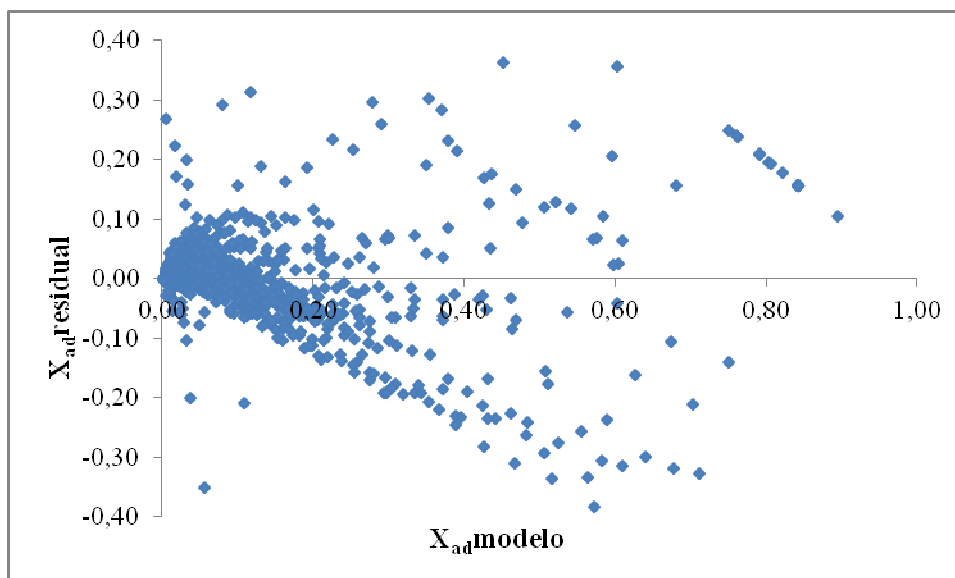
**Figura 64:** Gráfico de resíduos para o modelo de Hogdes (1982) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 65:** Gráfico de resíduos para o modelo de Toffoli (2005) obtido para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 66:** Gráfico de resíduos para o modelo de Hogdes (1982) obtido para as sementes de uva Bordô



**Figura 67:** Gráfico de resíduos para o modelo de Toffoli (2005) obtido para as sementes de uva Bordô

Observou-se pelos gráficos de resíduos dos ajustes das curvas de taxa de secagem, Figuras 64 a 67 que os resíduos tiveram uma distribuição aleatória em torno do zero, não apresentando nenhuma tendência específica dos pontos.

Nas Tabelas 34 e 35 têm-se os valores dos parâmetros obtidos para os modelos de Hogdes (1982) e Toffoli (2005), respectivamente, bem como os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do Teste F e do RM.

**Tabela 34:** Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de Hogdes (1982)

| Variedade | $R^2$  | $a_4$  | $b_4$  | Teste F | RM     |
|-----------|--------|--------|--------|---------|--------|
| Cabernet  | 0,8909 | 0,3177 | 5,4320 | 45,8563 | 0,0842 |
| Bordô     | 0,8990 | 0,3148 | 4,4623 | 46,4990 | 0,0119 |

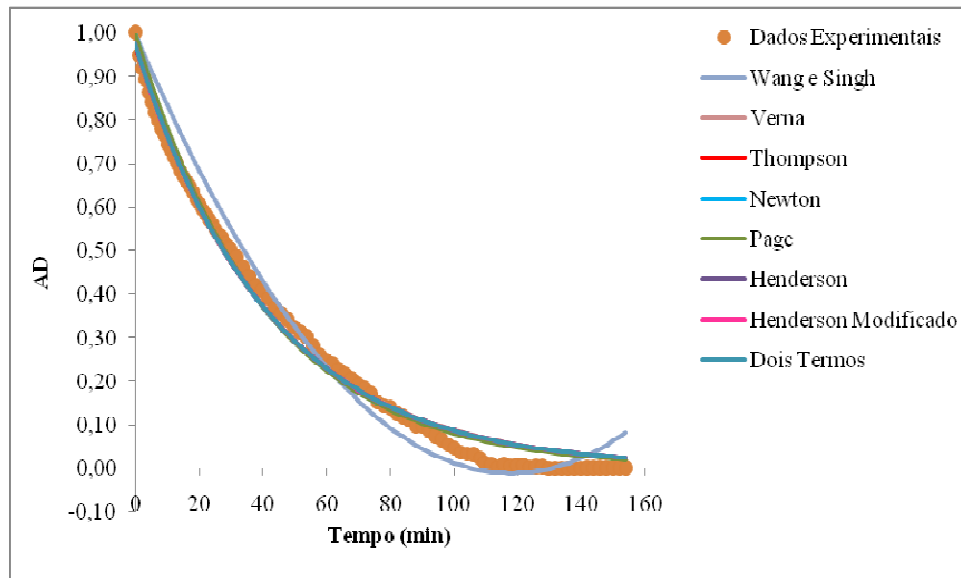
**Tabela 35:** Parâmetros obtidos na generalização das curvas de taxa de secagem pelo modelo de Toffoli (2005)

| Variedade | $R^2$  | $a_5$  | $b_5$   | $c_5$  | Teste F | RM     |
|-----------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Cabernet  | 0,9104 | 0,2116 | -0,9240 | 0,2943 | 52,6613 | 0,0767 |
| Bordô     | 0,9181 | 0,2526 | -0,9023 | 0,2831 | 55,0156 | 0,0118 |

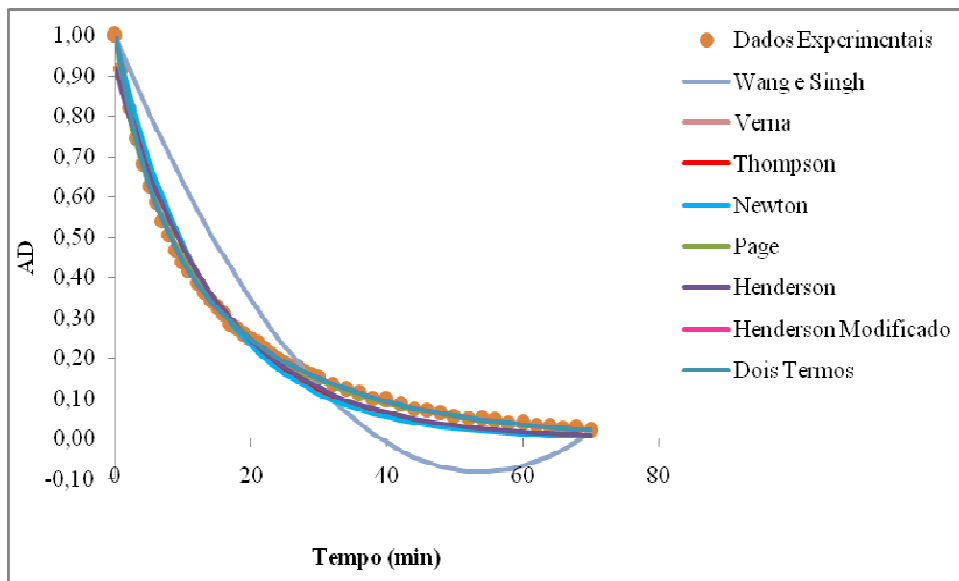
Por meio das Tabelas 34 e 35, verificou-se que o modelo de Toffoli (2005) conseguiu um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando valores de  $R^2$  e do Teste F superiores aos do modelo de Hogdes (1982), bem como um menor valor do RM, para ambas as variedades.

#### 4.4.4 Ajustes dos Modelos Cinéticos de Secagem

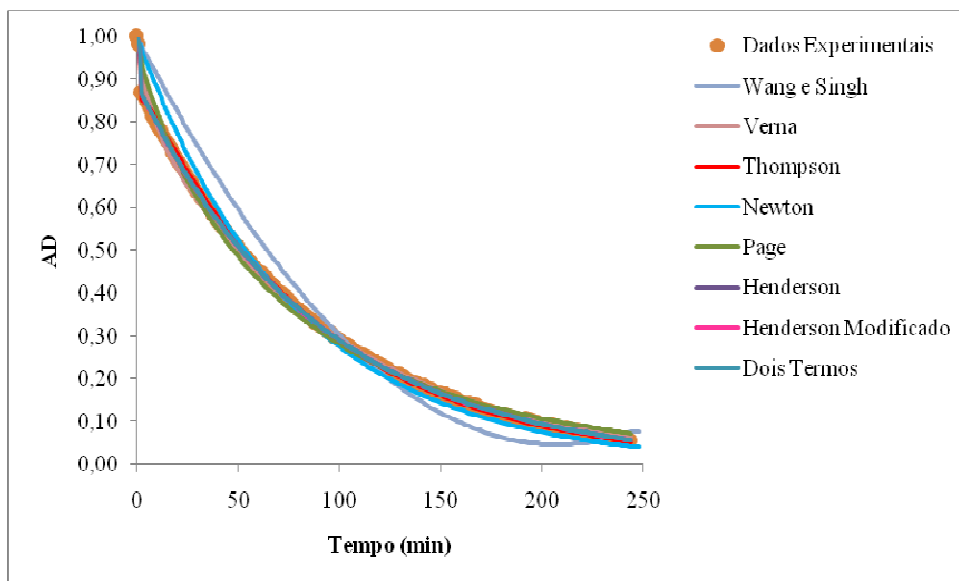
Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos matemáticos apresentados na Tabela 9. Os comportamentos dos modelos matemáticos para a cinética de secagem, que relacionam a umidade adimensional (AD) em função do tempo, estão mostrados nas Figuras 68 a 71 para as temperaturas de 40 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s. Os ajustes para as demais condições de secagem estão apresentados no Apêndice 2.



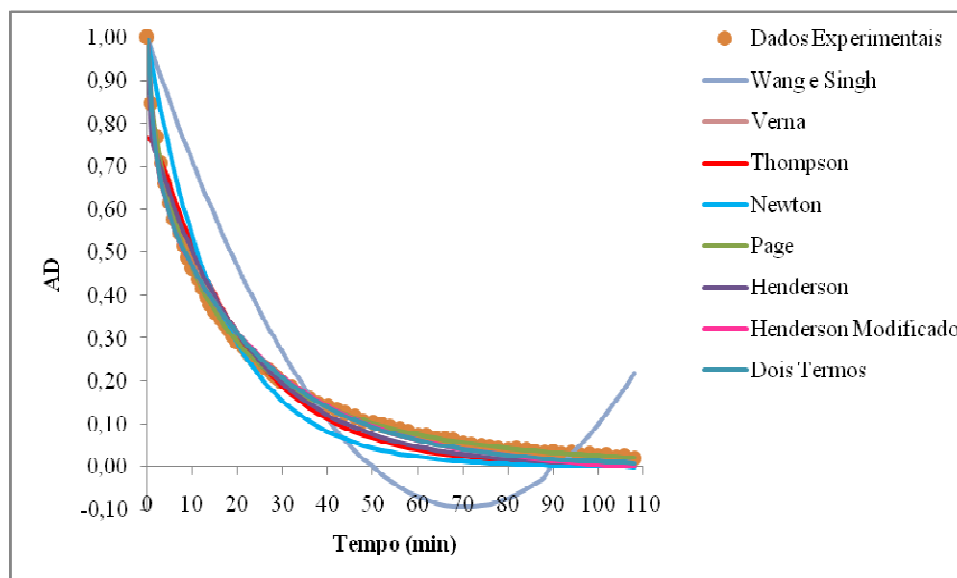
**Figura 68:** Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Cabernet Sauvignon na temperatura de 40°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 69:** Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Cabernet Sauvignon na temperatura de 80°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 70:** Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Bordô na temperatura de 40°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 71:** Ajustes de modelos matemáticos para as sementes de uva Bordô na temperatura de 80°C e velocidade do ar de 0,8 m/s

Por meio das Figuras 68 a 71, observa-se que o modelo de Wang e Singh (1978), não conseguiu representar satisfatoriamente os dados experimentais, principalmente para a temperatura de 80°C. O comportamento dos modelos para todas as temperaturas e velocidades do ar de 1,2 e 1,6 m/s foi o mesmo obtido para a velocidade do ar de 0,8 m/s.

Os modelos propostos apresentaram uma boa relação com os dados experimentais, não sendo possível determinar qual é o melhor modelo apenas observando os gráficos. Assim, os melhores modelos foram escolhidos com base nos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e do Teste F e nos menores valores da raiz do erro médio (RM). Os valores de  $R^2$ , do Teste F e do RM para todas as condições de secagem estudadas estão mostrados nas Tabelas 36 a 51.

**Tabela 36:** Análise do ajuste do modelo de Wang e Singh

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C    | 60°C    | 70°C    | 80°C    |
|------------------|-------------------------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| 0,8              | $R^2$                   | 0,9929   | 0,9854   | 0,9715  | 0,9682  | 0,9091  | 0,8695  |
| 1,2              |                         | 0,9832   | 0,9545   | 0,9720  | 0,9312  | 0,9863  | 0,8176  |
| 1,6              |                         | 0,9844   | 0,9763   | 0,9520  | 0,9286  | 0,8385  | 0,8189  |
| 0,8              | F                       | 179,1268 | 87,7636  | 47,9409 | 42,0928 | 17,8611 | 12,3922 |
| 1,2              |                         | 136,1357 | 105,9438 | 49,9045 | 22,5345 | 14,7659 | 8,8056  |
| 1,6              |                         | 98,0812  | 62,9058  | 31,2528 | 21,1032 | 10,8612 | 9,9458  |
| 0,8              | RM                      | 0,0379   | 0,0509   | 0,0673  | 0,0702  | 0,1044  | 0,1212  |
| 1,2              |                         | 0,0466   | 0,0592   | 0,0667  | 0,0947  | 0,1118  | 0,1390  |
| 1,6              |                         | 0,0513   | 0,0615   | 0,0830  | 0,0969  | 0,1295  | 0,1331  |

**Tabela 37:** Análise do ajuste do modelo de Newton

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9866   | 0,9941   | 0,9973   | 0,9983   | 0,9902   | 0,9911   |
| 1,2              |                         | 0,9928   | 0,9036   | 0,9961   | 0,9939   | 0,9935   | 0,9861   |
| 1,6              |                         | 0,9898   | 0,9945   | 0,9964   | 0,9941   | 0,9857   | 0,9811   |
| 0,8              | F                       | 84,1046  | 187,0083 | 416,9808 | 639,9123 | 123,2211 | 120,6765 |
| 1,2              |                         | 301,1871 | 53,7432  | 299,8848 | 197,0611 | 163,1480 | 65,8910  |
| 1,6              |                         | 135,5450 | 237,6825 | 224,4646 | 192,8060 | 77,7983  | 58,8883  |
| 0,8              | RM                      | 0,0520   | 0,0325   | 0,0208   | 0,0163   | 0,0348   | 0,0325   |
| 1,2              |                         | 0,0305   | 0,0850   | 0,0250   | 0,0284   | 0,0286   | 0,0400   |
| 1,6              |                         | 0,0394   | 0,0297   | 0,0280   | 0,0282   | 0,0400   | 0,0448   |

**Tabela 38:** Análise do ajuste do modelo de Thompson

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9868   | 0,9944   | 0,9980   | 0,9985   | 0,9931   | 0,9933   |
| 1,2              |                         | 0,9960   | 0,9326   | 0,9970   | 0,9963   | 0,9953   | 0,9899   |
| 1,6              |                         | 0,9906   | 0,9962   | 0,9973   | 0,9964   | 0,9908   | 0,9884   |
| 0,8              | F                       | 87,1505  | 192,7387 | 552,3560 | 735,1316 | 163,5743 | 149,7202 |
| 1,2              |                         | 578,9010 | 68,3849  | 383,4918 | 305,4758 | 215,5243 | 82,6173  |
| 1,6              |                         | 142,4948 | 324,2622 | 424,5616 | 294,8440 | 109,7377 | 85,0339  |
| 0,8              | RM                      | 0,0517   | 0,0316   | 0,0178   | 0,0151   | 0,0292   | 0,0283   |
| 1,2              |                         | 0,0214   | 0,0716   | 0,0216   | 0,0221   | 0,0242   | 0,0340   |
| 1,6              |                         | 0,0398   | 0,0247   | 0,0197   | 0,0221   | 0,0321   | 0,0351   |

**Tabela 39:** Análise do ajuste do modelo de Verna

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9967   | 0,9945   | 0,9975   | 0,9988   | 0,9991   | 0,9998   |
| 1,2              |                         | 0,9970   | 0,9654   | 0,9976   | 0,9996   | 0,9997   | 0,9967   |
| 1,6              |                         | 0,9908   | 0,9945   | 0,9993   | 0,9994   | 0,9998   | 0,9998   |
| 0,8              | F                       | 367,4443 | 195,5214 | 467,8051 | 892,6089 | 1329,685 | 6568,307 |
| 1,2              |                         | 843,0477 | 132,1175 | 463,1467 | 2905,469 | 3574,183 | 248,7014 |
| 1,6              |                         | 144,8921 | 237,6831 | 1579,704 | 1888,924 | 4975,813 | 5205,140 |
| 0,8              | RM                      | 0,0256   | 0,0313   | 0,0197   | 0,0136   | 0,0101   | 0,0042   |
| 1,2              |                         | 0,0177   | 0,0517   | 0,0196   | 0,0071   | 0,0058   | 0,0194   |
| 1,6              |                         | 0,0395   | 0,0297   | 0,0101   | 0,0086   | 0,0047   | 0,0044   |



**Tabela 40:** Análise do ajuste do modelo de Page

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9890   | 0,9941   | 0,9977   | 0,9985   | 0,9989   | 0,9994   |
| 1,2              |                         | 0,9954   | 0,9607   | 0,9965   | 0,9992   | 0,9993   | 0,9950   |
| 1,6              |                         | 0,9898   | 0,9957   | 0,9981   | 0,9987   | 0,99969  | 0,9989   |
| 0,8              | F                       | 108,8000 | 189,8170 | 482,8200 | 723,7700 | 1009,410 | 1893,384 |
| 1,2              |                         | 510,6180 | 113,5436 | 327,6349 | 1416,547 | 1548,080 | 165,2355 |
| 1,6              |                         | 135,2741 | 290,6786 | 619,6235 | 805,7722 | 3168,852 | 948,6075 |
| 0,8              | RM                      | 0,0471   | 0,0324   | 0,0192   | 0,0152   | 0,0116   | 0,0078   |
| 1,2              |                         | 0,0229   | 0,0551   | 0,0237   | 0,0102   | 0,0089   | 0,0240   |
| 1,6              |                         | 0,0416   | 0,0263   | 0,0163   | 0,0133   | 0,0059   | 0,0104   |

**Tabela 41:** Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis Modificado

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9880   | 0,9944   | 0,9982   | 0,9986   | 0,9991   | 0,9998   |
| 1,2              |                         | 0,9966   | 0,9679   | 0,9973   | 0,9998   | 0,9997   | 0,9967   |
| 1,6              |                         | 0,9907   | 0,9966   | 0,9998   | 0,9994   | 0,9998   | 0,9998   |
| 0,8              | F                       | 86,1231  | 194,0994 | 627,1226 | 799,4047 | 1336,803 | 6759,239 |
| 1,2              |                         | 551,4926 | 139,9523 | 422,5876 | 6123,770 | 3720,573 | 249,6920 |
| 1,6              |                         | 143,4803 | 359,7695 | 5463,312 | 1910,993 | 7823,085 | 5282,583 |
| 0,8              | RM                      | 0,0518   | 0,0314   | 0,0166   | 0,0144   | 0,0101   | 0,0041   |
| 1,2              |                         | 0,0217   | 0,0499   | 0,0206   | 0,0049   | 0,0057   | 0,0194   |
| 1,6              |                         | 0,0396   | 0,0234   | 0,0054   | 0,0086   | 0,0037   | 0,0044   |

**Tabela 42:** Análise do ajuste do modelo de Dois Termos

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9868   | 0,9944   | 0,9982   | 0,9986   | 0,9991   | 0,9998   |
| 1,2              |                         | 0,9966   | 0,9671   | 0,9973   | 0,9996   | 0,9997   | 0,9967   |
| 1,6              |                         | 0,9907   | 0,9966   | 0,9993   | 0,9994   | 0,9998   | 0,9998   |
| 0,8              | F                       | 86,1625  | 194,1611 | 627,1523 | 799,4046 | 1336,803 | 6759,238 |
| 1,2              |                         | 707,4841 | 136,8184 | 422,5726 | 2923,656 | 3720,573 | 249,6920 |
| 1,6              |                         | 143,4804 | 1525,77  | 1579,721 | 1910,993 | 5080,422 | 5209,408 |
| 0,8              | RM                      | 0,0518   | 0,0314   | 0,0166   | 0,0144   | 0,0101   | 0,0041   |
| 1,2              |                         | 0,0193   | 0,0504   | 0,0206   | 0,0071   | 0,0057   | 0,0194   |
| 1,6              |                         | 0,0396   | 0,0036   | 0,0101   | 0,0086   | 0,0046   | 0,0044   |

**Tabela 43:** Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9868   | 0,9944   | 0,9982   | 0,9986   | 0,9949   | 0,9948   |
| 1,2              |                         | 0,9966   | 0,9411   | 0,9973   | 0,9975   | 0,9966   | 0,9924   |
| 1,6              |                         | 0,9907   | 0,9966   | 0,9982   | 0,9975   | 0,9938   | 0,9925   |
| 0,8              | F                       | 86,1621  | 194,0993 | 627,1256 | 799,4044 | 215,4883 | 190,8431 |
| 1,2              |                         | 707,4791 | 76,9182  | 422,5789 | 451,0591 | 289,3107 | 107,3655 |
| 1,6              |                         | 143,4806 | 359,7687 | 648,3023 | 429,5946 | 158,8201 | 129,2510 |
| 0,8              | RM                      | 0,0518   | 0,0314   | 0,0166   | 0,0144   | 0,0252   | 0,0248   |
| 1,2              |                         | 0,0193   | 0,0671   | 0,0206   | 0,0181   | 0,0207   | 0,0295   |
| 1,6              |                         | 0,0396   | 0,0234   | 0,0158   | 0,0181   | 0,0264   | 0,0281   |

**Tabela 44:** Análise do ajuste do modelo de Wang e Singh

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C    | 40°C    | 50°C    | 60°C    | 70°C    | 80°C    |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9041  | 0,9733  | 0,9058  | 0,8687  | 0,8578  | 0,8781  |
| 1,2              |                         | 0,9314  | 0,8561  | 0,7804  | 0,4862  | 0,6508  | 0,5701  |
| 1,6              |                         | 0,8715  | 0,9227  | 0,7906  | 0,7072  | 0,5659  | 0,5731  |
| 0,8              | F                       | 40,0857 | 57,9952 | 73,7394 | 36,9575 | 34,9406 | 26,5474 |
| 1,2              |                         | 48,1301 | 23,0170 | 12,0556 | 8,0116  | 11,5436 | 8,5685  |
| 1,6              |                         | 28,8899 | 46,5401 | 20,8458 | 15,8833 | 10,5954 | 9,4492  |
| 0,8              | RM                      | 0,1299  | 0,0023  | 0,0701  | 0,0873  | 0,0846  | 0,0872  |
| 1,2              |                         | 0,0750  | 0,1047  | 0,1184  | 0,1643  | 0,1351  | 0,1478  |
| 1,6              |                         | 0,0926  | 0,0757  | 0,1060  | 0,1187  | 0,1402  | 0,1461  |

**Tabela 45:** Análise do ajuste do modelo de Newton

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C    | 40°C     | 50°C    | 60°C    | 70°C    | 80°C     |
|------------------|-------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9212  | 0,9790   | 0,9281  | 0,9263  | 0,9191  | 0,9763   |
| 1,2              |                         | 0,9391  | 0,9069   | 0,8835  | 0,7382  | 0,9017  | 0,9317   |
| 1,6              |                         | 0,9219  | 0,9622   | 0,8977  | 0,8632  | 0,8412  | 0,8569   |
| 0,8              | F                       | 31,0366 | 225,4690 | 93,7021 | 61,2101 | 56,8630 | 114,1691 |
| 1,2              |                         | 49,2187 | 31,5410  | 34,7319 | 11,6851 | 30,3641 | 34,7150  |
| 1,6              |                         | 43,2999 | 86,6668  | 36,5010 | 27,6418 | 21,1385 | 20,5940  |
| 0,8              | RM                      | 0,1429  | 0,0362   | 0,0613  | 0,0654  | 0,0639  | 0,0385   |
| 1,2              |                         | 0,0708  | 0,0843   | 0,0776  | 0,1173  | 0,0717  | 0,0589   |
| 1,6              |                         | 0,0722  | 0,0530   | 0,0741  | 0,0812  | 0,0848  | 0,0846   |

**Tabela 46:** Análise do ajuste do modelo de Thompson

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C    | 70°C    | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9868   | 0,9871   | 0,9385   | 0,9471  | 0,9529  | 0,9838   |
| 1,2              |                         | 0,9441   | 0,9238   | 0,9523   | 0,8628  | 0,9445  | 0,9681   |
| 1,6              |                         | 0,9500   | 0,9724   | 0,9417   | 0,9358  | 0,9172  | 0,9047   |
| 0,8              | F                       | 105,5449 | 44,5082  | 103,9655 | 77,6710 | 86,9706 | 155,2199 |
| 1,2              |                         | 50,3676  | 22,0455  | 70,8341  | 5,7024  | 45,9295 | 62,4991  |
| 1,6              |                         | 58,9833  | 109,3290 | 55,4550  | 49,0539 | 33,3919 | 26,0752  |
| 0,8              | RM                      | 0,0467   | 0,0025   | 0,0528   | 0,0517  | 0,0452  | 0,0317   |
| 1,2              |                         | 0,0677   | 0,0761   | 0,0495   | 0,0044  | 0,0538  | 0,0402   |
| 1,6              |                         | 0,0577   | 0,0452   | 0,0559   | 0,0556  | 0,0612  | 0,0690   |

**Tabela 47:** Análise do ajuste do modelo de Verna

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,8676   | 0,9466   | 0,9447   | 0,9636   | 0,9892   | 0,9964   |
| 1,2              |                         | 0,9449   | 0,9319   | 0,9914   | 0,9033   | 0,9945   | 0,9991   |
| 1,6              |                         | 0,9598   | 0,9764   | 0,9951   | 0,9950   | 0,9907   | 0,9621   |
| 0,8              | F                       | 120,3677 | 130,4221 | 114,8169 | 111,4835 | 374,9194 | 702,7741 |
| 1,2              |                         | 51,0648  | 38,0629  | 396,2840 | 23,9254  | 462,7836 | 2368,359 |
| 1,6              |                         | 72,9655  | 126,9548 | 650,0112 | 632,0869 | 300,3634 | 65,4855  |
| 0,8              | RM                      | 0,0751   | 0,0652   | 0,0537   | 0,0459   | 0,0232   | 0,0147   |
| 1,2              |                         | 0,0672   | 0,0720   | 0,0209   | 0,0712   | 0,0168   | 0,0065   |
| 1,6              |                         | 0,0517   | 0,0418   | 0,0322   | 0,0154   | 0,0204   | 0,0434   |

**Tabela 48:** Análise do ajuste do modelo de Page

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C      | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9440   | 0,9956    | 0,9397   | 0,9567   | 0,9861   | 0,9939   |
| 1,2              |                         | 0,9395   | 0,9243    | 0,9930   | 0,8781   | 0,9930   | 0,9937   |
| 1,6              |                         | 0,9531   | 0,9720    | 0,9923   | 0,9975   | 0,9920   | 0,9604   |
| 0,8              | F                       | 34,9534  | 1015,1450 | 106,4987 | 94,9948  | 291,5286 | 403,9995 |
| 1,2              |                         | 48,7441  | 35,0330   | 485,1405 | 19,5365  | 359,3748 | 315,5092 |
| 1,6              |                         | 1905,474 | 16,2760   | 41,8102  | 1265,640 | 1823,257 | 2937,260 |
| 0,8              | RM                      | 0,1394   | 0,0164    | 0,0561   | 0,0501   | 0,0264   | 0,0196   |
| 1,2              |                         | 0,0704   | 0,0759    | 0,0189   | 0,0800   | 0,0191   | 0,0180   |
| 1,6              |                         | 0,0004   | 0,0035    | 0,0017   | 0,0001   | 0,0003   | 0,0000   |

**Tabela 49:** Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis Modificado

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C    | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9819  | 0,9960   | 0,9416   | 0,9897   | 0,9892   | 0,9997   |
| 1,2              |                         | 0,9446  | 0,9276   | 0,9926   | 0,9075   | 0,9968   | 0,9994   |
| 1,6              |                         | 0,9621  | 0,9978   | 0,9930   | 0,9978   | 0,9934   | 0,9643   |
| 0,8              | F                       | 31,3023 | 2616,690 | 108,5494 | 1067,196 | 375,5010 | 7143,640 |
| 1,2              |                         | 50,6660 | 35,7155  | 449,3925 | 25,2045  | 780,9649 | 3366,622 |
| 1,6              |                         | 77,2438 | 117,3651 | 457,1284 | 1418,677 | 415,3163 | 69,0374  |
| 0,8              | RM                      | 0,1428  | 0,0159   | 0,0553   | 0,0134   | 0,0233   | 0,0047   |
| 1,2              |                         | 0,0675  | 0,0743   | 0,0196   | 0,0697   | 0,0130   | 0,0055   |
| 1,6              |                         | 0,0503  | 0,0435   | 0,0194   | 0,0103   | 0,0173   | 0,0423   |

**Tabela 50:** Análise do ajuste do modelo de Dois Termos

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C     | 40°C     | 50°C     | 60°C     | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9841   | 0,9960   | 0,9416   | 0,9636   | 0,9892   | 0,9965   |
| 1,2              |                         | 0,9926   | 0,9276   | 0,9926   | 0,9036   | 0,9945   | 0,9992   |
| 1,6              |                         | 0,9599   | 0,9745   | 0,9930   | 0,9956   | 0,9909   | 0,9623   |
| 0,8              | F                       | 104,7726 | 1094,764 | 108,5495 | 111,6251 | 375,5013 | 715,3559 |
| 1,2              |                         | 230,2665 | 35,7541  | 449,3905 | 24,1347  | 463,0098 | 2377,957 |
| 1,6              |                         | 72,8917  | 117,7637 | 457,0590 | 702,5947 | 302,2444 | 65,3350  |
| 0,8              | RM                      | 0,0488   | 0,0159   | 0,0553   | 0,0460   | 0,0233   | 0,0147   |
| 1,2              |                         | 0,0325   | 0,0743   | 0,0196   | 0,0712   | 0,0169   | 0,0065   |
| 1,6              |                         | 0,0517   | 0,0435   | 0,0194   | 0,0146   | 0,0203   | 0,0435   |

**Tabela 51:** Análise do ajuste do modelo de Henderson e Pabis

| Velocidade (m/s) | Parâmetros Estatísticos | 30°C    | 40°C     | 50°C     | 60°C    | 70°C     | 80°C     |
|------------------|-------------------------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|
| 0,8              | R <sup>2</sup>          | 0,9219  | 0,9896   | 0,9416   | 0,9542  | 0,9664   | 0,9883   |
| 1,2              |                         | 0,9446  | 0,9276   | 0,9692   | 0,8778  | 0,9618   | 0,9806   |
| 1,6              |                         | 0,9551  | 0,9745   | 0,9583   | 0,9582  | 0,9433   | 0,9244   |
| 0,8              | F                       | 31,3509 | 425,8189 | 108,5495 | 88,3978 | 119,6792 | 210,1240 |
| 1,2              |                         | 50,6665 | 35,7542  | 107,7800 | 18,8260 | 65,1577  | 100,6888 |
| 1,6              |                         | 64,8846 | 117,3651 | 75,7760  | 73,8443 | 47,7753  | 32,1228  |
| 0,8              | RM                      | 0,1428  | 0,0255   | 0,0553   | 0,0516  | 0,0411   | 0,0271   |
| 1,2              |                         | 0,0675  | 0,0743   | 0,0399   | 0,0801  | 0,0447   | 0,0314   |
| 1,6              |                         | 0,0548  | 0,0435   | 0,0473   | 0,0449  | 0,0507   | 0,0615   |

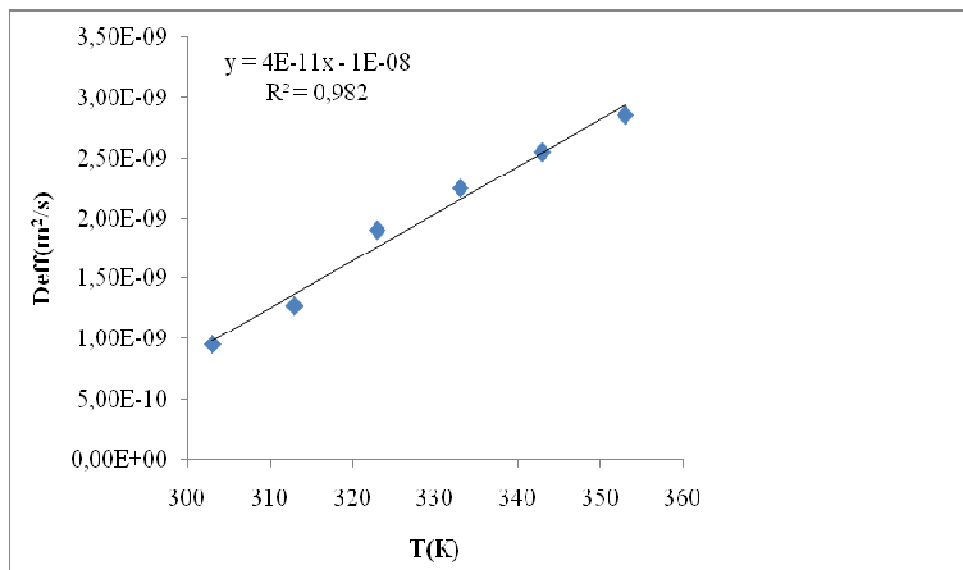
Observando as Tabelas 36 a 51 verifica-se que para as semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, em média, os modelos de Verna, Henderson e Pabis Modificado e Dois Termos sempre utilizados no estudo da secagem em camada delgada para a maioria dos produtos agrícolas, foram os que melhor representaram o comportamento do processo de variação do conteúdo de umidade das sementes em relação ao tempo, em função de seus

coeficientes de determinação, Teste F e do RM, podendo, então, serem considerados como representativos das variabilidades dos dados experimentais.

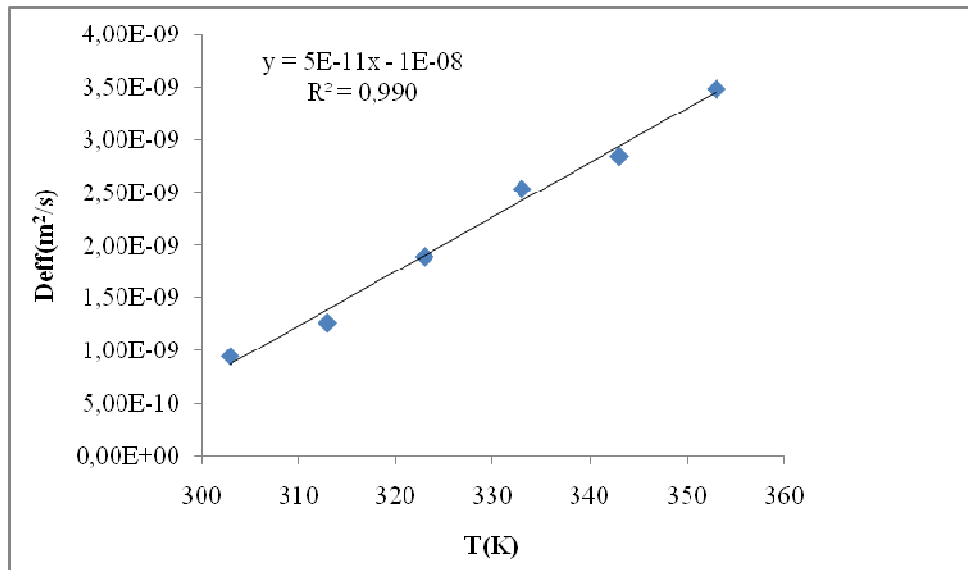
Clemente *et al.* (2008) e Roberts *et al.* (2008), também realizaram o ajuste de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva e verificaram que os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os de Peleg e o de Lewis, respectivamente, uma vez que apresentaram um maior valor do  $R^2$  e um menor erro.

#### 4.4.5 Determinação da Difusividade Efetiva e da Energia de Ativação

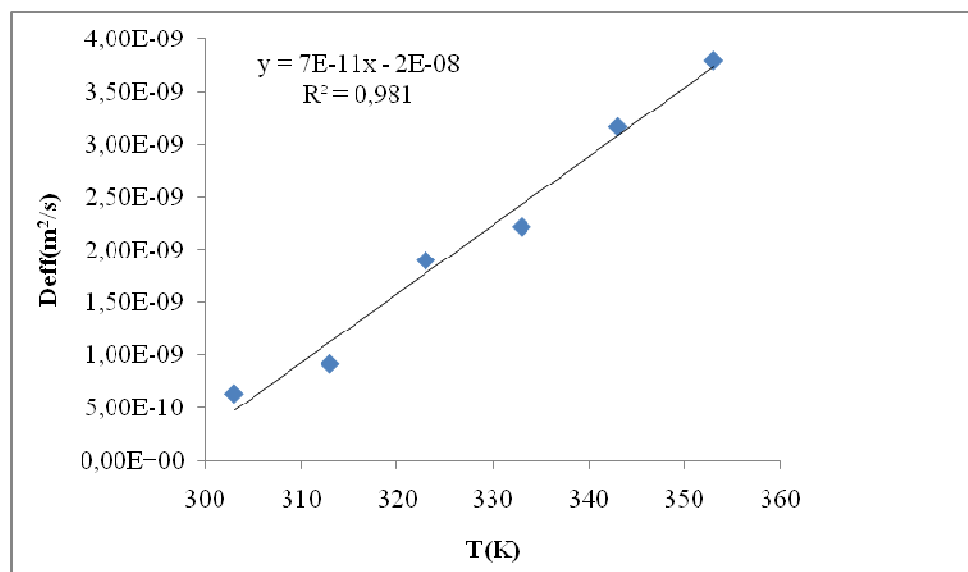
Para a secagem das sementes de uva em camada delgada, o coeficiente de difusividade efetiva ( $D_{\text{eff}}$ ) foi calculado pela Equação 34, assumindo que a espessura das amostras foi de 2,7 mm. A  $D_{\text{eff}}$  foi determinada para cada condição de secagem estudada, conforme mostram as Figuras 72 a 77.



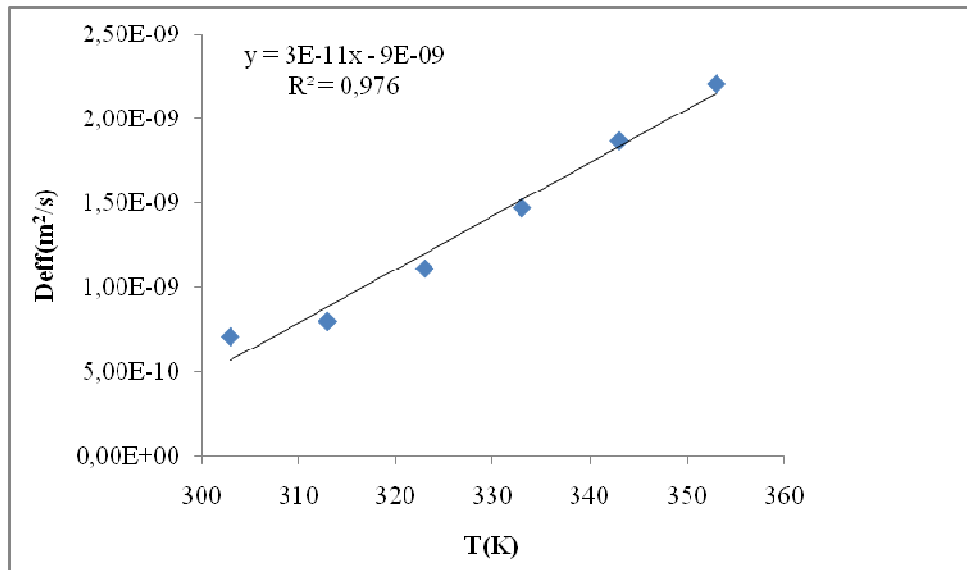
**Figura 72:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 0,8 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon



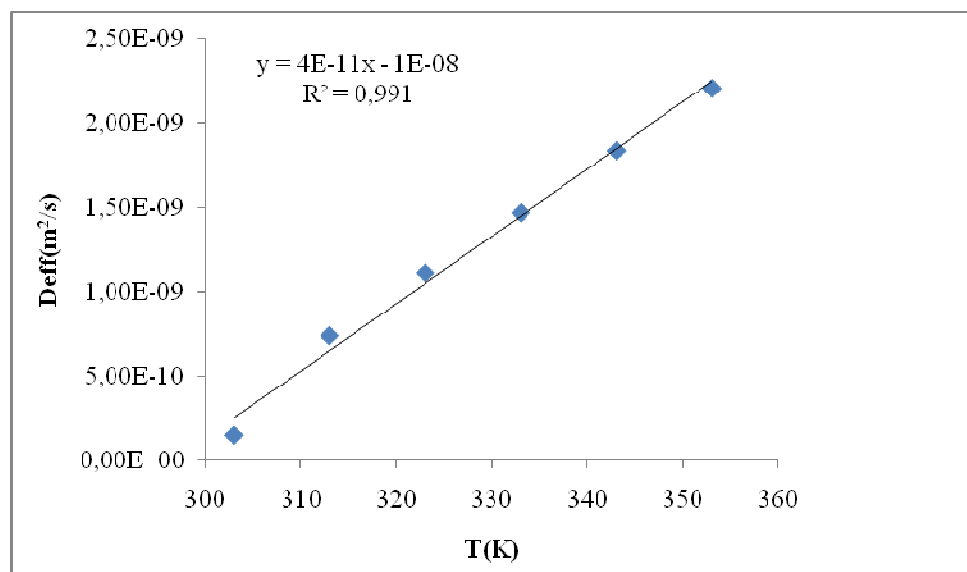
**Figura 73:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,2 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon



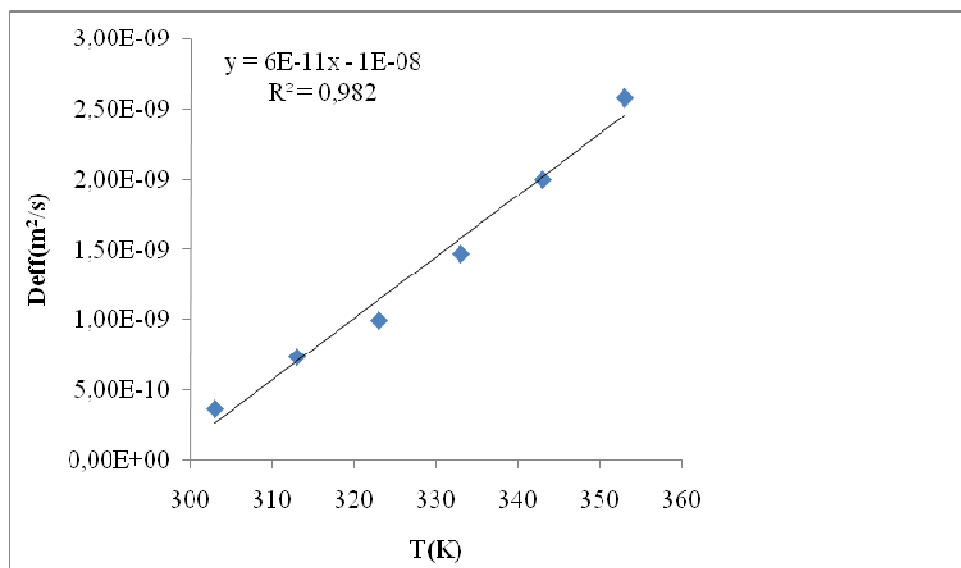
**Figura 74:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,6 m/s utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 75:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 0,8 m/s utilizando sementes de uva Bordô



**Figura 76:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,2 m/s utilizando sementes de uva Bordô



**Figura 77:** Efeito da temperatura na difusividade efetiva para velocidade do ar de 1,6 m/s utilizando sementes de uva Bordô

Pelas Figuras 72 a 77, pode-se observar um comportamento linear da difusividade em relação à temperatura para todas as velocidades do ar testadas.

Os valores da difusividade para as temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s estão apresentados na Tabela 52.

**Tabela 52:** Coeficientes de difusividade ( $m^2/s$ ) obtidos para todas as condições de secagem das sementes de uva

| T(°C) | Cabernet Sauvignon     |                        |                        | Bordô                  |                        |                        |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|       | v=0,8m/s               | v=1,2m/s               | v=1,6m/s               | v=0,8m/s               | v=1,2m/s               | v=1,6m/s               |
| 30    | 2,27.10 <sup>-10</sup> | 6,34.10 <sup>-10</sup> | 9,51.10 <sup>-10</sup> | 1,47.10 <sup>-10</sup> | 3,68.10 <sup>-10</sup> | 7,07.10 <sup>-10</sup> |
| 40    | 9,17.10 <sup>-10</sup> | 9,51.10 <sup>-10</sup> | 9,77.10 <sup>-10</sup> | 7,37.10 <sup>-10</sup> | 7,73.10 <sup>-10</sup> | 7,97.10 <sup>-10</sup> |
| 50    | 1,90.10 <sup>-9</sup>  | 1,95.10 <sup>-9</sup>  | 1,99.10 <sup>-9</sup>  | 1,11.10 <sup>-9</sup>  | 1,27.10 <sup>-9</sup>  | 1,31.10 <sup>-9</sup>  |
| 60    | 2,25.10 <sup>-9</sup>  | 2,29.10 <sup>-9</sup>  | 2,54.10 <sup>-9</sup>  | 1,36.10 <sup>-9</sup>  | 1,47.10 <sup>-9</sup>  | 1,57.10 <sup>-9</sup>  |
| 70    | 2,55.10 <sup>-9</sup>  | 2,67.10 <sup>-9</sup>  | 2,87.10 <sup>-9</sup>  | 1,84.10 <sup>-9</sup>  | 1,87.10 <sup>-9</sup>  | 2,00.10 <sup>-9</sup>  |
| 80    | 2,85.10 <sup>-9</sup>  | 3,80.10 <sup>-9</sup>  | 3,99.10 <sup>-9</sup>  | 2,21.10 <sup>-9</sup>  | 2,58.10 <sup>-9</sup>  | 2,68.10 <sup>-9</sup>  |

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 52, pode-se verificar que com o aumento da temperatura e velocidade do ar ocorre, também, o aumento da difusividade efetiva. Isto ocorre, pois a difusividade representa a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material, sendo então vaporizada. Segundo Madamba *et al.* (1996) os valores do coeficiente de difusividade para materiais alimentícios encontram-se



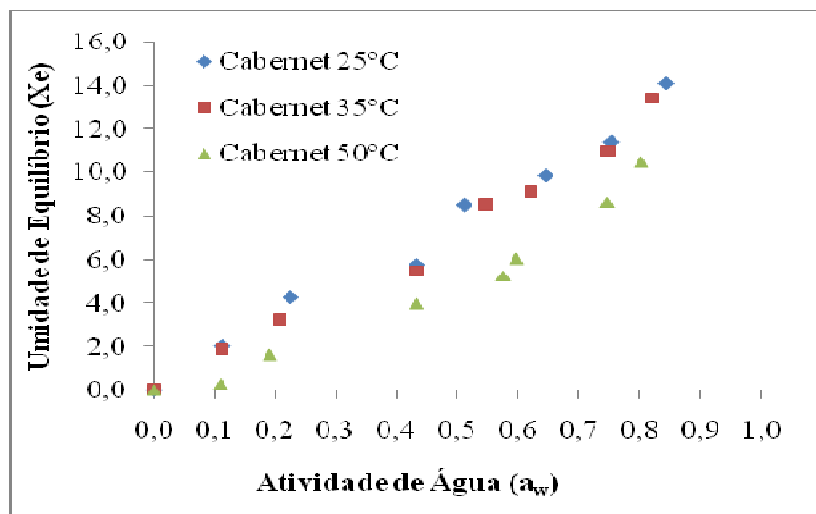
dentro de uma faixa de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, o que ocorreu em todas as condições de secagem estudadas.

A energia de ativação foi determinada linearizando-se a Equação 35 e seus valores para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s foram: 19,8779, 23,5577 e 32,8228 kJ/mol, e para as sementes de uva Bordô foram: 21,6829, 33,5354 e 40,6538 kJ/mol. Estes maiores valores da energia de ativação para as sementes de uva Bordô justifica o comportamento das curvas de secagem destas sementes, nas quais foram observados um maior tempo de secagem para se atingir a umidade de equilíbrio. A energia de ativação é uma barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado nas sementes e nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação, maior é a difusividade de água no material.

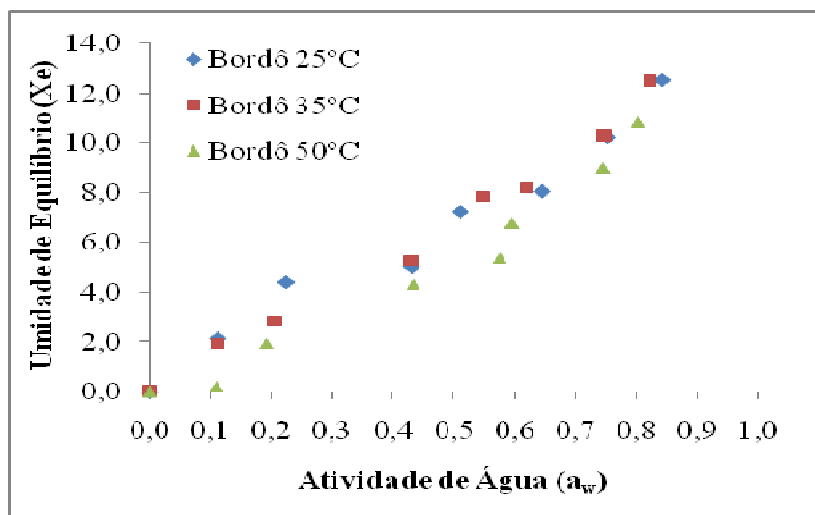
Clemente *et al.* (2008) determinaram a energia de ativação para a secagem de sementes de uva Bobal em leito fixo e obtiveram um valor de 74,1 kJ/mol, enquanto que, Roberts *et al.*, (2008) encontraram valores de energia de ativação de 40,14 kJ/mol para sementes de uva Riesling, 30,45 kJ/mol para sementes de uva Concórdia e 31,47 kJ/mol para sementes de uva Cabernet Franc, sendo estes, próximos aos obtidos para as sementes de uva Cabernet Sauvignon secas utilizando velocidade do ar de 1,6 m/s e para as sementes de uva Bordô, utilizando velocidades do ar de 1,2 e 1,6 m/s.

#### 4.4.6 Determinação das Isotermas de Equilíbrio pelo Método Estático

As isotermas de sorção foram realizadas nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, para as variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, sendo suas curvas apresentadas nas Figuras 78 e 79.



**Figura 78:** Isotermas de sorção nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C para sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 79:** Isotermas de sorção nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C para sementes de uva Bordô

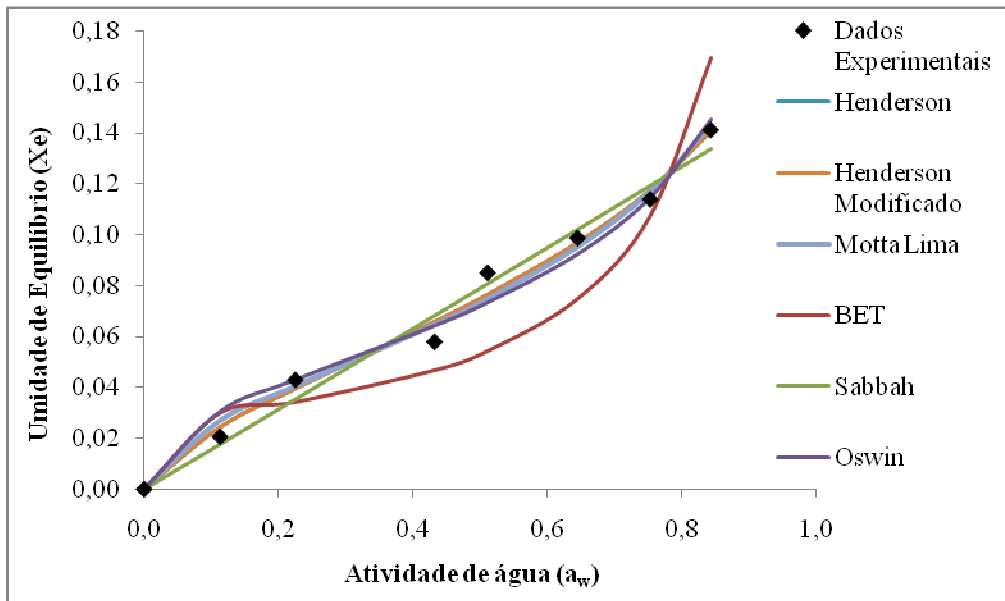
Observa-se, nas Figuras 78 e 79, que os dados experimentais, para ambas as variedades, apresentaram comportamentos semelhantes nas três temperaturas estudadas.

Nota-se também, que o aumento da temperatura de 25 para 35 °C não apresentou influência na umidade de equilíbrio para as duas variedades estudadas, por isso optou-se pela utilização de uma temperatura maior de secagem, sendo esta de 50°C.

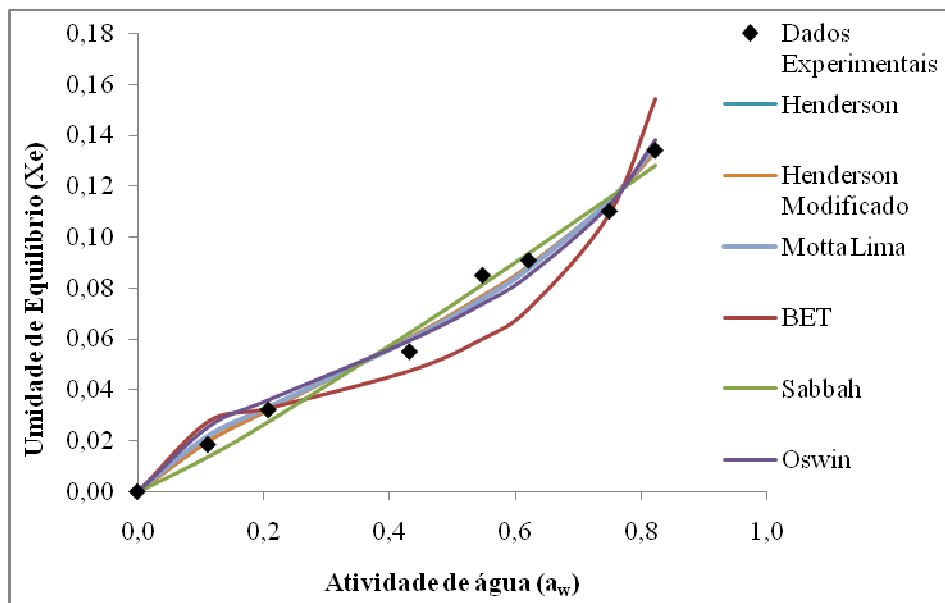
Para a atividade de água ( $a_w$ ) de 0,8, a umidade relativa para sementes de uva Cabernet Sauvignon ficou em torno de 14% e para as sementes de uva Bordô, a umidade relativa ficou em torno de 12%, para as temperaturas de 25 e 35 °C. Estes valores encontrados estão próximos às umidades relativas encontradas para trigo, soja, arroz e amendoim, cujas isotermas foram mostradas na Figura 5. Já para a temperatura de 50°C e atividade de água ( $a_w$ ) de 0,8, a umidade relativa para ambas as variedades de sementes, ficou em torno de 10%.

Com as isotermas de sorção pode-se verificar que após o processo de secagem das sementes de uva, deve-se ter uma preocupação com o armazenamento das mesmas para que não haja uma absorção demasiada de umidade. Segundo as isotermas de sorção das Figuras 78 e 79, para que as sementes permaneçam com um conteúdo de umidade menor que 10% (b.s.), a umidade relativa do ambiente de armazenamento não poderá ser maior que 75%.

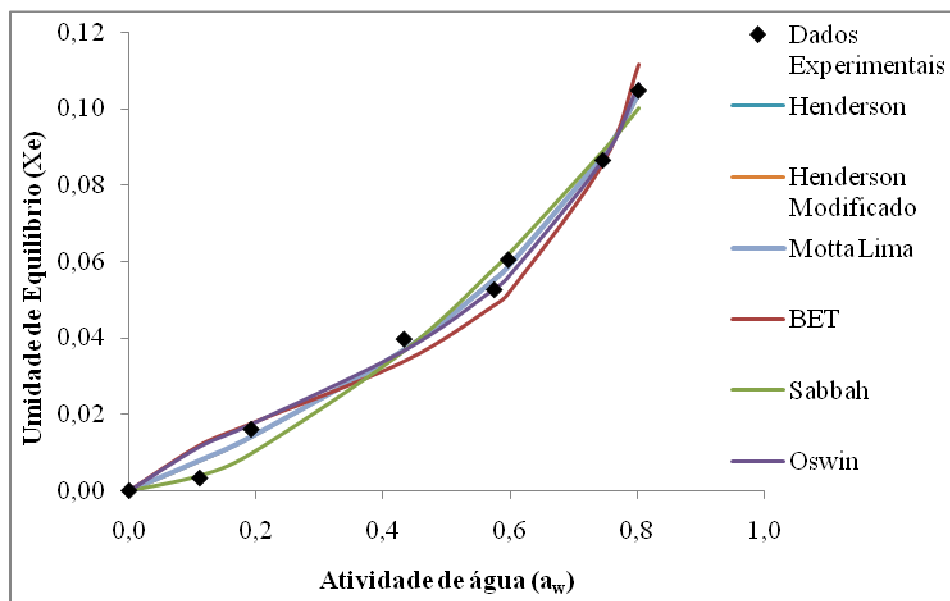
Também foi realizado o ajuste de modelos matemáticos aos dados de sorção obtidos. Nas Figuras 80 a 82, estão apresentados os ajustes realizados com os modelos de Henderson (1952), Henderson Modificado (1968), Motta Lima (1999), BET (1978), Sabbah (2001) e Oswin (1946), nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.



**Figura 80:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 25°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 81:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 35°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 82:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 50°C para as sementes de uva Cabernet Sauvignon

Pelas Figuras 80 a 82, nota-se que o modelo de BET não apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, principalmente para as menores temperaturas de secagem, entretanto, somente observando as curvas, fica difícil a verificação de qual modelo melhor representa os dados experimentais. Desta forma, a escolha do melhor modelo foi feita a partir dos valores de  $R^2$ , RM e Teste F, apresentados na Tabela 53.

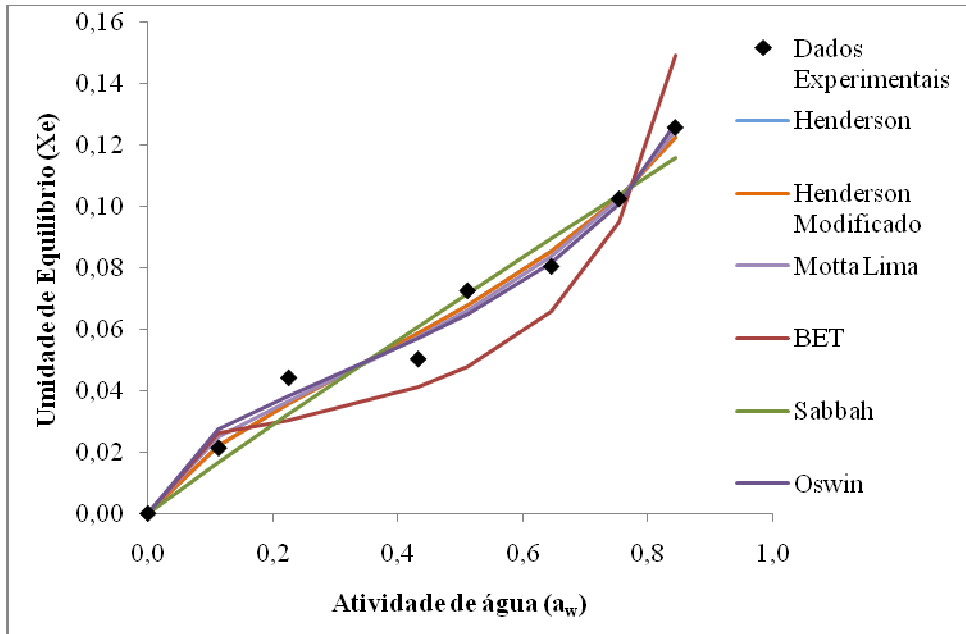
**Tabela 53:** Valores de  $R^2$ , RM e Teste F, para os ajustes dos modelos aos dados experimentais de isotermas de sorção para sementes de uva Cabernet Sauvignon

| Modelo                      | $R^2$  |        |        | RM                   |                      |                      | Teste F |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|---------|--------|--------|
|                             | 25°C   | 35°C   | 50°C   | 25°C                 | 35°C                 | 50°C                 | 25°C    | 35°C   | 50°C   |
| <b>Henderson</b>            | 0,9890 | 0,9924 | 0,9955 | $6,30 \cdot 10^{-5}$ | $4,13 \cdot 10^{-5}$ | $1,62 \cdot 10^{-5}$ | 310,89  | 427,27 | 581,09 |
| <b>Henderson Modificado</b> | 0,9890 | 0,9924 | 0,9955 | $6,30 \cdot 10^{-5}$ | $4,13 \cdot 10^{-5}$ | $1,62 \cdot 10^{-5}$ | 310,89  | 427,27 | 581,09 |
| <b>Motta Lima</b>           | 0,9864 | 0,9904 | 0,9954 | $7,81 \cdot 10^{-5}$ | $5,20 \cdot 10^{-5}$ | $1,63 \cdot 10^{-5}$ | 250,44  | 339,32 | 578,25 |
| <b>BET</b>                  | 0,8384 | 0,9017 | 0,9756 | $9,30 \cdot 10^{-4}$ | $5,38 \cdot 10^{-4}$ | $8,77 \cdot 10^{-5}$ | 20,13   | 31,94  | 106,57 |
| <b>Sabbah</b>               | 0,9730 | 0,9882 | 0,9891 | $1,02 \cdot 10^{-4}$ | $6,44 \cdot 10^{-5}$ | $3,90 \cdot 10^{-5}$ | 192,19  | 273,99 | 240,55 |
| <b>Oswin</b>                | 0,9796 | 0,9828 | 0,9900 | $1,17 \cdot 10^{-4}$ | $9,39 \cdot 10^{-5}$ | $3,58 \cdot 10^{-5}$ | 166,64  | 187,65 | 262,33 |

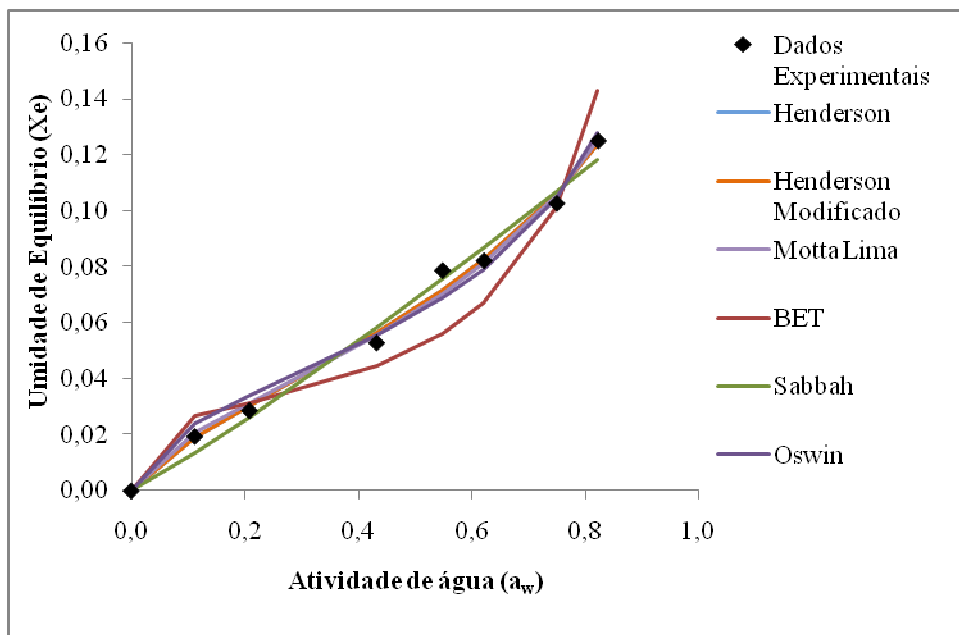
A partir dos resultados mostrados na Tabela 53, observa-se que os modelos que melhor se ajustaram às isotermas de sorção experimentais para as sementes de uva Cabernet Sauvignon foram os modelos de Henderson e Henderson Modificado, para todas as temperaturas estudadas. Na temperatura de 25°C, ambos os modelos obtiveram um  $R^2$  de 0,9890, um RM de  $6,30 \cdot 10^{-5}$  e um valor de 310,89 para o Teste F. Para a temperatura de 35

°C, os melhores modelos obtiveram um  $R^2$  de 0,9924, um RM de  $4,13.10^{-5}$  e um valor de Teste F de 427,27. Já na temperatura de 50 °C, estes modelos obtiveram um  $R^2$  de 0,9955, um RM de  $1,62.10^{-5}$  e um valor de Teste F de 581,09.

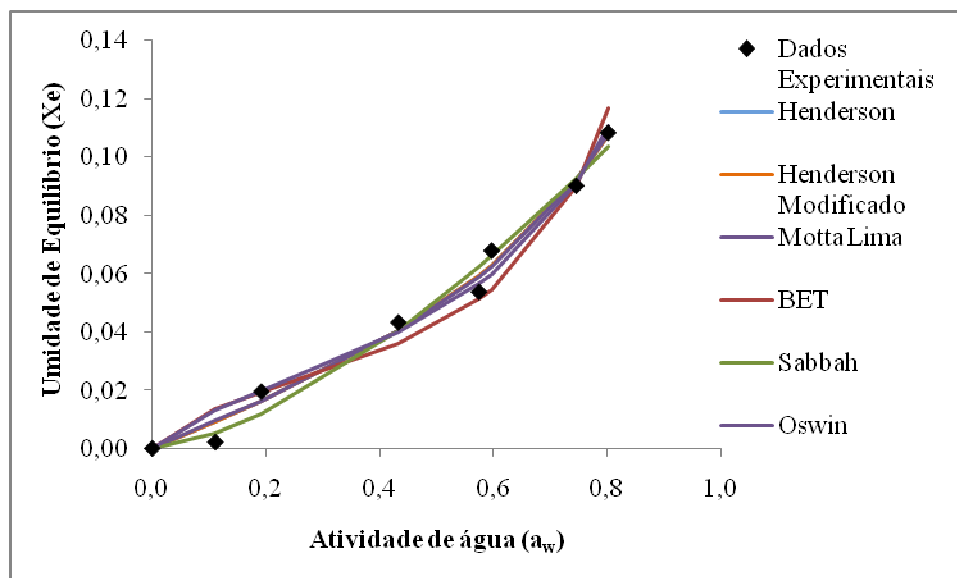
Nas Figuras 83 a 85, estão apresentados os ajustes dos modelos para as isotermas de sorção das sementes de uva Bordô, também nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.



**Figura 83:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 25°C para as sementes de uva Bordô



**Figura 84:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 35°C para as sementes de uva Bordô



**Figura 85:** Ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais das isotermas de sorção na temperatura de 50°C para as sementes de uva Bordô

Para as sementes da variedade Bordô, o modelo BET também não apresentou um bom ajuste para as menores temperaturas de secagem, como pode ser observado nas Figuras 83 a 85.

Na Tabela 54, estão apresentados os valores de  $R^2$ , RM e Teste F dos ajustes dos modelos às isotermas de sorção experimentais das sementes de uva Bordô, nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C.

**Tabela 54:** Valores de  $R^2$ , RM e Teste F, para os ajustes dos modelos aos dados experimentais de isotermas de sorção para sementes de uva Bordô

| Modelo                      | $R^2$  |        |        | RM             |                |                | Teste F |        |        |
|-----------------------------|--------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|---------|--------|--------|
|                             | 25°C   | 35°C   | 50°C   | 25°C           | 35°C           | 50°C           | 25°C    | 35°C   | 50°C   |
| <b>Henderson</b>            | 0,9857 | 0,9941 | 0,9881 | $7,00.10^{-5}$ | $2,70.10^{-5}$ | $4,65.10^{-5}$ | 214,69  | 560,00 | 223,97 |
| <b>Henderson Modificado</b> | 0,9857 | 0,9941 | 0,9881 | $7,00.10^{-5}$ | $2,70.10^{-5}$ | $4,65.10^{-5}$ | 214,69  | 560,00 | 223,97 |
| <b>Motta Lima</b>           | 0,9835 | 0,9929 | 0,9878 | $7,30.10^{-5}$ | $3,27.10^{-5}$ | $4,74.10^{-5}$ | 208,40  | 462,61 | 219,65 |
| <b>BET</b>                  | 0,8571 | 0,9089 | 0,9611 | $6,09.10^{-4}$ | $4,25.10^{-4}$ | $1,53.10^{-4}$ | 23,84   | 34,77  | 67,67  |
| <b>Sabbah</b>               | 0,9625 | 0,9872 | 0,9833 | $1,59.10^{-4}$ | $5,92.10^{-5}$ | $6,52.10^{-5}$ | 93,91   | 255,51 | 159,65 |
| <b>Oswin</b>                | 0,9851 | 0,9867 | 0,9809 | $6,06.10^{-5}$ | $6,12.10^{-5}$ | $7,49.10^{-5}$ | 208,95  | 247,11 | 138,89 |

A partir dos resultados da Tabela 54, nota-se que os modelos que melhor se ajustaram às isotermas de sorção experimentais para as sementes de uva Bordô foram os modelos de Henderson e Henderson Modificado, para todas as temperaturas estudadas. Na temperatura de 25°C, ambos os modelos obtiveram um  $R^2$  de 0,9857, um RM de  $7,00.10^{-5}$  e um valor de

214,69 para o Teste F. Para a temperatura de 35°C, os melhores modelos obtiveram um R<sup>2</sup> de 0,9941, um RM de  $2,70 \cdot 10^{-5}$  e um valor de Teste F de 560,00. Já na temperatura de 50°C, estes modelos obtiveram um R<sup>2</sup> de 0,9881, um RM de  $4,65 \cdot 10^{-5}$  e um valor de Teste F de 223,97.

Os parâmetros obtidos por regressão não linear dos modelos de melhor ajuste estão apresentados nas Tabelas 55 e 56.

**Tabela 55:** Parâmetros dos modelos de melhor ajuste para as isotermas de sorção das sementes de uva Cabernet Sauvignon nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C

| Modelo                      | T(°C) | B      | C      | D      |
|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|
| <b>Henderson</b>            | 25    | 0,6401 |        | 0,7447 |
|                             | 35    | 0,7093 |        | 1,1315 |
|                             | 50    | 0,9838 |        | 3,0280 |
| <b>Henderson Modificado</b> | 25    | 0,9058 | 1,5622 | 1,5294 |
|                             | 35    | 0,8636 | 1,4097 | 0,8198 |
|                             | 50    | 0,1801 | 1,0164 | 0,3231 |

**Tabela 56:** Parâmetros dos modelos de melhor ajuste para as isotermas de sorção das sementes de uva Bordô nas temperaturas de 25, 35 e 50 °C

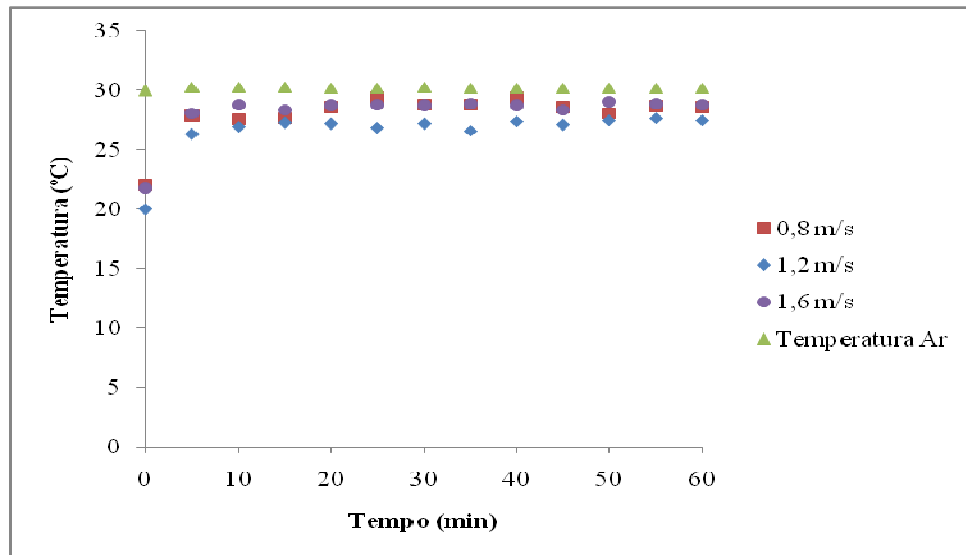
| Modelo                      | T(°C) | B      | C      | D      |
|-----------------------------|-------|--------|--------|--------|
| <b>Henderson</b>            | 25    | 0,6226 |        | 0,6187 |
|                             | 35    | 0,7049 |        | 1,0327 |
|                             | 50    | 0,9838 |        | 3,0280 |
| <b>Henderson Modificado</b> | 25    | 1,0628 | 1,6061 | 2,0738 |
|                             | 35    | 0,3521 | 1,4185 | 0,9458 |
|                             | 50    | 0,1801 | 1,0164 | 0,3231 |

Corrêa *et al.* (2006), que estudaram o equilíbrio higroscópico de milho, alpiste e painço, também obtiveram bons ajustes com os modelos de Henderson Modificado, para milho, e Oswin, para alpiste e painço. Almeida *et al.* (1999) obtiveram um bom ajuste utilizando o modelo de Oswin para predição dos valores de umidade de equilíbrio de gergelim nas temperaturas de 20 e 30 °C.

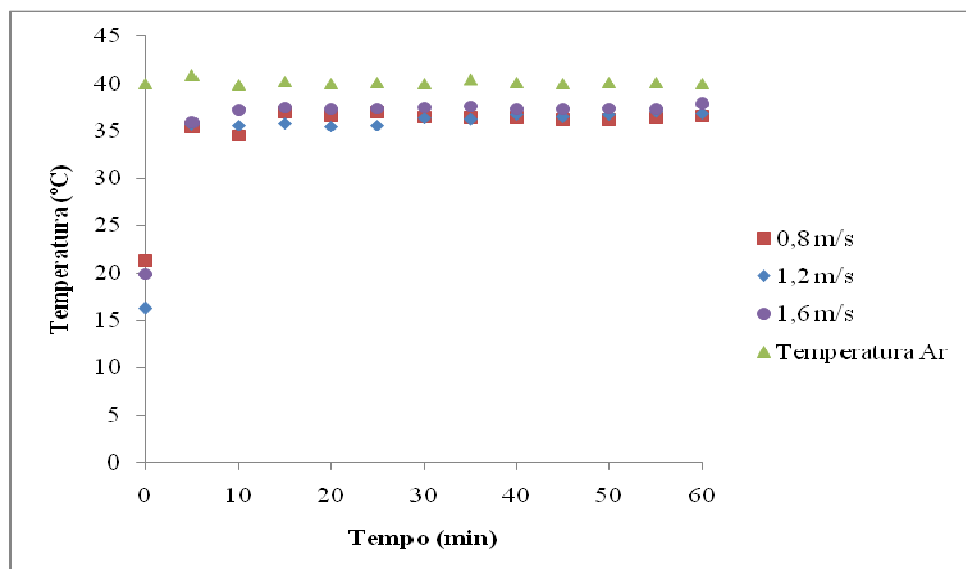
De modo geral, os modelos analisados apresentaram bons ajustes (com coeficientes de determinação maiores que 0,9), exceto o modelo de BET, que obteve os valores mais baixos de R<sup>2</sup> e Teste F e os maiores valores de RM.

#### 4.4.7 Determinação da Temperatura da Superfície das Sementes

As Figuras 86 a 97 mostram a temperatura do ar de secagem e a temperatura da superfície das sementes para todas as temperaturas de secagem e velocidades do ar estudadas.

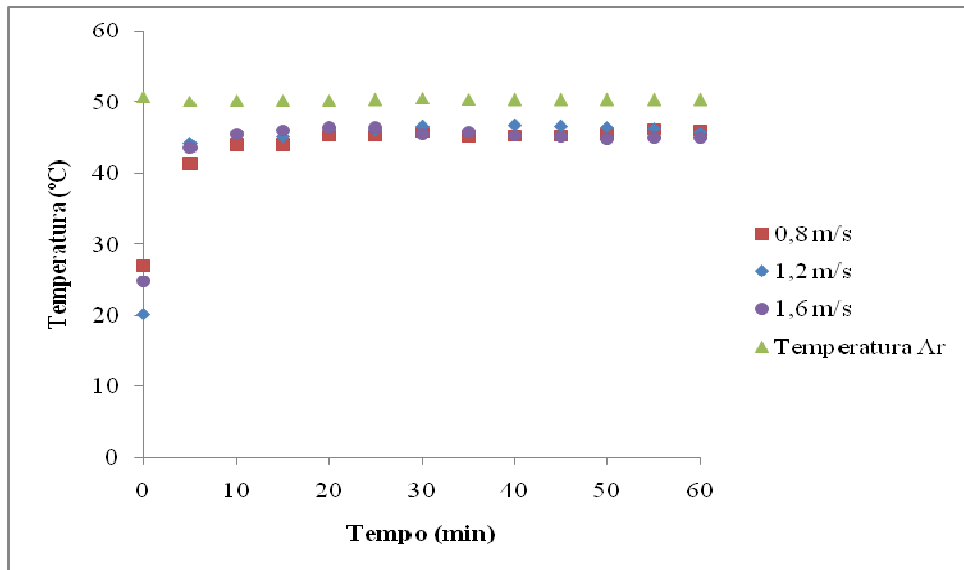


**Figura 86:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 30°C

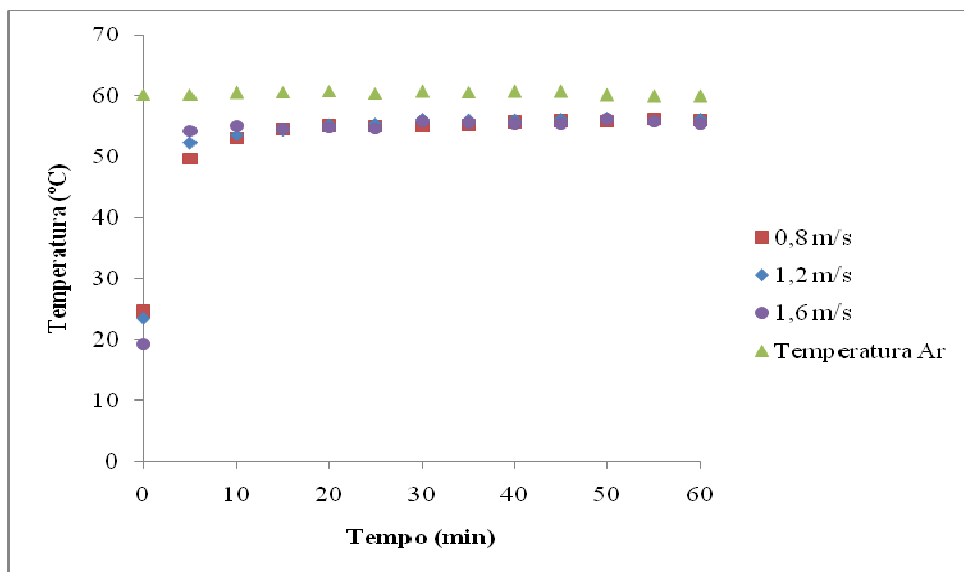


**Figura 87:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 40°C

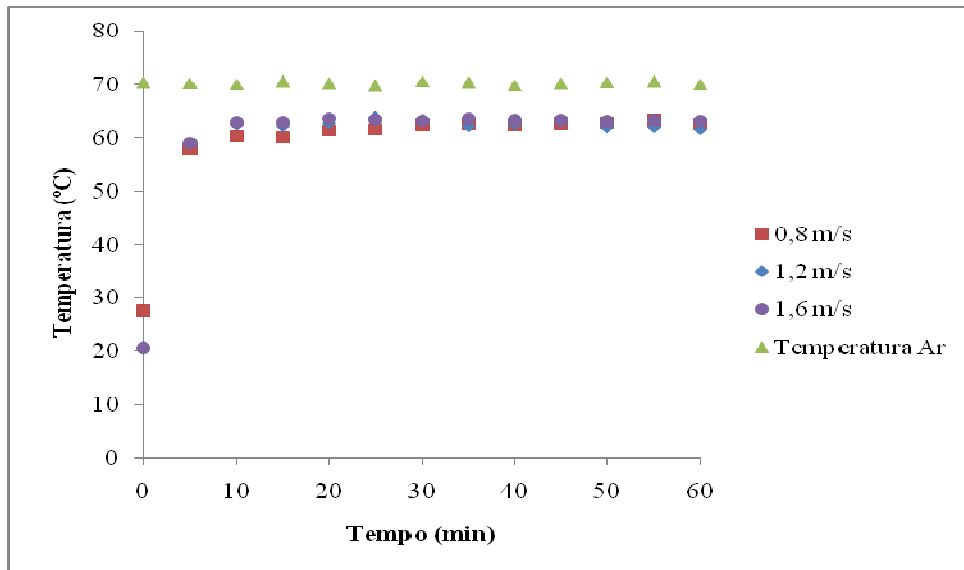




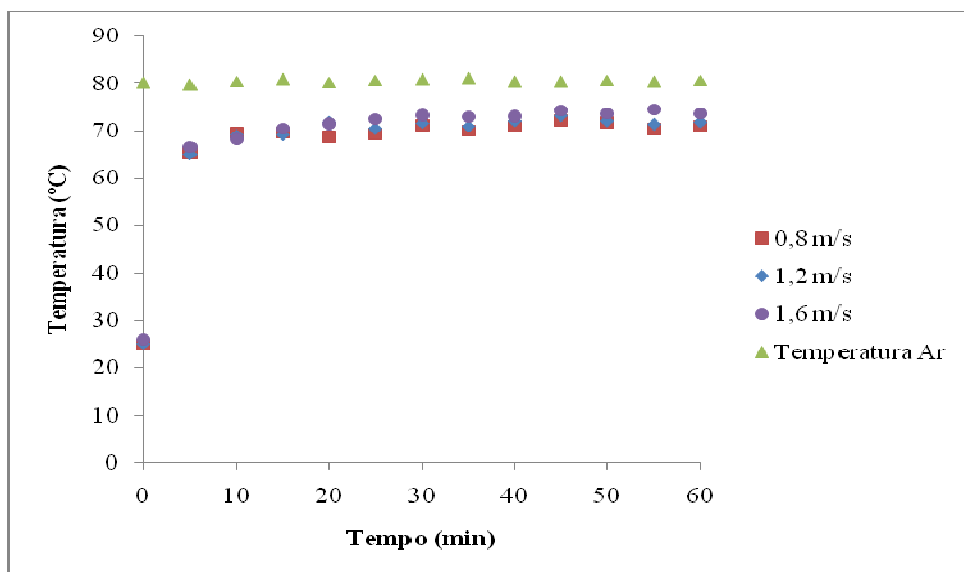
**Figura 88:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 50°C



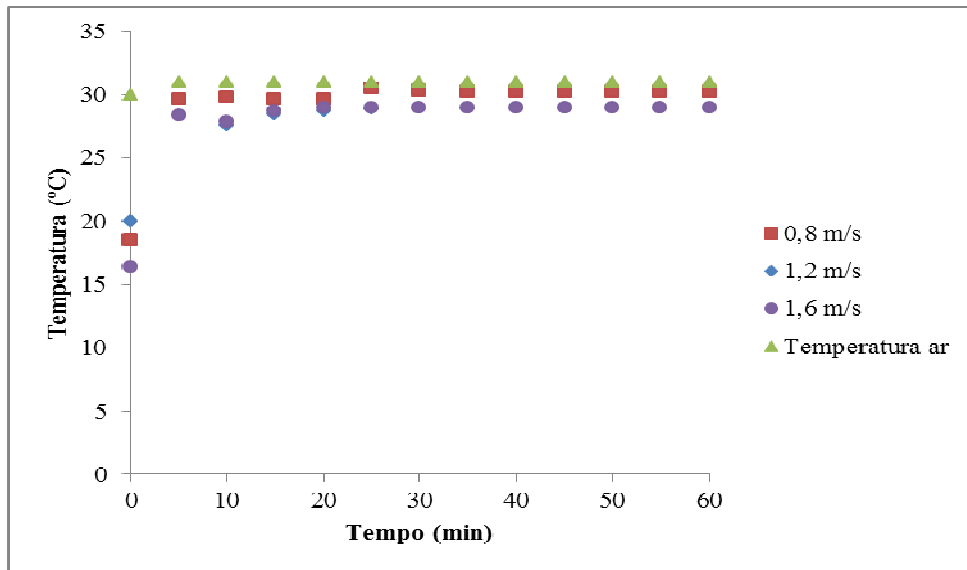
**Figura 89:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 60°C



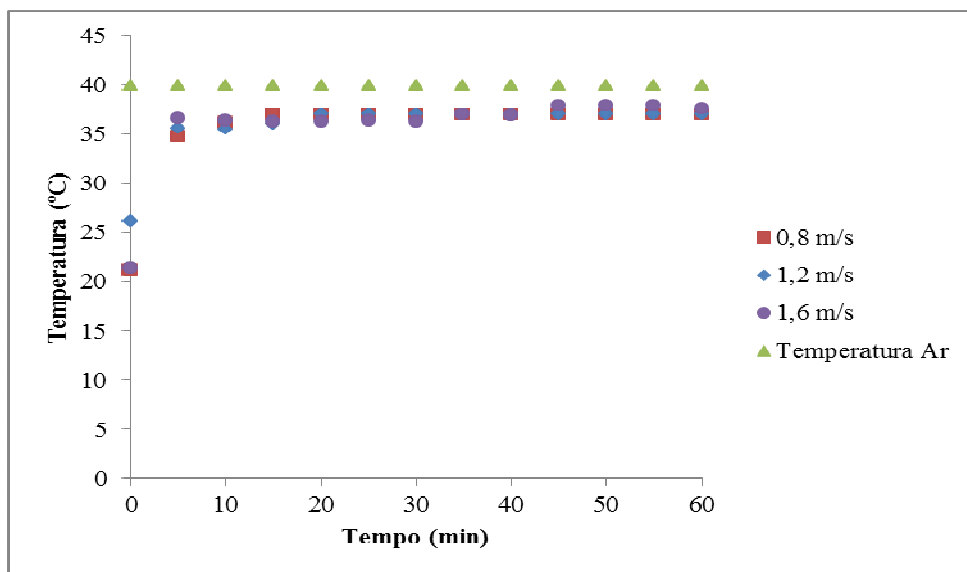
**Figura 90:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 70°C



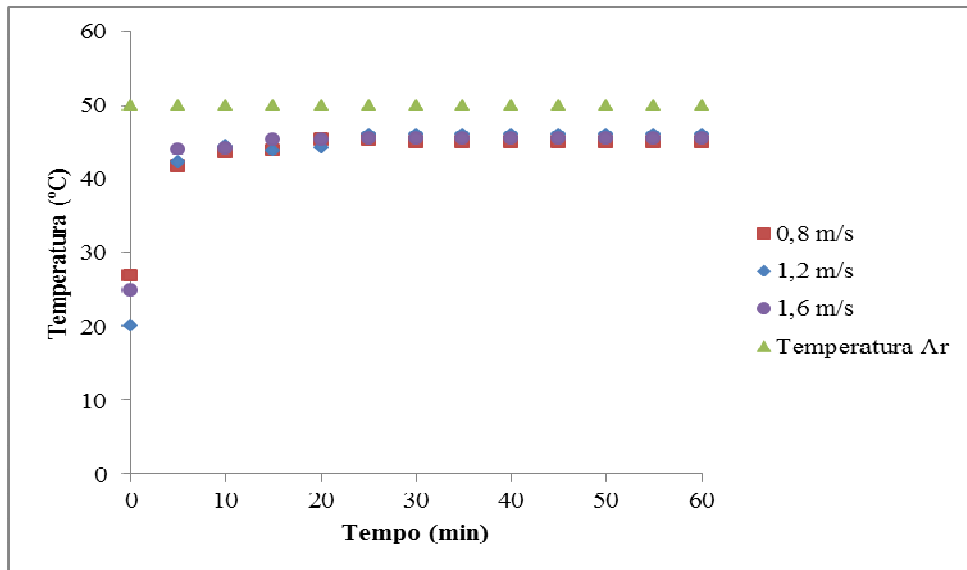
**Figura 91:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Cabernet Sauvignon para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 80°C



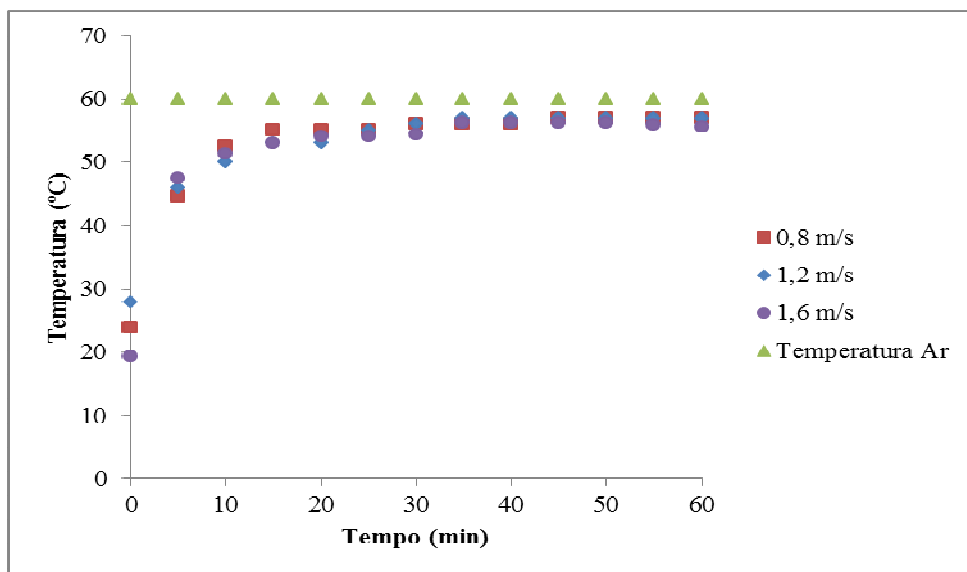
**Figura 92:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 30°C



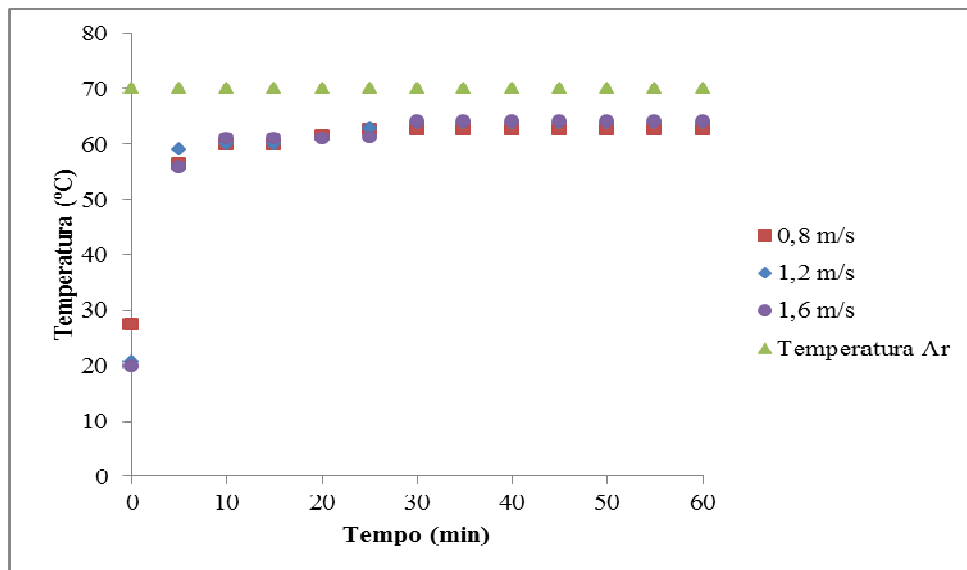
**Figura 93:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 40°C



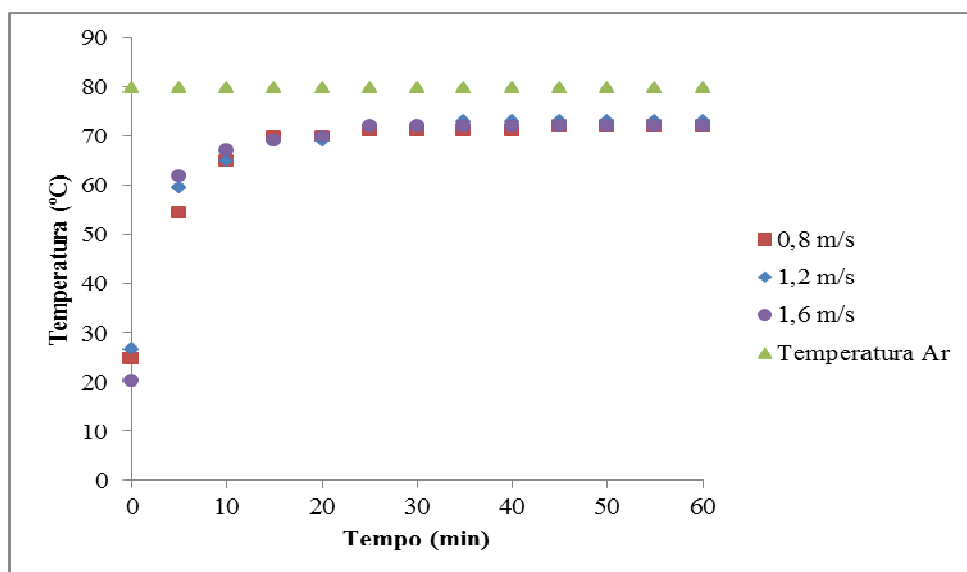
**Figura 94:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 50°C



**Figura 95:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 60°C



**Figura 96:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 70°C



**Figura 97:** Temperatura atingida pelas sementes de uva Bordô para as velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s e temperatura de secagem de 80°C

Pode-se verificar nas Figuras 86 a 97, que o leito sofre um rápido aquecimento, uma vez que em 20 minutos a temperatura da superfície das sementes está próxima à temperatura do ar de secagem, mesmo para temperaturas mais altas (70 e 80 °C).

Verificou-se, também, que, quanto menor a temperatura do ar, maior foi a proximidade entre os valores da temperatura da superfície das sementes com a temperatura do ar de secagem, como ocorre na temperatura de 30°C.

Observou-se que a temperatura do ar de secagem manteve-se estável ao longo do tempo, sendo que a temperatura da superfície das sementes foi sempre menor que a temperatura do ar de secagem. Já a velocidade do ar não exerceu influência significativa sobre os perfis de temperatura, indicando que a transferência de massa no interior das sementes corresponde à etapa limitante durante o processo de secagem.

De acordo com Elias *et al.* (2005), quando as sementes entram em contato com o ar de secagem, estas realizam trocas até que suas pressões de vapor e temperaturas sejam semelhantes, atingindo o equilíbrio energético, hídrico e térmico. Enquanto a pressão de vapor do ar for menor do que a das sementes, haverá secagem, e enquanto a temperatura do ar for maior do que a das sementes, estas sofrerão aquecimento.

Segundo Elias *et al.* (2005), quando o ar de secagem apresenta pressão de vapor muito inferior e/ou temperatura muito superior a da matéria-prima, a velocidade da secagem será alta. No entanto, a qualidade dos grãos e sementes é afetada, uma vez que se tornam mais quebradiços devido à redução da consistência interna do material, alterando sua higroscopicidade.

É sempre importante determinar a temperatura da superfície dos grãos e sementes durante a secagem, uma vez que o emprego do ar de secagem com elevada temperatura e, também, com uma umidade absoluta alta, podem ocasionar danos físicos, químicos e bioquímicos no material.

#### 4.4.8 Análise Estatística do Processo de Secagem

Para a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta tempo de secagem são dados pelas Equações 48 e 49, respectivamente.

$$\text{Tempo} = 274,4278 - 4,7733.X_T + 0,02610.X_T^2 + 4,5398.X_V - 8,0523.X_V^2 + 0,2309.X_T.X_V \quad (48)$$

$$\text{Tempo} = 306,0401 - 8,7322.X_T + 0,0622.X_T^2 + 7,1779.X_V - 2,4850.X_V^2 + 0,9571.X_T.X_V \quad (49)$$

A análise de variância para estes modelos estão apresentadas nas Tabelas 57 e 58.

**Tabela 57:** Análise de variância para a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta tempo de secagem

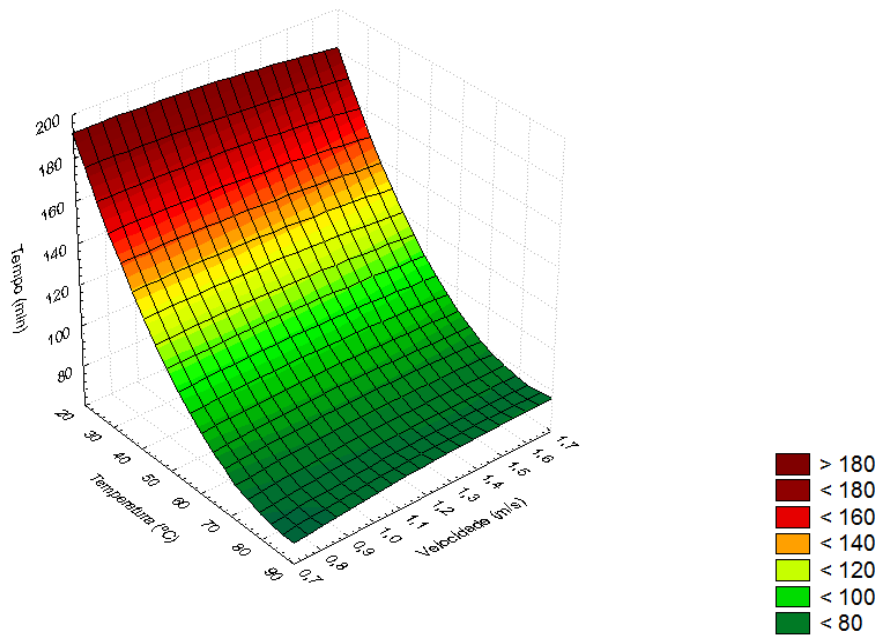
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F     | p-valor  |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------|----------|
| Temperatura              | 5365,97            | 1                  | 5365,97                   | 56,47 | 0,000005 |
| Temperatura <sup>2</sup> | 2479,37            | 1                  | 2479,37                   | 26,09 | 0,000005 |
| Velocidade               | 1,11               | 1                  | 1,11                      | 0,01  | 0,9145   |
| Velocidade <sup>2</sup>  | 22,43              | 1                  | 22,43                     | 0,24  | 0,6291   |
| (T)*(v)                  | 89,61              | 1                  | 89,61                     | 0,94  | 0,3359   |
| Erro Total               | 4940,86            | 52                 | 95,02                     |       |          |
| Correção Total           | 12899,35           | 57                 |                           |       |          |

**Tabela 58:** Análise de variância para a secagem das sementes de uva Bordô para a resposta tempo de secagem

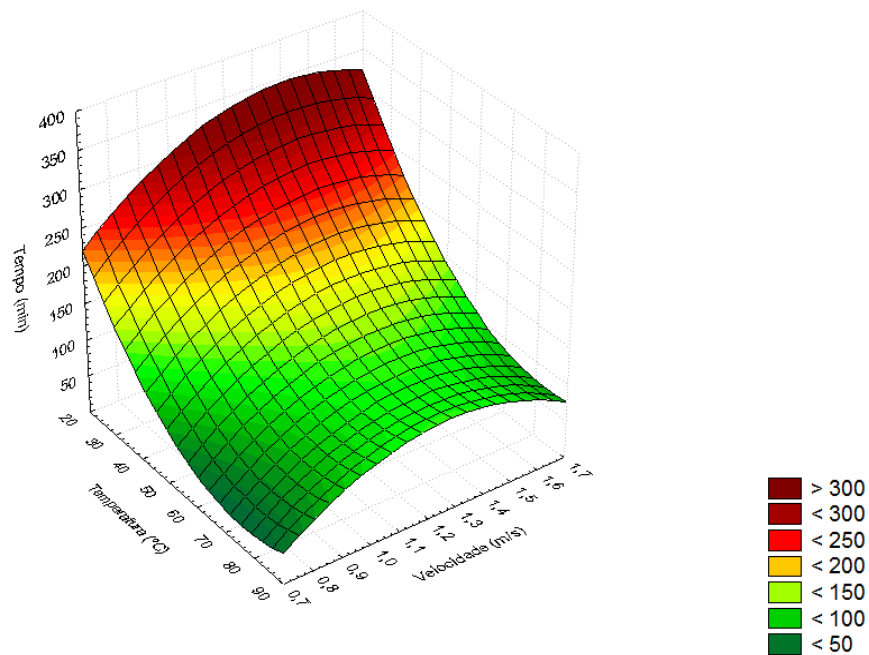
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F     | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------|---------|
| Temperatura              | 4509,19            | 1                  | 4509,19                   | 68,73 | 0,0014  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 1086,12            | 1                  | 1086,12                   | 30,86 | 0,0003  |
| Velocidade               | 1,86               | 1                  | 1,86                      | 0,36  | 0,1129  |
| Velocidade <sup>2</sup>  | 32,58              | 1                  | 32,58                     | 10,09 | 0,7391  |
| (T)*(v)                  | 88,72              | 1                  | 88,72                     | 19,21 | 0,8753  |
| Erro Total               | 4884,70            | 52                 | 93,94                     |       |         |
| Correção Total           | 10603,17           | 57                 |                           |       |         |

De acordo com as Tabelas 57 e 58, somente os termos relacionados com a temperatura tiveram influência significativa no processo, uma vez que o p-valor é menor do que 5%.

As Figuras 98 e 99 apresentam as superfícies de resposta para a resposta tempo de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 98:** Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta tempo de secagem (min) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s)



**Figura 99:** Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Bordô para a resposta tempo de secagem (min) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s)

Pela superfície de resposta das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta tempo de secagem, pode-se observar que para uma dada temperatura, por exemplo, 60°C, o valor do tempo é, aproximadamente, o mesmo para qualquer velocidade do ar.

Já pela superfície de resposta das sementes de uva Bordô para a resposta tempo de secagem, pode-se observar um menor tempo de secagem para temperaturas entre 50 e 80 °C



utilizando uma menor velocidade do ar (0,8 m/s) e também para temperaturas e velocidade do ar elevadas.

Com relação à umidade no equilíbrio, os modelos ajustados para as sementes de Cabernet Sauvignon e Bordô, são dados pelas Equações 50 e 51, respectivamente.

$$X(b.s) = 0,2878 - 0,009969X_T + 6,647710^{-5} \cdot X_T^2 + 0,2658X_V - 0,1007X_V^2 - 4,265010^{-4} \cdot X_T \cdot X_V \quad (50)$$

$$X(b.s) = 0,5188 - 0,0047X_T + 1,585610^{-5} \cdot X_T^2 + 0,4321X_V - 0,1238X_V^2 - 1,401 \cdot 10^{-4} \cdot X_T \cdot X_V \quad (51)$$

A análise de variância para estes modelos estão apresentadas nas Tabelas 59 e 60.

**Tabela 59:** Análise de a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta umidade no equilíbrio

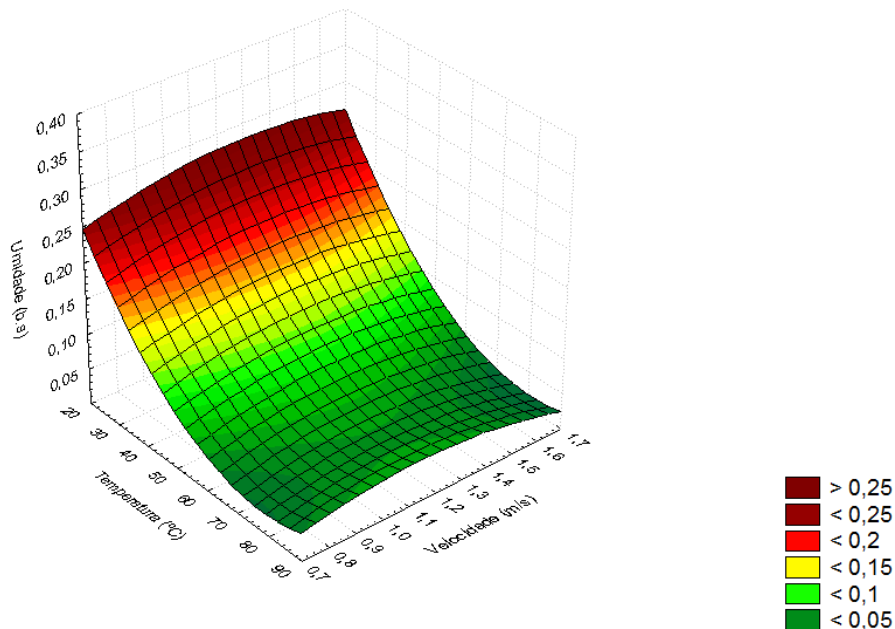
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 0,0234             | 1                  | 0,0234                    | 10,7293 | 0,0019  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,0160             | 1                  | 0,0160                    | 7,3697  | 0,0089  |
| Velocidade               | 0,0037             | 1                  | 0,0037                    | 1,7383  | 0,1931  |
| Velocidade <sup>2</sup>  | 0,0035             | 1                  | 0,0035                    | 1,6068  | 0,2105  |
| (T)*(v)                  | 0,0003             | 1                  | 0,0003                    | 0,1401  | 0,7097  |
| Erro Total               | 0,1134             | 52                 | 0,0021                    |         |         |
| Correção Total           | 0,1603             | 57                 |                           |         |         |

**Tabela 60:** Análise de variância a secagem das sementes de uva Bordô para a resposta umidade no equilíbrio

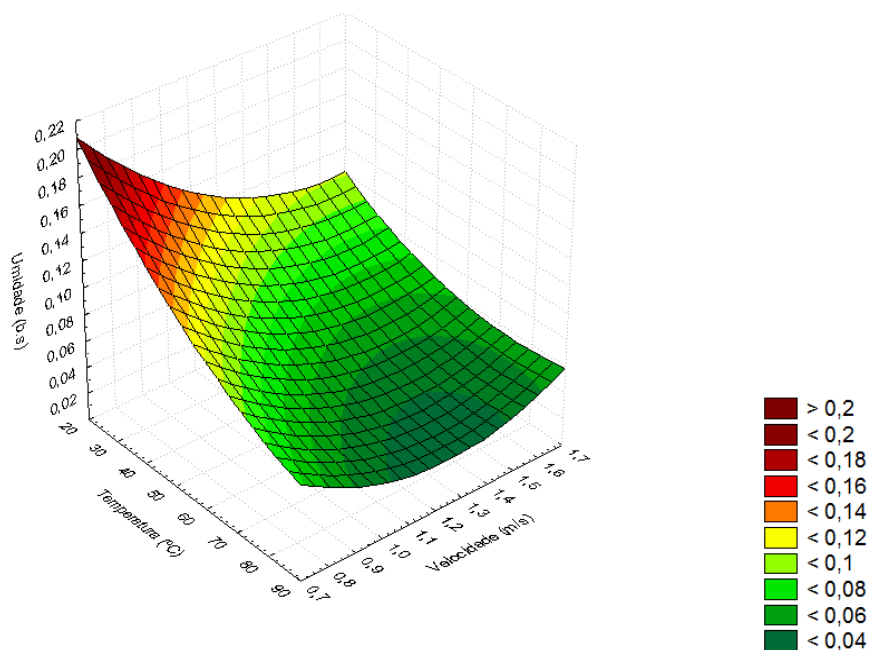
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor  |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|----------|
| Temperatura              | 0,0147             | 1                  | 0,0147                    | 12,1538 | 0,000005 |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,0173             | 1                  | 0,0173                    | 8,9073  | 0,000005 |
| Velocidade               | 0,0077             | 1                  | 0,0077                    | 3,7616  | 0,1664   |
| Velocidade <sup>2</sup>  | 0,0021             | 1                  | 0,0021                    | 0,7128  | 0,3289   |
| (T)*(v)                  | 0,0004             | 1                  | 0,0004                    | 0,1980  | 0,7180   |
| Erro Total               | 0,1688             | 52                 | 0,0032                    |         |          |
| Correção Total           | 0,2110             | 57                 |                           |         |          |

De acordo com as Tabelas 59 e 60, também neste caso, somente os termos relacionados com a temperatura tiveram influência significativa no processo, uma vez que p-valor é menor do que 5%.

As Figuras 100 e 101 apresentam a superfície de resposta para a resposta umidade no equilíbrio das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 100:** Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta umidade no equilíbrio (b.s) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s)



**Figura 101:** Superfície de resposta obtida na secagem de sementes de Bordô para a resposta umidade no equilíbrio (b.s) e fatores temperatura (°C) e velocidade do ar (m/s)

Pela superfície de resposta das sementes de uva Cabernet Sauvignon, Figura 100, para a resposta umidade no equilíbrio pode-se observar duas regiões em que são obtidas as menores umidades. A primeira região está em temperaturas mais altas, 70 a 90 °C, e velocidade do ar baixa, entre 0,7 e 0,8 m/s. A segunda região está em temperaturas altas, 65 a 100 °C, e velocidade do ar também mais alta, acima de 1,5 m/s, o que mostra que a temperatura é o fenômeno físico dominante no processo. Já pela superfície de resposta das sementes de Bordô, Figura 101, para a resposta umidade no equilíbrio, foi obtida uma região de menor umidade, sendo esta entre 70 e 80 °C e velocidades do ar de 1,1 a 1,5 m/s. Para estas sementes a influência da velocidade foi maior, mas não significativa no processo.

Como a velocidade ar não teve influência significativa no processo, foi escolhida a menor velocidade do ar para a realização do processo de secagem (0,8 m/s) e temperaturas de secagem até no máximo 80°C, para se evitar danos nas sementes para posterior extração do óleo.

#### 4.5 Processo de Extração

As extrações foram realizadas para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,8 m/s.

##### 4.5.1 Caracterização Granulométrica

Antes de cada extração, as sementes secas foram trituradas, sendo realizada a caracterização granulométrica das partículas. Os diâmetros médios de Sauter, para cada temperatura estudada, estão apresentados nas Tabelas 61 a 66 para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e nas Tabelas 67 a 72 para as sementes de uva Bordô.

**Tabela 61:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 30°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 15,00              | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,1380 | 0,8620 | 0,1380 | 0,8298                       | <b>0,0677</b>            |
| 20           | 43,00              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3956 | 0,4664 | 0,5336 | 3,9539                       |                          |
| 28           | 8,50               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0782 | 0,3882 | 0,6118 | 1,0998                       |                          |
| 35           | 36,40              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,3349 | 0,0534 | 0,9466 | 6,6574                       |                          |
| 48           | 3,80               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0350 | 0,0184 | 0,9816 | 0,9820                       |                          |
| Fundo        | 2,00               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0184 | 0,0000 | 1,0000 | 1,2474                       |                          |

**Tabela 62:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 40°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 7,31               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0926 | 0,9074 | 0,0926 | 0,5570                       | 0,0675                   |
| 20           | 35,55              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,4505 | 0,4568 | 0,5432 | 4,5029                       |                          |
| 28           | 2,93               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0371 | 0,4197 | 0,5803 | 0,5222                       |                          |
| 35           | 30,00              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,3802 | 0,0395 | 0,9605 | 7,5582                       |                          |
| 48           | 2,00               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0253 | 0,0142 | 0,9858 | 0,7119                       |                          |
| Fundo        | 1,12               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0142 | 0,0000 | 1,0000 | 0,9623                       |                          |

**Tabela 63:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 50°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 14,54              | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,1436 | 0,8564 | 0,1436 | 0,8633                       | 0,0673                   |
| 20           | 37,00              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3653 | 0,4911 | 0,5089 | 3,6514                       |                          |
| 28           | 8,03               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0793 | 0,4118 | 0,5882 | 1,1151                       |                          |
| 35           | 36,40              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,3594 | 0,0524 | 0,9476 | 7,1451                       |                          |
| 48           | 3,77               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0372 | 0,0152 | 0,9848 | 1,0456                       |                          |
| Fundo        | 1,54               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0152 | 0,0000 | 1,0000 | 1,0309                       |                          |

**Tabela 64:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 60°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 14,18              | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,1235 | 0,8765 | 0,1235 | 0,7427                       | 0,0676                   |
| 20           | 42,00              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3659 | 0,5106 | 0,4894 | 3,6567                       |                          |
| 28           | 9,04               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0787 | 0,4319 | 0,5681 | 1,1075                       |                          |
| 35           | 45,00              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,3920 | 0,0399 | 0,9601 | 7,7930                       |                          |
| 48           | 3,52               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0307 | 0,0092 | 0,9908 | 0,8613                       |                          |
| Fundo        | 1,06               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0092 | 0,0000 | 1,0000 | 0,6260                       |                          |

**Tabela 65:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 70°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 13,72              | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,1492 | 0,8508 | 0,1492 | 0,8974                       | 0,0674                   |
| 20           | 32,00              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3481 | 0,5027 | 0,4973 | 3,4792                       |                          |
| 28           | 4,98               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0542 | 0,4485 | 0,5515 | 0,7619                       |                          |
| 35           | 38,00              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,4134 | 0,0351 | 0,9649 | 8,2179                       |                          |
| 48           | 2,08               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0226 | 0,0125 | 0,9875 | 0,6356                       |                          |
| Fundo        | 1,15               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0125 | 0,0000 | 1,0000 | 0,8481                       |                          |

**Tabela 66:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet secas na temperatura de 80°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 17,46              | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,1483 | 0,8517 | 0,1483 | 0,8919                       | <b>0,0673</b>            |
| 20           | 32,11              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,2728 | 0,5789 | 0,4211 | 2,7265                       |                          |
| 28           | 22,33              | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,1897 | 0,3892 | 0,6108 | 2,6681                       |                          |
| 35           | 42,02              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,3570 | 0,0322 | 0,9678 | 7,0970                       |                          |
| 48           | 2,08               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0177 | 0,0145 | 0,9855 | 0,4964                       |                          |
| Fundo        | 1,71               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0145 | 0,0000 | 1,0000 | 0,9849                       |                          |

**Tabela 67:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 30°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 2,25               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0224 | 0,9776 | 0,0224 | 0,1350                       | <b>0,0600</b>            |
| 20           | 29,84              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,2977 | 0,6799 | 0,3201 | 2,9751                       |                          |
| 28           | 0,94               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0094 | 0,6705 | 0,3295 | 0,1319                       |                          |
| 35           | 66,80              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,6663 | 0,0042 | 0,9958 | 13,2472                      |                          |
| 48           | 0,29               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0029 | 0,0013 | 0,9987 | 0,0813                       |                          |
| Fundo        | 0,13               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0013 | 0,0000 | 1,0000 | 0,0879                       |                          |

**Tabela 68:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 40°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 4,17               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0375 | 0,9625 | 0,0375 | 0,2256                       | <b>0,0619</b>            |
| 20           | 35,11              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3159 | 0,6465 | 0,3535 | 3,1578                       |                          |
| 28           | 4,77               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0429 | 0,6036 | 0,3964 | 0,6037                       |                          |
| 35           | 66,09              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,5947 | 0,0089 | 0,9911 | 11,8232                      |                          |
| 48           | 0,69               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0062 | 0,0027 | 0,9973 | 0,1744                       |                          |
| Fundo        | 0,30               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0027 | 0,0000 | 1,0000 | 0,1830                       |                          |

**Tabela 69:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 50°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 4,12               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0373 | 0,9627 | 0,0373 | 0,2245                       | <b>0,0617</b>            |
| 20           | 33,89              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3071 | 0,6556 | 0,3444 | 3,0693                       |                          |
| 28           | 4,91               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0445 | 0,6111 | 0,3889 | 0,6257                       |                          |
| 35           | 66,79              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,6052 | 0,0059 | 0,9941 | 12,0318                      |                          |
| 48           | 0,42               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0038 | 0,0021 | 0,9979 | 0,1069                       |                          |
| Fundo        | 0,23               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0021 | 0,0000 | 1,0000 | 0,1413                       |                          |

**Tabela 70:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 60°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 2,64               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0259 | 0,9741 | 0,0259 | 0,1559                       | <b>0,0601</b>            |
| 20           | 28,80              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,2829 | 0,6912 | 0,3088 | 2,8274                       |                          |
| 28           | 4,16               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0409 | 0,6503 | 0,3497 | 0,5747                       |                          |
| 35           | 65,49              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,6433 | 0,0071 | 0,9929 | 12,7884                      |                          |
| 48           | 0,49               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0048 | 0,0023 | 0,9977 | 0,1352                       |                          |
| Fundo        | 0,23               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0023 | 0,0000 | 1,0000 | 0,1532                       |                          |

**Tabela 71:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 70°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 3,56               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0350 | 0,9650 | 0,0350 | 0,2102                       | <b>0,0613</b>            |
| 20           | 30,78              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3023 | 0,6628 | 0,3372 | 3,0212                       |                          |
| 28           | 2,56               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0251 | 0,6376 | 0,3624 | 0,3536                       |                          |
| 35           | 64,63              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,6347 | 0,0029 | 0,9971 | 12,6180                      |                          |
| 48           | 0,20               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0020 | 0,0010 | 0,9990 | 0,0552                       |                          |
| Fundo        | 0,10               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0010 | 0,0000 | 1,0000 | 0,0666                       |                          |

**Tabela 72:** Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas na temperatura de 80°C

| Tyler (mesh) | M <sub>s</sub> (g) | D <sub>peneira</sub> (cm) | D <sub>médio</sub> (cm) | Δφ     | φ<     | φ>     | Δφ/D <sub>médio</sub> (1/cm) | D <sub>Sauter</sub> (cm) |
|--------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------------------|
| 14           | 2,27               | 0,1168                    | 0,1663                  | 0,0222 | 0,9778 | 0,0222 | 0,1337                       | <b>0,0622</b>            |
| 20           | 32,95              | 0,0833                    | 0,1001                  | 0,3228 | 0,6550 | 0,3450 | 3,2262                       |                          |
| 28           | 6,66               | 0,0589                    | 0,0711                  | 0,0652 | 0,5897 | 0,4103 | 0,9176                       |                          |
| 35           | 59,88              | 0,0417                    | 0,0503                  | 0,5866 | 0,0031 | 0,9969 | 11,6620                      |                          |
| 48           | 0,22               | 0,0295                    | 0,0356                  | 0,0022 | 0,0010 | 0,9990 | 0,0605                       |                          |
| Fundo        | 0,10               | 0,0000                    | 0,0148                  | 0,0010 | 0,0000 | 1,0000 | 0,0664                       |                          |

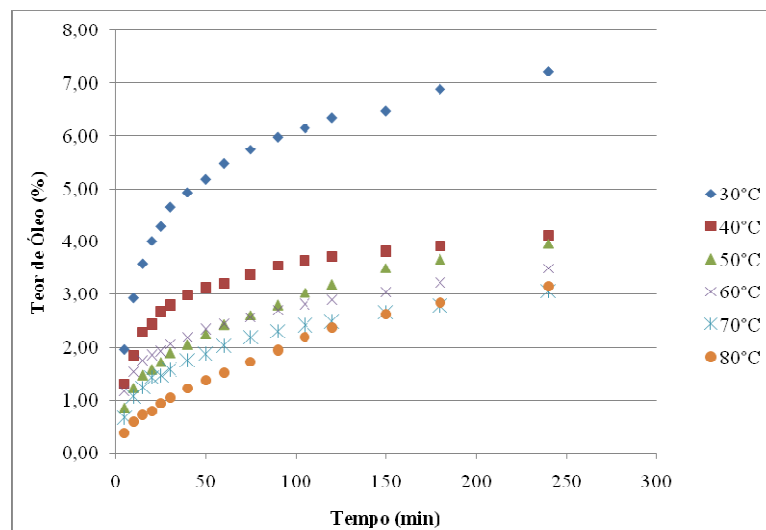
Por meio das Tabelas 61 a 72, verificou-se que o diâmetro médio de Sauter ficou entre 0,0673 e 0,0677 cm para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e entre 0,0600 e 0,0622 cm para as sementes de uva Bordô, o que mostra que o cuidado com o tempo de trituração das sementes faz com que as partículas fiquem praticamente do mesmo tamanho, não influenciando no processo de extração. Se o processo de trituração das sementes produzisse partículas de tamanhos muito diferentes, estas influenciariam diretamente no processo de extração, já que, quanto menor a partícula, maior a área de contato com o solvente, aumentando, portanto, o teor de óleo obtido.

Pelos gráficos dos ajustes apresentados no Apêndice 3 para as sementes de uva Cabernet Sauvignon, pode-se verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o RRB apresentando valores do coeficiente de determinação de 0,9499, 0,9378, 0,9416, 0,9315, 0,9188 e 0,9343 e diâmetros médios de Sauter obtidos pelo modelo de 0,0704, 0,0710, 0,0705, 0,0718, 0,0719 e 0,0716 cm, para as temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente, estando estes diâmetros próximos aos valores obtidos com os dados experimentais por meio da Equação 11.

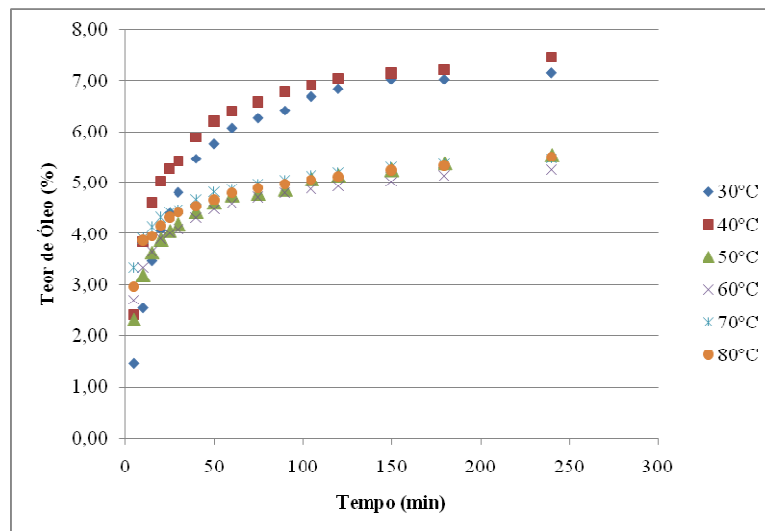
Já pelos gráficos dos ajustes apresentados no Apêndice 3 para as sementes de uva Bordô, pode-se verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o RRB apresentando valores do coeficiente de determinação de 0,9046, 0,8992, 0,8842, 0,9140, 0,8616 e 0,8781 e diâmetros médios de Sauter obtidos pelo modelo de 0,0782, 0,0727, 0,0752, 0,0771, 0,0751 e 0,0749 cm, para as temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C, respectivamente, estando estes diâmetros próximos aos valores obtidos com os dados experimentais por meio da Equação 11.

#### 4.5.2 Extração do Óleo de Semente de Uva por Prensagem

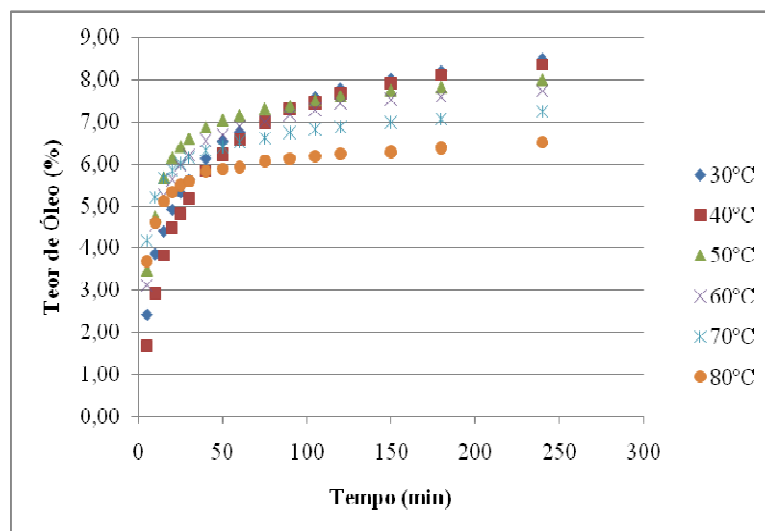
As Figuras 102 a 104 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 4 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon.



**Figura 102:** Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h



**Figura 103:** Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h



**Figura 104:** Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h

As Figuras 105 a 107 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 8 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon.



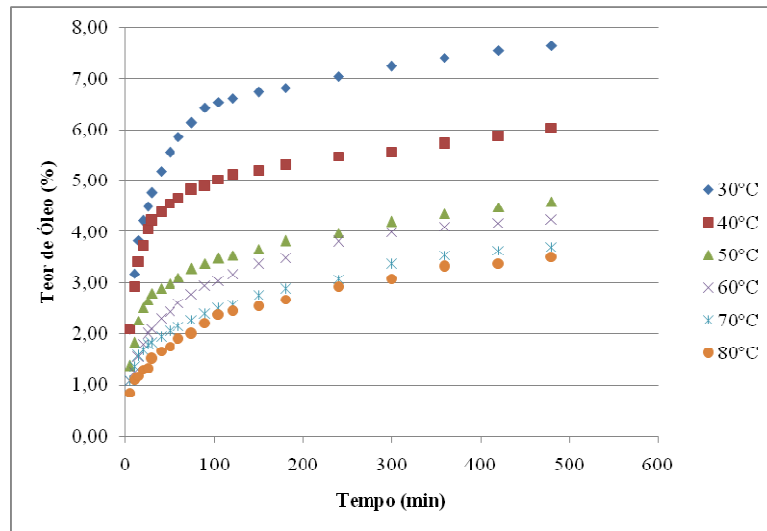


Figura 105: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

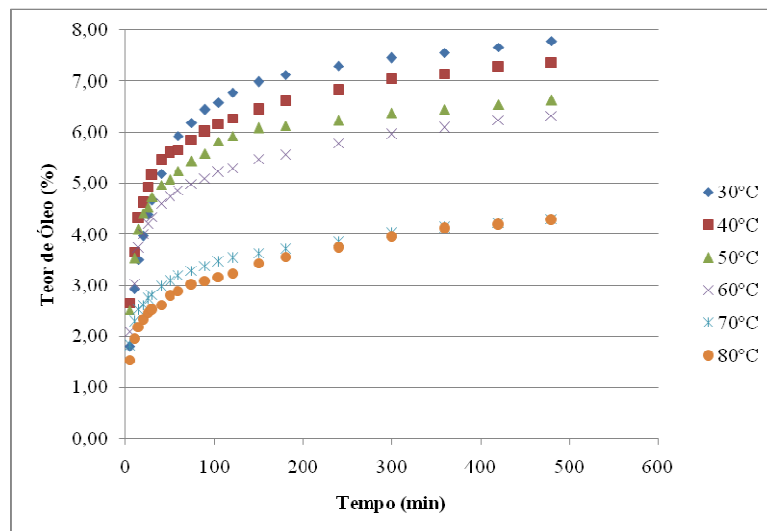


Figura 106: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

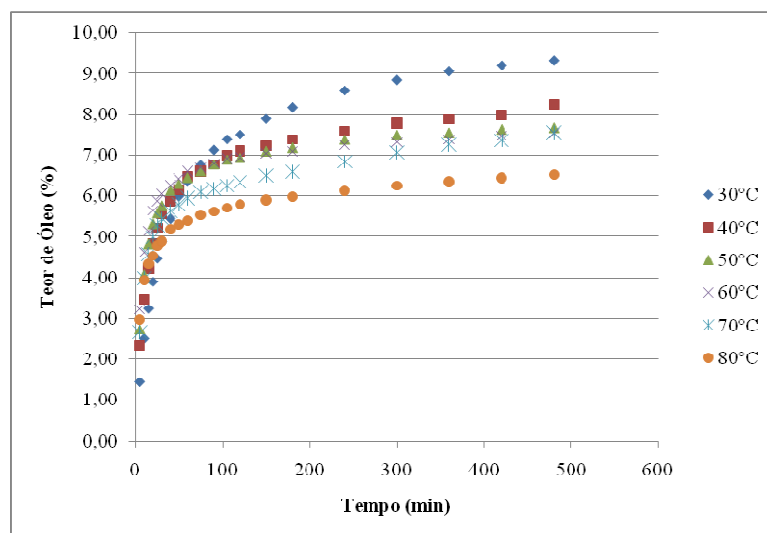


Figura 107: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

As Figuras 108 a 110 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 12 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon.

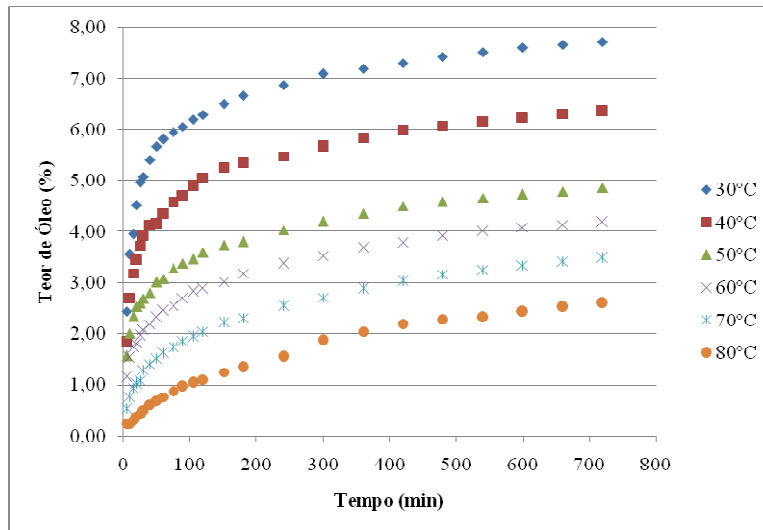


Figura 108: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 12

h

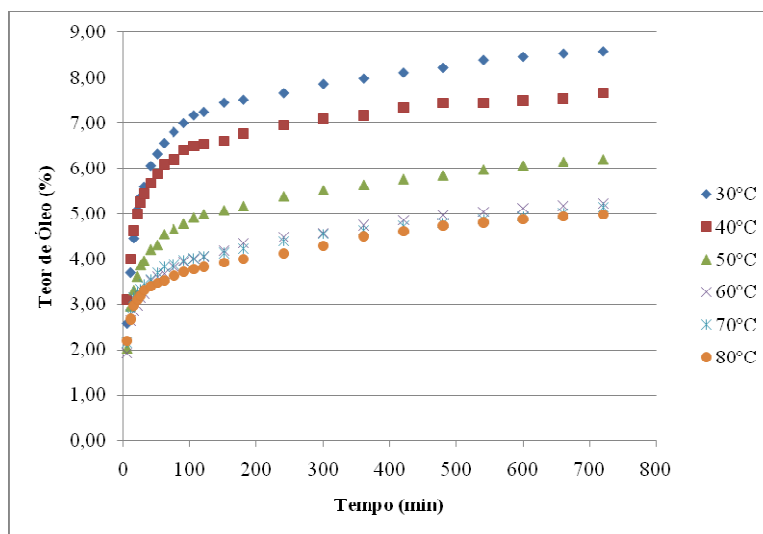
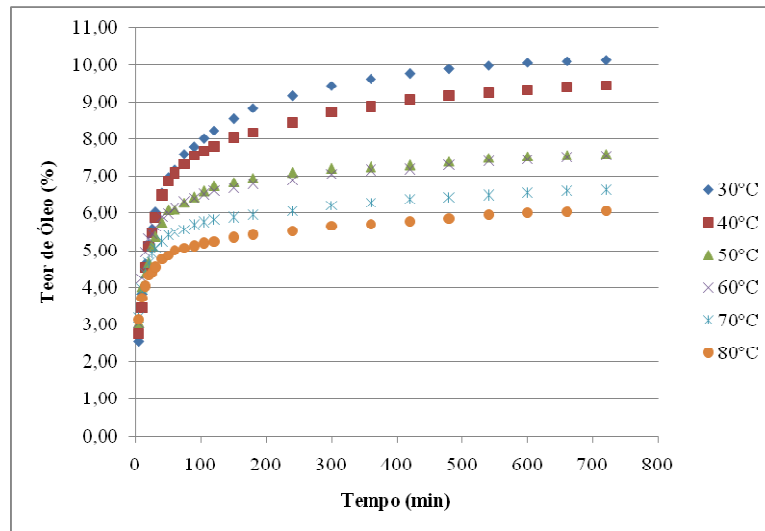


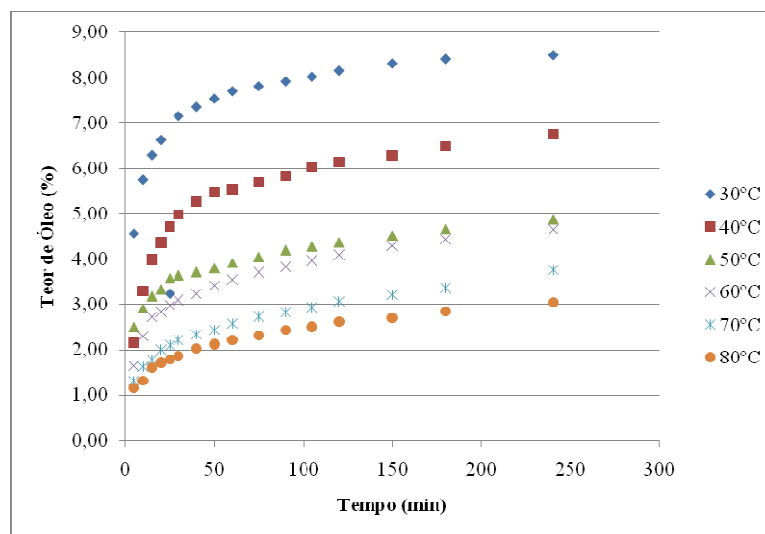
Figura 109: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 12

h

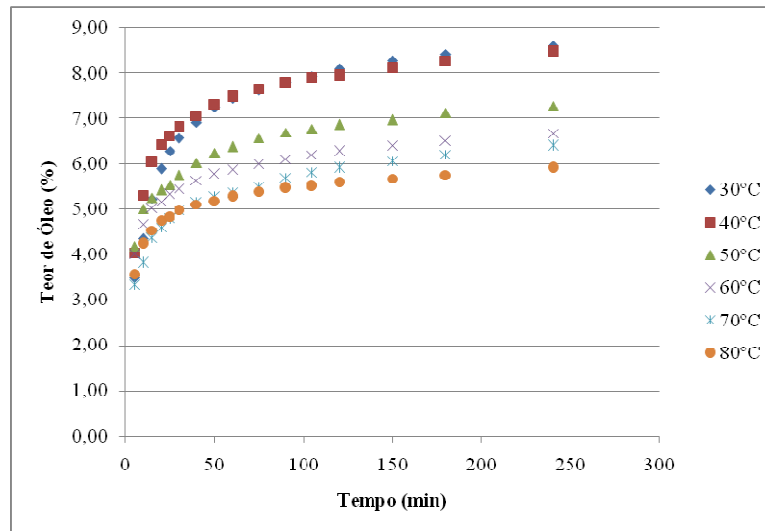


**Figura 110:** Teor de óleo obtido na prensagem a  $22 \text{ ton/cm}^2$  por um tempo de extração de 12 h

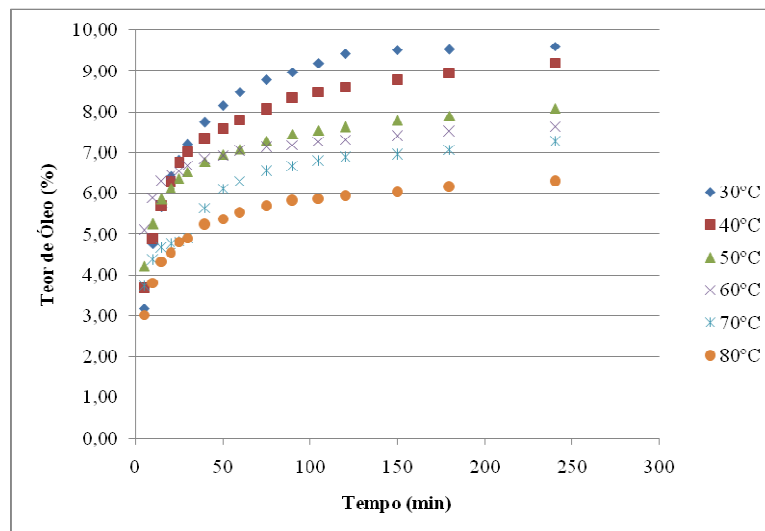
As Figuras 111 a 113 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 4 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e  $22 \text{ ton/cm}^2$ , utilizando sementes de uva Bordô.



**Figura 111:** Teor de óleo obtido na prensagem a  $14 \text{ ton/cm}^2$  por um tempo de extração de 4 h



**Figura 112:** Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h



**Figura 113:** Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 4 h

As Figuras 114 a 116 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 8 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>, utilizando sementes de uva Bordô.

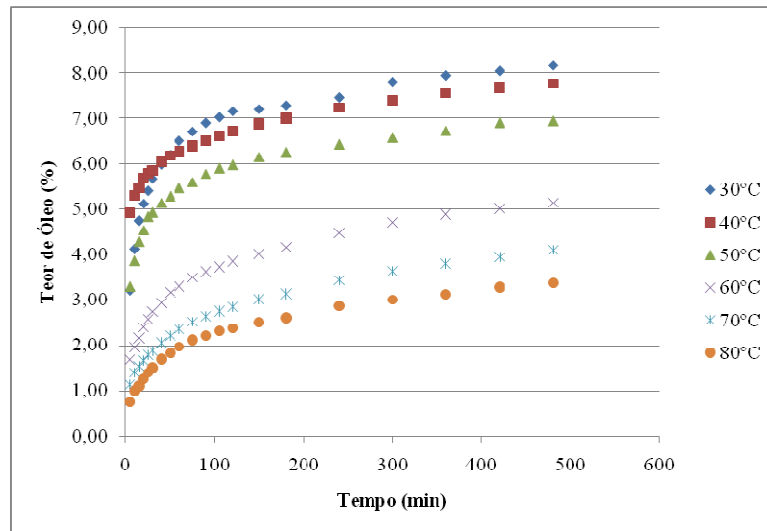


Figura 114: Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

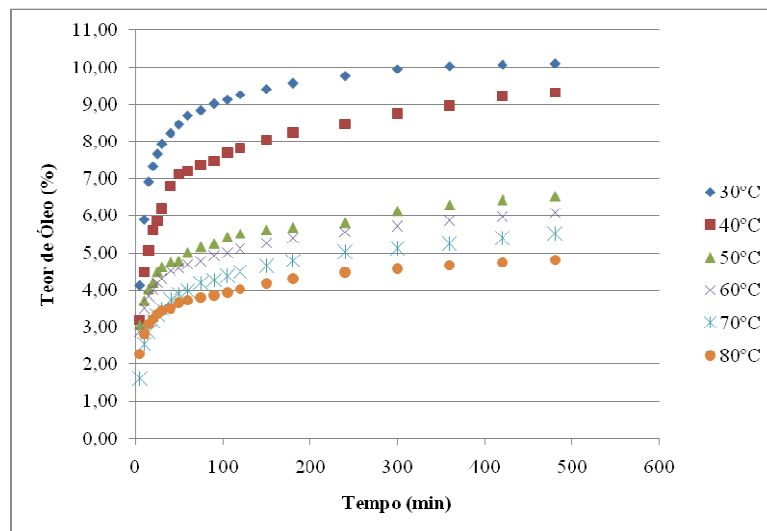


Figura 115: Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

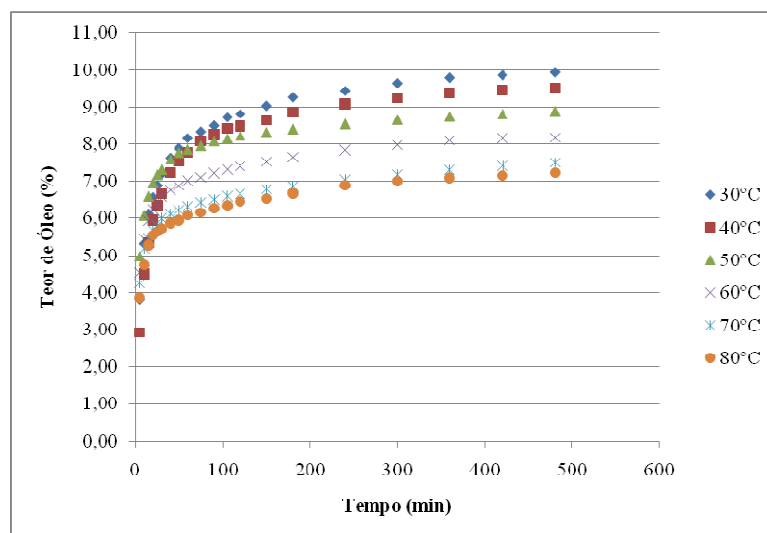
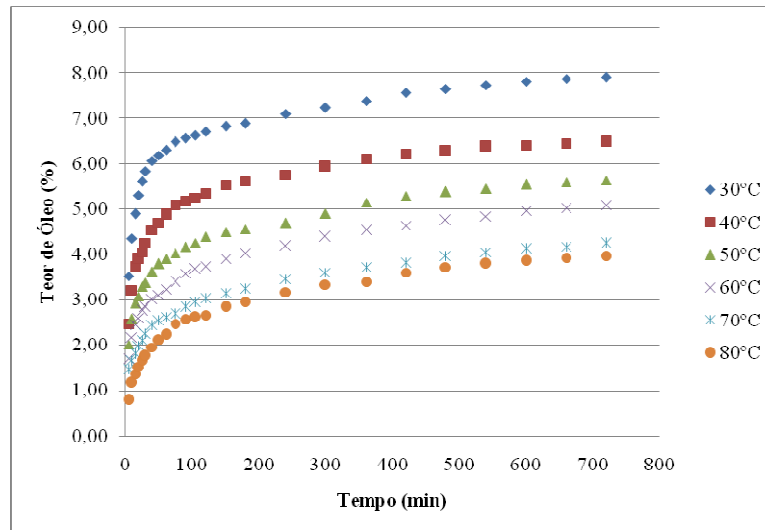


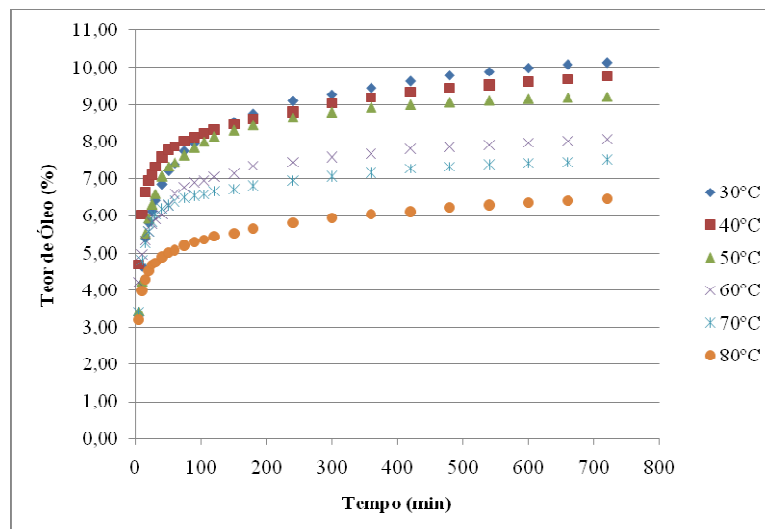
Figura 116: Teor de óleo obtido na prensagem a 22 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 8 h

As Figuras 117 a 119 apresentam o teor de óleo obtido em função do tempo de extração de 12 horas, em cada temperatura de secagem das sementes e pressões de 14, 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup>, utilizando sementes de uva Bordô.



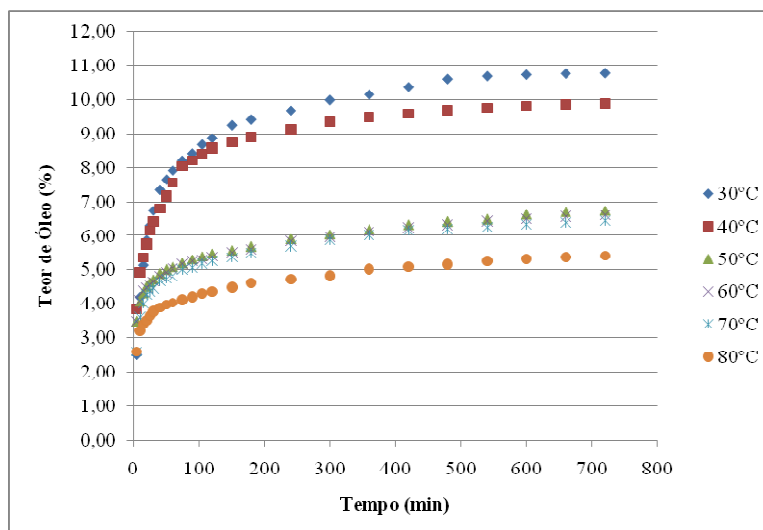
**Figura 117:** Teor de óleo obtido na prensagem a 14 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 12

h



**Figura 118:** Teor de óleo obtido na prensagem a 18 ton/cm<sup>2</sup> por um tempo de extração de 12

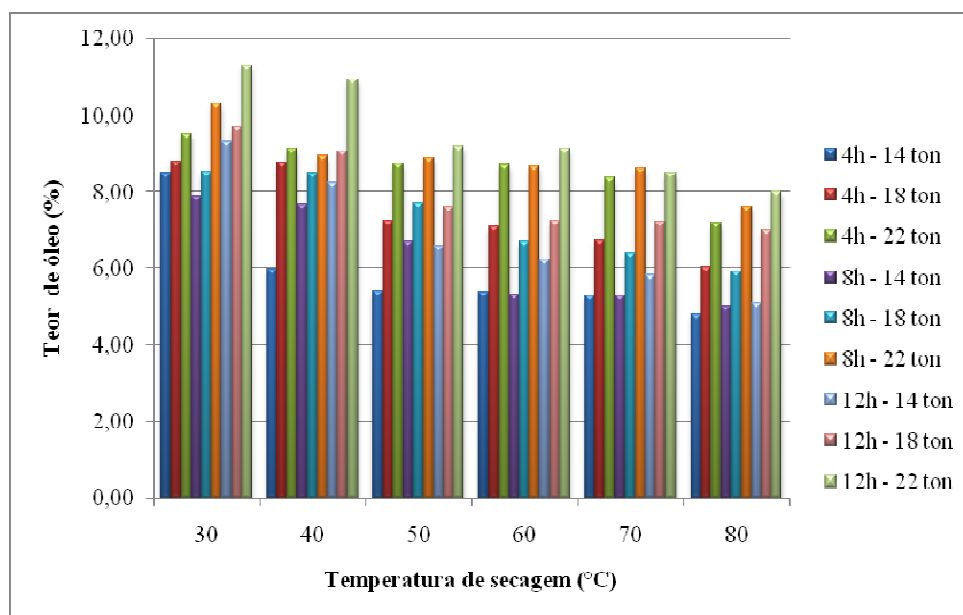
h



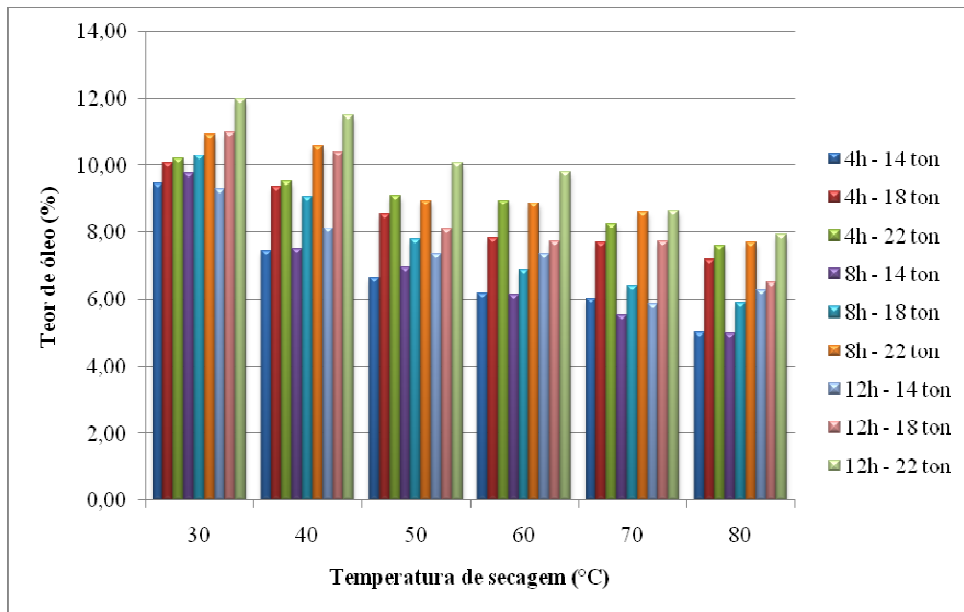
**Figura 119:** Teor de óleo obtido na prensagem a  $22 \text{ ton/cm}^2$  por um tempo de extração de 12 h

Pelas Figuras 102 a 119 pode-se verificar que para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Borbô, quanto maior a temperatura de secagem das sementes, menor o teor de óleo obtido, ou seja, o teor de óleo foi inversamente proporcional à temperatura de secagem, em todas as condições de extração por prensagem estudadas.

As Figuras 120 e 121 apresentam os teores de óleo obtidos em cada condição de extração por prensagem do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, para comparação.



**Figura 120:** Teor de óleo obtido em cada extração por prensagem utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 121:** Teor de óleo obtido em cada extração por prensagem utilizando sementes de uva Bordô

Por meio das Figuras 120 e 121 foi possível verificar que os maiores teores de óleo foram obtidos quando utilizado sementes secas em baixas temperaturas de secagem, 30 e 40 °C. Porém, na temperatura de secagem de 30°C, as sementes não atingiram a umidade adequada para o armazenamento que é de 8 a 11 %, logo, os resultados indicam que 40°C foi a melhor temperatura de secagem das sementes para a extração por prensagem, tanto em termos econômicos, quanto ao teor de óleo obtido.

Verificou-se, também, que quanto maior a pressão de operação, maior é o teor de óleo obtido, principalmente quando utilizadas sementes secas em altas temperaturas, como 80°C, contudo, em baixas temperaturas de secagem, foi possível se obter um teor de óleo maior utilizando pressões mais baixas, uma vez que as fibras apresentaram um menor estado de agregação devido à presença de umidade entre elas.

Pela Figura 120, comparando-se o teor de óleo obtido com as sementes secas nas temperaturas de 40 e 80 °C, foi obtido um teor de óleo de 8% utilizando uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup> e um tempo de extração de 12 horas para as sementes secas a 40°C, enquanto que, para a temperatura de 80°C, neste mesmo tempo, foi necessário utilizar uma pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> para se obter este mesmo teor de óleo. Para as sementes de uva Bordô, Figura 121, se comparado o teor de óleo obtido com as sementes secas nas temperaturas de 40 e 80 °C, também foi obtido um teor de óleo de 8% utilizando uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup> e um tempo de extração de 12 horas para as sementes secas a 40°C, enquanto que, para a temperatura de



80°C, neste mesmo tempo, foi necessário utilizar uma pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> para se obter este mesmo teor de óleo. Isto mostra uma maior influência da pressão no processo utilizando as sementes secas nas maiores temperaturas e uma menor influência da pressão para as temperaturas de secagem mais baixas (30 e 40 °C).

Freitas (2007), para a prensagem de sementes de uva utilizando sementes secas a 105°C e uma pressão de 10 ton/cm<sup>2</sup>, obteve um teor de óleo de 6,66% para a semente de uva Moscatel, 5,53% para a semente de uva Merlot, 5,07% para a mistura de sementes de uvas Herbemont/Isabel, 5,15% para a mistura de sementes de uvas Seibel/Isabel, 1,35% para a semente de uva Isabel e 4,21% para a semente de uva Cabernet Sauvignon. No presente trabalho, foram obtidos teores de óleo maiores, uma vez que foram utilizadas pressões maiores para a extração.

#### 4.5.2.1 Análise Estatística da Extração por Prensagem

Para a extração por prensagem utilizando a pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup>, que foi a que apresentou um maior teor de óleo, e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações 52 e 53, respectivamente.

$$\text{Teor} = 8,9515 - 0,0478.X_T + 0,0004.X_T^2 + 0,3598.X_t + 0,0004.X_t^2 - 0,0062.X_T.X_t \quad (52)$$

$$\text{Teor} = 12,0571 - 0,148.X_T + 0,0009.X_T^2 + 0,3564.X_t - 0,0164X_t^2 - 0,0006.X_T.X_t \quad (53)$$

As Tabelas 73 e 74 apresentam os resultados obtidos da análise de variância para cada condição de extração por prensagem, utilizando uma pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

**Tabela 73:** Análise de variância para as sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 0,3766             | 1                  | 0,3766                    | 0,9323 | 0,3419  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,3595             | 1                  | 0,3595                    | 0,8900 | 0,3530  |
| Tempo                    | 0,8370             | 1                  | 0,8370                    | 2,0721 | 0,1603  |

|                    |         |    |        |         |        |
|--------------------|---------|----|--------|---------|--------|
| Tempo <sup>2</sup> | 0,0003  | 1  | 0,0003 | 0,0007  | 0,9789 |
| Temperatura*Tempo  | 4,3541  | 1  | 4,3541 | 10,7787 | 0,0026 |
| Erro Total         | 12,1187 | 30 | 0,4039 |         |        |
| Correção Total     | 18,0462 | 35 |        |         |        |

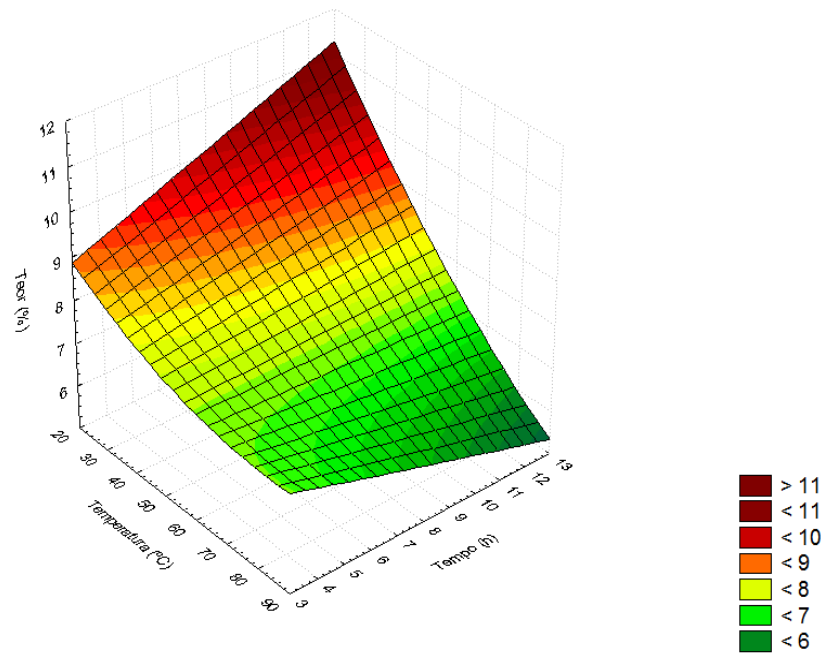
**Tabela 74:** Análise de variância para as sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 3,6112             | 1                  | 3,6112                    | 2,5674 | 0,1195  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 1,9089             | 1                  | 1,9089                    | 1,3571 | 0,2532  |
| Tempo                    | 0,8216             | 1                  | 0,8216                    | 0,5841 | 0,4506  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,5478             | 1                  | 0,5478                    | 0,3894 | 0,5373  |
| Temperatura*Tempo        | 0,0354             | 1                  | 0,0354                    | 0,0252 | 0,8749  |
| Erro Total               | 42,1975            | 30                 | 1,4065                    |        |         |
| Correção Total           | 49,1224            | 35                 |                           |        |         |

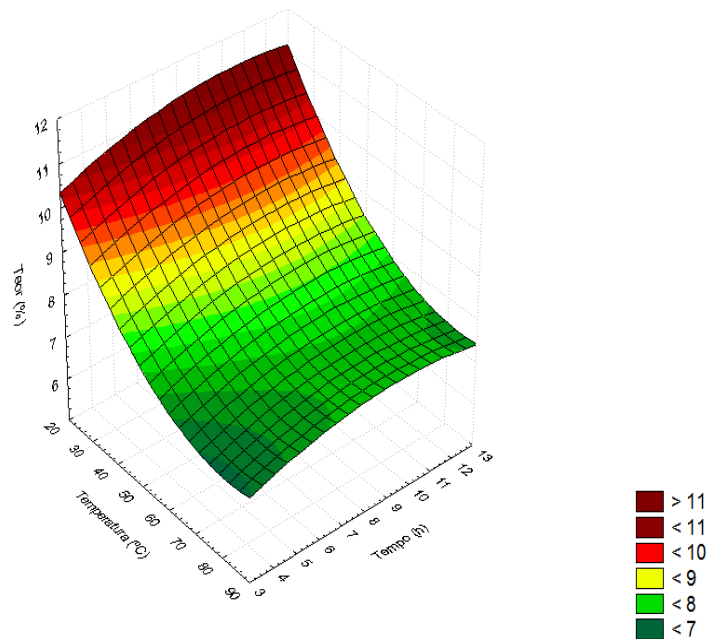
Com base nos dados apresentados na Tabela 73 e nas Tabelas 4.1 e 4.3 do Apêndice 4, é possível verificar que para as extrações utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup>, a temperatura de secagem das sementes e o tempo de extração foram significativas no processo, pois apresentam p-valor menor e muito próximo a 5%, respectivamente. Contudo, a medida em que se aumenta a pressão, a temperatura de secagem passa a ser um parâmetro não significativo (pois nas pressões de 18 e 22 ton/cm<sup>2</sup> a temperatura apresenta um p-valor maior que 5%) e ainda, na pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> a interação entre temperatura de secagem das sementes e tempo de extração foi significativa, o que mostra que uma menor temperatura de secagem das sementes e um elevado tempo de extração favorecem a extração, aumentando o teor de óleo obtido.

Com base nos dados apresentados na Tabela 74 e nas Tabelas 4.2 e 4.4 do Apêndice 4, é possível verificar que para as extrações utilizando sementes de uva Bordô submetidas a pressões de 14 e 18 ton/cm<sup>2</sup>, a temperatura de secagem das sementes foi significativa no processo, pois apresentaram p-valor menor que 5%. Na pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> a temperatura de secagem das sementes passou a não ser mais significativa, uma vez que seu efeito foi minimizado pelo aumento da pressão.

As Figuras 122 e 123 apresentam as superfícies de resposta para a extração por prensagem utilizando uma pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 122:** Superfície de resposta referente às extrações do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup>



**Figura 123:** Superfície de resposta referente às extrações do óleo de sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup>

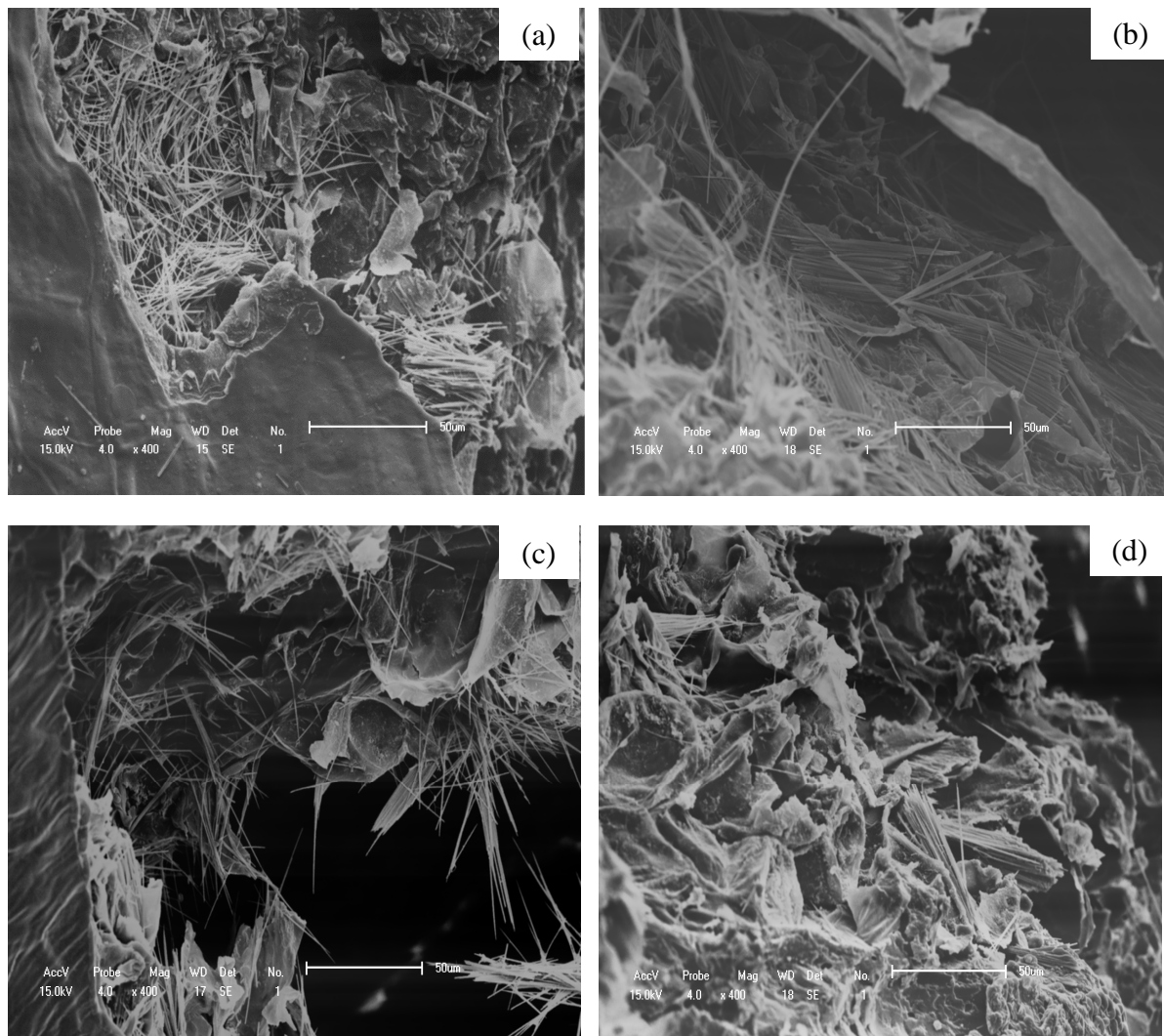
Por meio das Figuras 122 e 123, é possível verificar que a melhor condição de extração por prensagem do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, com base no maior teor de óleo, foi obtida utilizando sementes secas em baixas temperaturas, submetidas a longos tempos de extração e na maior pressão de operação, ou seja, para a temperatura de secagem de 40°C, utilizando uma pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup>. Já na pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup>, o teor

de óleo obtido no tempo de 12 horas não diferiu significativamente do obtido em 8 horas de extração, sendo este último, portanto, o melhor tempo de extração por prensagem para ambas as sementes. O teor de óleo obtido na melhor condição de extração foram de 10 e 12 % para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

Para as extrações por prensagem utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô e pressões de 14 e 18 ton/cm<sup>2</sup>, as análises de variância e superfícies de resposta estão apresentadas no Apêndice 4.

#### 4.5.2.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A Figura 124 apresenta as micrografias realizadas para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas em diferentes temperaturas.

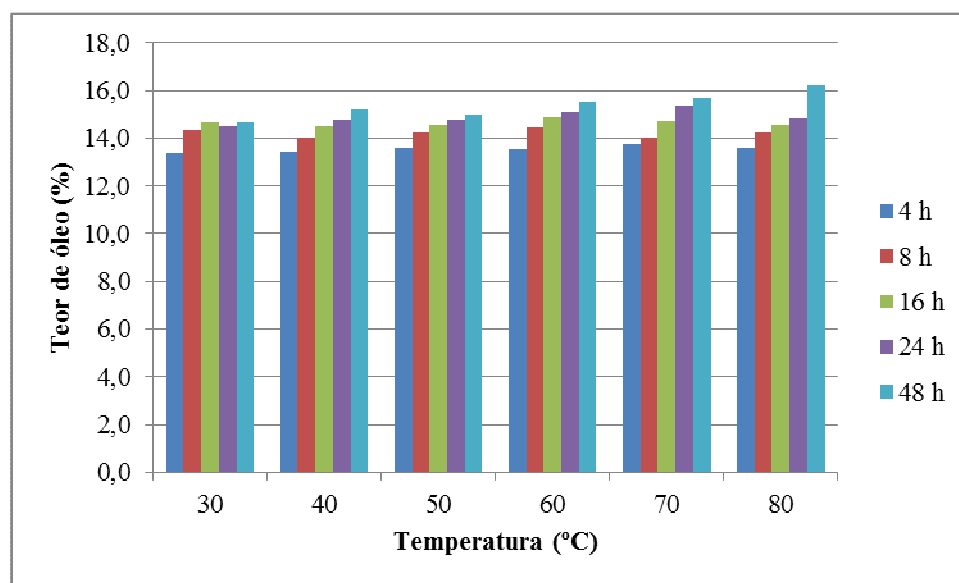


**Figura 124:** Conformação das fibras das sementes de uva secas: Cabernet Sauvignon (a) 30°C e (b) 80°C; Bordô (c) 30°C e (d) 80°C

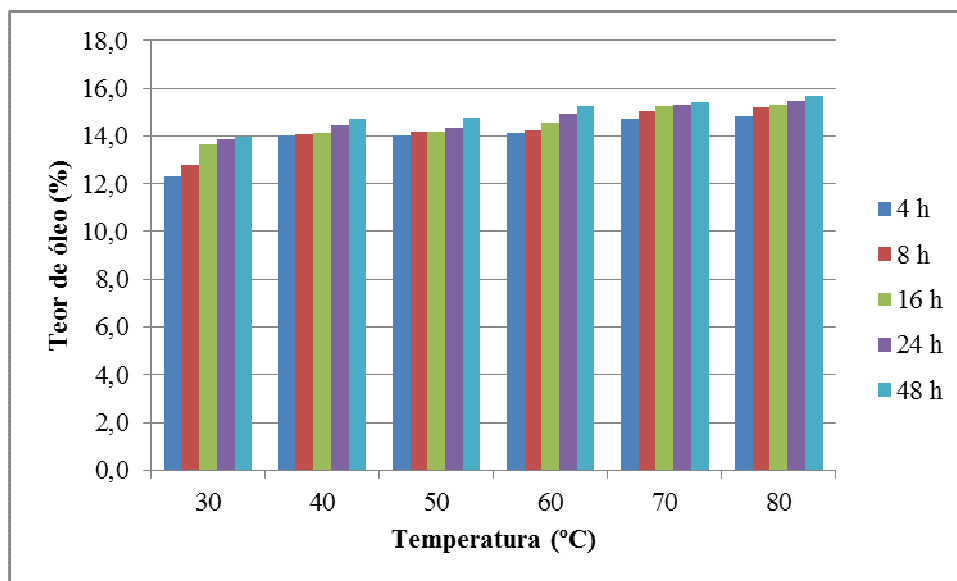
Pela Figura 124, pode-se verificar que nas sementes secas em baixas temperaturas (a,c), as fibras aparecem pouco compactadas e conforme se aumenta a temperatura de secagem (b,d), as fibras passam a apresentar um maior estado de agregação e esta mudança influi diretamente no escoamento do óleo, devido à influência da temperatura na conformação das fibras das sementes, comprovando, portanto, os resultados experimentais das extrações por prensagem, nos quais, quanto maior a temperatura de secagem das sementes, menor o teor de óleo obtido. Para as extrações por prensagem foram utilizadas sementes trituradas, mas este procedimento altera a natureza do material e não a natureza das fibras.

#### 4.5.3 Extração do Óleo de Semente de Uva por Soxhlet

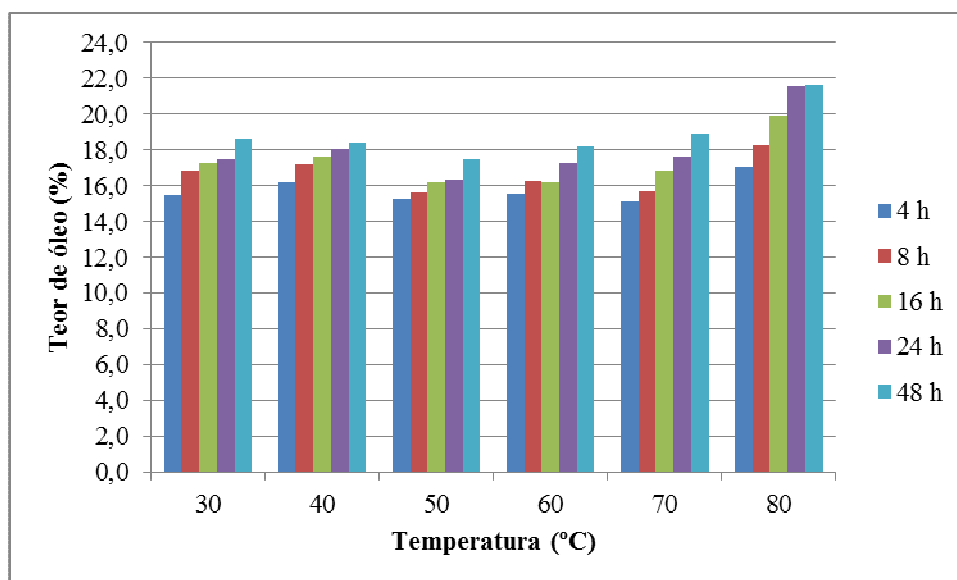
As Figuras 125 a 127 apresentam os teores de óleo obtidos nas extrações por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon.



**Figura 125:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente

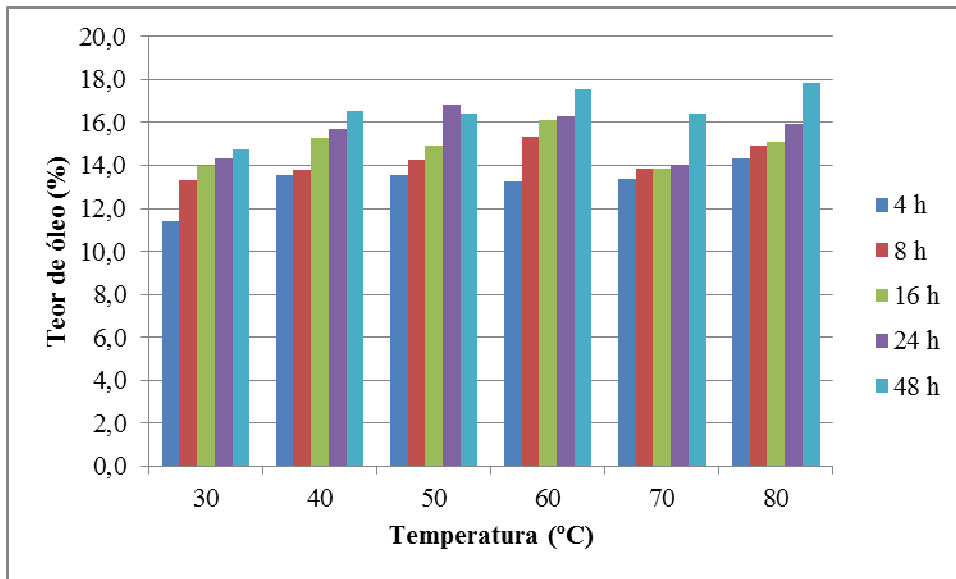


**Figura 126:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente

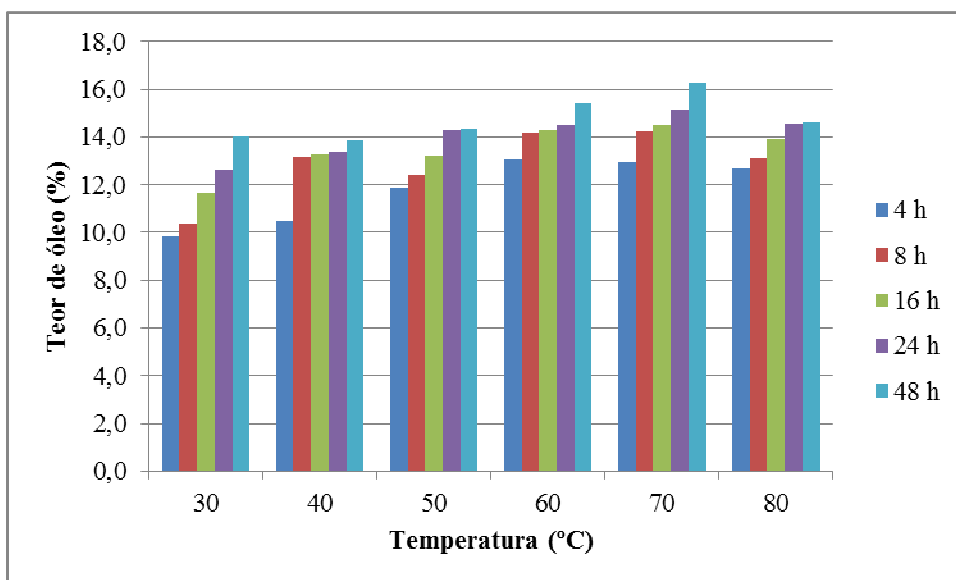


**Figura 127:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o diclorometano como solvente

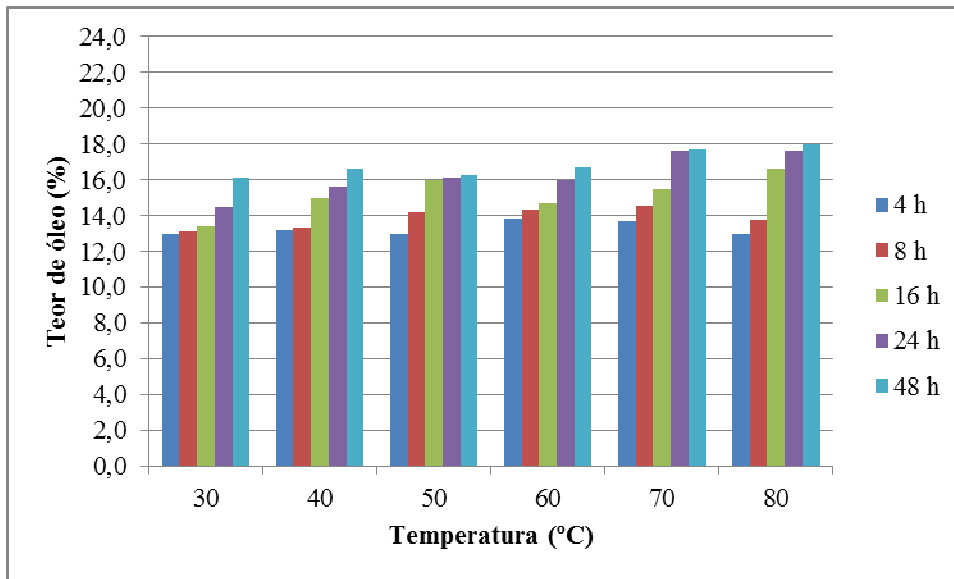
As Figuras 128 a 130 apresentam os teores de óleo obtidos nas extrações por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô.



**Figura 128:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente



**Figura 129:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente



**Figura 130:** Teor de óleo obtido na extração por Soxhlet utilizando o diclorometano como solvente

As Figuras 125 a 130 mostram que, na extração por Soxhlet, o maior teor de óleo foi obtido utilizando sementes secas em temperaturas mais elevadas, no caso 80°C, e o diclorometano como solvente, sugerindo que os compostos presentes na matriz vegetal apresentam polaridade intermediária a alta.

#### 4.5.3.1 Análise Estatística da Extração por Soxhlet

Para a extração por Soxhlet utilizando o diclorometano como solvente, os modelos ajustados avaliando-se a influência da temperatura de secagem das sementes e do tempo de extração para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô estão apresentados pelas Equações 54 e 55, respectivamente.

$$\text{Teor} = 29,3385 - 0,4285 \cdot X_T + 0,0033 \cdot X_T^2 - 0,4285 \cdot X_t + 0,0033 \cdot X_t^2 + 0,0014 \cdot X_T \cdot X_t \quad (54)$$

$$\text{Teor} = 11,7001 + 0,0129 X_T + 0,0001 \cdot X_T^2 + 0,1831 X_t - 0,0025 X_t^2 + 0,0003 \cdot X_T \cdot X_t \quad (55)$$

Nas Tabelas 75 e 76 estão apresentados os resultados da análise de variância para a extração por Soxhlet, utilizando como solvente o diclorometano e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Tabela 75:** Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%)

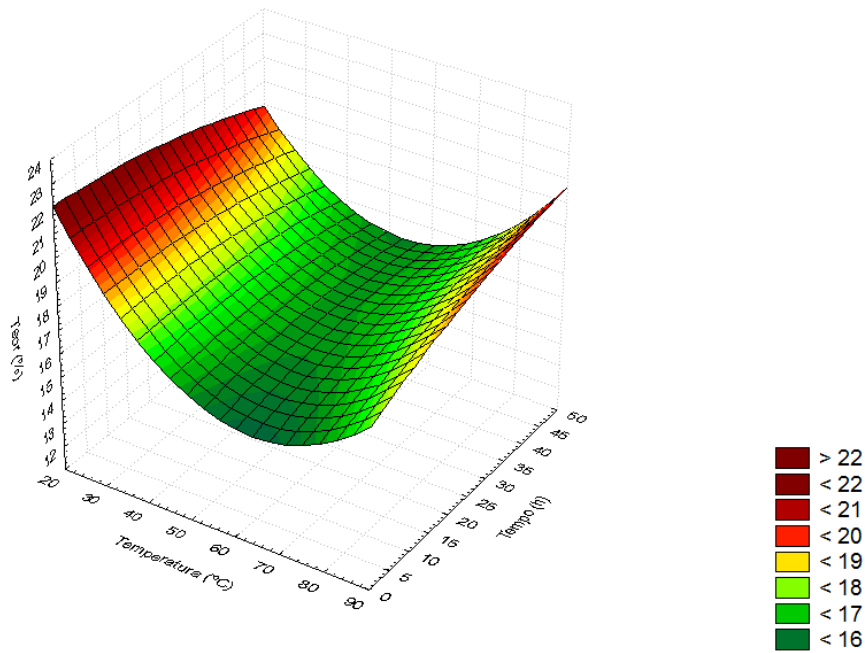
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 54,1306            | 1           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

**Tabela 76:** Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%)

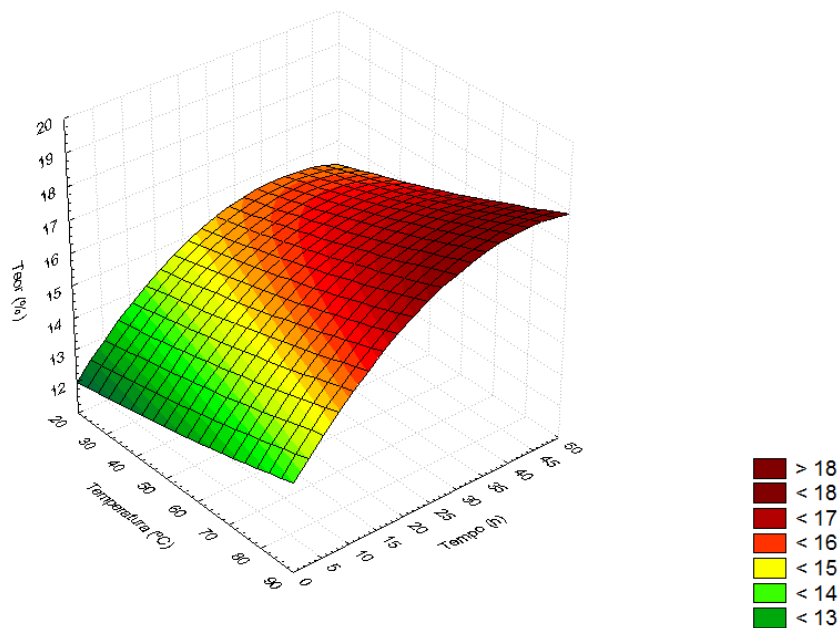
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 0,0490             | 1                  | 0,0490                    | 0,0259 | 0,8727  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,0410             | 1                  | 0,0410                    | 0,0231 | 0,8792  |
| Tempo                    | 16,6686            | 1                  | 16,6686                   | 8,8166 | 0,0044  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 13,8383            | 1                  | 13,8383                   | 7,3195 | 0,0091  |
| Temperatura*Tempo        | 0,2676             | 1                  | 0,2676                    | 0,1415 | 0,7082  |
| Erro Total               | 102,0917           | 54                 | 1,8905                    |        |         |
| Correção Total           | 132,9562           | 59                 |                           |        |         |

Pela Tabela 75, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon, verificou-se que para um p-valor menor do que 5%, utilizando como solvente o diclorometano, somente a temperatura de secagem das sementes foi significativa. Já pela Tabela 76, utilizando sementes de uva Bordô, o tempo de extração foi significativo no processo.

As Figuras 131 e 132 mostram as superfícies de resposta obtidas para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, e o diclorometano com solvente.



**Figura 131:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e diclorometano como solvente



**Figura 132:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô e diclorometano como solvente

Por meio das Figuras 131 e 132, é possível verificar que a melhor condição de extração por Soxhlet do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, com base no maior teor de óleo, foi obtida utilizando sementes secas em elevadas temperaturas (80°C). O teor de óleo obtido no tempo de extração de 48 horas não diferiu significativamente do obtido em 16 horas de extração, sendo este último, portanto, o melhor tempo de extração para ambas

as sementes. Na melhor condição de extração, os teores de óleo obtidos foram de 20 e 16,5 % para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. Para as extrações por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô e os solventes acetato de etila e hexano, as análises de variância e superfícies de resposta estão apresentadas no Apêndice 5.

Utilizando o diclorometano como solvente extrator, foi verificado um elevado teor de óleo, em massa, em todas as condições estudadas. Provavelmente, isto seja decorrente do poder de orientação dos dipolos que este solvente possui em relação aos demais estudados, o que faz com que este solvente extraia tanto compostos polares quanto apolares. O oposto ocorre com o acetato de etila, que possui uma alta polaridade, mas uma baixa constante dielétrica. A Tabela 77 mostra a fórmula estrutural, polaridade e a constante dielétrica dos solventes estudados, de acordo com Lowery e Richardson (1987).

**Tabela 77:** Fórmula estrutural, polaridade e constante dielétrica dos solventes

| <b>Solvente</b>  | <b>Fórmula Estrutural</b> | <b>Polaridade</b> | <b>Constante Dielétrica (<math>\epsilon</math>)</b> |
|------------------|---------------------------|-------------------|---|
| Hexano           | $C_6H_{14}$               | 0,06              | 1,88  |
| Diclorometano    | $CH_2Cl_2$                | 3,4               | 9,10  |
| Acetato de Etila | $C_4H_8O_2$               | 4,3               | 6,02  |

Quanto maior a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) do meio, menor a força de atração entre as cargas, o que em outras palavras significa que, um líquido com alta constante dielétrica é capaz de solvatar bem os íons mantendo-os dissociados em solução. Assim, como o diclorometano tem uma maior constante dielétrica, este por sua vez, terá uma cadeia carbônica ao seu redor com maior carga positiva, a qual será mais apolar quando comparada com o hexano e acetato de etila (FREITAS, 2007)

Outro fator importante é a capacidade de difusão que o diclorometano possui, devido a sua pequena estrutura, esta característica faz com que haja uma maior facilidade na entrada do solvente nos poros das sementes, pois como os solventes possuem estruturas diferentes, é fácil entender que solventes menores terão um acesso mais rápido que os solventes de maior volume.

O estudo mostrou que se o solvente realizar o processo de lixiviação da amostra mais vezes, devido ao baixo ponto de ebulição do diclorometano (40,7°C), existe uma tendência de uma maior extração do óleo de semente de uva, provavelmente, isso ocorra pelo fato de

umentar a capacidade de transferência de massa. Isto faz, também, com que se tenha uma maior facilidade de remoção deste solvente após a extração.

No trabalho de Oomah *et al.* (1998), os autores utilizaram dois diferentes tipos de tratamento térmico nas sementes de uva. O primeiro consiste em secar as sementes em leito fluidizado a 50°C por duas horas. O segundo consiste em secar as sementes em micro-ondas por 24 minutos, sendo as sementes misturadas a cada 3 minutos. A extração foi realizada em Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente. Os autores conseguiram um maior teor de óleo (14,8%, m/m), sendo este de melhor qualidade, com o segundo tratamento.

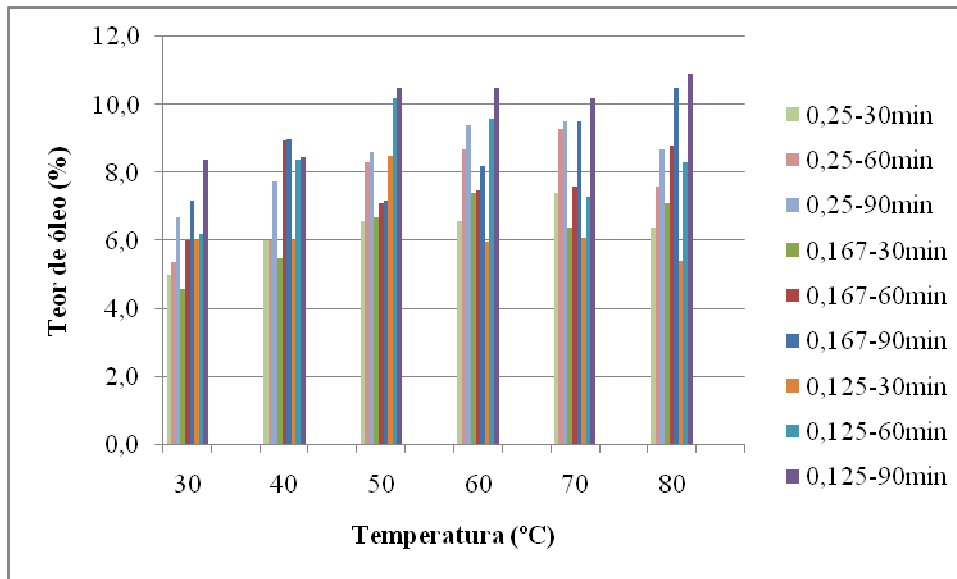
No trabalho de Baydar e Akkurt (2001), os autores determinaram os teores de óleo de sementes de uva de 18 variedades. Estes autores verificaram que houve diferenças no teor de óleo obtido entre as variedades da uva (11,6-19,6 %, m/m), sendo que esta variação, segundo os autores, pode estar relacionada com a maturidade das sementes.

Para Freitas (2007), os teores (m/m) de óleo obtidos com o Soxhlet, utilizando hexano como solvente e um tempo de extração de 20 horas, foram de 7,4% para as sementes de Isabel, 10,8% para as sementes de Moscatel, 11,1% para sementes de Seibel/Isabel e Cabernet Sauvignon, 12,7% para sementes de Herbemont/Isabel e 13,4% para sementes de Merlot. Comparando-se com o presente trabalho, os teores de óleo obtidos para as sementes de Herbemont/Isabel e Merlot foram bem próximos aos obtidos com as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas a 80°C, utilizando um tempo de extração de 24 horas e o hexano como solvente.

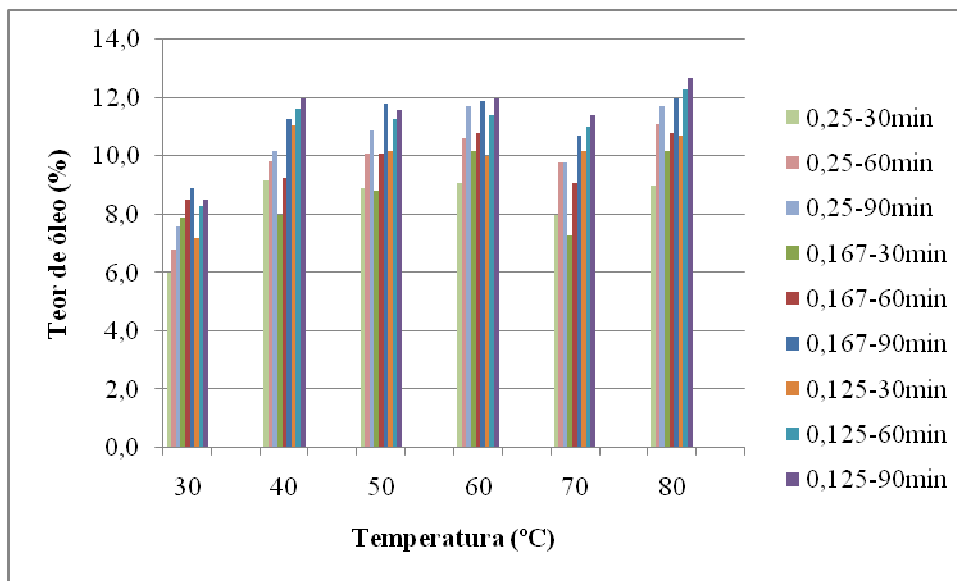
Os resultados obtidos com o Soxhlet neste trabalho, mostraram uma boa concordância com o teor de óleo de semente de uva encontrado na literatura, que se encontra entre 10 e 20 %, dependendo da variedade da uva.

#### **4.5.4 Extração do Óleo de Semente de Uva por Ultrassom**

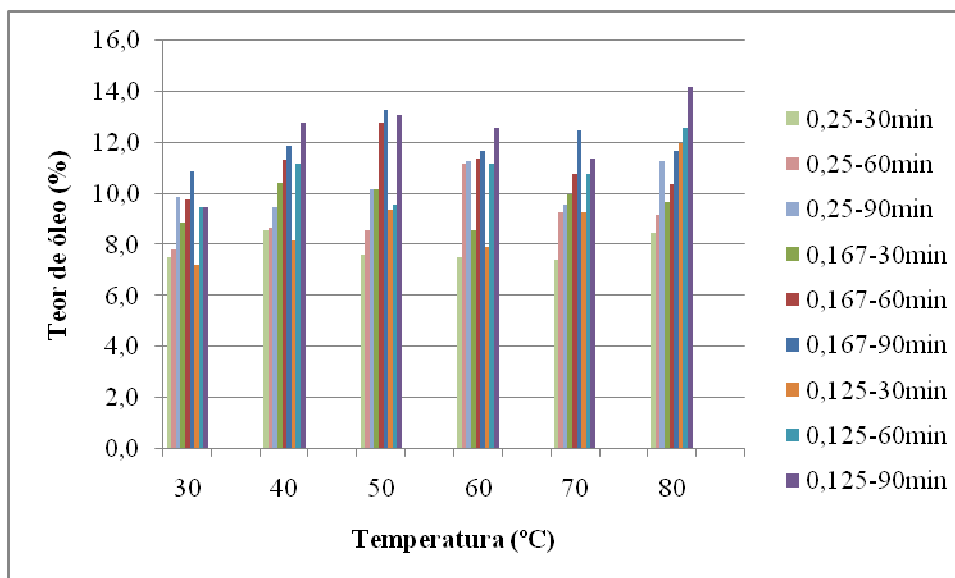
As Figuras 133 a 135 apresentam os teores de óleo obtidos nas extrações por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon.



**Figura 133:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o acetato de etila como solvente

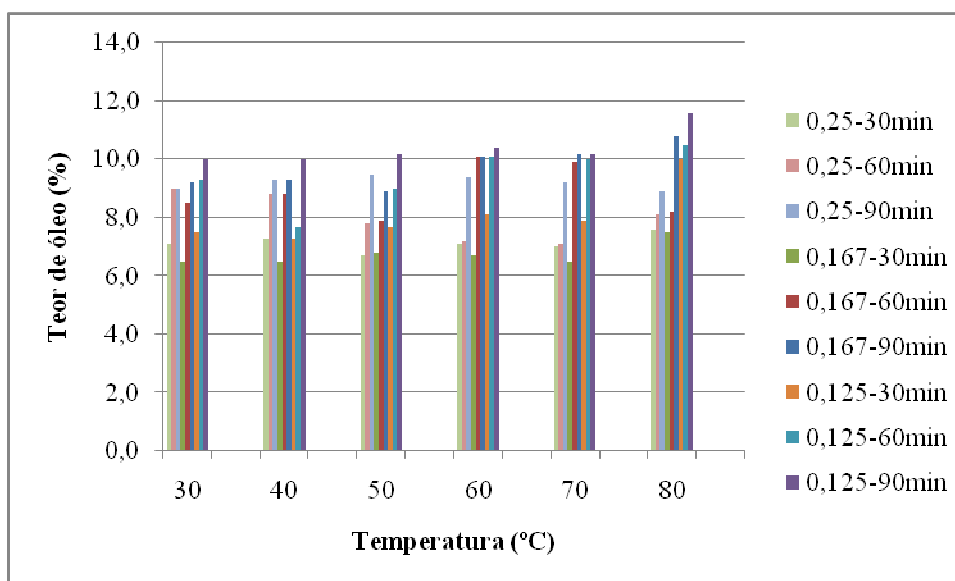


**Figura 134:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente

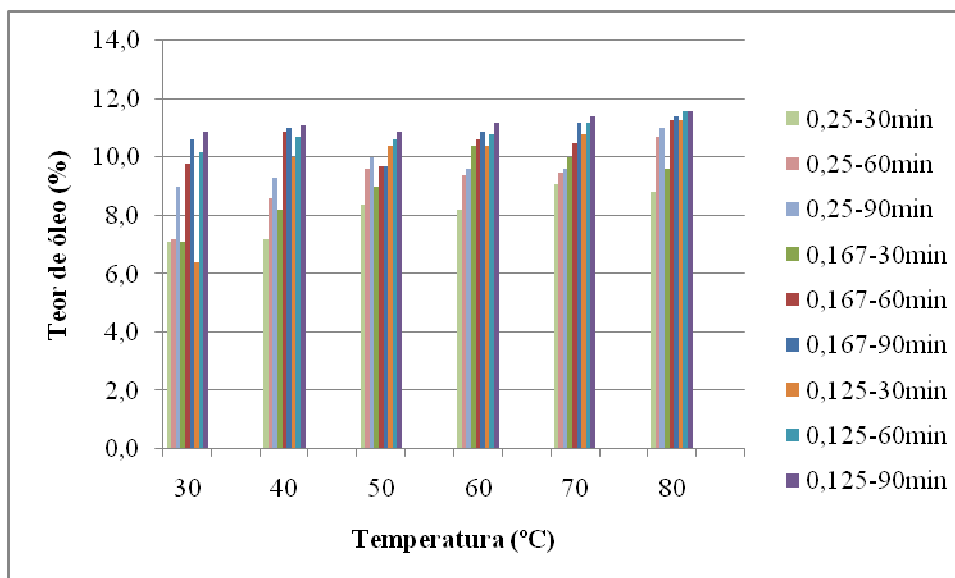


**Figura 135:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente

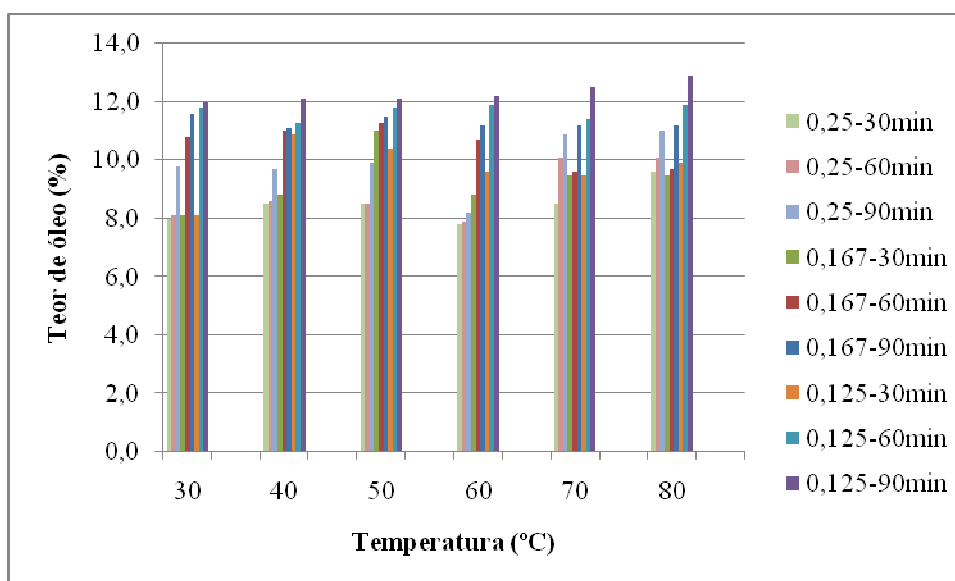
As Figuras 136 a 138 apresentam os teores de óleo obtidos nas extrações por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô.



**Figura 136:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o acetato de etila como solvente



**Figura 137:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente



**Figura 138:** Teor de óleo obtido na extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente

As Figuras 133 a 138 mostram que, na extração por ultrassom, o maior teor de óleo foi obtido utilizando sementes secas também em temperaturas mais elevadas, no caso 80°C, e o diclorometano como solvente.

#### 4.5.4.1 Análise Estatística da Extração por Ultrassom

Nas Tabelas 78 e 79 estão apresentados os resultados da análise de variância para a extração por ultrassom, utilizando como solvente o diclorometano e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

**Tabela 78:** Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 16,7334            | 1                  | 16,7334                   | 5,2481 | 0,0241  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 14,1677            | 1                  | 14,1677                   | 4,4432 | 0,0381  |
| Razão                    | 8,0404             | 1                  | 8,0404                    | 2,5220 | 0,1160  |
| Razão <sup>2</sup>       | 11,0387            | 1                  | 11,0387                   | 3,4623 | 0,0661  |
| Tempo                    | 13,9699            | 1                  | 13,9699                   | 4,3891 | 0,0392  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 24,9896            | 1                  | 24,9896                   | 7,8373 | 0,0063  |
| (T)*(R)                  | 3,4283             | 1                  | 3,4283                    | 1,0752 | 0,3021  |
| (T)*(t)                  | 1,3923             | 1                  | 1,3923                    | 0,4370 | 0,5101  |
| (R)*(t)                  | 0,6875             | 1                  | 0,6875                    | 0,2161 | 0,6432  |
| Erro Total               | 312,4987           | 98                 | 3,1887                    |        |         |
| Correção Total           | 406,9465           | 107                |                           |        |         |

**Tabela 79:** Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 0,1369             | 1                  | 0,1369                    | 0,0616 | 0,8045  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,4750             | 1                  | 0,4750                    | 0,2137 | 0,6350  |
| Razão                    | 0,9212             | 1                  | 0,9212                    | 0,4144 | 0,5213  |
| Razão <sup>2</sup>       | 0,0579             | 1                  | 0,0579                    | 0,0260 | 0,8722  |
| Tempo                    | 21,9021            | 1                  | 21,9021                   | 9,8525 | 0,0022  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 8,0119             | 1                  | 8,0119                    | 3,6041 | 0,0606  |
| (T)*(R)                  | 13,9352            | 1                  | 13,9352                   | 6,2686 | 0,0139  |
| (T)*(t)                  | 2,4754             | 1                  | 2,4754                    | 1,1135 | 0,2939  |
| (R)*(t)                  | 4,0129             | 1                  | 4,0129                    | 1,8052 | 0,1822  |
| Erro Total               | 217,8547           | 98                 | 2,2230                    |        |         |



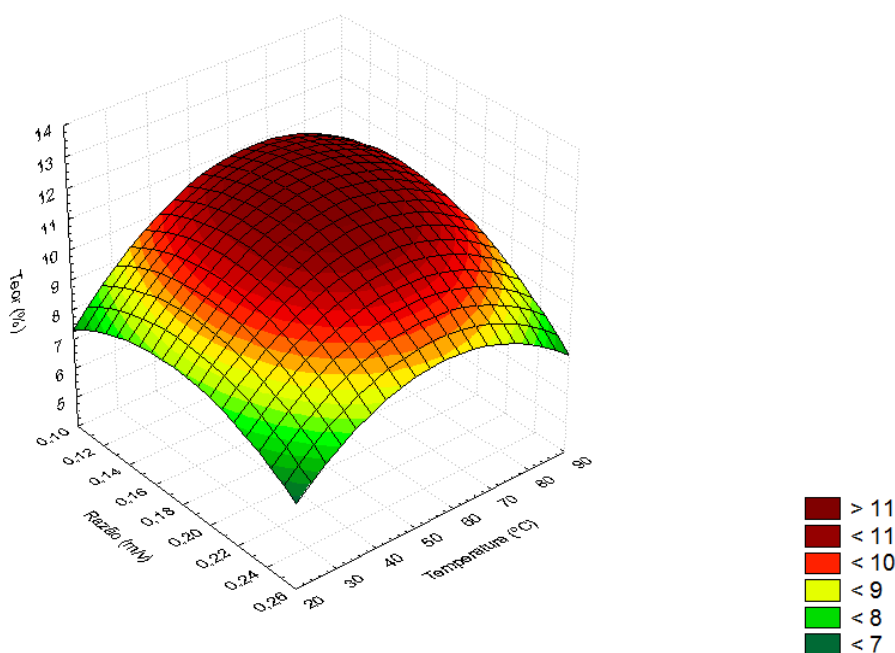
|                |          |     |  |  |  |
|----------------|----------|-----|--|--|--|
| Correção Total | 269,7832 | 107 |  |  |  |
|----------------|----------|-----|--|--|--|

Pela Tabela 78, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon, verificou-se que para um p-valor menor do que 5%, a temperatura de secagem das sementes e o tempo de extração foram significativos. Já pela Tabela 79, para as sementes de uva Bordô, verificou-se que o tempo de extração e a interação temperatura e tempo foram significativos no processo.

Para a extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente, o modelo ajustado avaliando-se a razão de mistura e a temperatura de secagem para as sementes de uva Cabernet Sauvignon está apresentado pela Equação 56.

$$Teor = -2,1182 + 0,2423 X_T - 0,0017 X_T^2 + 78,1596 X_R - 214,903 X_R^2 - 0,191 X_T X_R \quad (56)$$

A Figura 139 mostra a superfície de resposta para estas variáveis obtida para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e o diclorometano com solvente.

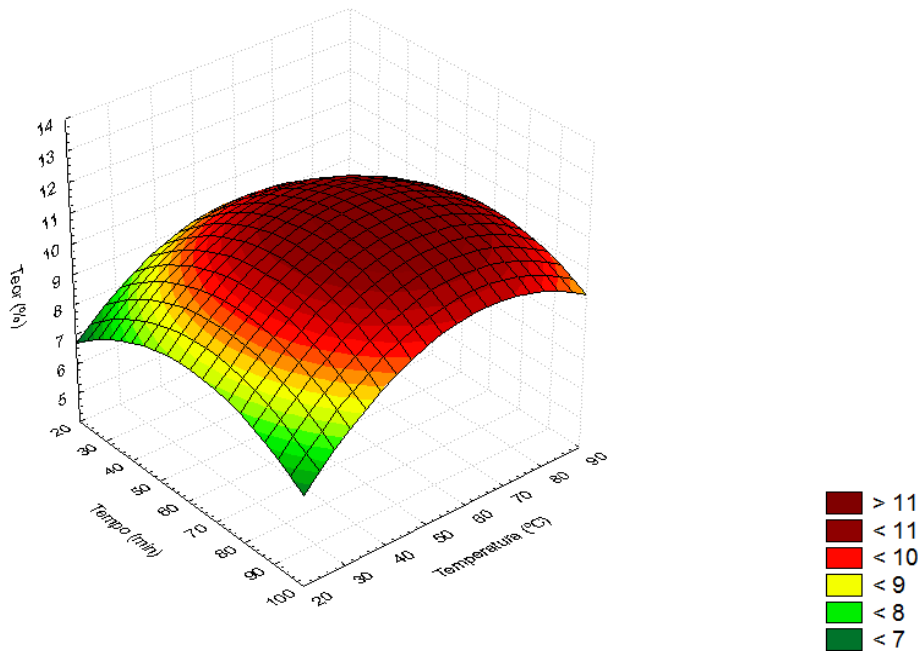


**Figura 139:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes

Para a extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente, o modelo ajustado avaliando-se o tempo de extração e a temperatura de secagem para as sementes de uva Cabernet Sauvignon está apresentado pela Equação 57.

$$Teor = 1,3244 + 0,1944 X_T - 0,0017 X_T^2 + 0,1243 X_t - 0,001 X_t^2 + 0,0002 X_T X_t \quad (57)$$

A Figura 140 mostra a superfície de resposta para estas variáveis obtida para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e o diclorometano com solvente.



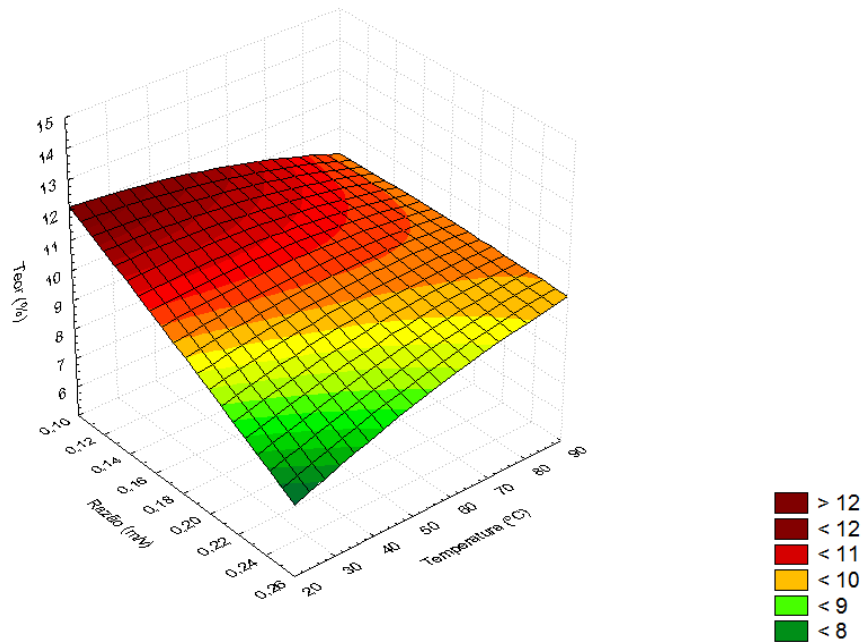
**Figura 140:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis o tempo de extração e a temperatura de secagem das sementes

Pode-se observar por meio das Figuras 139 e 140 que o maior teor de óleo, aproximadamente, 12%, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon, foi obtido num tempo de extração de 90 minutos, numa faixa de temperatura de secagem das sementes entre 50 e 80 °C, utilizando a razão de mistura de 1:8 (0,125) e o diclorometano como solvente.

Para a extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente, o modelo ajustado avaliando-se a razão de mistura e a temperatura de secagem para as sementes de uva Bordô está apresentado pela Equação 58.

$$Teor = 15,5632 - 0,0399 X_T - 0,0003 X_T^2 - 32,1937 X_R - 14,4 X_R^2 + 0,4047 X_T X_R \quad (58)$$

A Figura 141 mostra a superfície de resposta para estas variáveis obtida para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Bordô e o diclorometano com solvente.

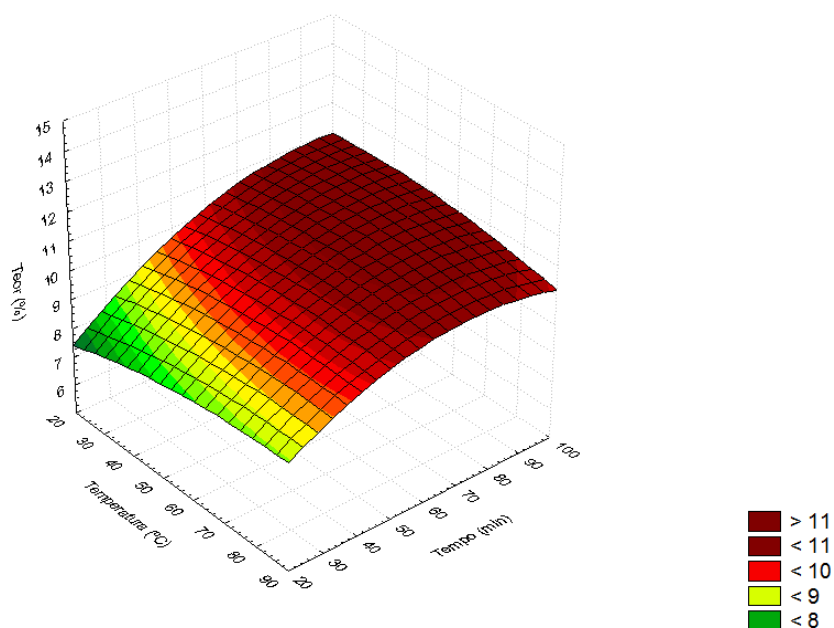


**Figura 141:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes

Para a extração por ultrassom utilizando o diclorometano como solvente, o modelo ajustado avaliando-se a temperatura de secagem e o tempo de extração para as sementes de uva Bordô está apresentado pela Equação 59.

$$Teor = 4,2552 + 0,0549 X_T - 0,0003 X_T^2 + 0,1281 X_t - 0,0006 X_t^2 - 0,0004 X_T X_t \quad (59)$$

A Figura 142 mostra a superfície de resposta para estas variáveis obtida para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Bordô e o diclorometano com solvente.



**Figura 142:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis o tempo de extração e a temperatura de secagem das sementes

Pode-se observar por meio das Figuras 141 e 142 que o maior teor de óleo, aproximadamente, 12%, para as sementes de uva Bordô, foi obtido com o diclorometano, num tempo de extração de 90 minutos, utilizando a razão de mistura de 1:8 (0,125), sendo verificado o mesmo comportamento obtido na extração por Soxhlet, isto é, quanto maior o tempo de extração, maior o teor de óleo. Para as extrações por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô e os solventes acetato de etila e hexano, as análises de variância e superfícies de resposta estão apresentadas no Apêndice 6.

Freitas (2007) realizou a extração por ultrassom do óleo de semente de uva e verificou que o tempo de extração não influenciou significativamente na extração, sendo que o maior teor de óleo (10,8%) foi obtido utilizando o acetato de etila como solvente. Já Porto *et al.* (2013) obtiveram um teor de óleo de 11,42% para a extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente e um tempo de extração de 30 minutos. Comparando-se com o presente trabalho, os autores obtiveram menores teores de óleo, quando comparado com os teores obtidos com o diclorometano, e teores de óleo semelhantes, quando comparado com os teores obtidos com o hexano para ambas as sementes.

## 4.6 Análise Físico-Química do Óleo

### 4.6.1 Composição em Ácidos Graxos

A caracterização físico-química foi realizada para o óleo obtido nas melhores condições de extração, utilizando sementes secas a 40 e 80 °C, uma vez que na prensa temperaturas menores de secagem favoreceram a extração. Já nas extrações com solvente, Soxhlet e ultrassom, em temperaturas mais altas de secagem das sementes é que foi obtido um maior teor de óleo. Assim, para comparação e, também, para verificar se a temperatura de secagem influenciou na qualidade do óleo, fez-se a caracterização utilizando sementes secas nas temperaturas de 40 e 80 °C.

Nas Tabelas 80 e 81 estão apresentados a composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, secas a 40 e 80 °C, respectivamente. Já alguns cromatogramas estão apresentados no Apêndice 7. Observa-se que não é possível determinar uma influência das condições de secagem e do método de extração no teor de ácidos graxos, sendo a sua variação possivelmente atribuída a outros fatores externos durante a etapa de extração e armazenamento.

**Tabela 80:** Composição em ácidos graxos, em mg/g de óleo, obtida por cromatografia em fase gasosa utilizando sementes secas a 40°C

| Ácidos Graxos | Cabernet Sauvignon         |                            |                            | Bordô                       |                            |                             |
|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|               | Prensa                     | Soxhlet                    | Ultrassom                  | Prensa                      | Soxhlet                    | Ultrassom                   |
| 14:0          | 0,69 <sup>c</sup> ± 0,01   | 0,83 <sup>a</sup> ± 0,03   | 0,77 <sup>b</sup> ± 0,03   | 0,54 <sup>c</sup> ± 0,01    | 0,83 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,70 <sup>b</sup> ± 0,03    |
| 16:0          | 72,48 <sup>b</sup> ± 1,94  | 79,98 <sup>a</sup> ± 0,36  | 81,52 <sup>a</sup> ± 4,02  | 64,95 <sup>a</sup> ± 2,58   | 68,37 <sup>a</sup> ± 2,10  | 68,07 <sup>a</sup> ± 0,41   |
| 16:1n-9       | 0,46 <sup>b</sup> ± 0,00   | 0,52 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,49 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,37 <sup>b</sup> ± 0,01    | 0,39 <sup>ab</sup> ± 0,01  | 0,43 <sup>a</sup> ± 0,02    |
| 16:1n-7       | 1,14 <sup>b</sup> ± 0,06   | 1,38 <sup>a</sup> ± 0,04   | 1,41 <sup>a</sup> ± 0,05   | 1,14 <sup>b</sup> ± 0,02    | 1,48 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,52 <sup>a</sup> ± 0,01    |
| 17:0          | 0,48 <sup>b</sup> ± 0,01   | 0,58 <sup>a</sup> ± 0,03   | 0,47 <sup>b</sup> ± 0,01   | 0,36 <sup>b</sup> ± 0,00    | 0,52 <sup>a</sup> ± 0,02   | 0,55 <sup>a</sup> ± 0,00    |
| 18:0          | 35,38 <sup>b</sup> ± 0,56  | 37,88 <sup>a</sup> ± 0,23  | 38,48 <sup>a</sup> ± 0,66  | 30,73 <sup>b</sup> ± 0,57   | 32,22 <sup>a</sup> ± 0,21  | 31,44 <sup>ab</sup> ± 0,81  |
| 18:1n-9       | 130,14 <sup>b</sup> ± 1,44 | 139,78 <sup>a</sup> ± 0,64 | 144,90 <sup>a</sup> ± 5,20 | 167,65 <sup>b</sup> ± 4,90  | 176,81 <sup>a</sup> ± 1,25 | 173,91 <sup>ab</sup> ± 2,77 |
| 18:1n-7       | 5,48 <sup>b</sup> ± 0,17   | 6,08 <sup>a</sup> ± 0,12   | 5,92 <sup>ab</sup> ± 0,24  | 6,19 <sup>b</sup> ± 0,27    | 6,84 <sup>a</sup> ± 0,06   | 6,59 <sup>ab</sup> ± 0,19   |
| 18:2n-6       | 687,59 <sup>a</sup> ± 5,49 | 668,13 <sup>b</sup> ± 1,85 | 665,71 <sup>b</sup> ± 3,11 | 660,61 <sup>a</sup> ± 19,20 | 652,55 <sup>a</sup> ± 9,42 | 652,50 <sup>a</sup> ± 7,11  |
| 18:3n-3       | 4,03 <sup>b</sup> ± 0,02   | 4,37 <sup>a</sup> ± 0,08   | 4,35 <sup>a</sup> ± 0,16   | 4,18 <sup>b</sup> ± 0,13    | 4,86 <sup>a</sup> ± 0,11   | 4,87 <sup>a</sup> ± 0,20    |
| 20:0          | 1,56 <sup>b</sup> ± 0,07   | 1,78 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,84 <sup>a</sup> ± 0,04   | 1,42 <sup>b</sup> ± 0,03    | 1,63 <sup>a</sup> ± 0,04   | 1,57 <sup>a</sup> ± 0,07    |
| 20:1n-9       | 1,32 <sup>a</sup> ± 0,06   | 1,41 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,42 <sup>a</sup> ± 0,04   | 1,47 <sup>b</sup> ± 0,01    | 1,65 <sup>a</sup> ± 0,06   | 1,60 <sup>ab</sup> ± 0,07   |

|                    |                            |                            |                            |                             |                            |                             |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 22:0               | 0,32 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,47 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,50 <sup>a</sup> ± 0,02   | 0,23 <sup>c</sup> ± 0,01    | 0,31 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,33 <sup>a</sup> ± 0,01    |
| ∑ Saturados        | 110,91 <sup>b</sup> ± 2,02 | 121,52 <sup>a</sup> ± 0,43 | 123,58 <sup>a</sup> ± 4,09 | 98,23 <sup>b</sup> ± 2,64   | 103,88 <sup>a</sup> ± 2,11 | 102,66 <sup>ab</sup> ± 0,91 |
| ∑ Monoinsaturados  | 138,54 <sup>b</sup> ± 1,45 | 149,17 <sup>a</sup> ± 0,65 | 154,14 <sup>a</sup> ± 5,20 | 176,82 <sup>b</sup> ± 4,91  | 187,17 <sup>a</sup> ± 1,25 | 184,05 <sup>ab</sup> ± 2,78 |
| ∑ Poli-insaturados | 691,62 <sup>b</sup> ± 5,49 | 672,50 <sup>a</sup> ± 1,85 | 670,06 <sup>a</sup> ± 3,11 | 664,79 <sup>a</sup> ± 19,20 | 657,41 <sup>a</sup> ± 9,42 | 657,37 <sup>a</sup> ± 7,11  |
| ∑ n-6              | 687,59 <sup>a</sup> ± 5,49 | 668,13 <sup>b</sup> ± 1,85 | 665,71 <sup>b</sup> ± 3,11 | 660,61 <sup>a</sup> ± 19,20 | 652,55 <sup>a</sup> ± 9,42 | 652,50 <sup>a</sup> ± 7,11  |
| ∑ n-3              | 4,03 <sup>b</sup> ± 0,02   | 4,37 <sup>a</sup> ± 0,08   | 4,35 <sup>a</sup> ± 0,16   | 4,18 <sup>b</sup> ± 0,13    | 4,86 <sup>a</sup> ± 0,11   | 4,87 <sup>a</sup> ± 0,20    |
| n-6/n-3            | 170,62 <sup>a</sup> ± 1,60 | 152,89 <sup>b</sup> ± 2,83 | 153,04 <sup>b</sup> ± 8,92 | 158,04 <sup>a</sup> ± 6,73  | 134,27 <sup>b</sup> ± 3,60 | 133,98 <sup>b</sup> ± 5,69  |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

**Tabela 81:** Composição em ácidos graxos, em mg/g de óleo, obtida por cromatografia em fase gasosa utilizando sementes secas a 80°C

| Ácidos Graxos      | Cabernet Sauvignon         |                            |                            | Bordô                      |                            |                            |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                    | Prensa                     | Soxhlet                    | Ultrassom                  | Prensa                     | Soxhlet                    | Ultrassom                  |
| 14:0               | 0,67 <sup>a</sup> ± 0,03   | 0,74 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,74 <sup>a</sup> ± 0,04   | 0,58 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,60 <sup>a</sup> ± 0,04   | 0,62 <sup>a</sup> ± 0,03   |
| 16:0               | 74,94 <sup>c</sup> ± 0,76  | 80,24 <sup>a</sup> ± 0,80  | 77,32 <sup>a</sup> ± 0,36  | 64,07 <sup>a</sup> ± 2,42  | 65,16 <sup>a</sup> ± 0,45  | 66,46 <sup>a</sup> ± 0,30  |
| 16:1n-9            | 0,44 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,58 <sup>a</sup> ± 0,02   | 0,49 <sup>b</sup> ± 0,01   | 0,39 <sup>b</sup> ± 0,01   | 0,43 <sup>a</sup> ± 0,00   | 0,43 <sup>a</sup> ± 0,01   |
| 16:1n-7            | 1,10 <sup>b</sup> ± 0,02   | 1,28 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,34 <sup>a</sup> ± 0,04   | 1,14 <sup>b</sup> ± 0,01   | 1,23 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,28 <sup>a</sup> ± 0,03   |
| 17:0               | 0,34 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,31 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,40 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,43 <sup>a</sup> ± 0,02   | 0,41 <sup>a</sup> ± 0,00   | 0,42 <sup>a</sup> ± 0,02   |
| 18:0               | 34,24 <sup>c</sup> ± 0,10  | 38,62 <sup>a</sup> ± 0,06  | 36,00 <sup>b</sup> ± 0,26  | 29,66 <sup>b</sup> ± 0,43  | 30,88 <sup>a</sup> ± 0,34  | 31,29 <sup>a</sup> ± 0,30  |
| 18:1n-9            | 125,84 <sup>b</sup> ± 0,25 | 138,30 <sup>a</sup> ± 0,41 | 137,58 <sup>a</sup> ± 0,49 | 164,46 <sup>c</sup> ± 0,62 | 167,23 <sup>b</sup> ± 0,39 | 169,44 <sup>a</sup> ± 0,82 |
| 18:1n-7            | 5,71 <sup>ab</sup> ± 0,01  | 5,77 <sup>a</sup> ± 0,03   | 5,69 <sup>b</sup> ± 0,03   | 6,19 <sup>b</sup> ± 0,09   | 6,22 <sup>b</sup> ± 0,05   | 6,39 <sup>a</sup> ± 0,01   |
| 18:2n-6            | 693,74 <sup>a</sup> ± 5,44 | 665,67 <sup>b</sup> ± 3,06 | 666,29 <sup>b</sup> ± 1,65 | 660,65 <sup>a</sup> ± 6,12 | 636,51 <sup>b</sup> ± 2,46 | 655,51 <sup>a</sup> ± 4,19 |
| 18:3n-3            | 3,90 <sup>b</sup> ± 0,06   | 4,10 <sup>a</sup> ± 0,05   | 4,10 <sup>a</sup> ± 0,01   | 4,01 <sup>b</sup> ± 0,03   | 4,11 <sup>a</sup> ± 0,05   | 4,19 <sup>a</sup> ± 0,03   |
| 20:0               | 1,51 <sup>c</sup> ± 0,01   | 1,72 <sup>a</sup> ± 0,02   | 1,67 <sup>b</sup> ± 0,01   | 1,41 <sup>a</sup> ± 0,06   | 1,49 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,48 <sup>a</sup> ± 0,02   |
| 20:1n-9            | 0,98 <sup>b</sup> ± 0,02   | 1,12 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,96 <sup>b</sup> ± 0,05   | 1,28 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,20 <sup>a</sup> ± 0,03   | 1,20 <sup>a</sup> ± 0,07   |
| 22:0               | 0,31 <sup>c</sup> ± 0,03   | 0,47 <sup>a</sup> ± 0,01   | 0,42 <sup>b</sup> ± 0,02   | 0,23 <sup>c</sup> ± 0,01   | 0,35 <sup>a</sup> ± 0,00   | 0,28 <sup>b</sup> ± 0,01   |
| ∑ Saturados        | 112,01 <sup>c</sup> ± 0,77 | 122,10 <sup>a</sup> ± 0,80 | 116,55 <sup>b</sup> ± 0,45 | 96,38 <sup>a</sup> ± 2,46  | 98,89 <sup>a</sup> ± 0,57  | 100,55 <sup>a</sup> ± 0,43 |
| ∑ Monoinsaturados  | 134,07 <sup>b</sup> ± 0,25 | 147,05 <sup>a</sup> ± 0,41 | 146,06 <sup>a</sup> ± 0,50 | 176,23 <sup>b</sup> ± 0,63 | 173,54 <sup>c</sup> ± 0,40 | 178,74 <sup>a</sup> ± 0,82 |
| ∑ Poli-insaturados | 697,64 <sup>a</sup> ± 5,44 | 668,73 <sup>b</sup> ± 3,06 | 670,39 <sup>b</sup> ± 1,65 | 664,66 <sup>a</sup> ± 6,12 | 640,62 <sup>b</sup> ± 2,46 | 659,70 <sup>a</sup> ± 4,19 |
| ∑ n-6              | 693,74 <sup>a</sup> ± 5,44 | 665,67 <sup>b</sup> ± 3,06 | 666,29 <sup>b</sup> ± 1,65 | 660,65 <sup>a</sup> ± 6,12 | 636,51 <sup>b</sup> ± 2,46 | 655,51 <sup>a</sup> ± 4,19 |
| ∑ n-3              | 3,90 <sup>b</sup> ± 0,06   | 4,10 <sup>a</sup> ± 0,05   | 4,10 <sup>a</sup> ± 0,01   | 4,01 <sup>b</sup> ± 0,03   | 4,11 <sup>a</sup> ± 0,05   | 4,19 <sup>a</sup> ± 0,03   |
| n-6/n-3            | 177,88 <sup>a</sup> ± 3,07 | 162,36 <sup>b</sup> ± 2,11 | 162,51 <sup>b</sup> ± 0,56 | 164,75 <sup>a</sup> ± 1,96 | 154,87 <sup>b</sup> ± 1,97 | 156,45 <sup>b</sup> ± 1,50 |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Pelas Tabelas 80 e 81 verifica-se que os ácidos graxos encontrados em maior quantidade foram o linoleico, o oleico, o palmítico e o esteárico. Para as sementes de uva Cabernet Sauvignon, o óleo apresentou uma faixa de ácido linoleico (18:2n-6) de 665-693 mg/g e para sementes de uva Bordô esta faixa foi de 636-660 mg/g, ficando entre 67 e 72 % em concentração mássica. Este mesmo comportamento foi obtido por Baydar e Akkurt (2001), Fernández *et al.* (2010) e Porto *et al.* (2013).

A extração do óleo de semente de uva por prensagem apresentou uma maior concentração de ácido linoleico comparando-se com as extrações por Soxhlet e ultrassom, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 40 e 80 °C. Para as sementes de uva Bordô secas a 40°C, não houve diferença significativa entre os métodos de extração e para as sementes secas a 80°C os teores de ácido linoleico foram estatisticamente iguais para os métodos de extração prensa e ultrassom. O valor mais baixo foi encontrado para óleo comercial, 631,70 mg/g, podendo ter ocorrido devido ao processo de refino.

Fixando-se as variáveis temperatura de secagem das sementes e método de extração, o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon apresentou uma maior concentração de ácido linoleico do que o óleo de semente de uva Bordô, além disto, estes valores não se alteraram significativamente com a temperatura de secagem.

Com relação ao ácido oleico (18:1n-9), pode-se verificar pelas Tabelas 80 e 81 que o óleo das sementes de uva Cabernet Sauvignon apresentaram um teor de 125-144 mg/g, enquanto que, para o óleo das sementes de uva Bordô este teor ficou entre 164-176 mg/g. Já no óleo comercial, este valor foi de 179,61 mg/g. A extração do óleo de semente de uva por prensagem apresentou as menores concentrações de ácido oleico comparando-se com as extrações por Soxhlet e ultrassom, independentemente da temperatura de secagem das sementes. Segundo Rockenbach *et al.* (2010), a composição em ácidos graxos do óleo de sementes de uva é similar à de óleos como açafrão, girassol, soja, milho e semente de algodão.

Pode-se verificar pelas Tabelas 80 e 81 que para ambas as sementes analisadas, o óleo apresentou teor de ácido linolênico (18:3n-3) entre 3,90-4,37 mg/g e 4,01-4,86 mg/g para o óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. A concentração do ácido linolênico do óleo extraído por prensa apresentou valores mais baixos do que os óleos extraídos por Soxhlet e ultrassom, para ambas as sementes e temperaturas de secagem. Isto pode ter ocorrido devido ao longo tempo de exposição do óleo à luz e ao ar ambiente e por ser

mais facilmente oxidado por apresentar três duplas ligações em sua cadeia de hidrocarbonetos.

Ohnishi *et al.* (1990) obtiveram valores de 69,2-80,5 % de ácido linoleico e de 9,7-17,5 % de ácido oleico em sementes de cinco diferentes variedades de uva. Já Baydar e Akkurt (2001) utilizaram a extração com Soxhlet para a obtenção do óleo de semente de uva de 18 diferentes variedades. O teor de óleo ficou na faixa de 11,6-19,6 % e o teor de ácidos graxos ficou entre 60,1 e 70,1% para o ácido linoleico e 17,8 e 26,5 % para o ácido oleico.

Cao e Ito (2003) compararam a extração supercrítica, utilizando CO<sub>2</sub>, e com Soxhlet para a obtenção do óleo de semente de uva e encontraram valores de ácido linoleico e oleico de 57,1% e 13,8% para a extração com hexano e de 55,9% e 12,9%, respectivamente, para a extração supercrítica. Rockenbach *et al.* (2010) encontraram um teor de ácido linoleico e oleico para o óleo de sementes de Cabernet Sauvignon de 47,63% e 11,68% e para sementes de Bordô de 57,23% e 16,81%, respectivamente, utilizando extração por Soxhlet.

Os altos níveis de ácidos graxos mono e poli-insaturados do óleo de semente de uva apresentam grande relevância, visto que exibem um importante papel na redução do colesterol sanguíneo e também no tratamento da aterosclerose (AXTELL, 1981).

#### 4.6.2 Parâmetros Físico-Químicos

As Tabelas 82 e 83 apresentam a caracterização físico-química do óleo de sementes de uva utilizando sementes secas a 40 e 80 °C, respectivamente.

**Tabela 82:** Caracterização físico-química do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 40°C

| Análises   | Cabernet Sauvignon        |                            |                           | Bordô                     |                            |                           |
|--|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
|  | Prensa                    | Soxhlet                    | Ultrassom                 | Prensa                    | Soxhlet                    | Ultrassom                 |
| Massa específica (20°C) (g/cm <sup>3</sup> )       | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02    | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01    | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01   |
| Índice de refração (n <sub>D</sub> <sup>40</sup> ) | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01    | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,02    | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   |
| Índice de saponificação mg KOH/g                   | 193,84 <sup>a</sup> ±0,36 | 190,84 <sup>b</sup> ±0,68  | 193,89 <sup>a</sup> ±0,16 | 188,83 <sup>a</sup> ±0,32 | 188,28 <sup>ab</sup> ±0,64 | 188,01 <sup>b</sup> ±0,38 |
| Índice de iodo g I <sub>2</sub> /100 g             | 135,50 <sup>a</sup> ±0,39 | 134,44 <sup>ab</sup> ±0,43 | 134,61 <sup>b</sup> ±0,09 | 135,89 <sup>a</sup> ±0,56 | 132,71 <sup>b</sup> ±0,61  | 136,13 <sup>a</sup> ±0,83 |
| Matéria insaponificável (%)                        | 1,50 <sup>b</sup> ±0,02   | 2,00 <sup>a</sup> ±0,03    | 2,00 <sup>a</sup> ±0,02   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,03   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,02    | 1,50 <sup>a</sup> ±0,02   |
| Índice de acidez mg KOH/g                          | 2,03 <sup>b</sup> ±0,02   | 2,09 <sup>b</sup> ±0,05    | 2,50 <sup>a</sup> ±0,09   | 2,09 <sup>a</sup> ±0,08   | 1,87 <sup>b</sup> ±0,07    | 1,83 <sup>b</sup> ±0,01   |
| Teor de umidade                                    | 0,32 <sup>b</sup> ±0,02   | 0,30 <sup>b</sup> ±0,01    | 0,81 <sup>a</sup> ±0,05   | 0,23 <sup>c</sup> ±0,00   | 0,34 <sup>b</sup> ±0,01    | 1,00 <sup>a</sup> ±0,07   |



| (%)                         |                          |                           |                           |                          |                          |                          |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Clorofila(ppm)              | 23,48 <sup>c</sup> ±0,25 | 398,55 <sup>a</sup> ±0,26 | 348,86 <sup>b</sup> ±0,19 | 4,50 <sup>c</sup> ±0,26  | 21,82 <sup>a</sup> ±0,14 | 12,26 <sup>b</sup> ±0,12 |
| Fósforo total (%)           | 8,87 <sup>c</sup> ±0,22  | 89,25 <sup>a</sup> ±0,28  | 87,39 <sup>b</sup> ±0,45  | 30,62 <sup>c</sup> ±0,22 | 70,53 <sup>b</sup> ±0,20 | 81,36 <sup>a</sup> ±0,35 |
| Índice de peróxido (meq/kg) | 7,36 <sup>c</sup> ±0,11  | 45,02 <sup>a</sup> ±0,11  | 27,08 <sup>b</sup> ±0,13  | 9,98 <sup>c</sup> ±0,22  | 36,37 <sup>a</sup> ±0,21 | 28,67 <sup>b</sup> ±0,16 |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

**Tabela 83:** Caracterização físico-química do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 80°C

| Análises   | Cabernet Sauvignon        |                           |                           | Bordô                     |                           |                           |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|  | Prensa                    | Soxhlet                   | Ultrassom                 | Prensa                    | Soxhlet                   | Ultrassom                 |
| Massa específica (20°C) (g/cm <sup>3</sup> )       | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,01   | 0,92 <sup>a</sup> ±0,02   |
| Índice de refração (n <sub>D</sub> <sup>40</sup> ) | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   | 1,47 <sup>a</sup> ±0,01   |
| Índice de saponificação mg KOH/g                   | 193,10 <sup>a</sup> ±0,19 | 190,60 <sup>b</sup> ±0,22 | 193,55 <sup>a</sup> ±0,36 | 188,52 <sup>b</sup> ±0,14 | 188,81 <sup>a</sup> ±0,21 | 188,02 <sup>b</sup> ±0,44 |
| Índice de iodo g I <sub>2</sub> /100 g             | 134,30 <sup>b</sup> ±0,61 | 135,09 <sup>a</sup> ±0,30 | 132,08 <sup>c</sup> ±0,85 | 134,82 <sup>b</sup> ±0,62 | 132,44 <sup>c</sup> ±0,34 | 137,67 <sup>a</sup> ±0,56 |
| Matéria insaponificável (%)                        | 1,50 <sup>a</sup> ±0,02   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,03   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,02   | 1,00 <sup>b</sup> ±0,01   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,02   | 1,50 <sup>a</sup> ±0,01   |
| Índice de acidez mg KOH/g                          | 1,99 <sup>b</sup> ±0,08   | 2,10 <sup>ab</sup> ±0,06  | 2,20 <sup>a</sup> ±0,05   | 1,23 <sup>c</sup> ±0,06   | 1,60 <sup>a</sup> ±0,02   | 1,34 <sup>b</sup> ±0,05   |
| Teor de umidade (%)                                | 0,25 <sup>b</sup> ±0,01   | 0,26 <sup>b</sup> ±0,01   | 0,62 <sup>a</sup> ±0,02   | 0,20 <sup>b</sup> ±0,01   | 0,22 <sup>b</sup> ±0,01   | 0,61 <sup>a</sup> ±0,03   |
| Clorofila(ppm)                                     | 22,56 <sup>b</sup> ±0,11  | 398,48 <sup>a</sup> ±0,33 | 398,26 <sup>a</sup> ±0,17 | 5,53 <sup>c</sup> ±0,25   | 12,72 <sup>b</sup> ±0,26  | 14,21 <sup>a</sup> ±0,11  |
| Fósforo total (%)                                  | 28,45 <sup>c</sup> ±0,31  | 126,87 <sup>b</sup> ±0,29 | 135,62 <sup>a</sup> ±0,32 | 59,57 <sup>b</sup> ±0,38  | 74,54 <sup>a</sup> ±0,17  | 55,77 <sup>c</sup> ±0,12  |
| Índice de peróxido (meq/kg)                        | 4,23 <sup>c</sup> ±0,12   | 14,65 <sup>b</sup> ±0,23  | 32,20 <sup>a</sup> ±0,18  | 6,79 <sup>c</sup> ±0,12   | 18,82 <sup>b</sup> ±0,11  | 21,45 <sup>a</sup> ±0,12  |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A massa específica é definida como sendo a razão entre a massa de uma quantidade da substância e o seu volume correspondente. Esta é uma propriedade intrínseca, intensiva e que depende, também, de fatores externos, tais como temperatura e pressão. Quanto à estrutura molecular dos ácidos graxos, a densidade cresce de acordo com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e reduz conforme o aumento do número de insaturações (DA POIAN, 2008). Segundo a FAO/WHO (2003), o óleo de semente de uva a 20°C deve apresentar densidade entre 0,920-0,926 g/cm<sup>3</sup> e, nesta condição, os óleos analisados, inclusive o comercial (0,9220±0,02 g/cm<sup>3</sup>), estão dentro da faixa exigida.

O índice de refração de óleos e gorduras é muito usado como critério de qualidade e identidade, podendo ser utilizado no controle de processos de hidrogenação de óleos insaturados (MORETO e FETT, 1998; CECCHI, 2003). Segundo a FAO/WHO (2003), é

necessário que o índice de refração obtido a 40°C esteja entre 1,467-1,477 e, nesta condição, todos os valores encontrados, inclusive o comercial (1,4672±0,01), estão dentro do limite exigido. Para esta temperatura, Chinazzo (2010) obteve um índice de refração de 1,470 para o óleo de semente de uva Isabel, valor superior aos obtidos neste trabalho.

O índice de saponificação varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo, sendo este um indicativo do comprimento de cadeia dos ácidos graxos. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos e é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras com elevada quantidade de ácidos graxos de baixo peso molecular em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor a massa molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação (CECCHI, 2003). A partir dos dados propostos pela literatura os valores esperados para o índice de saponificação estão entre 188 - 194 mg KOH/g (FAO/WHO, 2003), logo, os valores obtidos condizem com o intervalo exigido, inclusive o óleo comercial analisado (191,78±0,21 mg KOH/g).

O índice de iodo é um parâmetro utilizado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação. Este grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985). No caso do óleo de semente de uva, tem-se que o índice de iodo deve estar na faixa de 128-150 g I<sub>2</sub>/100 g (FAO/WHO, 2003), o que ocorreu com todos os óleos analisados e também para o óleo comercial (136±0,51 g I<sub>2</sub>/100 g).

Com relação à matéria insaponificável, a FAO/WHO (2003) determina o valor máximo de 2,0% de matéria insaponificável, o que ocorreu com todos os óleos analisados, inclusive no óleo comercial (1,01±0,02). Chinazzo (2010) determinou um valor de 0,5% para matéria insaponificável para o óleo de sementes de uva Isabel, sendo que a diferença entre os resultados deste trabalho e os do autor, consiste no fato de que Chinazzo (2010) obteve o óleo a partir de sementes *in natura*.

O índice de acidez é um valor que revela a quantidade de ácidos graxos livres advindos dos processos de hidrólise dos triacilgliceróis. Um elevado índice de acidez indica que o óleo está sofrendo quebras nas cadeias de triacilgliceróis, liberando seus constituintes principais, e por este motivo, o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração (rancidez hidrolítica) do óleo (SANTOS, 2010). Assim, todos os óleos analisados apresentaram uma acidez baixa, sendo esta menor do que 4 mg KOH/g, como exige a FAO/WHO (2003), o que mostra que os métodos de extração estudados foram

adequados para a obtenção do óleo de semente de uva. Já o óleo comercial apresentou um índice de acidez de  $0,50 \pm 0,05$  mg KOH/g, uma vez que há uma etapa de neutralização no seu processoprodotivo.

O teor de umidade é a quantidade de água não combinada na amostra, pois a existência de uma porcentagem mínima de água, caracteriza-o como um produto de melhor qualidade com maior durabilidade (VIEIRA, 1994). Está relacionada com a estabilidade, qualidade e composição (CECCHI, 2003). A FAO/WHO (2003) não mostra valores de umidade para o óleo de semente de uva. Em termos de comparação, para o óleo de soja, o valor da umidade deve ser de até 0,5%, e desta maneira, os valores encontrados para o óleo de semente de uva estão dentro do exigido para o óleo de soja, inclusive o óleo comercial ( $0,3 \pm 0,01\%$ ), exceto o óleo obtido por ultrassom. Isto pode ter ocorrido devido às ondas ultrassônicas romperem moléculas de água além das moléculas de óleo.

Para Cecchi (2003), a determinação do índice de peróxidos é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Segundo Borgo e Araújo (2005) os peróxidos são compostos tóxicos resultantes da oxidação de gorduras. Eles são precursores dos compostos finais de degradação (aldeídos, cetonas, álcoois), possibilitando que se observe o grau em que o processo de degradação lipídica está ocorrendo.

De acordo com Lima e Gonçalves (1994) e Ramesh (1995), a elevação do índice de peróxido demonstra o aumento da oxidação térmica e lipídica, formando hidroperóxidos que podem comprometer o aroma, cor e sabor dos óleos, culminando no processo de rancificação do óleo. Segundo Malacrida (2003), o valor do índice de peróxido nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g de amostra. Portanto, somente o óleo obtido por prensagem e o comercial ( $7,65 \pm 0,11$  meq/1000 g) apresentaram um valor menor que o limite, sendo necessária uma etapa de desodorização para a remoção dos peróxidos do óleo obtido por Soxhlet e ultrassom.

Poiana *et al.* (2009) obtiveram para as sementes de uva Merlot um índice de acidez de 0,83% (em ácido oleico), índice de iodo de 136,24 mg/g, índice de saponificação de 193,01 mg KOH/g, massa específica à 20°C de  $0,9251 \text{ g/cm}^3$ , índice de refração à 40°C de 1,4664, matéria insaponificável de 0,79% e índice de peróxido de 1,48 meq/kg. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos neste trabalho, com exceção do índice de saponificação do óleo de semente de uva Bordô secas a 40 e 80 °C, que apresentaram valores inferiores, e do índice de peróxido que apresentou valores superiores em todas as condições estudadas.

Fernández *et al.* (2010) obtiveram para as sementes de uva um índice de acidez de 2,1% mg KOH/g, índice de iodo de 136 mg/g, teor de fósforo de 3,8 ppm, densidade relativa

à 20°C de 0,919 g/cm<sup>3</sup>, umidade de 0,1168% e índice de peróxido de 2,19 meq/kg. Estes resultados também foram inferiores aos obtidos neste trabalho, com exceção dos índices de acidez e iodo que ficaram bem próximos.

A clorofila é o pigmento mais abundante na natureza e se subdivide em clorofila a, que corresponde a 75% dos pigmentos verdes totais, e clorofila b, que é um pigmento suplementar (BORRMANN, 2009). A presença destes pigmentos, mesmo que em pequenas quantidades, aumenta o custo de refino e prejudica a qualidade do óleo devido à sua cor intensa, e também, atuam como pró-oxidantes, reduzindo a estabilidade oxidativa e a vida de prateleira dos óleos. A concentração de clorofila em óleo de soja bruto sugerida como limite máximo por Jung *et al.* (1989) é de 300 ppb, estando os valores obtidos bem acima do exigido em todas as condições estudadas, exceto o óleo comercial (0,140±0,21 ppm), sendo necessária uma etapa de branqueamento para a remoção dos pigmentos presentes no óleo.

O monitoramento de fósforo em óleos vegetais é muito importante já que parte deste encontra-se na forma de fosfolipídio, que quando não removido, aumenta a formação de gomas. Fernández *et al.* (2010), obtiveram um valor de 3,8 ppm de fósforo para o óleo de sementes de uva, sendo que o limite estabelecido para o fósforo pela UNE-EN 14214 é de 4 ppm, logo, os valores obtidos estão acima do permitido, exceto o óleo comercial, (4,22±0,29 ppm), sendo necessária uma etapa de degomagem para a remoção dos fosfatídeos para que este óleo possa ser oferecido ao mercado.

A cor é um dos primeiros estímulos percebidos pelo consumidor ao adquirir ou rejeitar um produto alimentício (SHAHID *et al.*, 1992). As Tabelas 84 e 85 apresentam a análise de cor para o óleo de semente de uva obtido nas melhores condições de extração, utilizando sementes secas a 40 e 80 °C.

**Tabela 84:** Análise de cor do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 40°C

| Parâmetros | Cabernet                 |                          |                          | Bordô                    |                          |                          |
|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|            | Prensa                   | Soxhlet                  | Ultrassom                | Prensa                   | Soxhlet                  | Ultrassom                |
| L          | 28,70 <sup>a</sup> ±0,00 | 28,70 <sup>a</sup> ±0,00 | 28,70 <sup>a</sup> ±0,00 | 31,67 <sup>a</sup> ±0,06 | 28,03 <sup>c</sup> ±0,12 | 28,50 <sup>b</sup> ±0,10 |
| a          | 0,53 <sup>a</sup> ±0,06  | 0,53 <sup>a</sup> ±0,06  | 0,53 <sup>a</sup> ±0,06  | 1,27 <sup>a</sup> ±0,06  | 0,13 <sup>c</sup> ±0,06  | 0,83 <sup>b</sup> ±0,29  |
| b          | 8,97 <sup>a</sup> ±0,06  | 8,97 <sup>a</sup> ±0,06  | 8,97 <sup>a</sup> ±0,06  | 14,40 <sup>a</sup> ±0,10 | 8,00 <sup>c</sup> ±0,10  | 8,50 <sup>b</sup> ±0,17  |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

**Tabela 85:** Análise de cor do óleo obtido por prensagem, Soxhlet e ultrassom, utilizando sementes de uva secas a 80°C

| Parâmetros | Cabernet                  |                           |                           | Bordô                    |                           |                          |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
|            | Prensa                    | Soxhlet                   | Ultrassom                 | Prensa                   | Soxhlet                   | Ultrassom                |
| L          | 27,23 <sup>a</sup> ±0,06  | 27,23 <sup>a</sup> ±0,06  | 27,23 <sup>a</sup> ±0,06  | 37,73 <sup>a</sup> ±0,06 | 28,53 <sup>c</sup> ±0,06  | 29,53 <sup>b</sup> ±0,06 |
| a          | -0,10 <sup>a</sup> ±0,001 | -0,10 <sup>a</sup> ±0,001 | -0,10 <sup>a</sup> ±0,001 | 2,40 <sup>a</sup> ±0,10  | -0,07 <sup>c</sup> ±0,001 | 1,60 <sup>b</sup> ±0,17  |
| b          | 6,50 <sup>a</sup> ±0,10   | 6,50 <sup>a</sup> ±0,10   | 6,50 <sup>a</sup> ±0,10   | 24,57 <sup>a</sup> ±0,06 | 8,93 <sup>c</sup> ±0,06   | 10,43 <sup>b</sup> ±0,15 |

As médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Pelas Tabelas 84 e 85 verificou-se que o parâmetro luminosidade (L) comparando todos os óleos analisados, não apresentou diferença significativa entre os métodos de extração para as sementes uva Cabernet Sauvignon, diferentemente do obtido para o óleo de sementes de uva Bordô, no qual os maiores valores foram obtidos para o óleo obtido por prensagem.

A variável a (vermelha - verde) não apresentou uma variação para o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon, tendendo ao verde quando utilizadas semente secas a 80°C. Para o óleo de sementes de uva Bordô, este comportamento foi observado somente para o óleo obtido por Soxhlet.

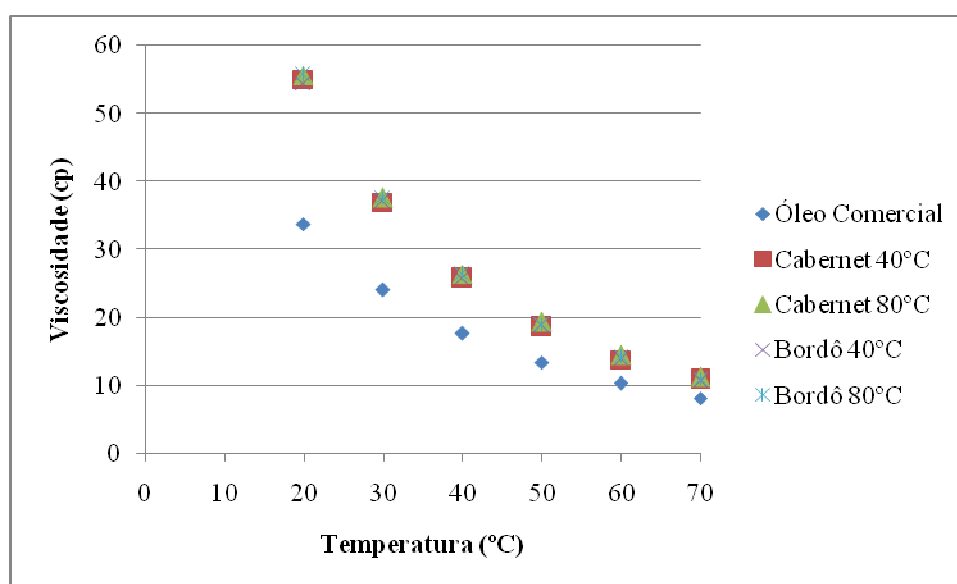
A variável b (amarelo - azul) também não apresentou variação entre as amostras de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon, comportamento este não verificado para o óleo de sementes de uva Bordô, no qual apresentou seu pico máximo de 24,57 no óleo obtido por prensagem. Estes resultados podem estar relacionados com o teor de carotenoides encontrado em cada óleo, pois quanto maior o teor de carotenoides que um óleo possui, mais intensa será sua cor.

Para os óleos brutos de soja, gergelim, canola e girassol, sem nenhum processo de refino, as cores Lovibond verificadas por Osawa *et al.* (2006) foram de 10 R (red-vermelho), 35 Y (yellow-amarelo), 5 R (red-vermelho) e 45 Y (yellow-amarelo), respectivamente, valores estes bem superiores ao encontrados neste trabalho. Abdulkarim *et al.* (2005) encontraram para o óleo de *Moringa oleífera* as cores Lovibond de 0,7 R (red-vermelho) e 2,48 Y (yellow-amarelo). Em ambos os trabalhos citados, os óleos foram obtidos por Soxhlet utilizando o hexano como solvente. Já o óleo comercial apresentou as cores Lovibond de 0 R (red-vermelho) e 14 Y (yellow-amarelo).

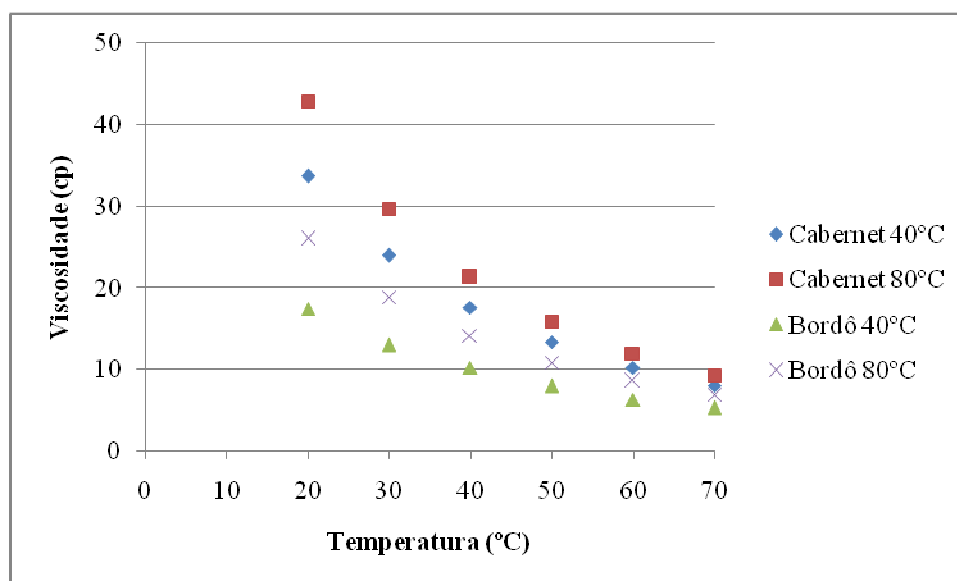
### 4.6.3 Reologia

O conhecimento e controle das propriedades reológicas na formulação de produtos geram dados auxiliares que podem ser utilizados nos processos de estocagem e aplicação da grande variedade de óleos vegetais e seus derivados. A maioria destas aplicações implica em fluxo e deformação, sendo muito importante que as propriedades reológicas estejam ajustadas para cada finalidade (GALVÃO, 2007).

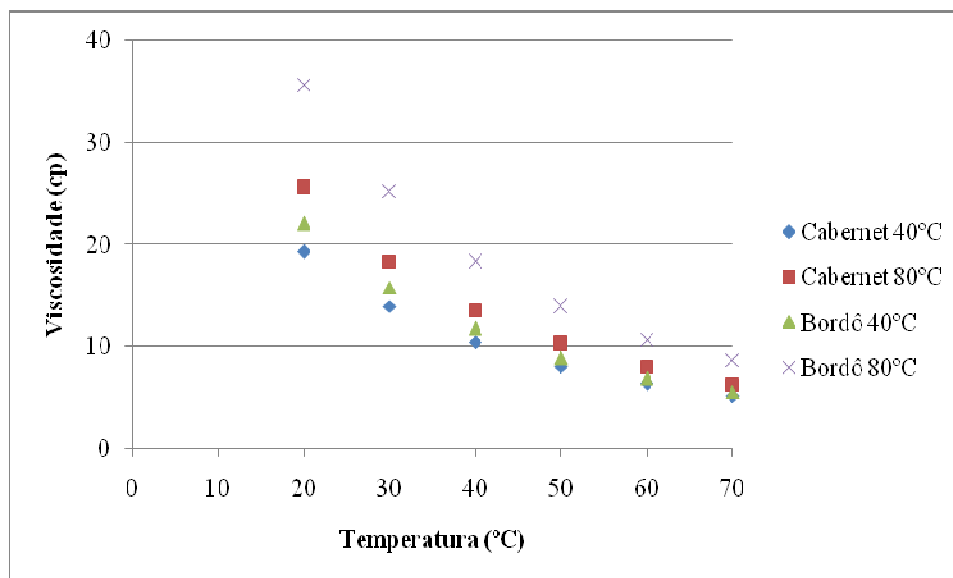
As Figuras 143 a 145 apresentam o comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido nas melhores condições de extração, utilizando sementes secas a 40 e 80 °C.



**Figura 143:** Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por prensagem



**Figura 144:** Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por Soxhlet

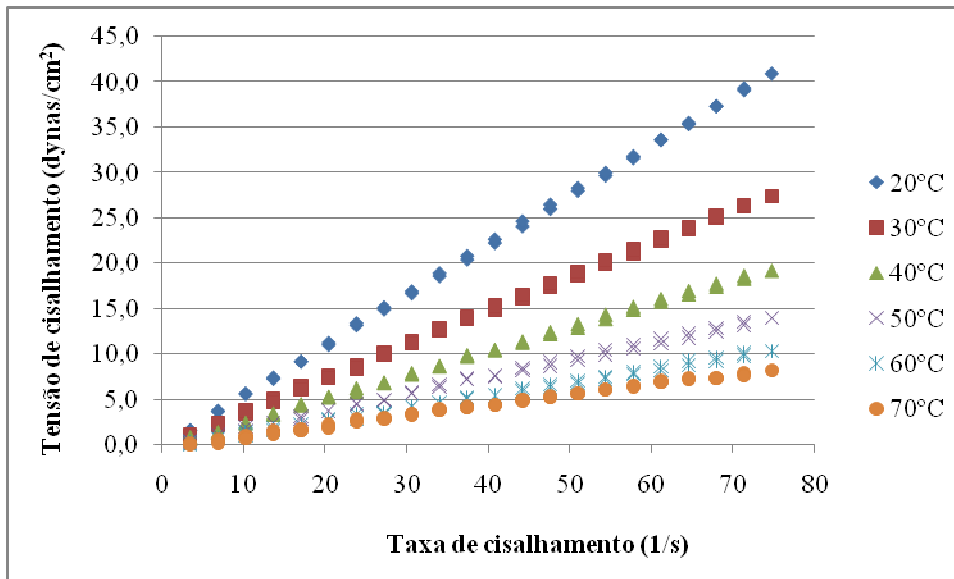


**Figura 145:** Comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva obtido por ultrassom

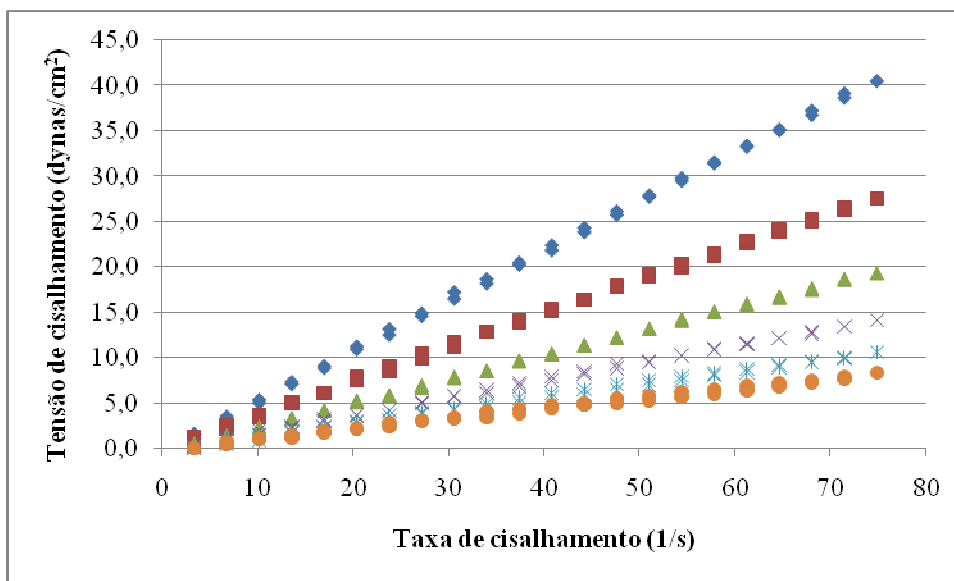
A partir da análise reológica, foi observado que nem a temperatura de secagem das sementes, nem a variedade foi fator de alteração dos resultados obtidos, ou seja, todos os óleos analisados obtiveram comportamento semelhante, como pode ser observado nas Figuras 143 a 145. Porém, para os óleos obtidos por prensagem, os valores da viscosidade em cada temperatura foram exatamente os mesmos, diferentemente do que ocorreu para os óleos obtidos por Soxhlet e ultrassom. Isto pode ter acontecido devido à presença de solvente residual nas amostras. Pode-se verificar, também, que ocorreu um decréscimo da viscosidade do óleo até a temperatura de 40°C, entre 40 e 70 °C não foi verificado uma diferença significativa.

Segundo Galvão (2007), para os óleos vegetais, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia do triacilglicerol e decresce com a quantidade de insaturações presentes, sendo suas propriedades reológicas dependentes de outros fatores, destacando-se a temperatura, taxa de cisalhamento, tempo, pressão, aditivos e catalisadores, além de estarem diretamente relacionadas à dimensão e à orientação das moléculas.

As Figuras 146 e 147 mostram as curvas características que evidenciam a correlação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, que definem o comportamento de fluxo de diversos fluidos, para o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas a 40°C obtido por prensagem.



**Figura 146:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon secas a 40°C obtido por prensagem



**Figura 147:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 40°C obtido por prensagem

A viscosidade dinâmica de um fluido é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante. Quando a razão entre a taxa e a tensão de cisalhamento é constante, pode-se inferir às amostras de óleo um comportamento de fluxo que acompanha o modelo Newtoniano, comportamento este, apresentado por todos os óleos de semente de uva estudados, como mostram as Figuras 146 e 147. Resultados semelhantes foram obtidos por Navarra *et al.* (2011) que também obtiveram um comportamento de fluido Newtoniano para o

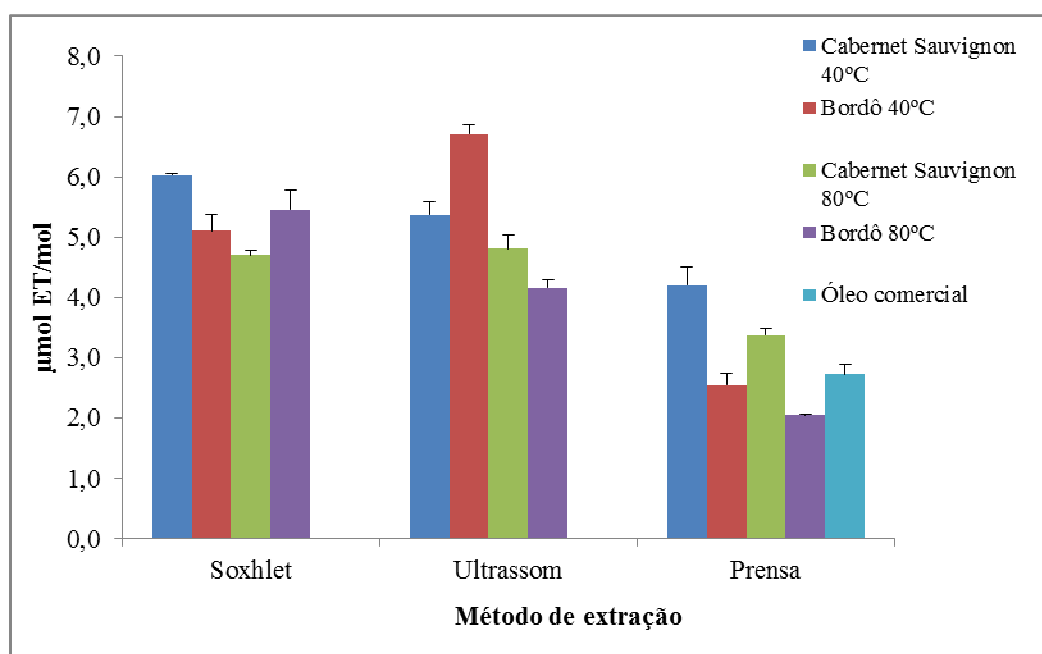


azeite de oliva extra virgem e verificaram que este comportamento é devido ao alinhamento das cadeias de carbono anisotrópicas sob cisalhamento.

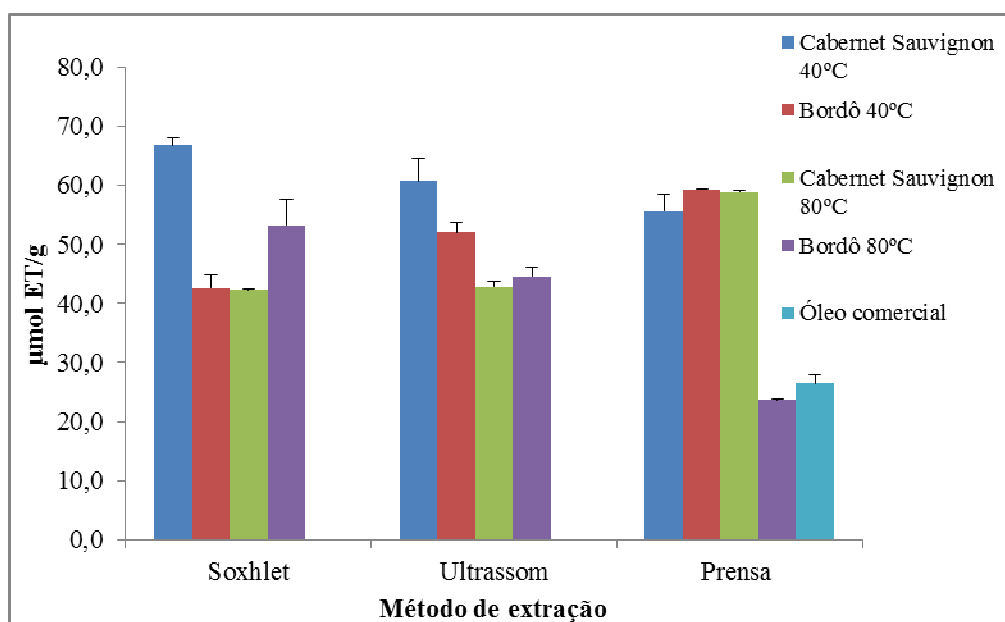
Para as extrações do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô por prensagem utilizando sementes secas a 80°C, e por Soxhlet e ultrassom utilizando sementes secas a 40 e 80 °C, as relações entre a tensão de cisalhamento e a taxa cisalhante estão apresentadas no Apêndice 8.

#### 4.6.4 Capacidade Antioxidante

As Figuras 148 e 149 mostram a capacidade antioxidante dos extratos hidrofílico e lipofílico, respectivamente, dos óleos de semente de uva estudados.



**Figura 148:** Capacidade antioxidante do extrato hidrofílico do óleo de semente de uva



**Figura 149:** Capacidade antioxidante do extrato lipofílico do óleo de semente de uva

Pelas Figuras 148 e 149, pode-se verificar que a capacidade antioxidante variou com o método de extração, a variedade da uva e a temperatura de secagem das sementes. Os extratos lipofílicos apresentaram uma maior capacidade antioxidante do que os extratos hidrofílicos, sendo que isto ocorreu devido ao óleo de semente de uva apresentar quantidades elevadas de vitamina E (Bail *et al.*, 2008; Fernández *et al.*, 2010), um antioxidante lipofílico.

A capacidade antioxidante dos extratos lipofílicos variou de  $23,60 \pm 0,23$  a  $66,80 \pm 1,31$   $\mu\text{mol ET/g}$  de óleo. Os óleos de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas a  $40^\circ\text{C}$  obtido na extração por Soxhlet e prensagem ( $67$  e  $60$   $\mu\text{mol ET/g}$  de óleo), respectivamente, apresentaram uma maior capacidade antioxidante. Bail *et al.* (2008) obtiveram uma capacidade antioxidante pelo método ABTS<sup>•+</sup> entre  $1,16$  e  $0,09$   $\mu\text{g ET/g}$  para o óleo de sementes de diferentes variedades de uva obtido por prensagem.

A capacidade antioxidante dos extratos hidrofílicos variou de  $2,05 \pm 0,02$  a  $6,710 \pm 0,15$   $\mu\text{mol ET/g}$  de óleo. A capacidade antioxidante dos extratos hidrofílicos obtidos por Soxhlet e ultrassom foi maior do que o obtido pela extração por prensagem. Os resultados sugerem que a utilização de solvente, no caso, diclorometano, facilitou a extração de antioxidantes hidrofílicos.

Em geral, os óleos obtidos a partir de sementes de uvas secas na temperatura de  $40^\circ\text{C}$  apresentaram uma maior capacidade antioxidante para ambos os extratos. Para o extrato hidrofílico, o óleo de semente de uva comercial apresentou um valor de capacidade antioxidante próximo ao encontrado nos óleos extraídos por prensa. Para os extratos

lipofílicos, o óleo comercial apresentou uma capacidade antioxidante similar ao óleo de sementes de uva Bordô seca a 80°C obtido por prensagem.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados e dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

### - Quanto à caracterização das sementes:

- ✓ Por meio da caracterização física das sementes de uva, verificou-se que houve diferença significativa da largura, espessura e esfericidade entre as variedades, diferentemente das massas específicas. Também foram encontradas diferenças significativas para o comprimento, largura, ângulo de repouso e granulometria se comparado sementes secas e *in natura* para ambas as variedades. O ângulo de repouso para as sementes ficou em torno de 30° e o calor específico para ambas as sementes foi de, aproximadamente, 1,5 J/g.K.
- ✓ Pela análise química, pode-se observar que as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, contêm elevadas quantidades de óleo (6,60% e 7,44%), fibras (45,76% e 47,89%), proteínas (7,40% e 7,23%), carboidratos (11,50% e 9,52%) e minerais, principalmente potássio (284 e 220 mg/100 g), cálcio (312 e 421 mg/100 g) e magnésio (159 e 170 mg/100 g), apresentando, assim, um grande potencial para serem utilizadas como matéria-prima para elaboração de novos produtos.

### - Quanto ao processo de secagem:

- ✓ Para o processo de secagem das sementes, verificou-se que o aumento da temperatura de secagem exerce influência direta no processo, diferentemente da velocidade do ar, pois quanto maior a temperatura, maior a taxa de secagem, a difusividade e a energia de ativação, e menor o tempo de secagem.
- ✓ As curvas generalizadas de secagem obtidas na faixa de temperatura de 30 a 80 °C mostraram que o modelo de Motta Lima *et al.* (2002) apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais e para as curvas generalizadas de taxa de secagem, o modelo de Toffoli (2005) foi o que melhor descreveu os dados experimentais, com base nos valores de R<sup>2</sup>, RM e Teste F.
- ✓ A aplicação dos modelos matemáticos de Wang e Singh, Verna, Thompson, Newton, Page, Henderson, Henderson Modificado e Dois Termos aos dados experimentais de secagem, mostrou que os modelos de Verna, Henderson e Pabis Modificado e Dois

Termos foram os que melhor representaram os dados experimentais, com base nos valores de  $R^2$ , RM e do Teste F, em todas as condições estudadas.

- ✓ As isotermas de equilíbrio mostraram que para as sementes permanecerem com um conteúdo de umidade menor do que 10% (b.s.) durante seu armazenamento, a umidade relativa do ambiente não poderá ser maior que 75%. Para o ajuste dos modelos matemáticos, os que melhor representaram os dados experimentais de sorção foram os de Henderson (1952) e Henderson Modificado (1968), com base nos valores de  $R^2$ , RM e do Teste F, para ambas as variedades.

**- Quanto ao processo de extração:**

- ✓ As metodologias utilizadas para a extração do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foram eficientes e apresentaram bons resultados com relação ao teor de óleo extraído, estando em concordância com os valores encontrados na literatura, que estão entre 10 e 20 %, dependendo da variedade da uva.
- ✓ Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a melhor temperatura de secagem das sementes depende do método de extração a ser utilizado, já que na extração por prensagem, menores temperaturas de secagem favoreceram o processo, diferentemente do obtido para as extrações com solvente.
- ✓ Na extração por prensagem, foi verificado que nas três pressões utilizadas, o teor de óleo extraído foi inversamente proporcional à temperatura de secagem das sementes, sendo que tal fenômeno pode ser justificado pela influência da temperatura na conformação das fibras das sementes. O maior teor de óleo, 10% e 12%, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, foi obtido na pressão de 22 ton/cm<sup>2</sup> e tempo de extração de 8 horas, utilizando sementes secas à 40°C.
- ✓ Na extração por Soxhlet foi verificado que os teores de óleo são maiores quanto maior a temperatura de secagem das sementes e maior o tempo de extração. Os maiores teores de óleo, 20% e 17%, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, foram obtidos utilizando sementes secas em elevadas temperaturas, 80°C, tempo de extração de 16 horas e o diclorometano como solvente.
- ✓ Na extração com o ultrassom, os maiores teores de óleo, 14% e 13%, para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, também foram obtidos utilizando sementes secas em temperaturas elevadas, 80°C, num tempo de extração de 90 minutos, utilizando a razão de mistura 1:8 e o diclorometano como solvente.

**- Quanto à caracterização físico-química do óleo:**

- ✓ Os resultados mostraram que o óleo de semente de uva apresentou um teor de ácido linoléico entre 665-693 mg/g e 636-660 mg/g, e de ácido oléico entre 125-144 mg/g e 164-176 mg/g para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, sendo que a temperatura de secagem das sementes não influenciou significativamente na qualidade do óleo.
- ✓ As propriedades físico-químicas ficaram dentro do exigido pela FAO/WHO (2003), com exceção do índice de peróxido para os óleos obtidos por Soxhlet e ultrassom, da umidade para os óleos obtidos por ultrassom, e da clorofila e fósforo total em todas as condições de extração estudadas. Todos os óleos analisados apresentaram um comportamento de fluxo que acompanha o modelo Newtoniano.
- ✓ O óleo de semente de uva apresentou uma elevada quantidade de compostos antioxidantes no extrato lipofílico, 67  $\mu\text{mol ET/g}$  de óleo, utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 40°C, extração por Soxhlet e diclorometano como solvente.

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

## 6 REFERÊNCIAS

- ABDULKARIM, S.M.; LONG, K.; LAI, O.M.; MUHAMMAD, S.K.S.; GHAZALI, H. M. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. *Food Chemistry*, v. 93, p.253–263, 2005.
- ADAMS, M. M. *Estudo de diferentes métodos de extração por ultra-som de pesticidas em latossolo utilizando técnicas cromatográficas*. 2002. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- AFONSO JÚNIOR, P. C. *Aspectos físicos, fisiológicos e da qualidade do café em função da secagem e do armazenamento*. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.
- AHMADI, S. M.; SIAHSAR, B. A. Analogy of physicochemical attributes of two grape seeds cultivars. *Food Technology*, v.38, n.2, p.291-301, 2011.
- AKIN, A.; ÇİTİL O. B. Determination of mineral contents of the nuclei of some grape varieties. *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, v. 25, n. 2, p. 39-41, 2011.
- ALMEIDA, F. A. C.; FONSECA, K. S.; GOUVEIA, J. P. G. Secagem natural de gergelim e determinação da umidade de equilíbrio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 3, n. 3, p. 343-348, 1999.
- ALSINA, O. L. S.; ROCHA, A. P. T.; SILVA, O. S.; SILVA, V. S. Caracterização física de grânulos de quebra-pedra para uso em leito de jorro. *Revista Eletrônica e Materiais e Processos*, v. 4.1, p. 32-37, 2009.
- ANVISA, 1999. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482-99.html>. Acesso em: 10/10/11.
- AOCS, 1995. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society. 3. ed. Champaign, v. 1-2.
- AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W.; LIMA, U. A. *Biotecnologia na Produção de Alimentos*. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2001.
- ARNOSTI JUNIOR, S. *Desenvolvimento de um secador transportador do tipo esteira com escoamento cruzado e caracterização de sementes de gramíneas*. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- ARROYO, I. P. K. Óleo de semente de uva: efeitos de parâmetros sobre o rendimento da extração. 2000. Disponível em: [http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/docs/jovem\\_cientista\\_oleo\\_uva.doc](http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/docs/jovem_cientista_oleo_uva.doc). Acesso em: 10/04/2010.

- 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.
- AXTELL, J. D. *Breeding for Improvement Nutritional Quality*. In: K. J. Frey. (ed). Plant Breeding II, 497. Iowa: The State University Press, Ames, p.365-432, 1981.
- BAIL, S.; STUEBIGER, G.; KRIST, S.; UNTERWEGER, H. N.; BUCHBAUER, G. Characterization of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, v.108, p. 1122–1132, 2008.
- BAÑÓN, S.; DÍAZ, P.; RODRÍGUEZ, M.; GARRIDO, M.D.; PRICE, A. Ascorbate, green tea and grape seed extracts increase the shelf life of low sulphite beef patties. *Meat Science*, v.77, p.626-633, 2007.
- BARROS, M. H. C; BOTEON, M. Avaliação do desempenho regional dos principais pólos produtores de uvas no Brasil. In: *Anais em CD-Rom do Congresso Brasileiro de Economia e Sociologia Rural*, CEPEA, ESALQ (USP), Piracicaba, 2002.
- BARROZO, M.A.S; Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamentos cruzados. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- BARROZO, M. A. S.; OLIVEIRA, D. T.; SANCINETI, G. P.; RODRIGUES, M. V.A study of the desorption isotherms of lentils. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p. 105–109, 2000.
- BEVERIDGE, T. H. J.; GIRARD, B.; KOPP, T.; DROVER, J. C. G. Yield and composition of grape seed oils extracted by supercritical carbon dioxide and petroleum ether: varietal effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, p. 1799–1804, 2005.
- BAYDAR, N. G.; AKKURT, M. Oil content and oil quality properties of some grape seeds. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, v. 25, p.163-168, 2001.
- BAYDAR, N. G.; ÖZKAN, G.; ÇETIN, E. S. Characterization of grape seed and pomace oil extracts. *Grasas y Aceites*, v. 58, n. 1, p. 29-33, 2007.
- BERBERT, P. A.; QUEIROZ, D.M.; SILVA, J.S.; PINHEIRO FILHO J.B. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v.60, p.67-173, 1995.
- BERENSON, M. L.; KREHBIEL, T. C.; LEVINE, D.M.; STEPHAN, D. *Estatística- Teoria e Aplicações Usando o Microsoft® Excel em Português*. Ed. LTC, 3ª. ed. Rio de Janeiro, 2005.



- BERNARDINI, D. *Tecnologia Olearia*. Casa Editrice, Technologie S. R. R. Via Dell'Accademia del Cimento 103: Roma, 1971.
- BISCAIA, D. *Comparação entre tecnologia supercrítica e técnicas convencionais de extração para obtenção de extratos de própolis avaliados através de suas atividades biológicas*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BORGES, P. A. P. *Modelagem dos processos envolvidos nos sistemas de secagem e armazenamento de grãos*. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. *Higiene Alimentar*, v. 19, n.130, p. 50-58, 2005.
- BORRMANN, D. *Efeito do déficit hídrico em características químicas e bioquímicas da soja e na degradação da clorofila, com ênfase na formação de metabólitos incolores*. 2009. Tese (Doutorado em Bromatologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BOSS, E. A. *Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- BOZAN, B.; TOSUN, E.; ÖZCAN, D. Study of polyphenol content in the seeds of the res grape (*Vitis vinifera* L.) varieties cultivated in Turkey and their antiradical activity. *Food Chemistry*, v.109, p.426-430, 2008.
- BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. *Food Engineering Operations*. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. *Cereal grain drying*. Westport: AVI, p.398, 1974.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. *Drying Cereal Grain*. Connecticut: The AVI publishing, p.265, 1981.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. *Drying and storage of grains and oilseeds*. New York: AVI Book, p.450, 1992.
- BRUNELLO, G.; PAIVA, J. L.; GÜNTHER, P. A. S.; BIANCHINI, E. C. Estudo da cinética de secagem de pasta celulósica em leito fixo: modelo da capilaridade. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 4, p. 147-152, 1992.
- BRUZZETTI, A. R. *Bruzzetti, A. R. Cresce a produção de girassol. Óleos e Grãos*, v. 8, n. 46, p. 34-38, 1999.

- BUSTAMANTE, M. A.; MORAL, R.; PAREDES, C.; PE´REZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PÉREZ-MURCIA, M. D. Agrochemical characterization of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, v.28, 372–380, 2008.
- CAMARGO, U. A.; NACHTIGAL, J. C. Recomendações para produção de videiras em sistemas de base ecológica. Embrapa Uva e Vinho, 2007. Disponível em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/documentos/doc065.pdf>. Acesso em: 06/04/11.
- CAMARGO, U. A.; MAIA, J.D.G; RITSCHKE, P. Novas cultivares brasileiras de uva. Embrapa Uva e Vinho, p.64, 2010.
- CAMPOS, L. M. A. S. *Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera): parâmetros do processo e modelagem matemática*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- CAMPOS, R. A. *Otimização de método de extração de óleo presente em polpa de abacate*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista Araraquara, 2009.
- CAO, G.; VERDON, C. P.; WU, A. H. B; WANG, H.; PRIOR, R. L. Automated assay of oxygen radical absorbance capacity with the COBAS FARA II. *Clinical Chemistry*, v.41, p.1738-1744, 1995.
- CAO, X.; ITO, Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1021, p. 117-124, 2003.
- CARLESSO, V. O; BERBERT, P. A; SILVA, R. F.; VIANNA, A. P.; DETMANN, E.; DIONELLO, R. G. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v.27, n.3, p.444-448, 2005.
- CARLUCCI, G., MAZZEO, P., DEL GOVERNATORE, S., DI GIACOMO, G., DEL RE, G. Liquid chromatographic method for the analysis of tocopherols in malt sprouts with supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography*, v. 935, p. 87-91, 2001.
- CARVALHO, N.M. *A secagem de sementes*. Jaboticabal: FUNEP, p.165, 1994.
- CASTRO, M.D.L., GARCIA-AYUSO, L.E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analtica Chimica Acta*, n. 369, p. 1–10, 1998.
- CASTRO, M. D. L.; CAPOTE, F. P. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 2383–2389, 2010.
- CAVARIANI, C. *Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar*. 1996. Tese (Doutorado em Produção Vegetal), ESALQ/USP, Piracicaba, 1996.

- CECCHI, H. M. *Métodos de Análise*. In: Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos. 2ª. ed. São Paulo: Editora da UNICAMP, p. 15-19, 2003.
- CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal Chromatography A*, v. 881, p.313-148, 2000.
- CHAU, C. F.; HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres - a potential fibre source. *Food Chemistry*, v.85, p.189-194, 2004.
- CHEUNG, L. M.; CHEUNG, P. C. K.; OOI, V. E. C. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. *Food Chemistry*. v. 81, p. 249-255, 2003.
- CHINAZZO, I. R. *Influência da cultivar e do tipo de agricultura na concentração de compostos antioxidantes em óleos de semente de uva*. 2010. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. *Journal of Food Technology*, v. 13, p. 159-174, 1978.
- CHRISTENSEN, C. M.; KAUFMANN, H. H. *Microflora*. In: CHRISTENSEN, C. M. Storage of cereal grain and their products. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, p. 158-192, 1974.
- CLEMENTE, G.; BON, J.; BENEDITO, J.; SANJUÁN, N.; MULET, A. Temperature influence on grape seeds dehydration. *16<sup>th</sup> International Drying Symposium*, Hyderabad, Índia, 2008.
- CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex Standard for Named Vegetable Oils, STAN 210- 1999. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2003.
- CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; STRINGHETA P. C. Estudo do fenômeno de adsorção de água e seleção de modelos matemáticos para representar a higroscopicidade do café solúvel. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.2, n.1, p.19-25, 2000.
- CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zeamays L.*). *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, v.2, n. 2, p.110-119, 2003.
- CORRÊA, P. C.; JÚNIOR, P. C. A.; RIBEIRO, D. M.; SILVA, F. S. Equilíbrio higroscópico de milheto, alpiste e painço: obtenção e modelagem. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 1, p. 162-167, 2006.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) em camadas delgadas. *Engenharia Agrícola*, v.27, n.2, p.501-510, 2007.

- CORREIA, I. M. S. *Extração e pirólise do óleo de girassol visando a produção de biocombustíveis*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- CORSO, M. P. *Estudo da extração de óleo de sementes de gergelim (*Sesam unindicum* L.) empregando os solventes dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SILVA, E. A.; FILHO, L. C.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C. Extraction of sesame seed (*Sesamunindicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbondioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.52, p.56–61, 2010.
- COSTA, R. G. *Estudo da obtenção do óleo essencial e da secagem da pataqueira (*Conobea scoparioides* Cham. & Schltld.), de origem natural e de cultivo hidropônico*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.
- COSTA NETO, P. R. *Estudos preliminares sobre alterações e purificação do óleo de soja usado em frituras múltiplas*. 1993. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. *Chemical Engineering*. Oxford Pergamon Press, v.2, 1968.
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Ed., Claredon Press, Oxford, GB, 1975.
- DA POIAN, A.; FOGUEL, D.; DANSA-PETRETSKI, M.; MACHADO, O. T. *Bioquímica I*, 4.ed, v. 2, Fundação CECIERJ, Rio de Janeiro, 2008.
- DIAS, J. P., *Centésimo curso de vinificação*. Ministério da Agricultura e do Desenvolvimento, 2006.
- DIAS, L. F. L. *Avaliação de algumas propriedades físicas de grãos de café (*Coffea arábica*) orgânico convencional*. 2007. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Candido Rondon, 2007.
- DIAZ, T. G.; MERÁS, I. D.; CABANILLAS, A. G.; FRANCO, M. F. A. Voltammetric behavior and determination of tocopherols with partial least squares calibration: analysis in vegetable oil samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 511, p. 231-238, 2004.
- DIETARY FOOD INTAKES. 2001. Disponível em: [http://dslid.nlm.nih.gov/dslid/docs/Dietary Reference Intakes Recommended Intakes for Individuals.pdf](http://dslid.nlm.nih.gov/dslid/docs/Dietary%20Reference%20Intakes%20Recommended%20Intakes%20for%20Individuals.pdf)

- ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G., SCHIRMER, M. A.; GULARTE, M. A.; FAGUNDES, C. A. A.; AMATO, G. W. *Industrialização do arroz*. Universidade de Pelotas, 2005.
- FALCÃO, L. D. *Caracterização analítica e sensorial de vinhos Cabernet Sauvignon de diferentes altitudes de Santa Catarina*. 2007. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- FARIA, L. J. G. *Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em leito fixo*. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, v. 27, p. 111-119, 2002.
- 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, p.7019–7024, 2010.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. *Óleo neutro de soja usado em fritura como matéria-prima para produção de biodiesel*. In: Anais do VIII Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Pontifícia Universidade Católica, Curitiba, p.434-438, 2003.
- FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá- aproveitamento das sementes. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.
- FERRARI, V. *A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos*. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Econômicas), Universidade de Caxias do Sul, 2010.
- FOGAÇA, A. O. *Compostos fenólicos em uvas e vinhos da variedade Merlot*. 2012. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- FOUST; WENZEL; CLUMP; MAUS; ANDERSEN. *Princípios das Operações Unitárias*. Segunda Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 1982.
- FRANCO, G. *Tabela de Composição Química dos Alimentos*. 9. ed. São Paulo: Atheneu, p .307, 2004.
- FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA N. C.; MENDES, E. S. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 22, n. 5, p. 1235-1239, 2000.

- FREITAS, L. S., *Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos*. 2007. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- FUMAGALLI, F. *Estudo da secagem de sementes de Brachiaria brizantha*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- GALVÃO, L. P. F. C. *Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona*. 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Caicó, 2007.
- GARCIA, D. C.; BARROS, A. C. S. A.; PESKE, S. T.; MENEZES, N. L. A secagem de sementes. *Ciência Rural*, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Unit Operations*, 3ª ed., Prentice-Hall, p. 754-794, 1993.
- GHAZANFARI, A.; EMAMI, S.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S., Thin-layer drying of flax fiber: II. Modeling during process using semi-theoretical and empirical models. *Drying Technology*, v. 24, p. 1637-1642, 2006.
- GÓMEZ, A. M.; LÓPEZ, C. P.; DE LA OSSA, E. M. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v.61, n. 3, p.227-231, 1996.
- GÓRNÁS, P.; SIGER, A.; SEGLINA, D. Physicochemical characteristics of the cold-pressed Japanese quince seed oil: New promising unconventional bio-oil from by-products for the pharmaceutical and cosmetic industry. *Industrial Crops and Products*, v.48, p.178-182, 2013.
- GRAZIOLA, F.; SOLIS, V. S.; CURI, R. *Estrutura Química e Classificação dos Ácidos Graxos*. In CURI, R.; POMPEIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCÓPIO, J., Eds. Entendendo a gordura e os ácidos graxos. São Paulo: Manoli, cap. 2, p 5-24. 2002.
- GUEDES, A. M. M.; FARIA, L. J. G. Determinação da constante de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em secador convectivo de leito fixo. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.2, n.1, p.73-86, 2000.
- GUEDES, A. M. M. *Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO<sub>2</sub> supercrítico*. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
- GUIA DO VINHO, A uva Cabernet Sauvignon. Disponível em: <http://www.guiadovinho.com.br/leiamais.php?id=112>. Acesso em: 18/09/11.

- HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LOLIGER, J.; AROUMA, O. I. The Characterization of antioxidants. *Food and Chemical Toxicology*, v.33, p.601-617, 1995.
- HARDISSON, A.; RUBIO, C.; BAEZ, A.; MARTIN, M.; ALVAREZ, R.; DIAZ, E. Mineral composition of the banana (*Musa acuminata*) from the island Tenerife. *Food Chemistry*, v. 17, n.2, p. 153-161, 2001.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. *Rapid preparation of fatty acids methyl esters*. Laboratory Practice, v.22, p.475-476, 1973.
- HEINONEN, M.; VALSTA, K.; ANTTOLAINEN, M.; OVASKAINEN, M. L.; NEN, L. H.; MUTANEN, M. Comparisons between analyzed and calculated food composition data: carotenoids, retinoids, tocopherols, tocotrienols, fat, fatty acids, and sterols. *Journal of Food Composition and Analysis*.v.10, p. 3-13, 1997.
- HENDERSON, S. M., A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, St. Joseph, v. 33, n. 1, p. 29-32, 1952.
- HENDERSON, S. M.; PABIS, S., Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient. *Journal of Agriculture Engineering*, v.33, p. 169-174, 1961.
- HENDERSON, J.M.; HENDERSON, S.M. A computational procedure for deep-bed drying analysis. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v.13, p.87-95, 1968.
- HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of the ASAE*, v. 17, p. 1167- 1168, 1974.
- HOGDES, C. R., Laboratory drying study and applications for paper machine drying. *Hemisphere*, p. 99-105, 1982.
- IACOPINI, P.; BALDI, M.; STORCHI, P.; SEBASTIANI, L. Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content in vitro antioxidant activity and interactions. *Journal Food Composition and Analysis*, v.21, p.589-598, 2008.
- IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> .Acesso em: 10/11/11 e 06/11/13.
- IBRAVIN – Instituto Brasileiro do Vinho. Disponível em: <http://www.ibravin.org.br>. Acesso em: 25/01/2013.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. *Handbook of food isotherms*. Academy Press, New York, 1976.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, *Normas Analíticas. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, v.1, 3ªed., São Paulo, 1985.
- HUI, Y. H.; JOHN, W. *Handbook of Food Products Manufacturing*. Sons Publication, 2007.

- JAYAS, D. S., CENKOWSKI, S., PABIS, S., MEIOR, W. E. Review of thin layer drying and wetting equations. *Drying Technology*, v. 9, n. 3 p. 551-588, 1991.
- JORGE, N.; MALACRIDA, C. R.; ANGELO, P. M.; ANDREAIO, D., Composição centesimal e atividade antioxidante do extrato de sementes de maracujá (*passiflora edulis*) em óleo de soja. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 39, n. 4, p. 380-385, 2009.
- JUNG M. Y.; YOON, S. H.; MIN, D. B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists`Society*,v.66, p.118-120, 1989.
- KAMEL, B. S.; DAWSON, H.; KAKUDA, Y. Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Canadá, v. 62, n. 5, p. 881-883, 1985.
- KARADAG, A.; OZCELIK, B.; SANER, S. Review of methods to determine antioxidant capacities. *Food Analytical Methods*, v.2, p.41-60, 2009.
- KARATHANOS, V. T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, v. 39, n. 04, p. 337-44, 1999.
- KARTIKA, I. A., PONTALIER, P. Y., RIGAL, L. Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: Screw configuration and operating condition effects. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 2302-2310, 2006.
- KASAHARA, I.;GARRIDO, F.; SIMPSON, R.; ALDUNATE, M.I.; CORNEJO, F., Cinética de congelacion y propiedades termofísicas em dos espécies de frutales menores. In: *Refrigeracion y Congelacion de Alimentos*. Universidad Catolica de Valparaiso, Chile. p. 81-110, 1986.
- KAZARIAN, E. A.; HALL, C. W. Thermal properties of grain. *Transactions of the ASAE*, v. 8, n. 1, 1965.
- KEEY, R.B. *Drying: principles and practice*. Oxford: Pergamon Press, p. 358, 1972.
- KEEY, R.B. *Introduction to Industrial Drying Operations*. Oxford: Pergamon Press, 376p., 1978.
- KILIÇKAN, A.; ÜÇER, N.; YALÇIN, I. Moisture-dependent physical properties of black grape (*Vitis vinifera* L.) seed. *Scientific Research and Essays*, v.5, n.16, p.2226-2233, 2010.
- KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. *Ciências e Agrotecnologia*, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.
- LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, v. 22, n. 3, p.263-274, 1968.



- LANG, W.; SOKHANSANJ, S. Bulk volume shrinkage during drying of wheat and canola. *Journal of Food Process Engineering*, v.16, n.4, p.305-315, 1993.
- LASSERAN, J. C. Princípios gerais de secagem. *Revista Brasileira de Armazenagem*, v.3, n.46, 1978.
- LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (a) the upgrading concept; (b) practical implementations. *Bioresource Technology*, Essex, v. 87, p. 167-198, 2003.
- LEÃO, P. C. S. Principais variedades de uva de mesa e porta enxerto. Embrapa (2004). Disponível em: [http://www.cpatia.embrapa.br:8080/sistema\\_producao/spvideira/cultivares.htm](http://www.cpatia.embrapa.br:8080/sistema_producao/spvideira/cultivares.htm). Acesso em: 20/11/11.
- LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.13, n.5, p.427-432, 1921.
- LIMA, J.; GOLÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. *Química Nova*, v. 17, n.5, p. 392-296, 1994.
- LOWERY, T. H.; RICHARDSON, K.S.; Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper Collins Publishers, Ed. 3, p.181-183, 1987.
- LUIZ, A. M. *Modelos para pesquisar a secagem de meios porosos*. 1982. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1982.
- LUQUE-GARCÍA, J. L.; CASTRO, M. D. L. Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2003.
- LUZ, G. R. *Modelagem Matemática e Análise do Secador Rotativo de Farelo de Soja*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- MACRAE, R. J.; HENNING, J.; HILL, S. B. Strategies to overcome barriers to the development of sustainable agriculture in Canada: the role of agribusiness. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, v.6, p.21-51, 1993.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- MADAMBA, P. S. Thin layer drying models for osmotically pré-dried young coconut. *Drying technology*, v. 21, n. 9, p. 1759-1780, 2003.
- MAIA, M. S. *Secagem de sementes de azevém anual (Lolium multiflorum) com ar ambiente forçado*. 1995. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 1995.

- MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. *Avaliação do Estado Nutricional das Plantas: Princípios e Aplicações*. Ed. Patafos, 2 ed., 319p, Piracicaba, 1997.
- MANCINI, M. C. *Transferência de massa em secadores de grãos*. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. *Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*. Londrina: Embrapa Soja, 2001.
- MANDARINO, G.M.J. Características bioquímicas e nutricionais do óleo e do farelo de girassol. Londrina: Embrapa Soja, 1992.
- MARKOM, M.; HASAN, M.; DAUD, W. R. W.; SINGH, H.; JAHIM, J. M. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: Effects of solvents and extraction methods. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 487–496. 2007.
- McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4th Ed., McGraw-Hill International Book Co., Singapore, 1976.
- MEDINA, A. N.; CALDEIRA, A. M. F.; BENTO, A. C.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, F. G., Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 299-305, 2002.
- MELECCHI, M. I. S. *Caracterização química de extratos de Hibiscus tiliaceus L: estudo comparativo de métodos de extração*. 2005. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- MELLO, L. M. R. Vitivinicultura brasileira: panorama 2011. Embrapa (2012). Disponível em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura/>. Acesso em: 20/11/11.
- MELLO, L. M. R. Vitivinicultura brasileira: panorama 2012. Embrapa (2013). Disponível em: <http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura/>. Acesso em: 20/11/13.
- MENDES, M. F.; PESSOA, F.L. P.; QUEIROZ, E. M.; MELO, S.A.B. V.; NELSON, D.L. *Distillation and Drying in Handbook of Food Products Manufacturing*, John Wiley & Sons Publication, USA, p.157-168, 2007.
- MENON, A. S.; MUJUMDAR, A. S. Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: *Mujumdar, A. S. Handbook of Industrial Drying*. New York: Marcel Dekker Inc., Cap. 9, 295-326, 1987.

- MESQUITA, J. B.; ANDREADE, E. T. DE; CORRÊA, P. C., Modelos matemáticos e curvas de umidade de equilíbrio de sementes de jacarandá da Bahia, angico-vermelho e óleo-copaíba. *CERNE*, v. 7, n. 2, p. 12-21, 2001.
- MICHIELIN, E. M. Z.; SALVADOR, A. A.; RIEHL, C. A. S.; SMÂNIA JR, A.; SMÂNIA, E. F. A.; FERREIRA, S. R. S. Chemical composition and antibacterial activity of *Cordia verbenacea* extracts obtained by different methods. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 6615-6623, 2009.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. *Drying Technology*, v.20, n.7, p.1503–1513, 2002.
- MIGUEL, L. *Formulações com óleo de sementes de uva “Suvalan”*. Porto Alegre: Faculdade de Farmácia da UFRS, 1983.
- MILANI, J.; MOETAMEDZADEGAN, A. Moisture dependent physical properties of grape seeds. *International Journal of Food Engineering*, v. 6, n.5, 2010.
- MOHSENIN, N. N. *Physical Properties of Plant and Animal Materials*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1970.
- MONTGOMERY, D. C. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Traduzido por Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica, 1991.
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, Ed. Varela, São Paulo, 1998.
- MOTA, R. V.; SOUZA, C. R.; FEVERO, A. C.; SILVA, C. P. C.; CARMO, E. L.; FONSECA, A. R.; REGINA, M. A. *Produtividade e composição físico-química de bagas de cultivares de uva em distintos porta-enxertos*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 44, n.6, p.576-582, 2009.
- MOTTA LIMA, O. C. *Estudo sobre a secagem de folhas de celulose*. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
- MOTTA LIMA, O. C.; PEREIRA, N. C.; MENDES, E. S. Curvas generalizadas na análise da cinética de secagem de papel artesanal com ar ambiente em convecção forçada. In: *Anais em CD-Rom do XXX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, Universidade Federal de São Carlos, p. 1-9, 2002.
- MOTTA LIMA, O. C.; PEREIRA, N. C.; MENDES, E. S. Curvas generalizadas na análise da cinética de secagem de papel artesanal com ar ambiente em convecção forçada. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 25, n.1, p. 45-52, 2003.

- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M., Aplicações das técnicas de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. *Silva Lusitana*, v.10, n.2, p. 207-216, 2002.
- MOURE, A.; CRUZ, J. M.; FRANCO, D.; DOMINGUEZ, J. M.; SINEIRO, J.; DOMINGUEZ, H.; NUNEZ, M. J.; PAROJO, J. C. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry-Review*, n.72, p.145-171, 2001.
- MPAGALILE, J. J.; HANNA, M. A.; WEBER, R. Design and testing of a solar photovoltaic operated multi-seeds oil press. *Renewable Energy*, v. 31, n. 12, p. 1855-1866, 2006.
- MUSSOLINI, R. C. *Caracterização físico-química e rendimento da moagem úmida de quatro híbridos de milho*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos), Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2009.
- NAVARRA, G.; CANNAS, M.; D'AMICO, M.; GIACOMAZZA, D.; MILITELLO, V.; VACCARO, L.; LEONE, M. Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence. *Food Chemistry*, v.126, n.3, p.1226-1231, 2011.
- O'CALLAGHAN, J. R.; MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural dryer performance. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v.16, n.3, p. 223-244. 1971.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed. Manole, 632p., 2006.
- OHNISHI, M.; HIROSE, S.; KAWAGUCHI, M.; ITO, S.; FUJINO, Y. Chemical composition of lipids, especially triacylglycerol, in grape seeds. *Agricultural and Biological Chemistry*, v.54, n.4, p.1035-1042, 1990.
- OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, M. R. F.; BORGES, S. V.; RIBEIRO, P. C. N. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. *flavicarpa*) para produção de doce em calda. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.22, p.259-262, 2002.
- OLIVEIRA, D. A. *Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (Vitis Vinífera) das variedades Merlot e Syrah*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; GIMENES, M. L. The extraction of passion fruit oil with green solvents. *Journal of Food Engineering*, v.117, n. 4, p.458-463, 2013.
- OOMAH, B. D.; LIANG, J.; GODFREY, D.; MAZZA, G. Microwave heating of grape seed: effect on oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, n.10, 1998.
- ORAK, H. H. Total antioxidant activities, phenolics, anthocyanins, polyphenoloxidase activities of selected red grape cultivars and their correlations. *Scientia Horticulturae*, v.111,

p. 235-241, 2007.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C. ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. *Tecnologia de Alimentos: Alimentos de Origem Animal*. Porto Alegre: Artemes, v.2, 279p., 2005.

ORIKASA, T., WUB, L., SHIINA, T., TAGAWA, A. Drying characteristics of kiwifruit during hot air drying. *Journal of Food Engineering*, v. 85, p. 303-308, 2008.

OROZCO-SOLANO, M.; RUIZ-JIMÉNEZ, J.; CASTRO, M. D. L. Ultrasound-assisted extraction and derivatization of sterols and fatty alcohols from olive leaves and drupes prior to determination by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 1227-1235, 2010.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. *Química Nova*, v.29, p.593-599, 2006.

OSWIN, C.R., The kinetics of packing life. III. The isotherm. *Journal of Chemistry Industrial*, n.65, p.419-23, 1946.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, n. 10, p. 4619-4626, 2001.

OVERHULTS, D. D.; WHITE, G. M.; HAMILTON, M. E.; ROSS, I. J. Drying soybeans with heated air. *Transactions of the ASAE*, v.16, n.2, p.195-200, 1973.

PAGE, G.E. *Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers*. Indiana, 1949, Thesis (M. Sc.), Purdue University.

PALACIN, J.J.F.; LACERDA FILHO, A. F.; CECON, P. R.; MONTES, E.J. Determinação das curvas de secagem de milho nas espigas (*Zeamays L.*). *Engenharia na Agricultura*, v.13, n.4, p.300-313, 2005.

PAN, Y.K.; WU, H.; LI, Z.Y.; MUJUMDAR, A.S.; KUDRA, T. Effect of a tempering period on drying of carrot in a vibro-fluidized bed. *Drying Technology*, v. 15, n. 6- 8, p. 2037-2043, 1997.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. *Journal of Food Engineering*, v.52, p.349-357, 2002.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. Conceitos de processo e equipamentos de secagem. Campinas. 2007. Disponível em: [http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec\\_07.pdf](http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf). Acesso em: 20/09/11.

- PARK, K. J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). *Journal of Food Engineering*, v.51, n.3, p.193-199, 2002.
- PEIXOTO, C. Enologia e outras bebidas. Disponível em: <http://opac.iefp.pt:8080/images/winlibimg.exe?key=&doc=69677&img=705>. Acesso em: 07/04/11.
- PELLEGRINI, N.; SERAFINI, M.; COLOMBI, B.; RIO, D.D.; SALVATORE, S.; BIANCHI, M.; BRIGHENTI, F. Total antioxidante capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three diferente *in vitro* assays. *The Journal of Nutrition*, v. 2, n.1, p. 2812-2819, 2003.
- PEREIRA, A. V. *Caracterização e secagem de sementes de painço (Setaria itálica L.)*. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- PERINI, J. Â. L.; STEVANATO, F. B.; SARGI, S. C.; VISENTAINER, J. E. L.; DALALIO, M. M. O.; ATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 en-6: metabolismo em mamíferos e resposta imune. *Revista de Nutrição*, v.23, n.6, p.1075-1086, 2010.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*, 5ª Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- PESKE, S. T.; BAUDET, L. M. *Curso sobre beneficiamento de sementes para encarregados de UBS: Secagem de sementes em secadores comerciais*. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, FAEM, 42p., 1984.
- PESKE, S.T. *Secagem de sementes*. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, FAEM, Curso de especialização por tutoria e distância, 65p., 1991.
- PIGHINELLI, A. L. M. T. *Estudo da extração mecânica e da transesterificação etílica de óleos vegetais*. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- PINELO, M.; ARNOUS, A.; MEYER, A. S. Upgrading of grape skins: Significance of plant cell-wall structural components and extraction techniques for phenol release. *Trends Food Science and Technology*, v. 17, p.579-590, 2006.
- PINTO, S. F. *Formação de padrões em meios granulares*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

- POIANA, M. A.; JIANU, C.; JIANU, I.; RINOVETZ, A. The storage conditions impact on the oxidative stability and antioxidant properties of grape seed oil. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v.7, n .2, p.50-53, 2009.
- POMMER, C. V. Uva. In: FURLANI, A. M. C.; VIEGAS, G. P. *O melhoramento de plantas no Instituto Agronômico*. Campinas: Instituto Agronômico, v. 1, p.489-524, 1993.
- PORTO, D. C.; PORRETO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinífera L.*) seeds.*Ultrasonics Sonochemistry*, v.20, 1076-1080, 2013.
- PRADO, M. M. *Secagem em leito fixo de sementes com mucilagem*. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- PROTAS, J. F. S.; CAMARGO, U. A.; MELLO, L. M. R. A vitivinicultura brasileira: realidade e perspectivas. Embrapa (2008). Disponível em: <http://www.cnpqv.embrapa.br/publica/artigos/vitivinicultura>. Acesso em: 20/11/11.
- RAMESH, M. Microwave treatment of groundnut (*Arachis hypogaea*): Extractability and quality of oil and its relation to lipase and lipoxygenase activity. *LWT-Food Science and Technology*, v. 28, n.1, p.96-99, 1995.
- REDA, S. Y.; LEAL, E. S.; BATISTA, E. A. C.; BARANA, A. C.; SCHNITZEL, E.; CARNEIRO, P. I. B. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia Osbeck*) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n.4, 2005.
- RESENDE, H. F. V., *Formação de padrões em meios granulares densos*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), REDEMAT, 2008.
- 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. *Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante do bagaço da vinificação de uvas tintas (Vitis vinifera L. e Vitis labrusca L.)*. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 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 of Food Technology*, III SSA, 2010.
- RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Cárita Editora, 2 ed., 358p., Campinas, 2009.
- ROHR, R. *Óleos e Gorduras Vegetais e seus Subprodutos Protéicos*. 4ª ed., 1978.

- ROMBALDI, C. V.; FERRI, V.; BERGAMASQUI, M.; LUCHETTA, L.; ZANUZO, M., Produtividade e qualidade de uva, cv. Bordô (Ives), sob dois sistemas de cultivo. *Revista Brasileira de Agrociência*, v.10, n. 4, p. 519-521, 2004.
- RUBERTO, G.; RENDA, A.; DAQUINO, C.; AMICO, V.; SPATAFORA, C.; TRINGALI, C. Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. *Food Chemistry*, v.100, p.203-210, 2007.
- SÁ, A. P. C. S. *Potencial antioxidante e aspectos químicos e físicos das frações comestíveis (polpa e cascas) e sementes de jamelão (Syzygium cumini, L. Skeels)*. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.
- SAMICO, G. F. *Caracterização física e química de sementes de maracujá (Passiflora edulis Flavicarpa, DEG) e seu aproveitamento integral: óleo e torta*. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- SANTOS, C. J. R. *Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes, Aracajú, 2009.
- SANTOS, A. F. *Análise físico-química do óleo de polpa de pequi e aplicação em biscoito doce*. Programa Institucional de Iniciação Científica Relatório Final de Atividades (2009 a 2010). Curitiba, 2010.
- SARMENTO, C. M. P. *Extração supercrítica de óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em tocoferóis e tocotrienóis*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- SAUTTER, C. K. *Avaliação da presença de resveratrol em suco de uva*. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.
- SCHNEIDER, R. C. S., *Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino*. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D. Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Amherst, v.32, n.1, 1992.
- SHERWOOD, T. K., The drying of solids – III: mechanism of the drying of pulp and paper. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.22, n.2, p.132-136, 1929.
- SHIRAHIGUE, L. D. *Caracterização química dos extratos de semente e casca de uva e seus efeitos antioxidantes sobre carne de frango processada e armazenada sob refrigeração*.



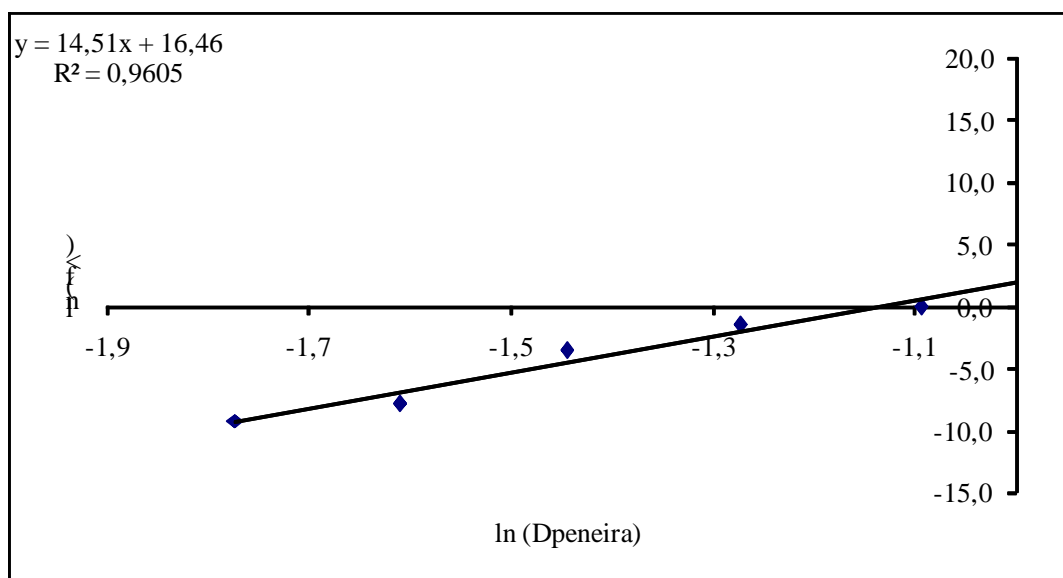
2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- SHRIKHANDE, A. J. Wine by-products with health benefits. *Food Research International*, v. 33, p. 469-474, 2000.
- SILVA, W. R. Seed performance after exposure to high temperatures. *Scientia Agricola*, v. 55, p. 102-109, 1998.
- SILVA, L. M. L. R. Caracterização dos subprodutos da vinificação. *Spectrum-Milênio - Revista do ISPV - n. 28*, 2003. Disponível em: <http://www.ipv.pt/milennium/milennium28/10.pdf>. Acesso em: 17/04/11.
- SILVA, D. I. S.; NOGUEIRA, G. D. R.; DUZZIONI, A. G.; BARROZO, M. A. S. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. *Industrial Crops and Products*, v. 50, p. 557-562, 2013.
- 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.
- SOUSA, L. H. C. D. *Estudo da secagem de materiais têxteis*. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, v. 3, p. 448, 1986.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying – A new model. *Transaction of the ASAE*, v. 11, n. 4, p. 582-586, 1968.
- TOFFOLI, C. M., *Análise da influência das variáveis do processo de secagem no coeficiente de contato térmico entre o papel e cilindro*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- TURATTI, J. M. Óleos vegetais como fontes de alimentos funcionais. In: *Simpósio sobre alimentos funcionais para o novo milênio: qualidade de vida e saúde*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, p. 13-14, 2000.
- UGRI, M. C. B. A. *Caracterização física do ácido 2-hidroxibenzóico em leito fluidizado agitado mecanicamente e em leito fluidizado pulsado rotativo*. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- UNIQUE. 2010. Disponível em: <http://www.unique.ind.br/desruptor.html>. Acesso em: 28/09/11.
- VERNA, L. R.; BUCKLIN, R. A.; ENDAN, J. B.; WRATTEN, F. T. Effects of drying air parameters on rice drying models. *Transactions of the ASAE*, v. 28, p. 296-301, 1985.

- VIEIRA, F. F. *Análise de óleos vegetais*. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 45p., 1994.
- VIEIRA, G.; VILELA, E. R. Secagem intermitente de café (*Coffea arabica* L.) em secador experimental de camada fixa. *Ciência e Prática*, v.19, n.3, p. 289-296, 1995.
- VIEIRA, M. G. A; ESTRELLA, L.; SILVA, M. A.; ROCHA, S. C. S. Shrinkage of recycled paper sheet during drying. *Special Issue on Drying R& D in Brazil*, v.24, n.4, p.465-474, 2006.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. *Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação*, Ed. Varela, São Paulo, 2006.
- WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. *Transactions of the ASAE*, p. 78-6505, 1978.
- WU, X.; BEECHER, G. R.; HOLDEN, J. M.; HAYTOWITZ, D. B.; GEBHARDT, S. E.; PRIOR, R. L. Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 12, p. 4026-4037, 2004.
- YU, L.; HALEY, S.; PERRET, J.; HARRIS, M. Antioxidant properties of hard winter wheat extracts. *Food Chemistry*, v. 78, p. 457-461, 2002.

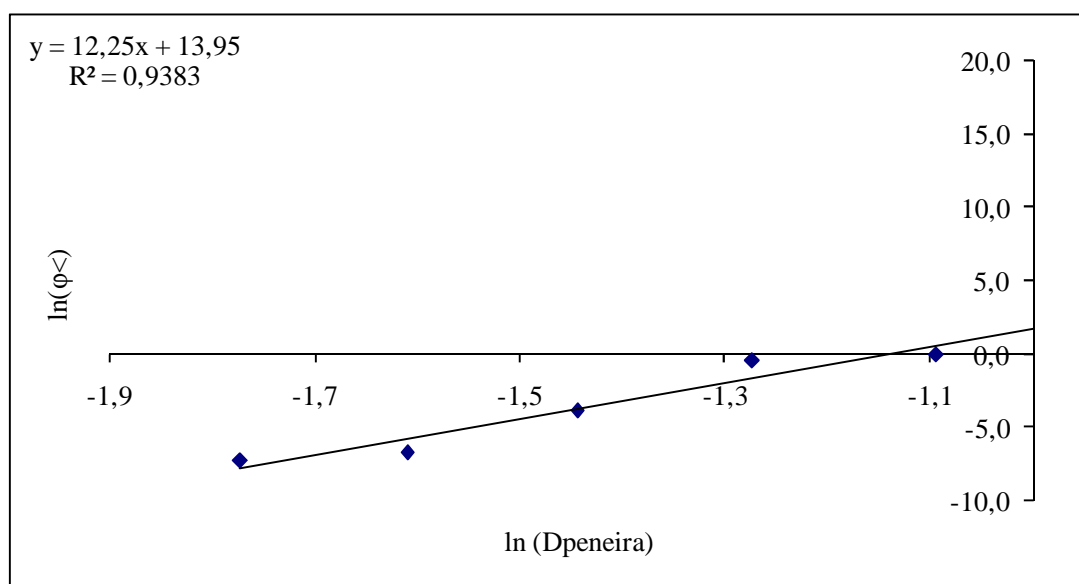
## 7 APÊNDICES

### Apêndice 1

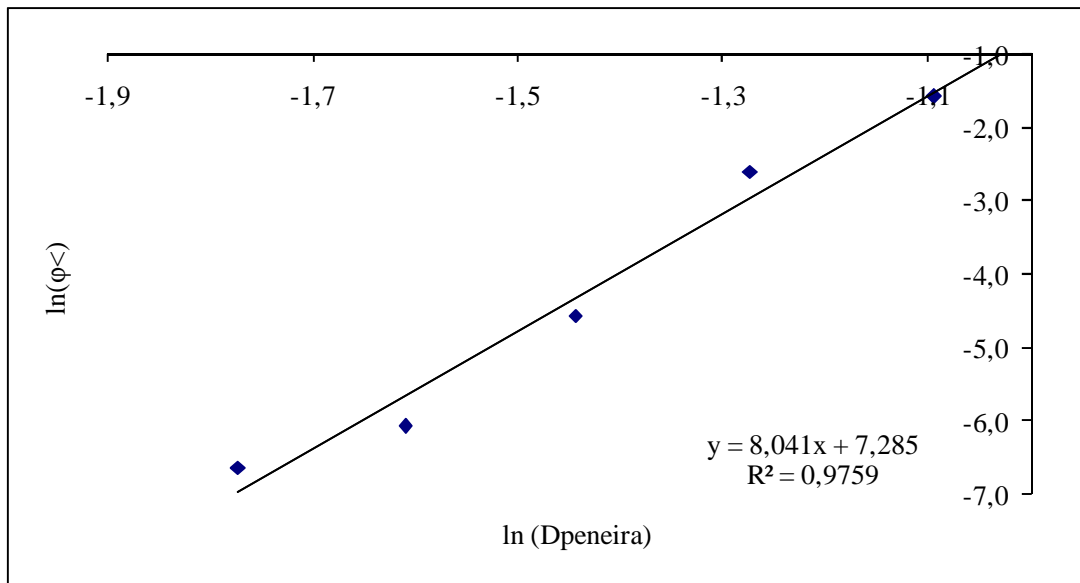
Ajustes dos modelos RRB, GGS e Log-Normal aos dados experimentais obtidos na caracterização das sementes de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô (*in natura* e secas a 105°C por 24 horas em estufa).



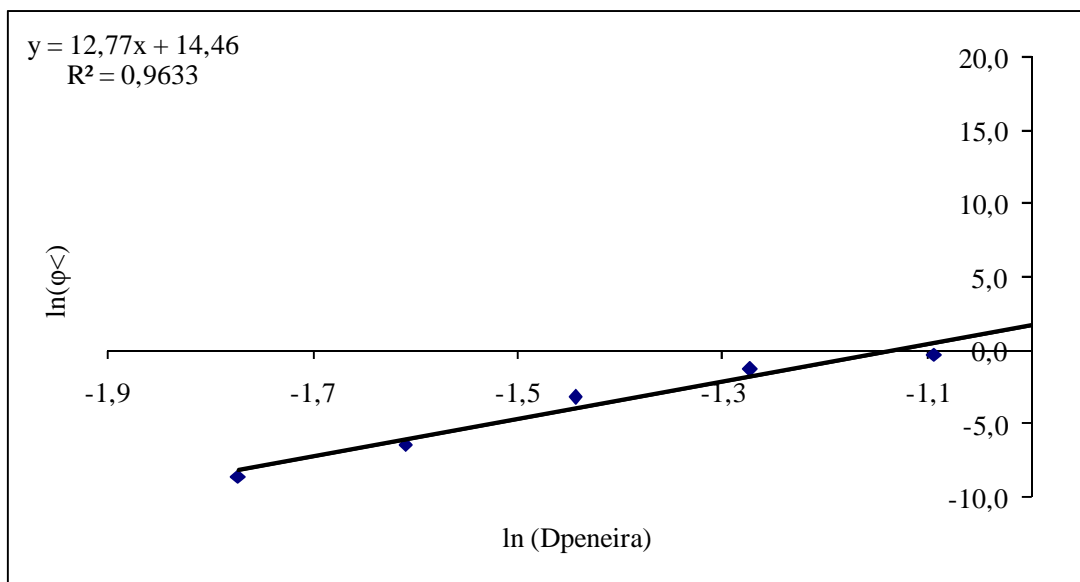
**Figura 1.1:** Ajuste do modelo GGS para as sementes de Cabernet Sauvignon *in natura*



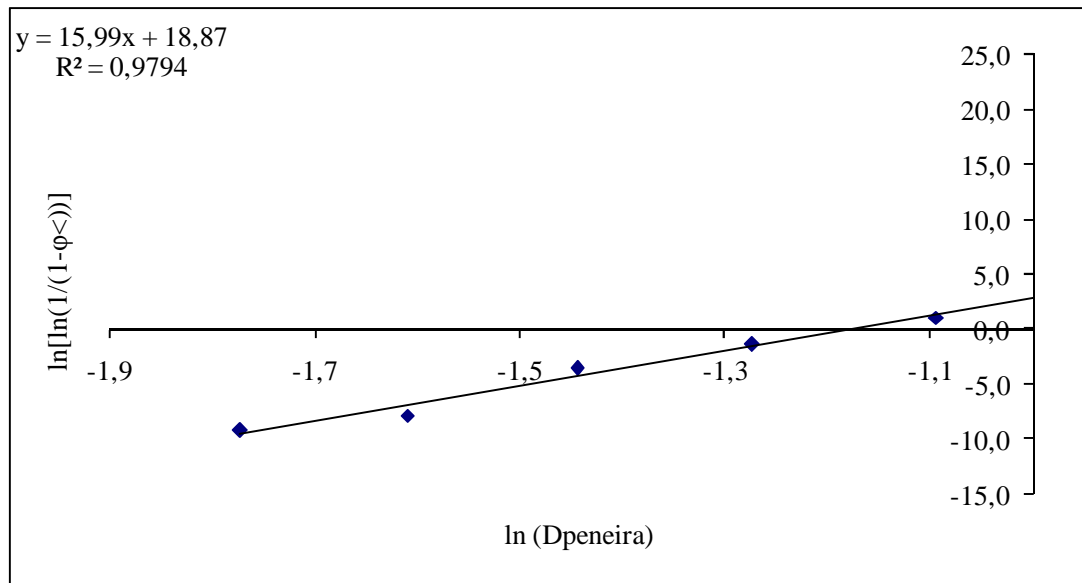
**Figura 1.2:** Ajuste do modelo GGS para as sementes de Cabernet Sauvignon secas



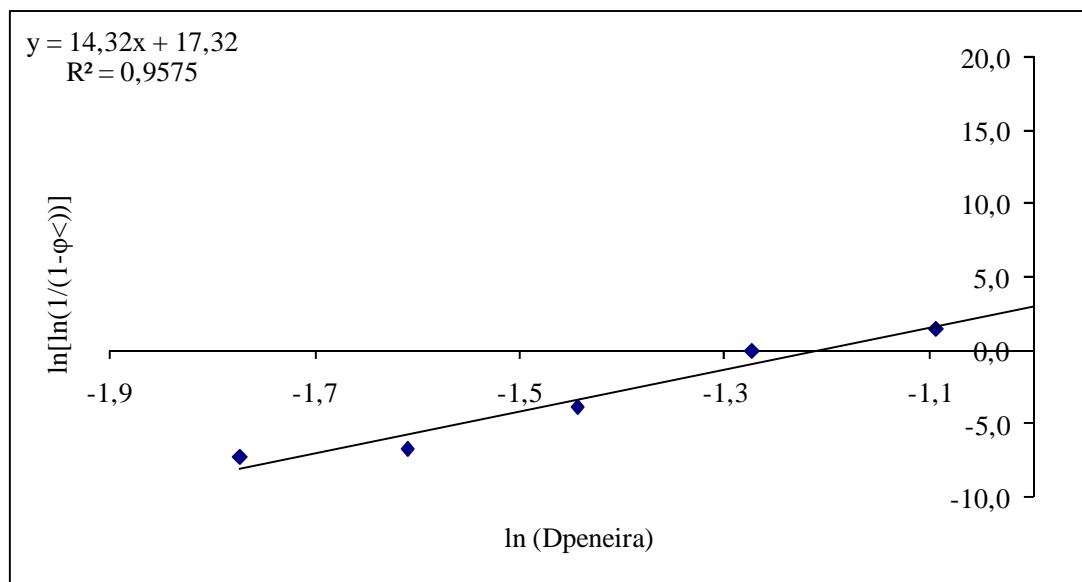
**Figura 1.3:** Ajuste do modelo GGS para as sementes de Bordô *in natura*



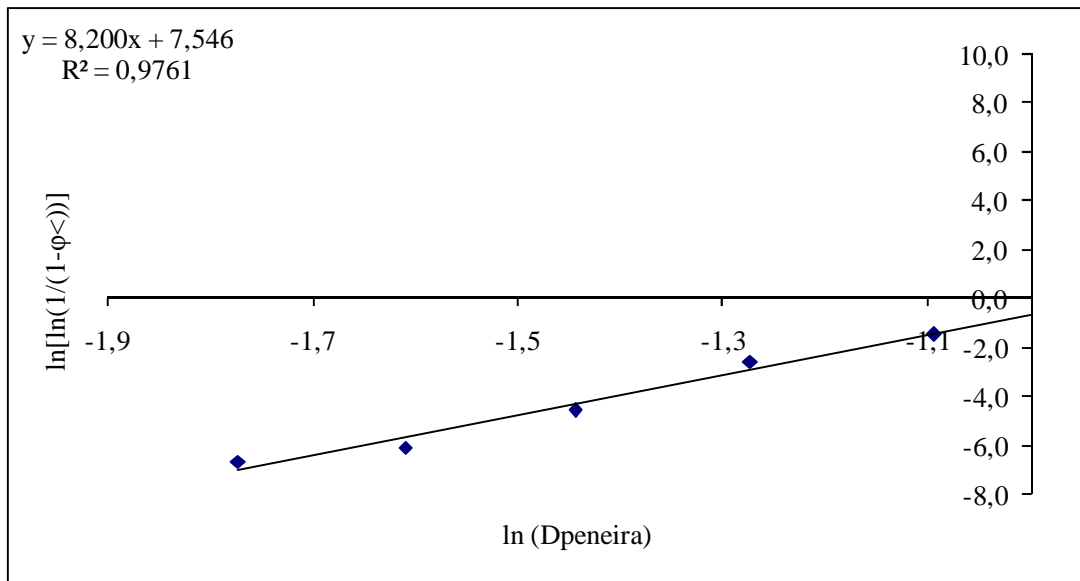
**Figura 1.4:** Ajuste do modelo GGS para as sementes de Bordô secas



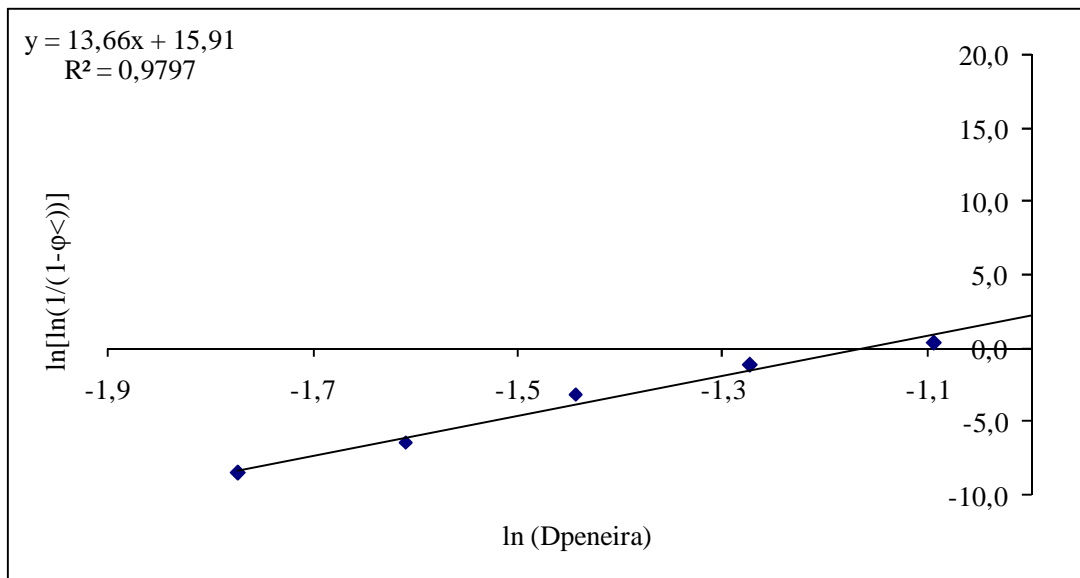
**Figura 1.5:** Ajuste do modelo RRB para as sementes de Cabernet Sauvignon *in natura*



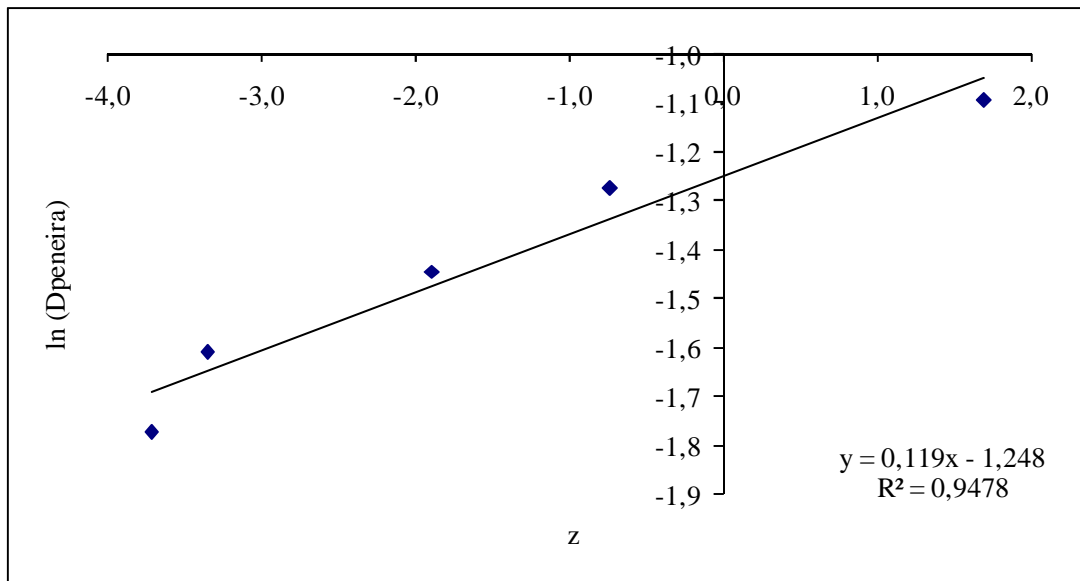
**Figura 1.6:** Ajuste do modelo RRB para as sementes de Cabernet Sauvignon secas



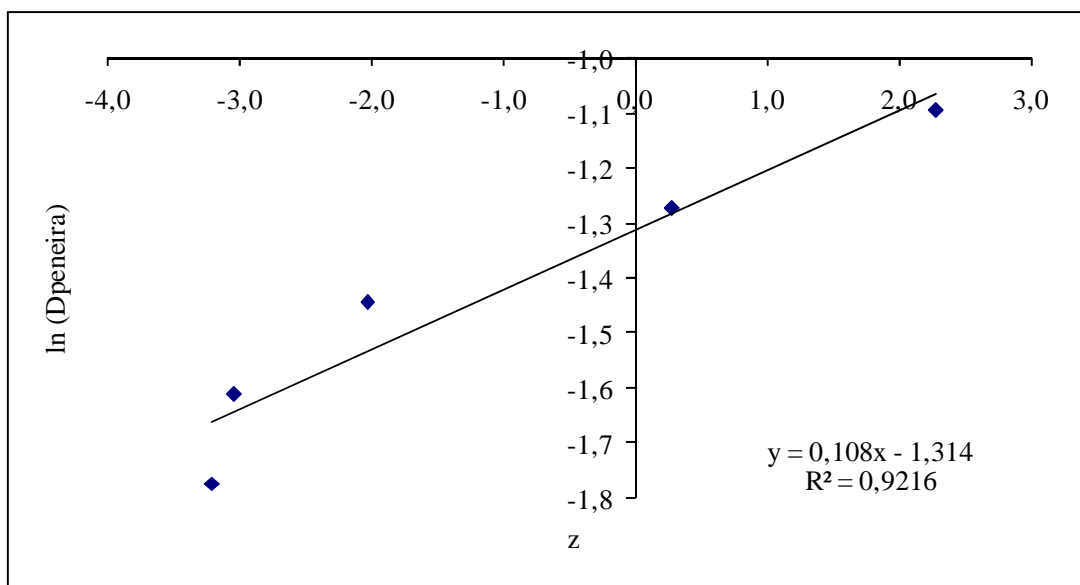
**Figura 1.7:** Ajuste do modelo RRB para as sementes de Bordô *in natura*



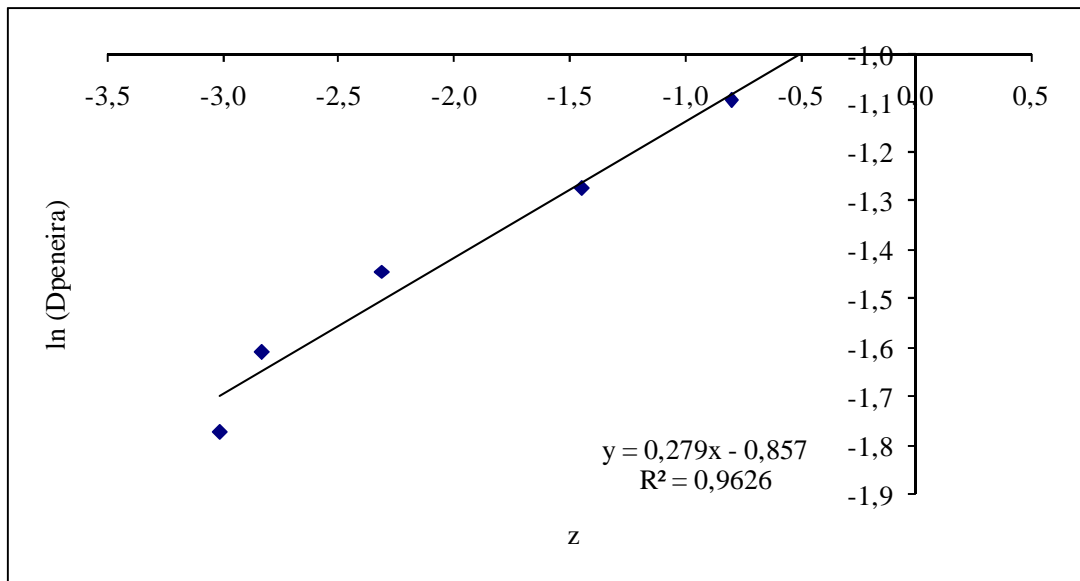
**Figura 1.8:** Ajuste do modelo RRB para as sementes de Bordô secas



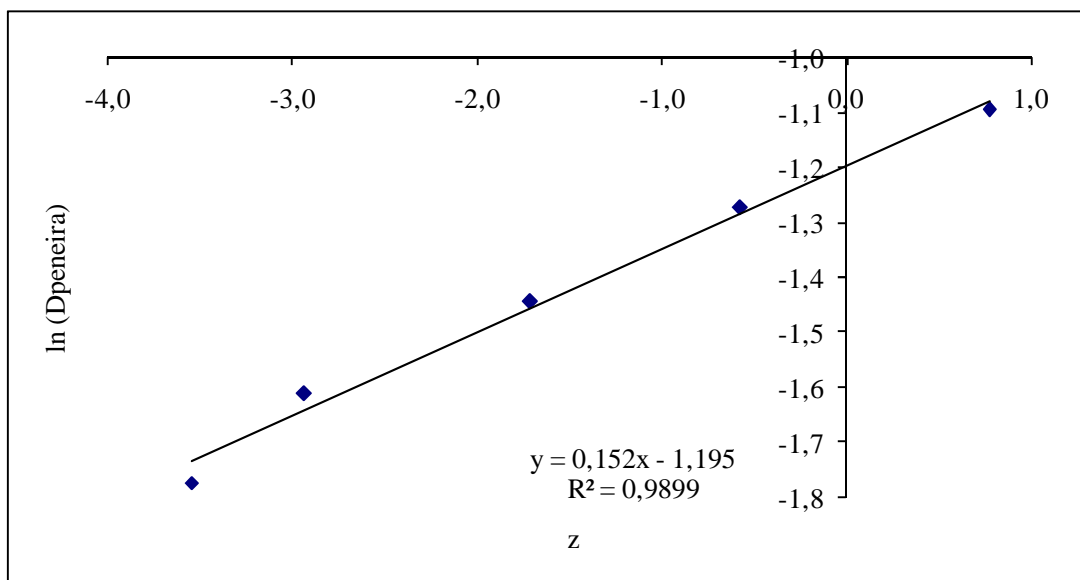
**Figura 1.9:** Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de Cabernet Sauvignon *in natura*



**Figura 1.10:** Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de Cabernet Sauvignon secas



**Figura 1.11:** Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de Bordô *in natura*

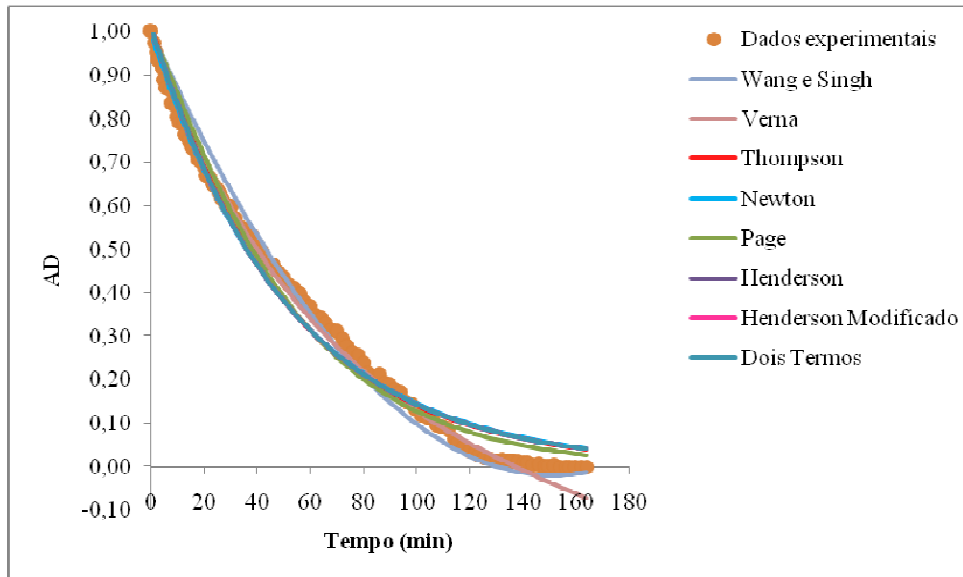


**Figura 1.12:** Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de Bordô secas

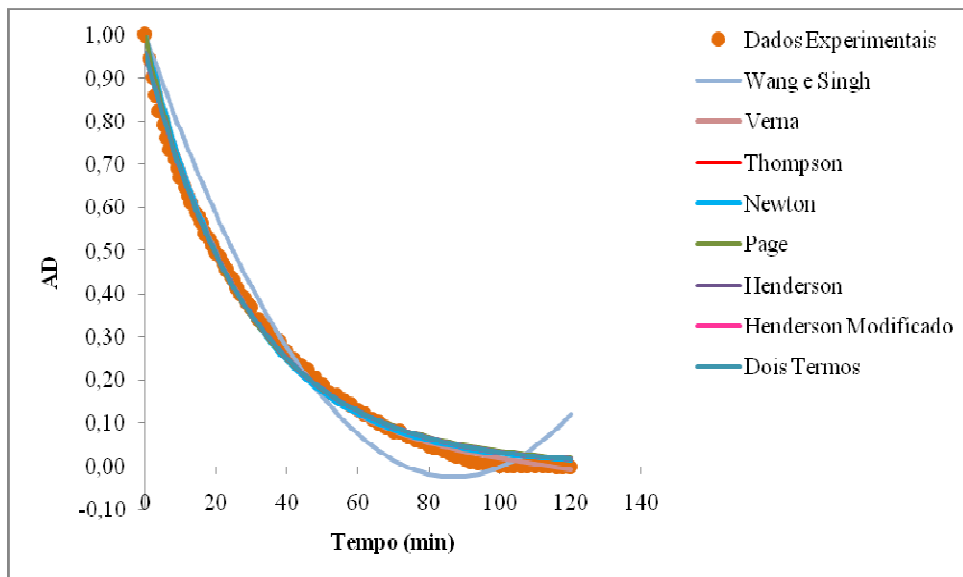


## Apêndice 2

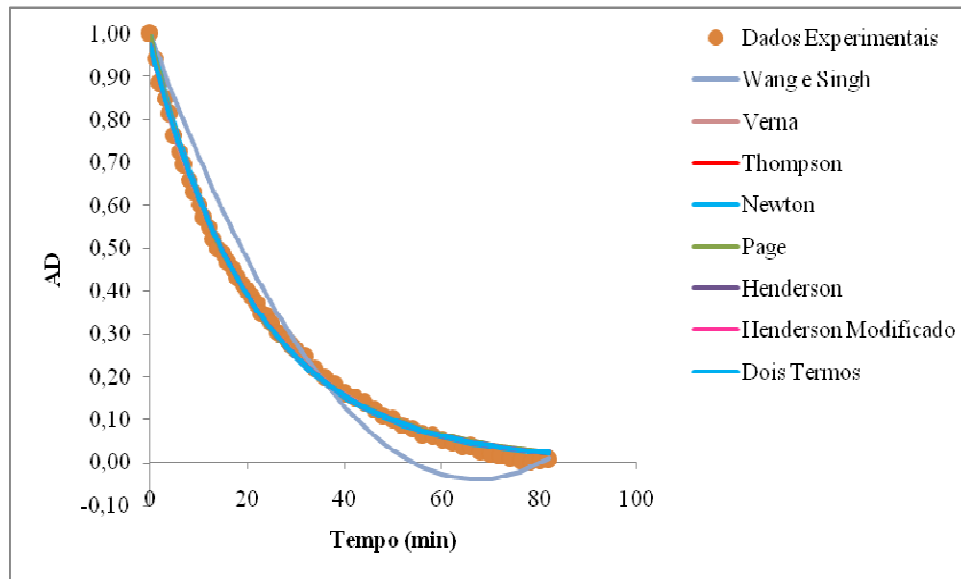
Ajustes dos modelos Wang e Singh, Verna, Thompson, Newton, Page, Henderson, Henderson Modificado e Dois Termos aos dados experimentais obtidos na secagem convectiva em leito fixo das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



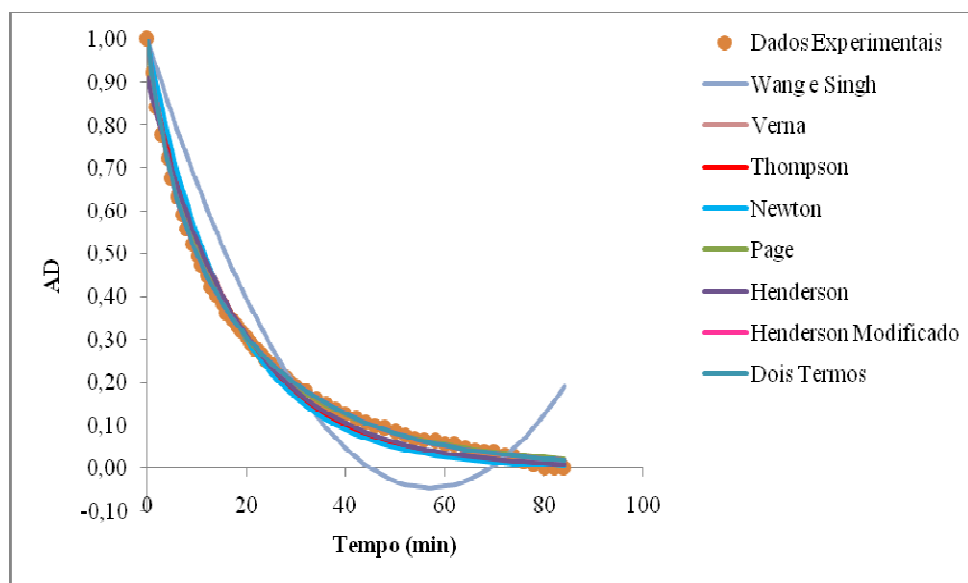
**Figura 2.1:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 30°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



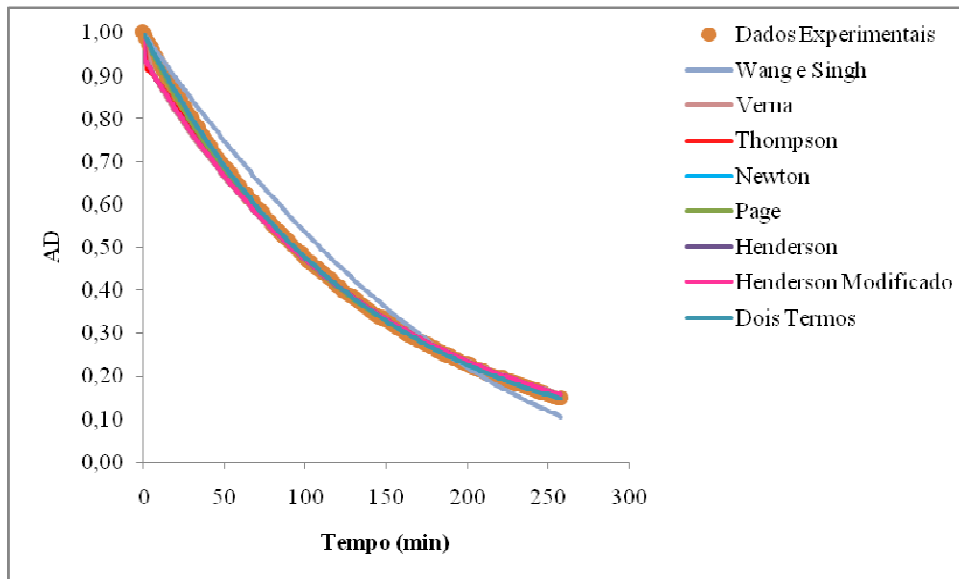
**Figura 2.2:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 50°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



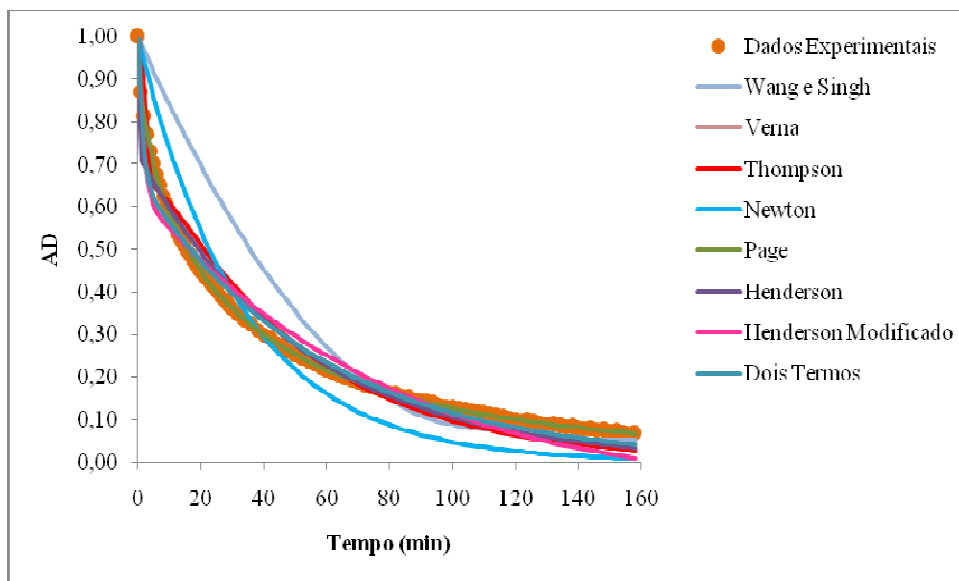
**Figura 2.3:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 60°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



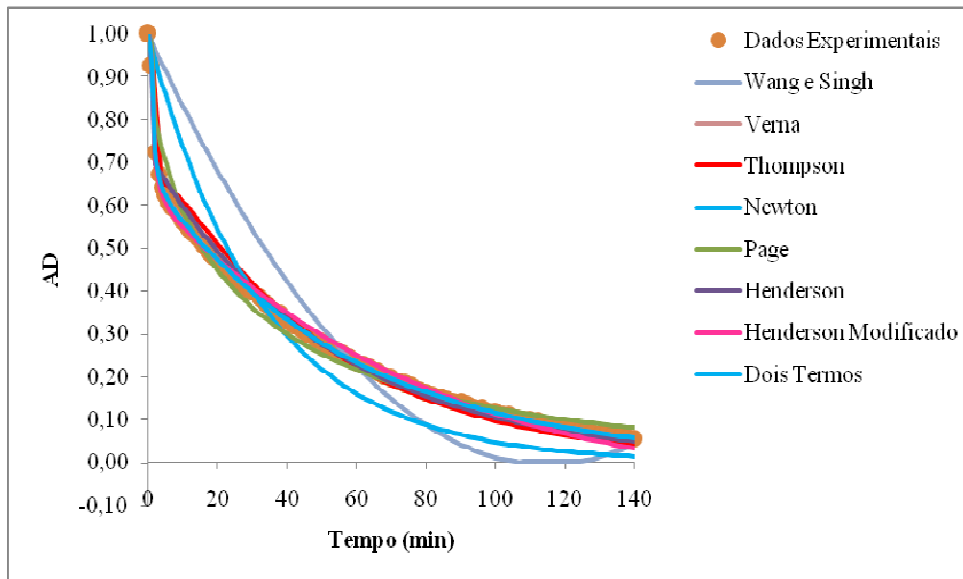
**Figura 2.4:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Cabernet Sauvignon para a temperatura de 70°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



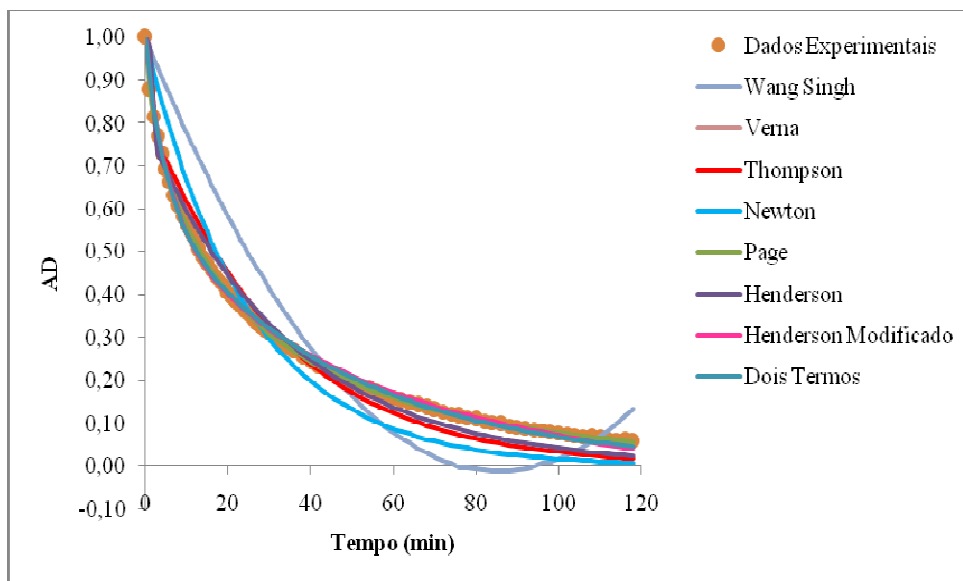
**Figura 2.5:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Bordô para a temperatura de 30°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



**Figura 2.6:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Bordô para a temperatura de 50°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



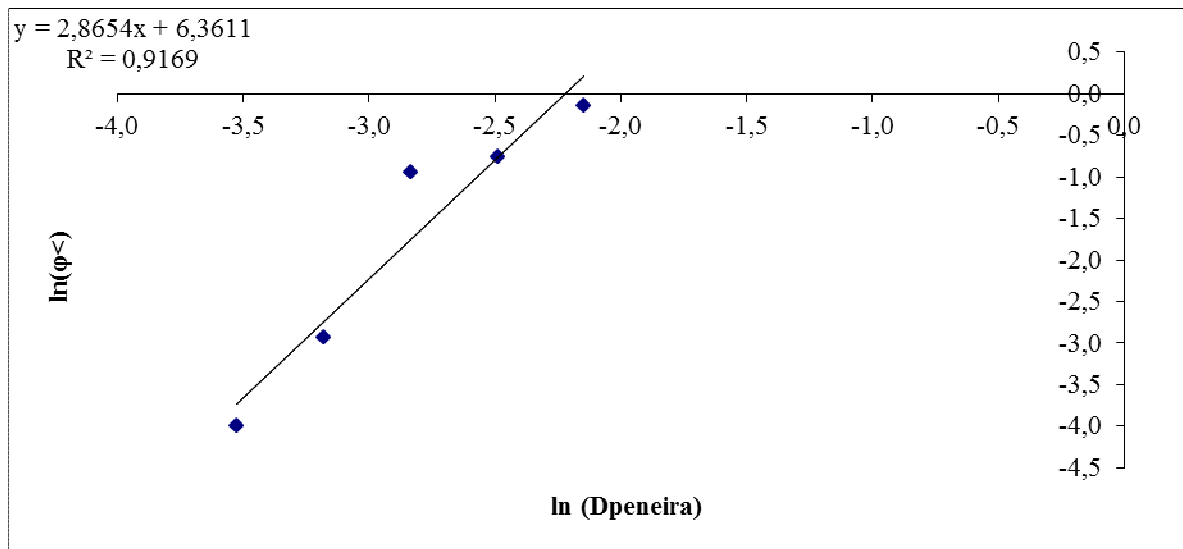
**Figura 2.7:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Bordô para a temperatura de 60°C e velocidade do ar de 0,8 m/s



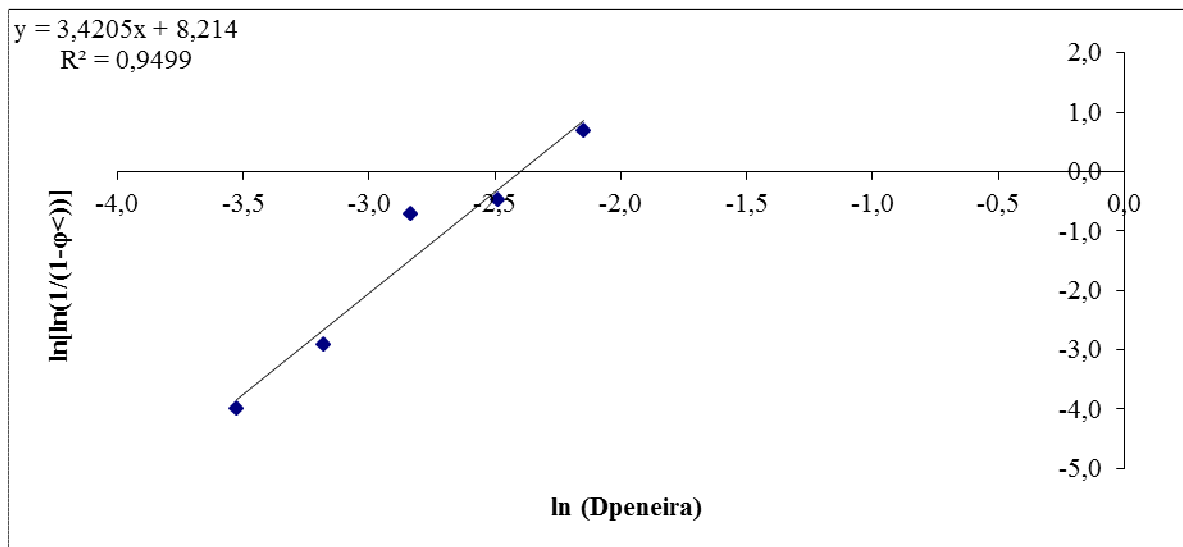
**Figura 2.8:** Ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem de sementes de uva Bordô para a temperatura de 70°C e velocidade do ar de 0,8 m/s

**Apêndice 3**

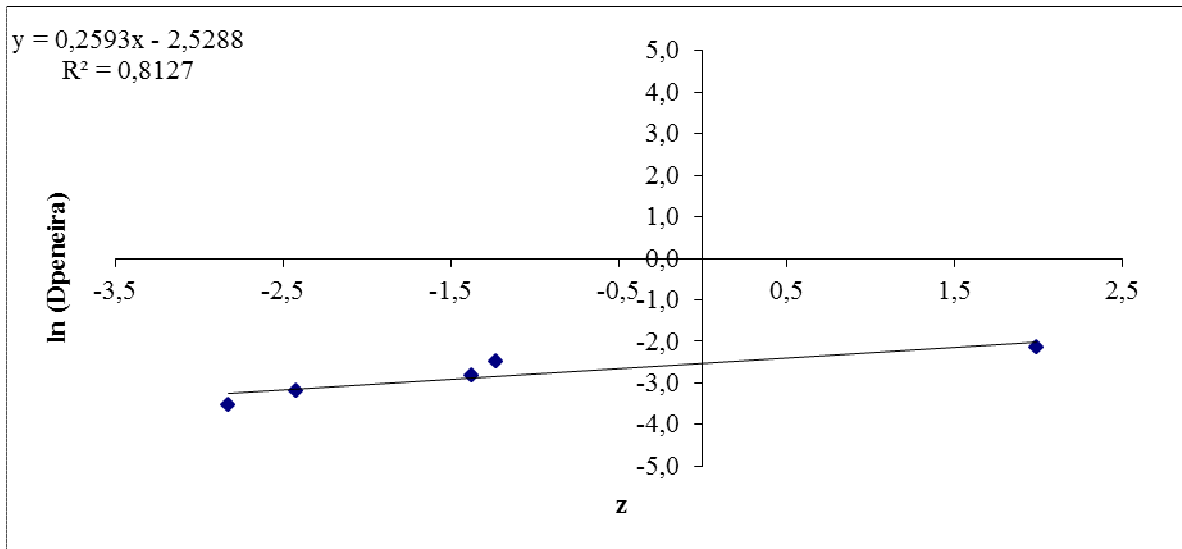
Ajustes dos modelos RRB, GGS e Log-Normal aos dados experimentais para as sementes secas em secador convectivo, em todas as temperaturas de secagem estudadas e velocidade do ar de 0,8 m/s, e trituradas antes dos processos de extração do óleo.



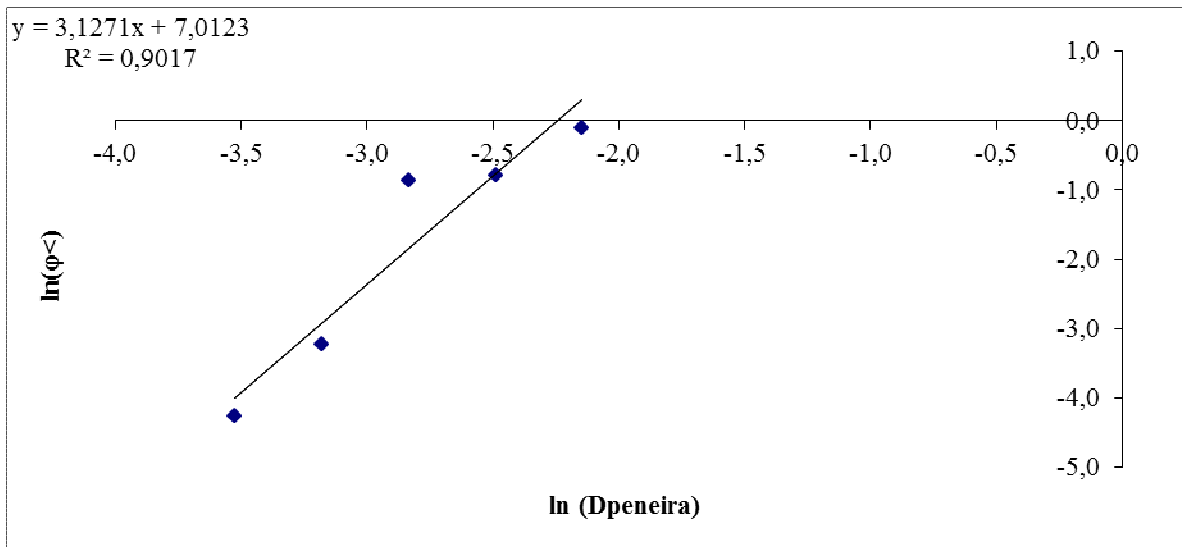
**Figura 3.1:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 30°C



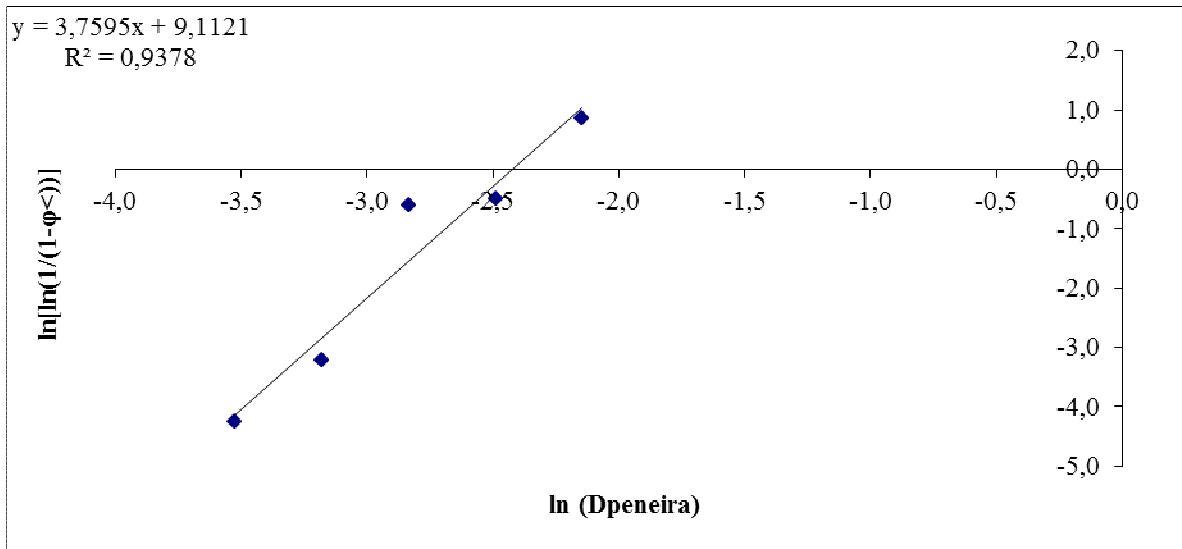
**Figura 3.2:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 30°C



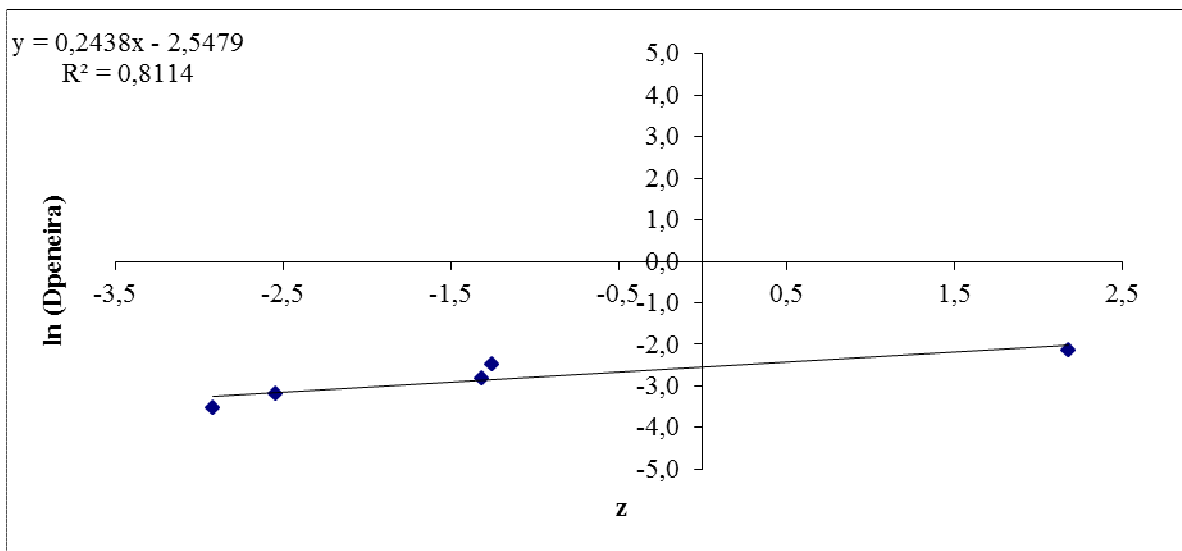
**Figura 3.3:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 30°C



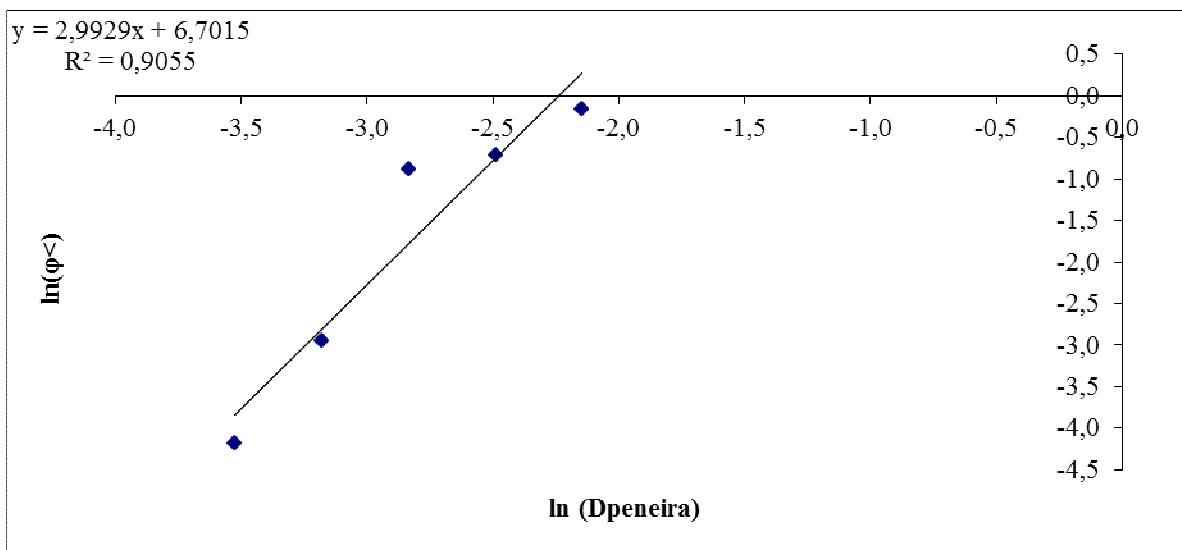
**Figura 3.4:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 40°C



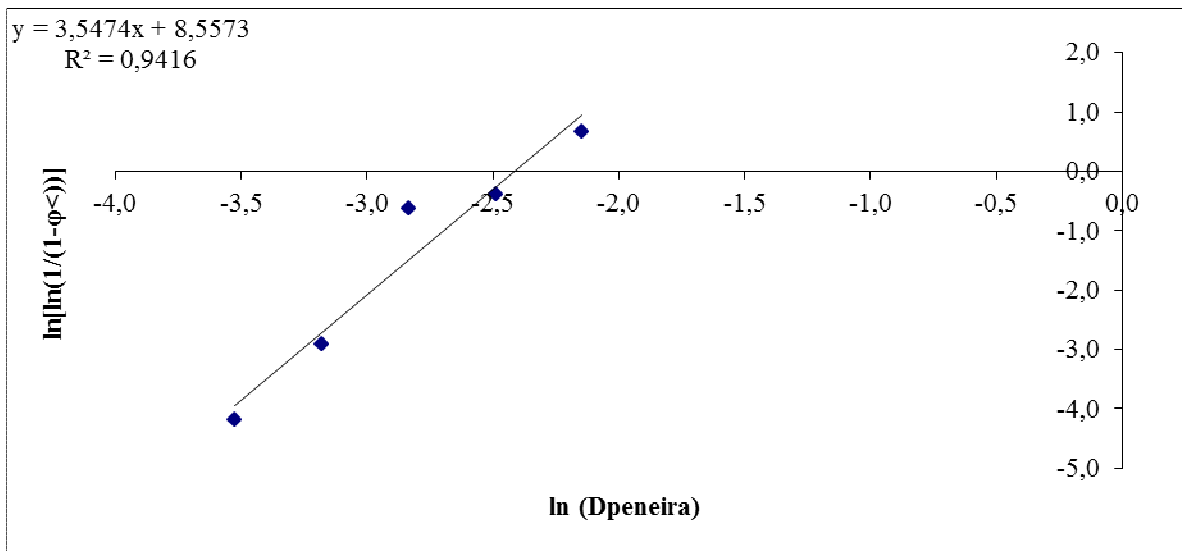
**Figura 3.5:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 40°C



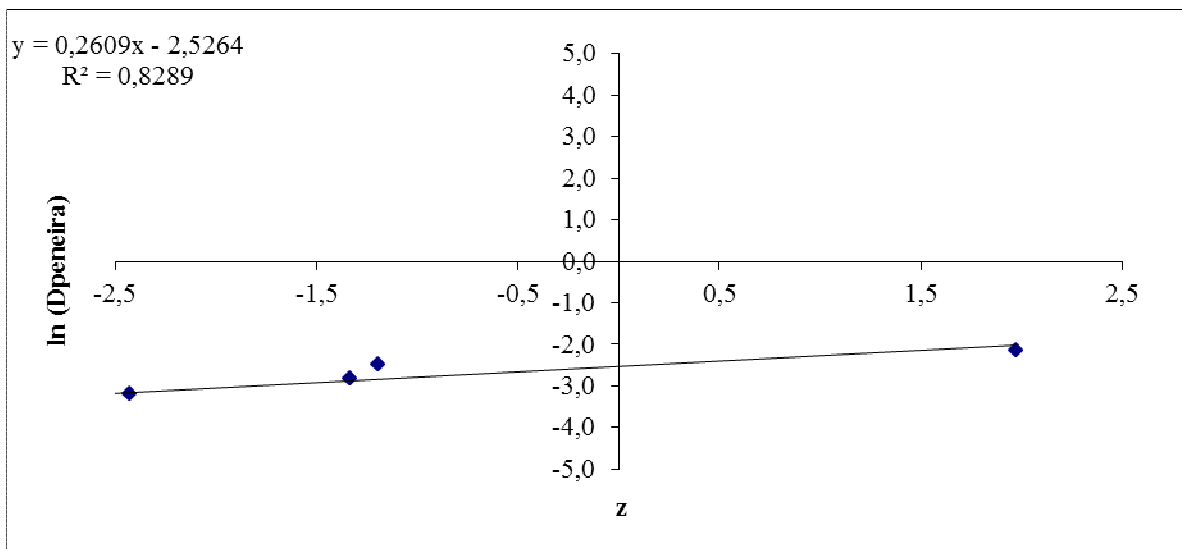
**Figura 3.6:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 40°C



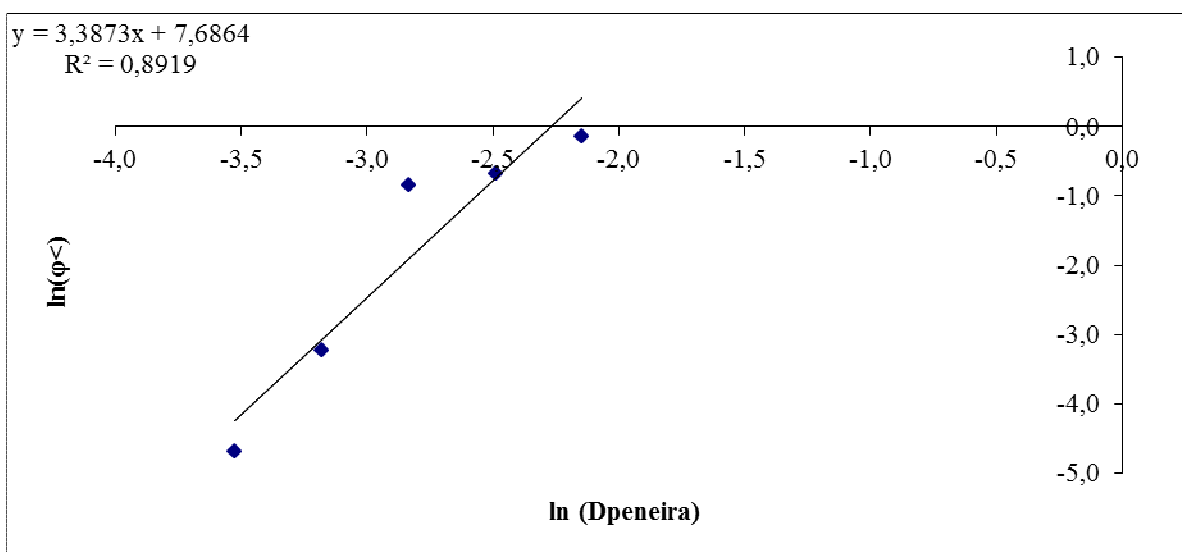
**Figura 3.7:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 50°C



**Figura 3.8:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 50°C

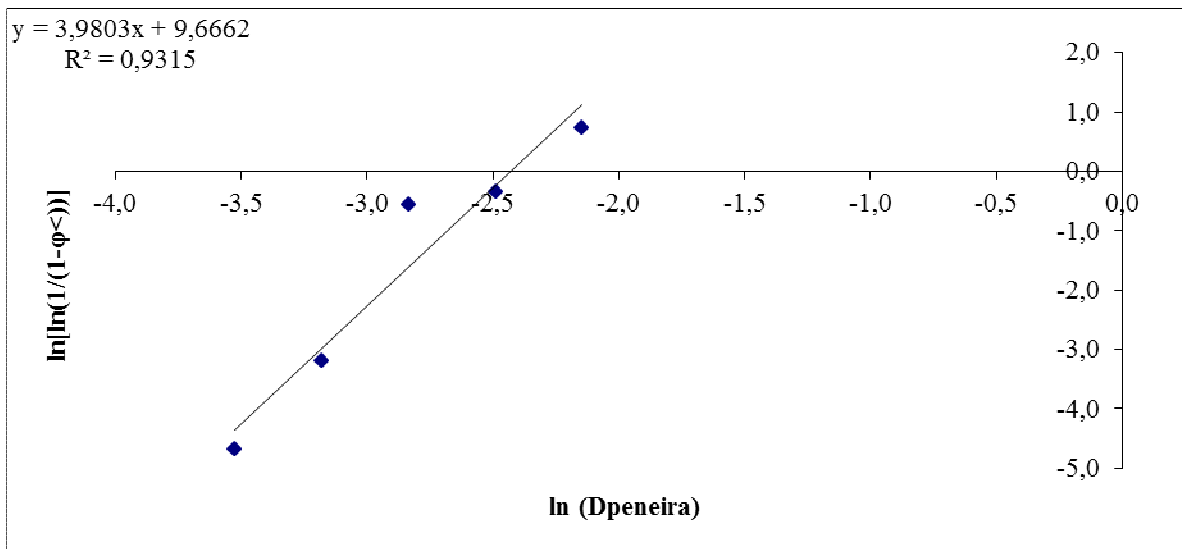


**Figura 3.9:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 50°C

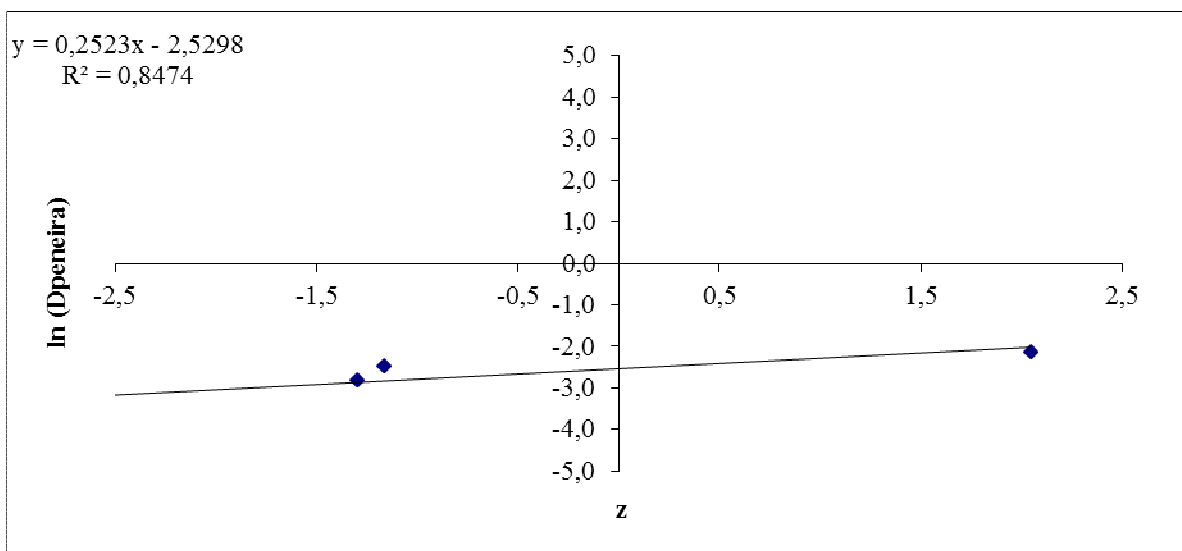


**Figura 3.10:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 60°C

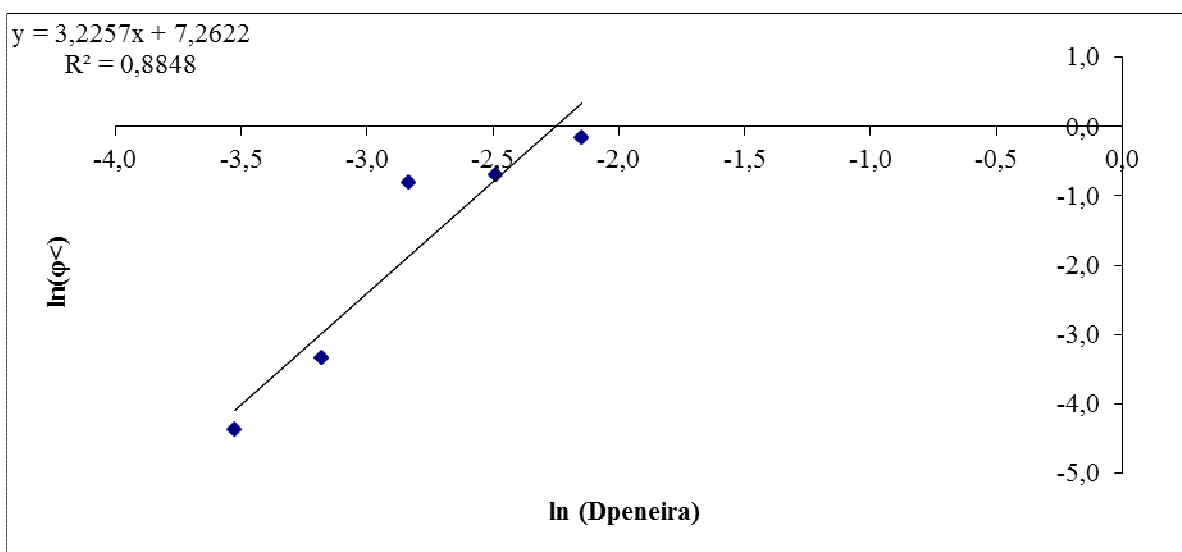




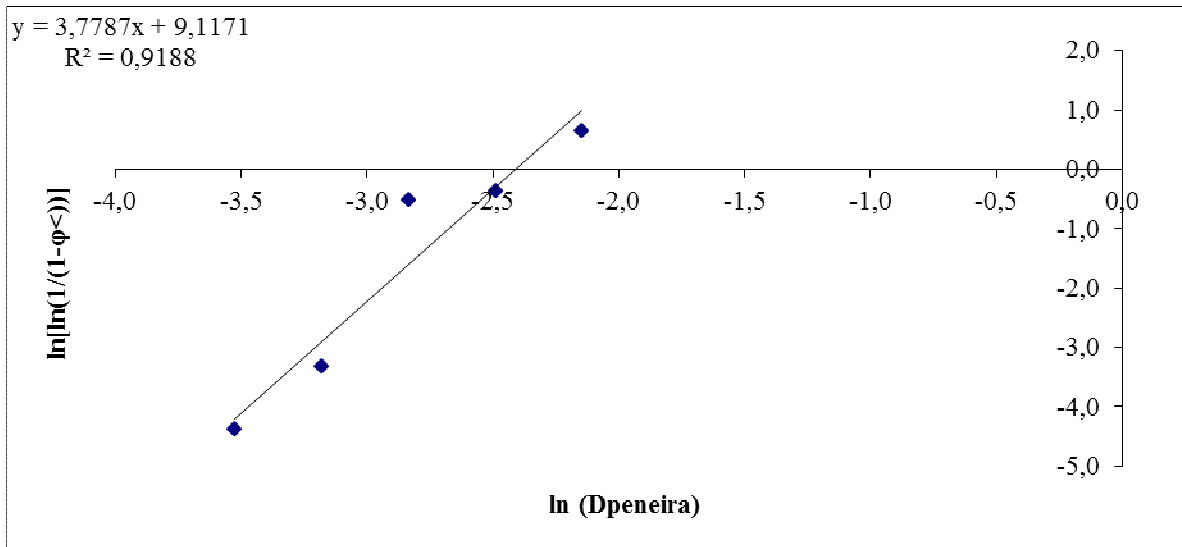
**Figura 3.11:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 60°C



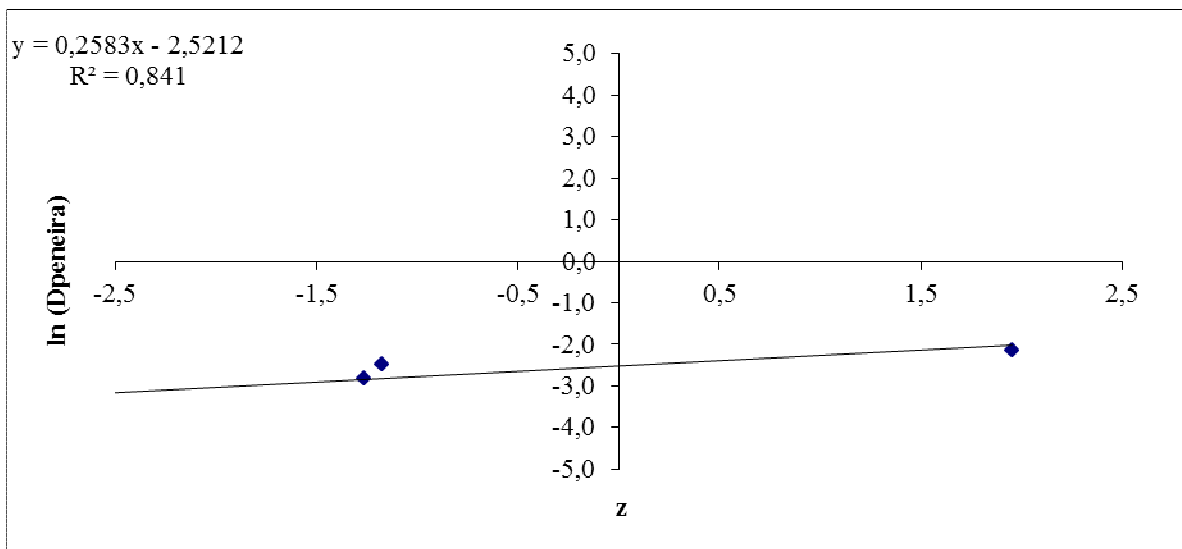
**Figura 3.12:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 60°C



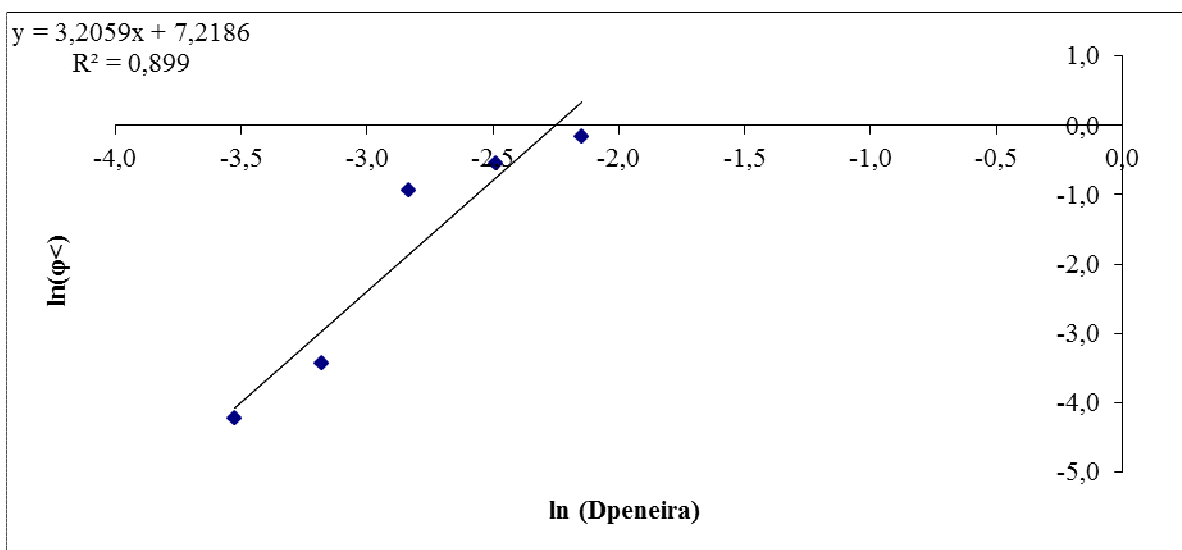
**Figura 3.13:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 70°C



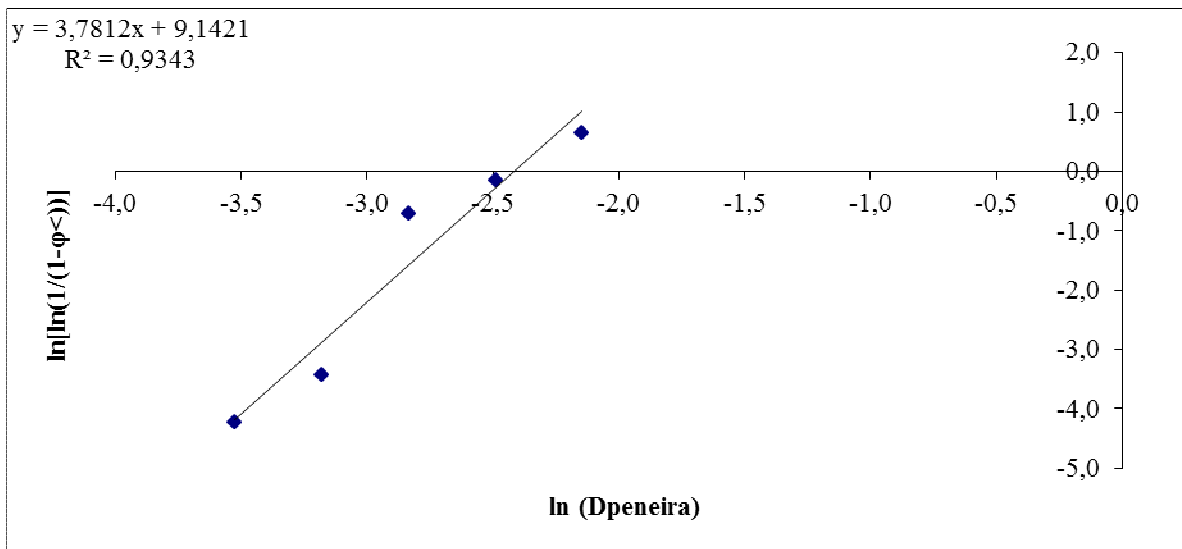
**Figura 3.14:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 70°C



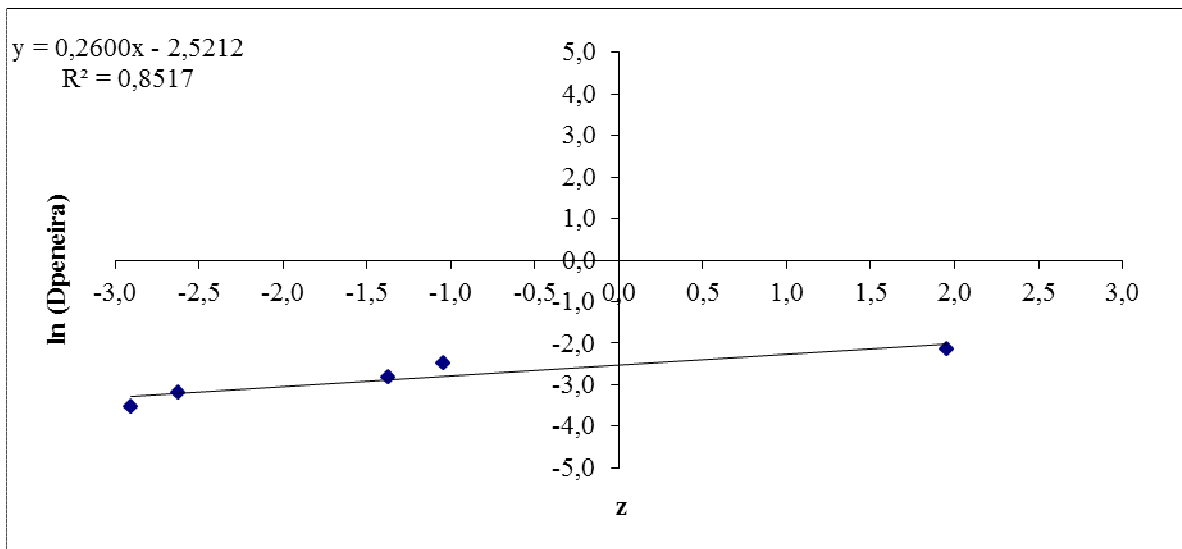
**Figura 3.15:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 70°C



**Figura 3.16:** Ajuste do modelo GGS para a temperatura de secagem de 80°C



**Figura 3.17:** Ajuste do modelo RRB para a temperatura de secagem de 80°C



**Figura 3.18:** Ajuste do modelo Log-Normal para a temperatura de secagem de 80°C

#### Apêndice 4

Para a extração por prensagem utilizando a pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações Equação 4.1 e 4.2, respectivamente.

$$Teor = 11,577 - 0,2817.X_T + 0,002.X_T^2 + 0,5621.X_I - 0,0205 X_I^2 - 0,0023.X_T.X_I \quad (4.1)$$

$$Teor = 16,1638 - 0,3951.X_T + 0,0028.X_T^2 + 0,3812.X_I - 0,0317 X_I^2 + 0,003.X_T.X_I \quad (4.2)$$

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados obtidos da análise de variância para a extração por prensagem, utilizando uma pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

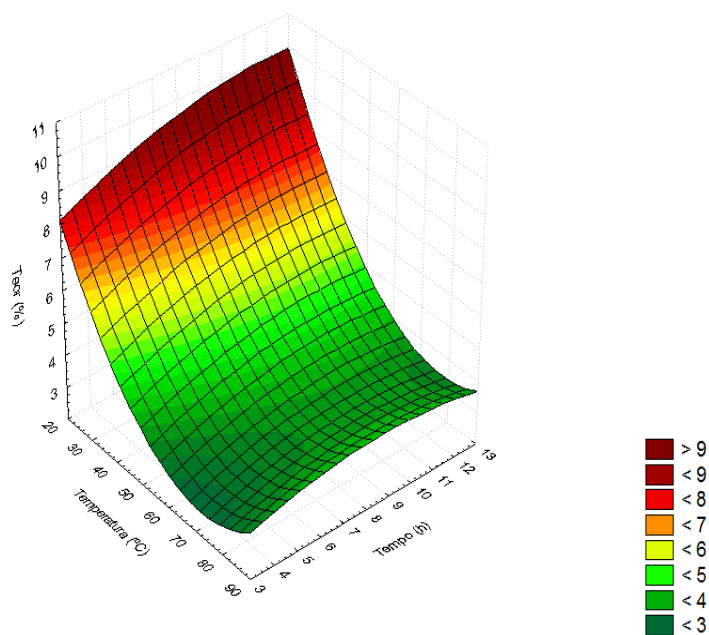
**Tabela 4.1:** Análise de variância para sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup>

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor  |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|----------|
| Temperatura              | 13,0775            | 1                  | 13,0775                   | 24,6474 | 0,000026 |
| Temperatura <sup>2</sup> | 9,1078             | 1                  | 9,1078                    | 17,1656 | 0,00026  |
| Tempo                    | 2,0434             | 1                  | 2,0434                    | 3,8512  | 0,0590   |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,8640             | 1                  | 0,8640                    | 1,6285  | 0,2117   |
| Temperatura*Tempo        | 0,6091             | 1                  | 0,6091                    | 1,1481  | 0,2924   |
| Erro Total               | 15,9176            | 30                 | 0,5305                    |         |          |
| Correção Total           | 41,6189            | 35                 |                           |         |          |

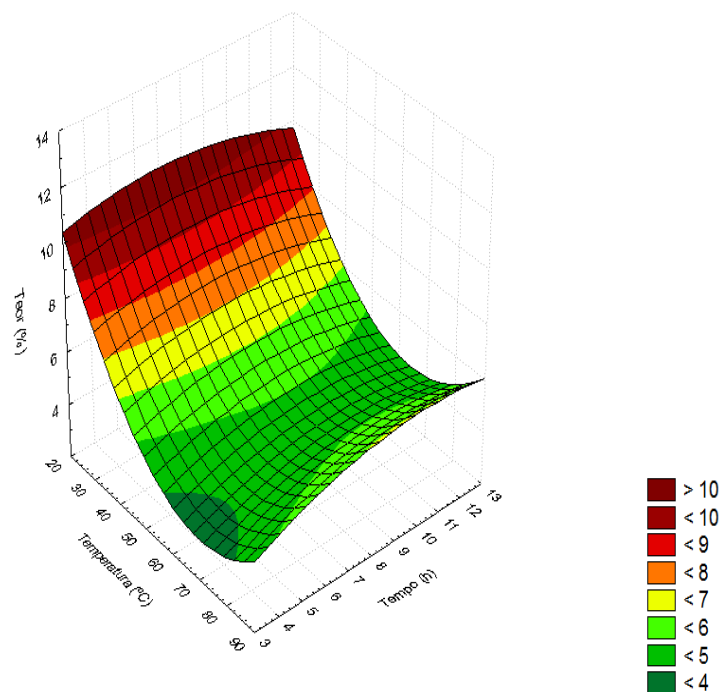
**Tabela 4.2:** Análise de variância para sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 14 ton/cm<sup>2</sup>

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 25,7134            | 1                  | 25,7134                   | 10,3037 | 0,0031  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 17,0904            | 1                  | 17,0904                   | 6,8457  | 0,0137  |
| Tempo                    | 0,9399             | 1                  | 0,9399                    | 0,3765  | 0,5441  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 2,0604             | 1                  | 2,0604                    | 0,8253  | 0,3708  |
| Temperatura*Tempo        | 0,9776             | 1                  | 0,9776                    | 0,3916  | 0,5361  |
| Erro Total               | 74,8952            | 30                 | 2,4965                    |         |         |
| Correção Total           | 121,6769           | 35                 |                           |         |         |

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as superfícies de resposta para a extração por prensagem utilizando uma pressão de  $14 \text{ ton/cm}^2$  e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 4.1:** Superfície de resposta referentes as extrações do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon submetida a pressão de  $14 \text{ ton/cm}^2$



**Figura 4.2:** Superfície de resposta referentes as extrações do óleo de semente de uva Bordô submetidas a pressão de  $14 \text{ ton/cm}^2$

Para a extração por prensagem utilizando a pressão de 18 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$Teor = 9,8062 - 0,1142.X_T + 0,0008.X_T^2 + 0,212.X_t + 0,0039.X_t^2 - 0,0044.X_T.X_t \quad (4.3)$$

$$Teor = 14,5873 - 0,2148.X_T + 0,0016.X_T^2 + 0,0092.X_t + 0,0233.X_t^2 - 0,006.X_T.X_t \quad (4.4)$$

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados obtidos da análise de variância para a extração por prensagem, utilizando uma pressão de 18 ton/cm<sup>2</sup> e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

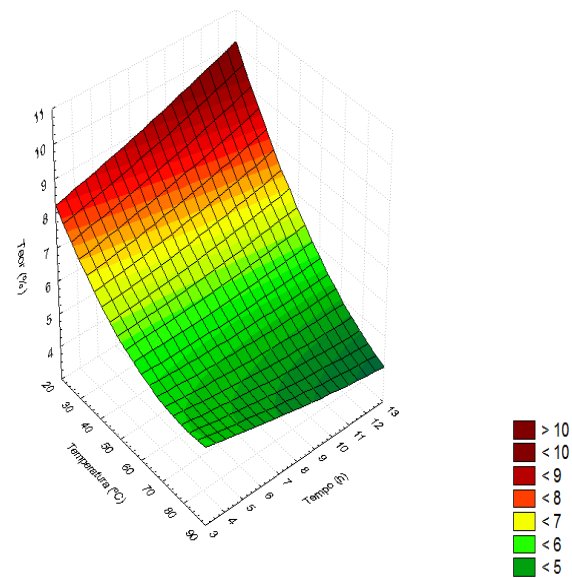
**Tabela 4.3:** Análise de variância para sementes de uva Cabernet Sauvignon submetidas a pressão de 18 ton/cm<sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 2,1488             | 1                  | 2,1488                    | 2,6757 | 0,1123  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 1,3698             | 1                  | 1,3698                    | 1,7057 | 0,2014  |
| Tempo                    | 0,2907             | 1                  | 0,2907                    | 0,3620 | 0,5519  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,0311             | 1                  | 0,0311                    | 0,0387 | 0,8453  |
| Temperatura*Tempo        | 2,2049             | 1                  | 2,2049                    | 2,7456 | 0,1079  |
| Erro Total               | 24,0919            | 30                 | 0,8030                    |        |         |
| Correção Total           | 30,1372            | 35                 |                           |        |         |

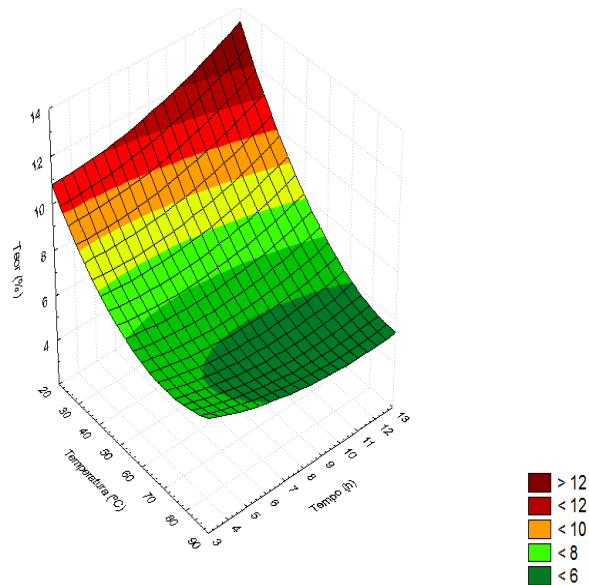
**Tabela 4.4:** Análise de variância para sementes de uva Bordô submetidas a pressão de 18 ton/cm<sup>2</sup> para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 7,6029             | 1                  | 7,6029                    | 6,1700 | 0,0188  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 5,8556             | 1                  | 5,8556                    | 4,7520 | 0,0372  |
| Tempo                    | 0,0005             | 1                  | 0,0005                    | 0,0004 | 0,9832  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 1,1145             | 1                  | 1,1145                    | 0,9044 | 0,3491  |
| Temperatura*Tempo        | 4,0394             | 1                  | 4,0394                    | 3,2781 | 0,0802  |
| Erro Total               | 36,9670            | 30                 | 1,2322                    |        |         |
| Correção Total           | 55,5799            | 35                 |                           |        |         |

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as superfícies de resposta para a extração por prensagem utilizando uma pressão de  $18 \text{ ton/cm}^2$  e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 4.3:** Superfície de resposta referentes as extrações do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon submetida a pressão de  $18 \text{ ton/cm}^2$



**Figura 4.4:** Superfície de resposta referentes as extrações do óleo de semente de uva Bordô submetidas a pressão de  $18 \text{ ton/cm}^2$

## Apêndice 5

Para a extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações 5.1 e 5.2, respectivamente.

$$Teor = 14,1166 + 0,0235 \cdot X_T - 0,0003 \cdot X_T^2 - 0,0446 \cdot X_t + 0,0005 \cdot X_t^2 + 0,0009 \cdot X_T \cdot X_t \quad (5.1)$$

$$Teor = 9,5079 + 0,1531 X_T - 0,0013 X_T^2 + 0,0614 X_t - 0,001 X_t^2 + 0,0005 X_T \cdot X_t \quad (5.2)$$

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados obtidos da análise de variância para a extração Soxhlet, utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

**Tabela 5.1:** Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%)

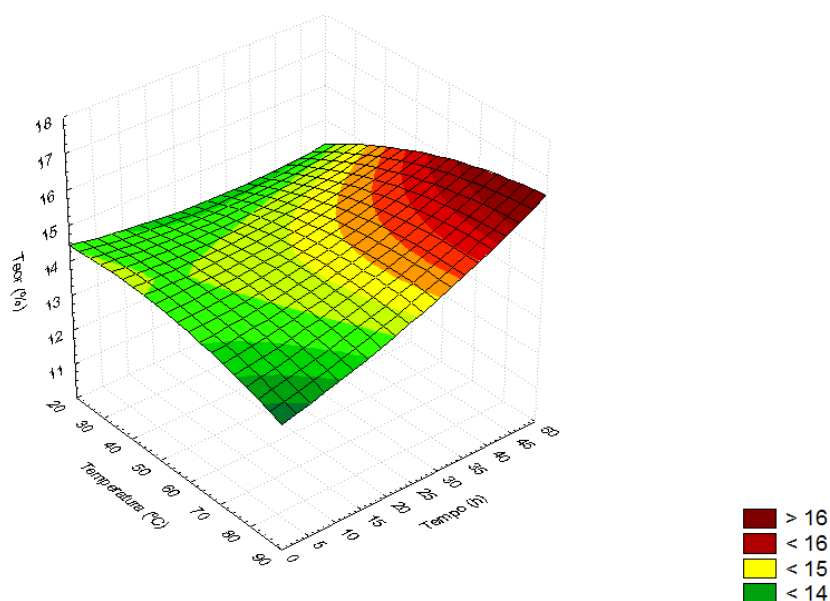
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 0,1633             | 1                  | 0,1633                    | 0,0367 | 0,8486  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 0,4082             | 1                  | 0,4081                    | 0,0919 | 0,7628  |
| Tempo                    | 0,9908             | 1                  | 0,9908                    | 0,2232 | 0,6384  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,4981             | 1                  | 0,4980                    | 0,1122 | 0,7389  |
| Temperatura*Tempo        | 3,3460             | 1                  | 3,3460                    | 0,7538 | 0,3891  |
| Erro Total               | 239,6868           | 54                 | 4,4386                    |        |         |
| Correção Total           | 245,0932           | 59                 |                           |        |         |

**Tabela 5.2:** Análise de variância para a extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%)

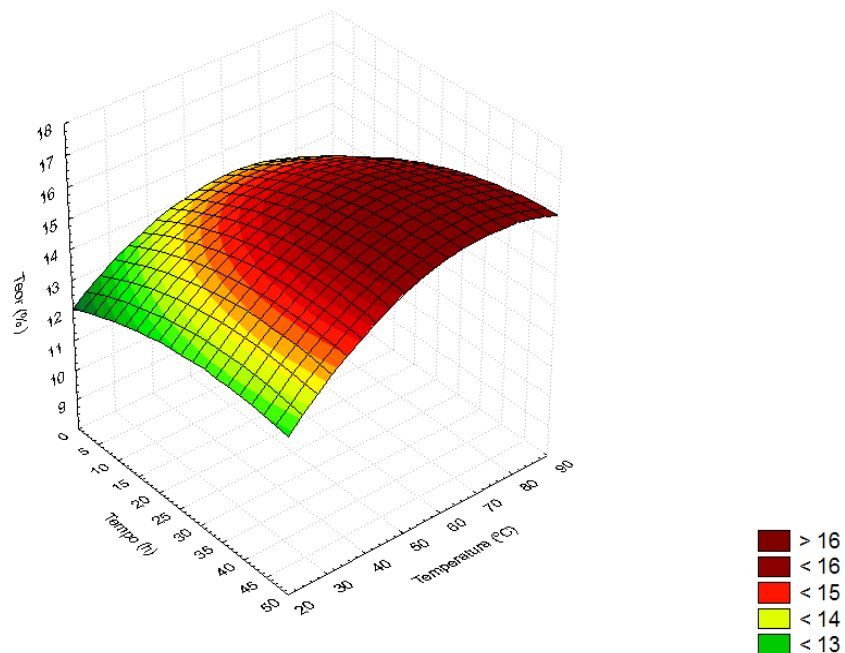
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 6,9143             | 1                  | 6,9143                    | 2,8896 | 0,0949  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 5,8493             | 1                  | 5,8493                    | 2,4445 | 0,1237  |
| Tempo                    | 1,8750             | 1                  | 1,8750                    | 0,7836 | 0,3799  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 2,3118             | 1                  | 2,3118                    | 0,9661 | 0,3300  |
| Temperatura*Tempo        | 1,0020             | 1                  | 1,0020                    | 0,4187 | 0,5202  |
| Erro Total               | 129,2110           | 54                 | 2,3928                    |        |         |
| Correção Total           | 147,1634           | 59                 |                           |        |         |



As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam as superfícies de resposta para a extração por Soxhlet utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 5.1:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e acetato de etila como solvente



**Figura 5.2:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô e acetato de etila como solvente

Para a extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações 5.3 e 5.4, respectivamente.

$$\text{Teor} = 9,2079 + 0,1696 \cdot X_T - 0,0015 \cdot X_T^2 - 0,0337 X_t + 0,0004 \cdot X_t^2 + 0,0006 \cdot X_T \cdot X_t \quad (5.3)$$

$$\text{Teor} = 4,7272 + 0,2414 X_T - 0,0018 X_T^2 + 0,1269 X_t - 0,0022 X_t^2 + 0,0002 X_T \cdot X_t \quad (5.4)$$

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os resultados obtidos da análise de variância para a extração Soxhlet, utilizando o hexano como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

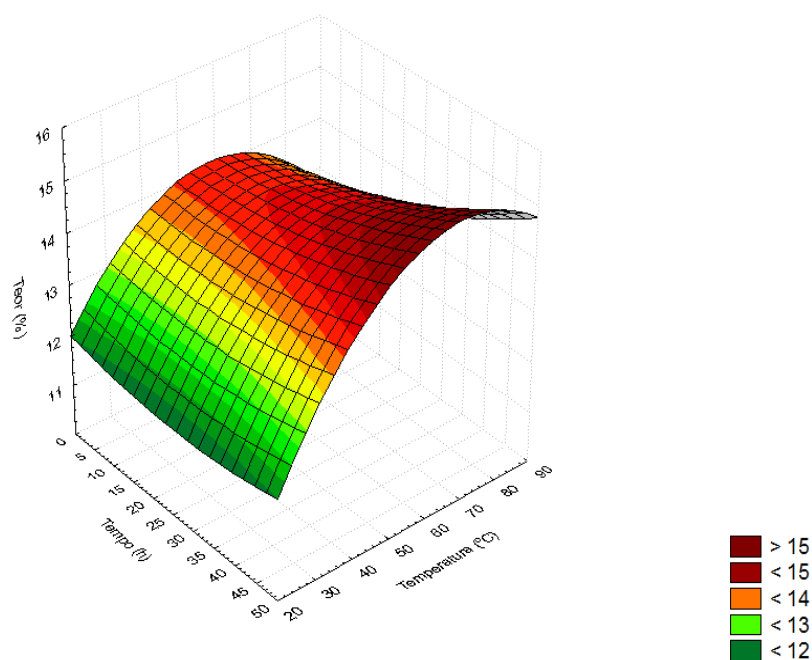
**Tabela 5.3:** Análise de variância para os fatores e para a interação para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F      | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------|---------|
| Temperatura              | 8,4776             | 1                  | 8,4776                    | 2,4786 | 0,1212  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 7,9201             | 1                  | 7,9201                    | 2,3156 | 0,1339  |
| Tempo                    | 0,5650             | 1                  | 0,5650                    | 0,1651 | 0,6860  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,4096             | 1                  | 0,4096                    | 0,1197 | 0,7306  |
| Temperatura*Tempo        | 1,5786             | 1                  | 1,5786                    | 0,4614 | 0,4998  |
| Erro Total               | 184,6946           | 54                 | 3,4203                    |        |         |
| Correção Total           | 203,6444           | 59                 |                           |        |         |

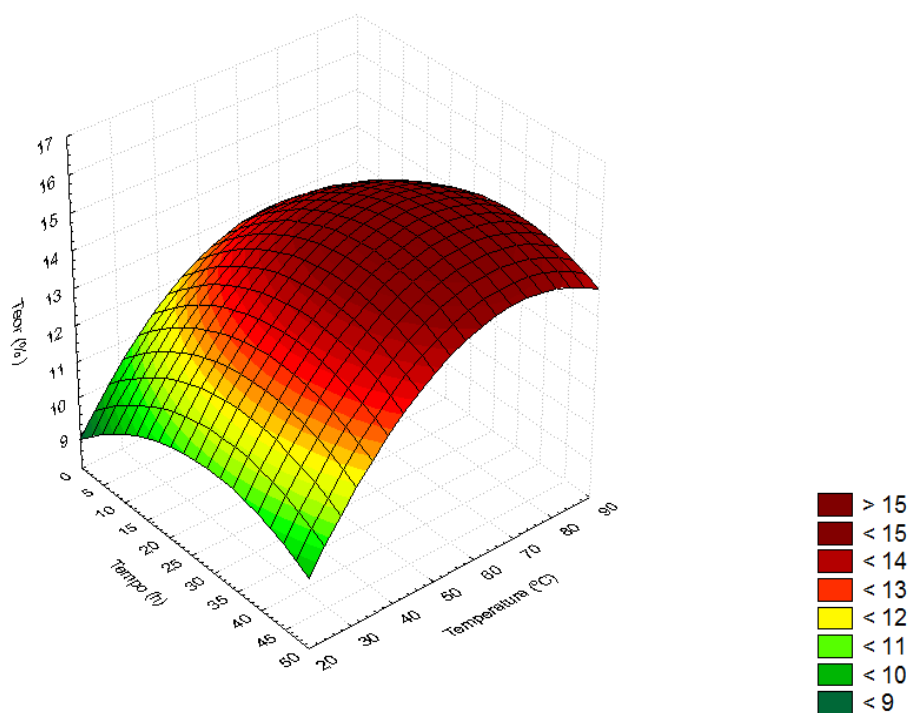
**Tabela 5.4:** Análise de variância para os fatores e para a interação para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 17,1746            | 1                  | 17,1746                   | 13,4033 | 0,0006  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 12,0467            | 1                  | 12,0467                   | 9,4015  | 0,0034  |
| Tempo                    | 8,0044             | 1                  | 8,0044                    | 6,2467  | 0,0155  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 10,9466            | 1                  | 10,9466                   | 8,5429  | 0,0050  |
| Temperatura*Tempo        | 0,1819             | 1                  | 0,1819                    | 0,1420  | 0,7077  |
| Erro Total               | 69,1939            | 54                 | 1,2814                    |         |         |
| Correção Total           | 117,5481           | 59                 |                           |         |         |

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as superfícies de resposta para a extração por Soxhlet utilizando o hexano como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.



**Figura 5.3:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon e hexano como solvente



**Figura 5.4:** Superfície de resposta obtida para a extração por Soxhlet utilizando sementes de uva Bordô e hexano como solvente

**Apêndice 6**

Nas Tabelas 6.1 e 6.2 estão apresentados os resultados da análise de variância para os fatores e para a interação da extração por ultrassom, utilizando como solvente o acetato de etila e semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

**Tabela 6.1:** Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Cabernet Sauvignon para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 35,6536            | 1                  | 35,6536                   | 9,6990  | 0,0030  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 68,7262            | 1                  | 68,7262                   | 18,7001 | 0,00004 |
| Razão                    | 8,4062             | 1                  | 8,4062                    | 2,2872  | 0,1341  |
| Razão <sup>2</sup>       | 7,6096             | 1                  | 7,6096                    | 2,0703  | 0,1542  |
| Tempo                    | 1,4224             | 1                  | 1,4224                    | 0,3862  | 0,5353  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 0,0003             | 1                  | 0,0003                    | 8E-05   | 0,9931  |
| (T)*(R)                  | 7,3182             | 1                  | 7,3182                    | 1,9912  | 0,1623  |
| (T)*(t)                  | 4,9747             | 1                  | 4,9747                    | 1,3531  | 0,2482  |
| (R)*(t)                  | 8,2752             | 1                  | 8,2752                    | 2,2513  | 0,1371  |
| Erro Total               | 338,2001           | 92                 | 3,6761                    |         |         |
| Correção Total           | 480,5865           | 101                |                           |         |         |

**Tabela 6.2:** Análise de variância para a extração por ultrassom utilizando sementes de uva Bordô para a resposta teor de óleo (%)

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F     | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------|---------|
| Temperatura              | 18,5436            | 1                  | 18,5436                   | 13,82 | 0,0003  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 24,0571            | 1                  | 24,0571                   | 19,93 | 0,00005 |
| Razão                    | 6,8381             | 1                  | 6,8381                    | 5,096 | 0,0260  |
| Razão <sup>2</sup>       | 4,6401             | 1                  | 4,6401                    | 3,457 | 0,6601  |
| Tempo                    | 1,2633             | 1                  | 1,2633                    | 0,941 | 0,3342  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 1,0183             | 1                  | 1,0183                    | 0,759 | 0,3862  |
| (T)*(R)                  | 0,2535             | 1                  | 0,2535                    | 0,189 | 0,6651  |
| (T)*(t)                  | 5,2284             | 1                  | 5,2284                    | 3,896 | 0,0510  |

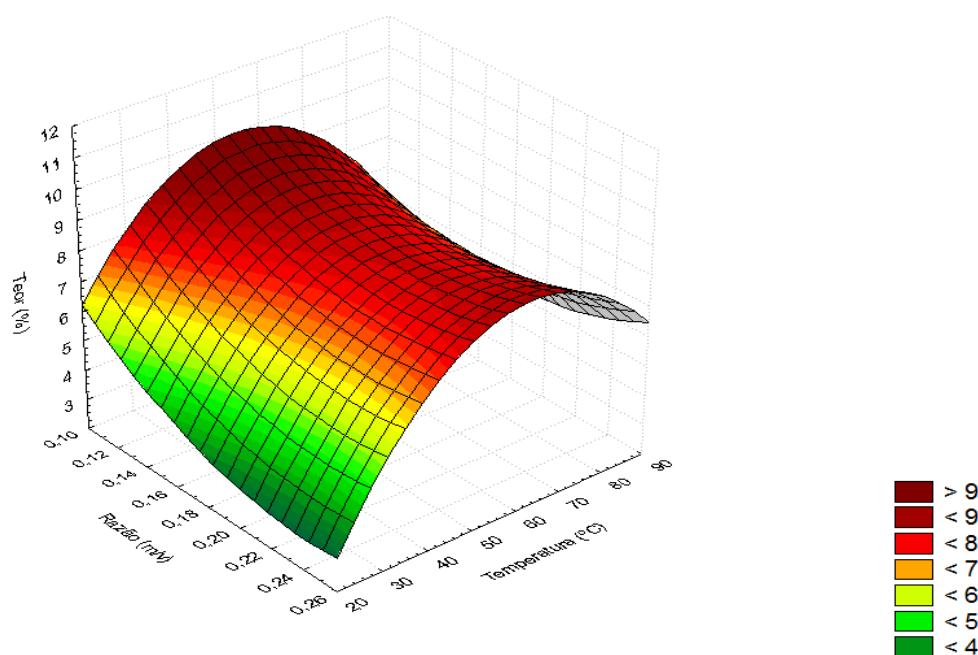
|                |          |     |        |        |        |
|----------------|----------|-----|--------|--------|--------|
| (R)*(t)        | 0,1042   | 1   | 0,1042 | 0,0782 | 0,7811 |
| Erro Total     | 131,5132 | 98  | 1,3419 |        |        |
| Correção Total | 193,4595 | 107 |        |        |        |

Para a extração por ultrassom utilizando o acetato de etila como solvente e sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, os modelos ajustados para a resposta teor de óleo são dados pelas Equações 6.1 e 6.2, respectivamente.

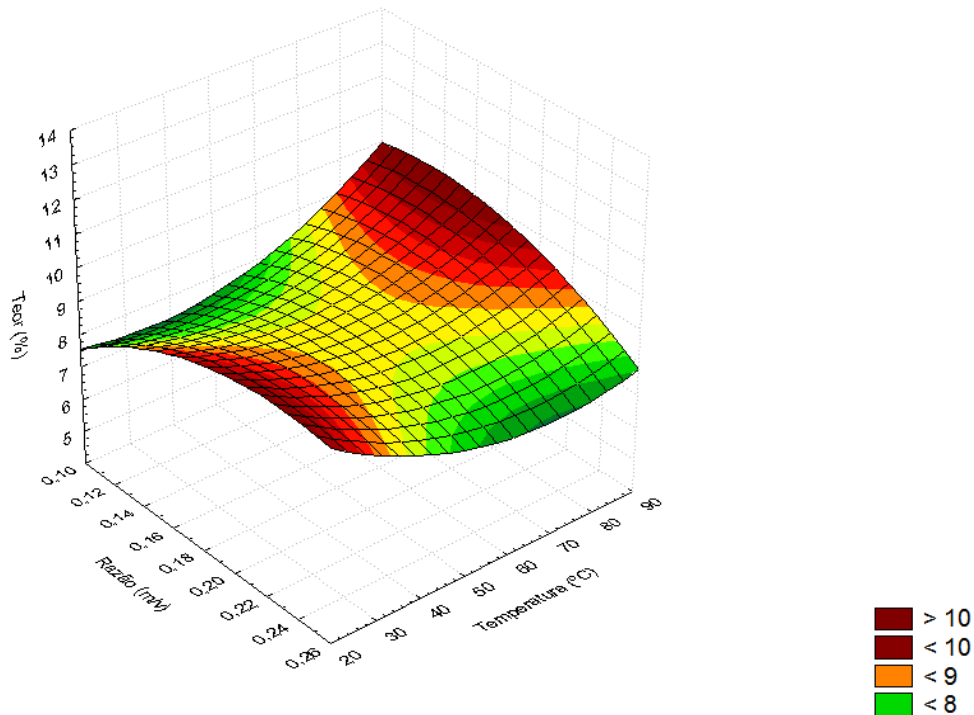
$$Teor = 11,1365 + 0,2292 X_T - 0,0019 X_T^2 - 78,5873 X_R + 161,4903 X_R^2 + 0,108 X_T X_R \quad (6.1)$$

$$Teor = 2,5097 - 0,0272 X_T + 0,0009 X_T^2 + 74,9694 X_R - 147,7333 X_R^2 - 0,393 X_T X_R \quad (6.2)$$

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam as superfícies de resposta para estas variáveis.



**Figura 6.1:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon



**Figura 6.2:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes de uva Bordô

Nas Tabelas 6.3 e 6.4 estão apresentados os resultados da análise de variância para os fatores e para a interação da extração por ultrassom, utilizando como solvente o hexano e semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

**Tabela 6.3:** Análise de variância para os fatores e para a interação usando hexano como solvente

| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 18,5436            | 1                  | 18,5436                   | 13,8202 | 0,0003  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 24,0571            | 1                  | 24,0571                   | 19,9303 | 0,00005 |
| Razão                    | 6,8380             | 1                  | 6,8380                    | 5,0961  | 0,0260  |
| Razão <sup>2</sup>       | 4,6401             | 1                  | 4,6401                    | 3,4572  | 0,6601  |
| Tempo                    | 1,2633             | 1                  | 1,2633                    | 0,9412  | 0,3342  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 1,0183             | 1                  | 1,0183                    | 0,7593  | 0,3861  |
| (T)*(R)                  | 0,2535             | 1                  | 0,2535                    | 0,1890  | 0,6652  |
| (T)*(t)                  | 5,2284             | 1                  | 5,2284                    | 3,8961  | 0,0511  |
| (R)*(t)                  | 0,1042             | 1                  | 0,1042                    | 0,0782  | 0,7813  |

|                |          |     |        |  |  |
|----------------|----------|-----|--------|--|--|
| Erro Total     | 131,5132 | 98  | 1,3411 |  |  |
| Correção Total | 193,4595 | 107 |        |  |  |

**Tabela 6.4:** Análise de variância para os fatores e para a interação usando hexano como solvente

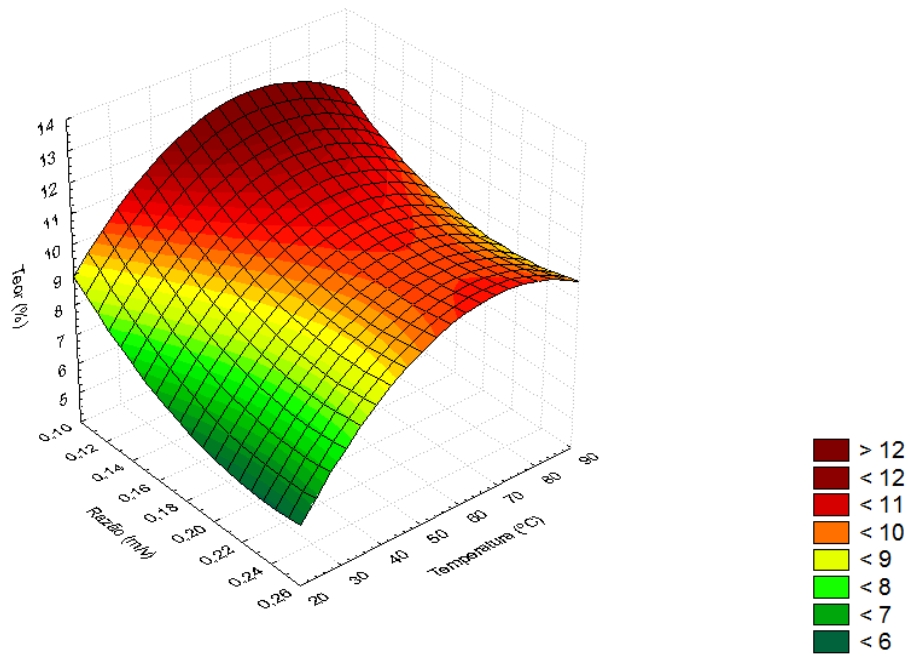
| Fonte de variação        | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Soma dos quadrados médios | F       | p-valor |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------|---------|
| Temperatura              | 11,2788            | 1                  | 11,2788                   | 8,4190  | 0,0046  |
| Temperatura <sup>2</sup> | 2,9512             | 1                  | 2,9512                    | 2,2029  | 0,1410  |
| Razão                    | 0,4412             | 1                  | 0,4412                    | 0,3294  | 0,5673  |
| Razão <sup>2</sup>       | 0,1270             | 1                  | 0,1270                    | 0,0948  | 0,7588  |
| Tempo                    | 10,8200            | 1                  | 10,8200                   | 8,0766  | 0,0054  |
| Tempo <sup>2</sup>       | 2,3646             | 1                  | 2,3646                    | 1,7651  | 0,1871  |
| (T)*(R)                  | 0,3038             | 1                  | 0,3038                    | 0,2267  | 0,6350  |
| (T)*(t)                  | 14,9867            | 1                  | 14,9867                   | 11,1868 | 0,0017  |
| (R)*(t)                  | 0,0143             | 1                  | 0,0143                    | 0,0107  | 0,9179  |
| Erro Total               | 131,2880           | 98                 | 1,3340                    |         |         |
| Correção Total           | 174,5756           | 107                |                           |         |         |

Para a extração por ultrassom utilizando o hexano como solvente, o modelo ajustado avaliando-se a razão de mistura e a temperatura de secagem para as sementes de Cabernet Sauvignon e Bordô estão apresentados pelas Equações 6.3 e 6.4.

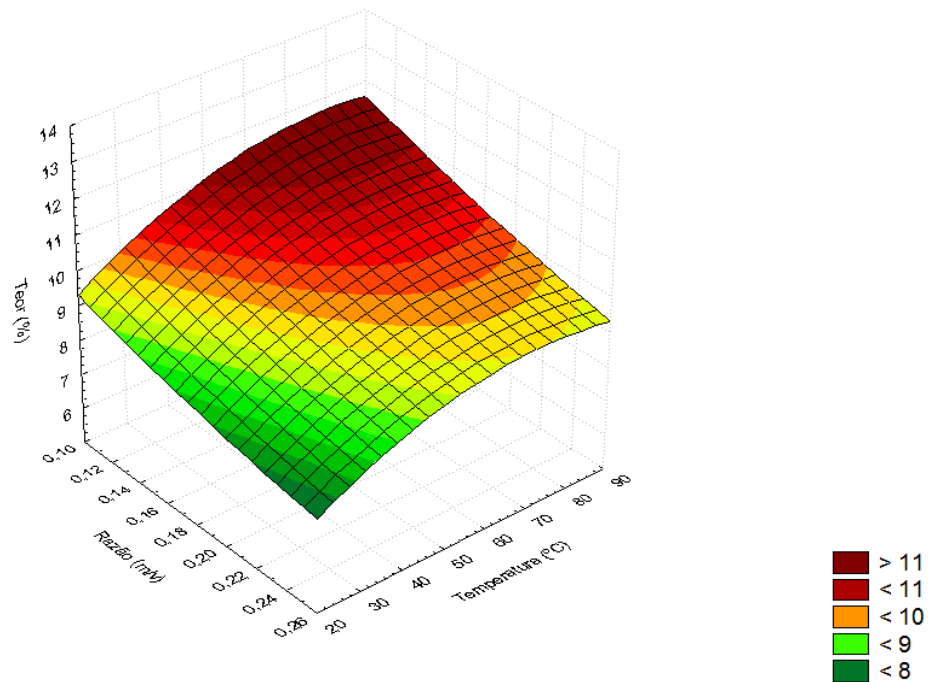
$$Teor = 11,1365 + 0,2292 \cdot X_T - 0,0019 \cdot X_T^2 - 78,5873 X_R + 161,4903 X_R^2 + 0,108 X_T X_R \quad (6.3)$$

$$Teor = 8,8984 + 0,1113 X_T - 0,0007 X_T^2 - 16,5357 X_R + 21,3333 X_R^2 - 0,0598 X_T X_R \quad (6.4)$$

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam as superfícies de resposta para estas variáveis.



**Figura 6.3:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon

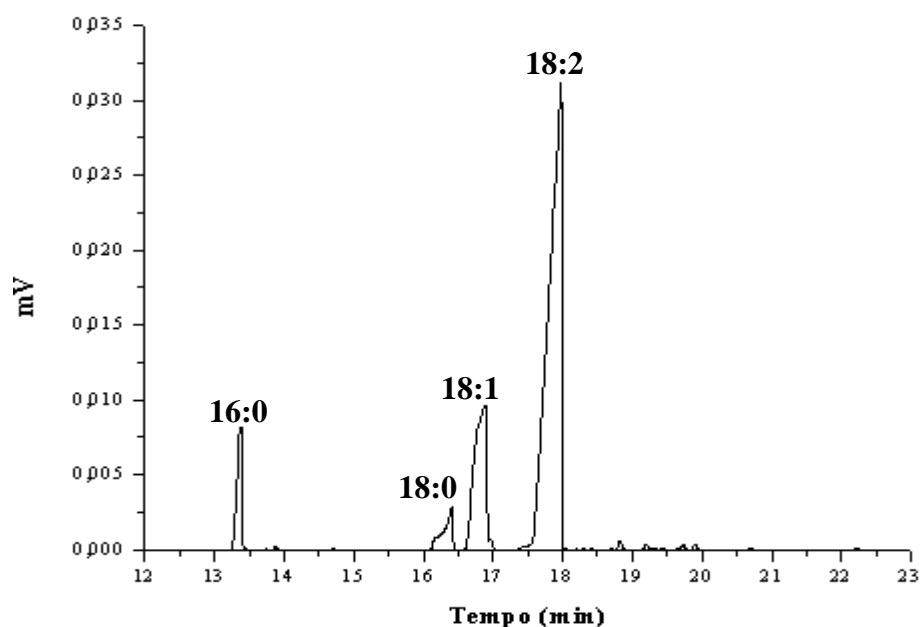


**Figura 6.4:** Teor de óleo obtido tendo como variáveis a razão de mistura e a temperatura de secagem das sementes de uva Bordô

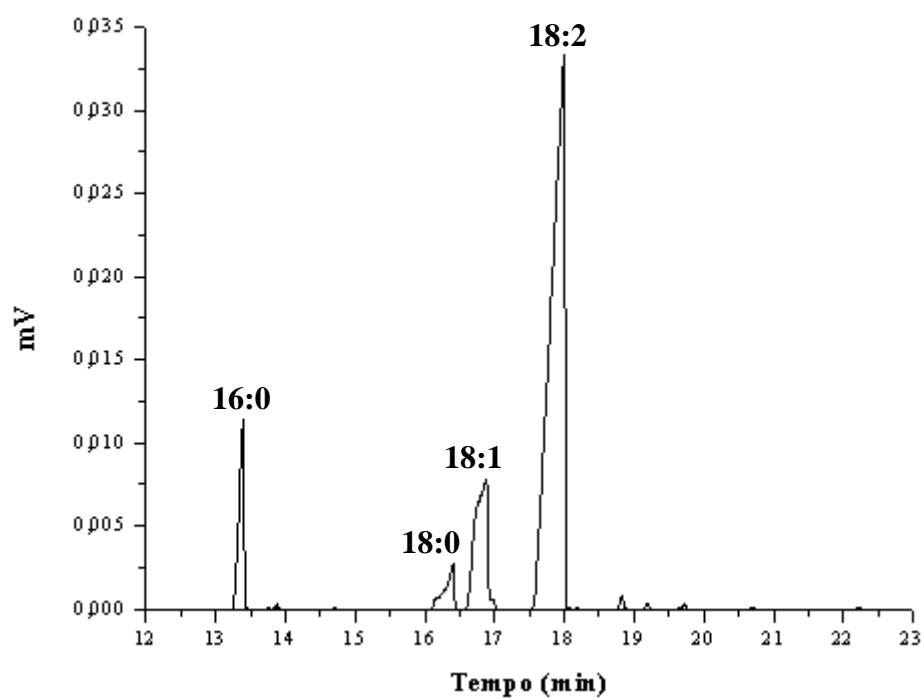


## Apêndice 7

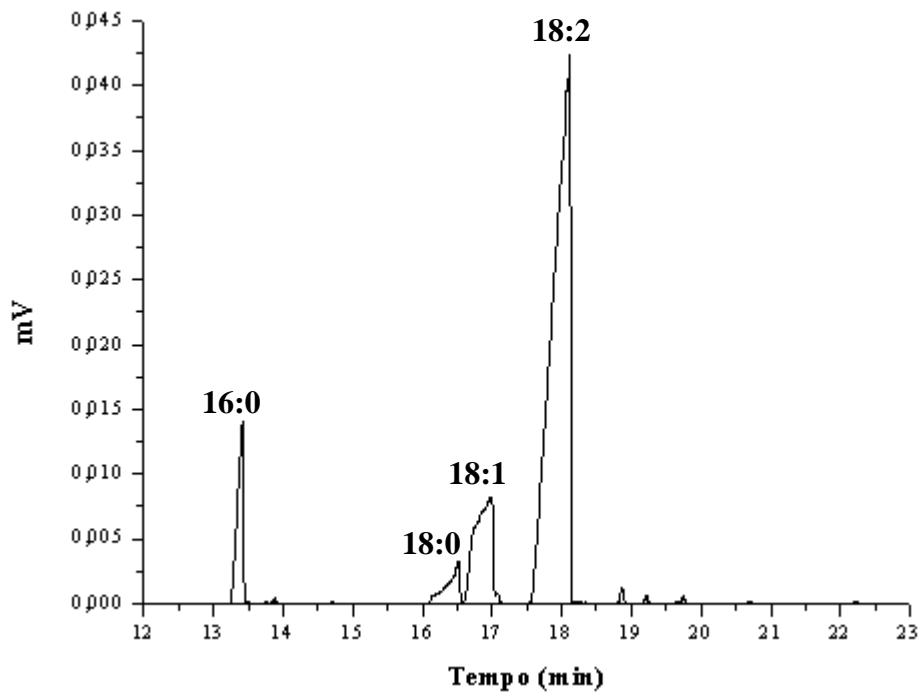
As Figuras 7.1 a 7.3 apresentam os cromatogramas obtidos para o óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon obtidos por prensagem, Soxhlet e ultrassom, respectivamente.



**Figura 7.1:** Composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva obtido por prensagem



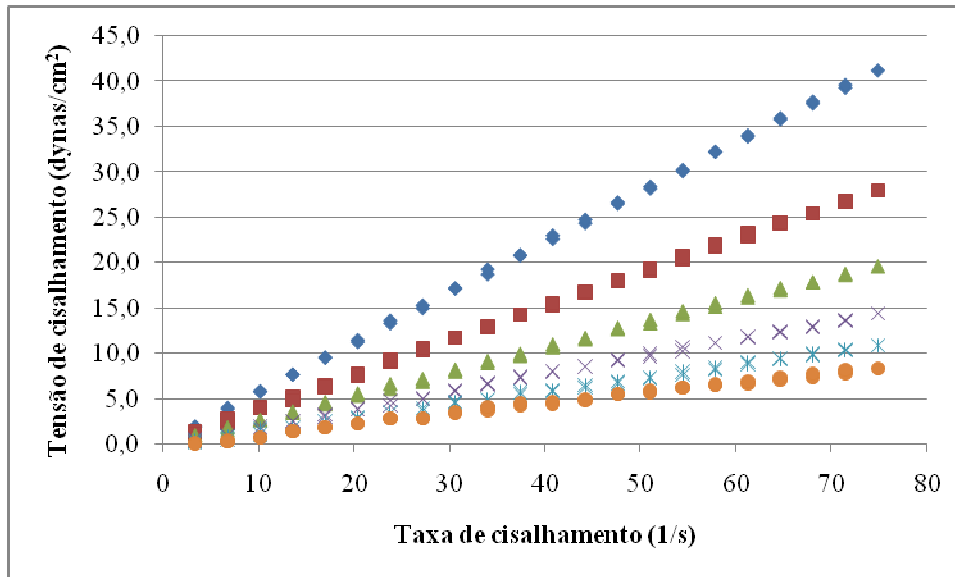
**Figura 7.2:** Composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva obtido por Soxhlet



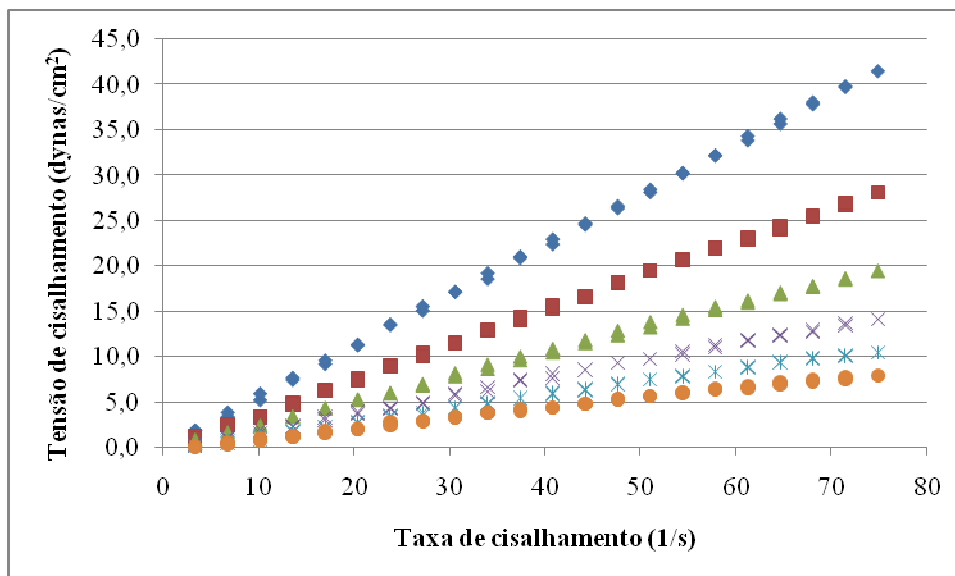
**Figura 7.3:** Composição em ácidos graxos do óleo de semente de uva obtido por ultrassom

## Apêndice 8

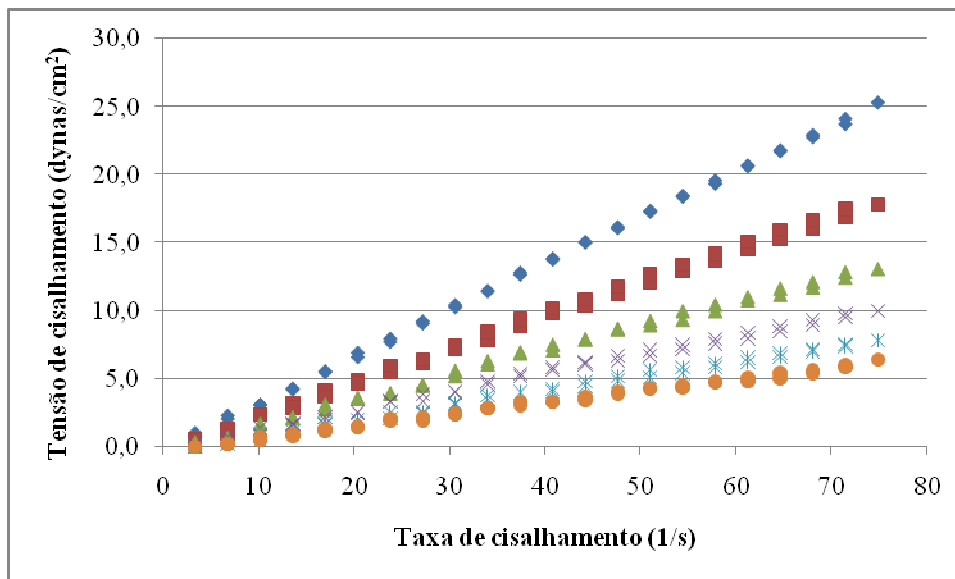
As Figuras 8.1 a 8.11 apresentam o comportamento da viscosidade do óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas a 80°C obtido por prensagem e também para o óleo obtido por Soxhlet e ultrassom, utilizando ambas as sementes secas a 40 e 80 °C.



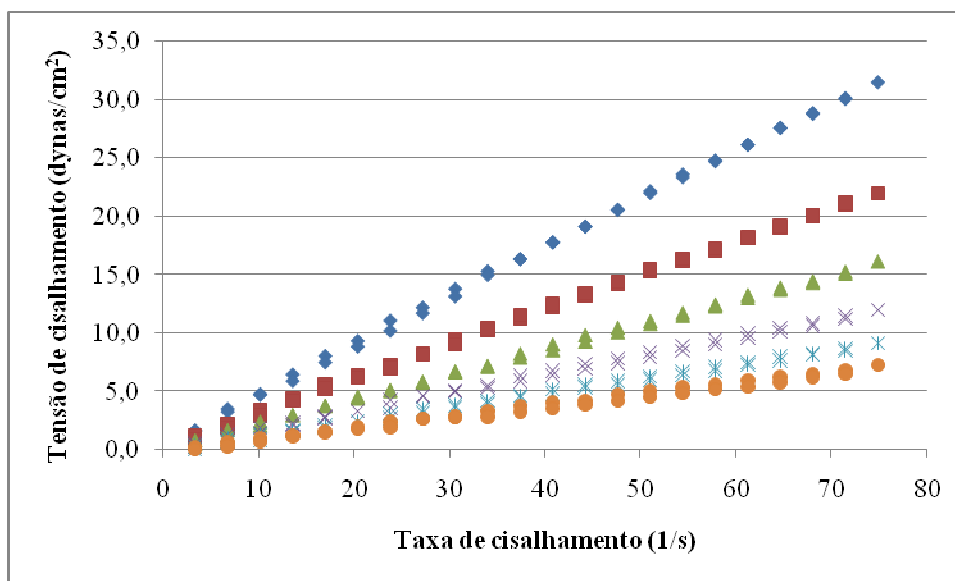
**Figura 8.1:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet Sauvignon secas a 80°C obtido por prensagem



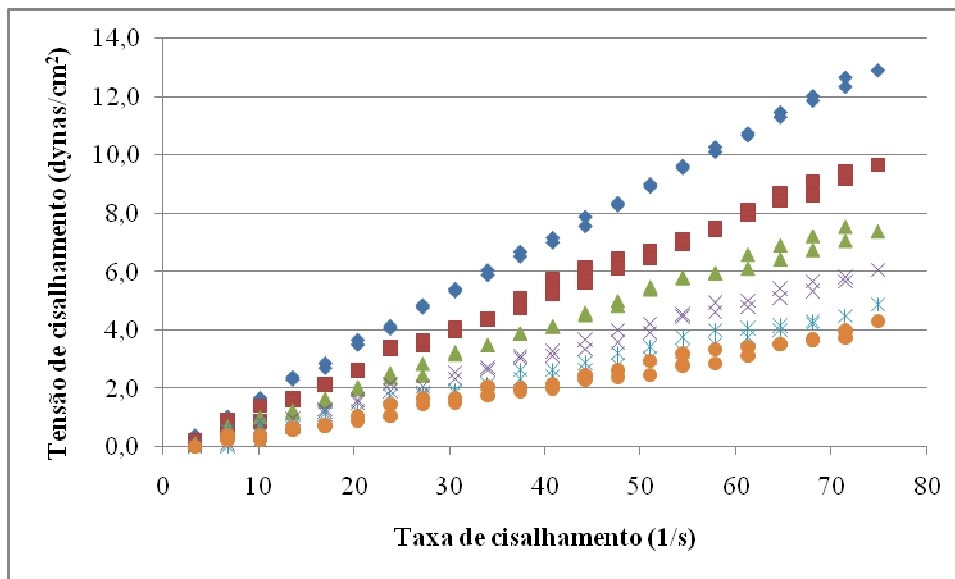
**Figura 8.2:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 80°C obtido por prensagem



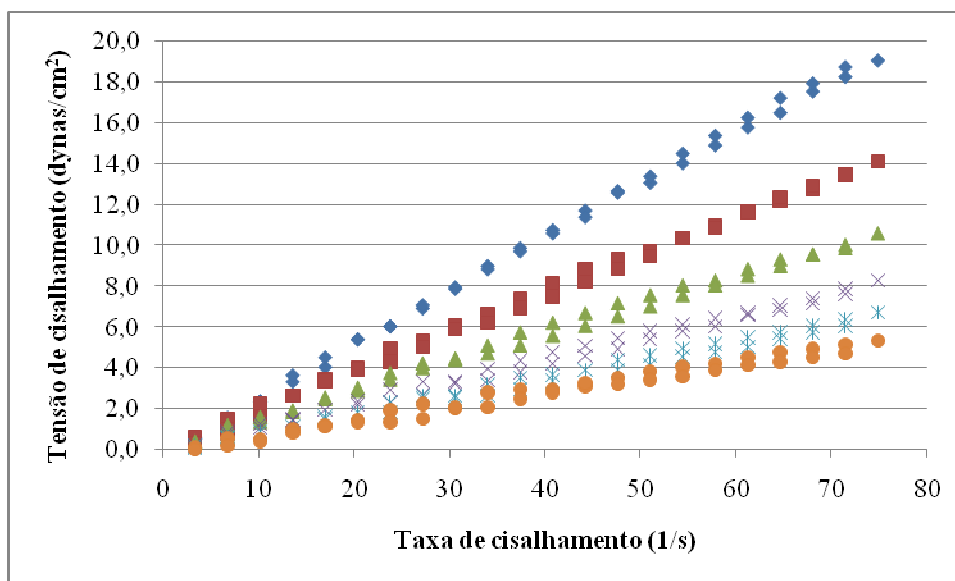
**Figura 8.3:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet secas a 40°C obtido por Soxhlet



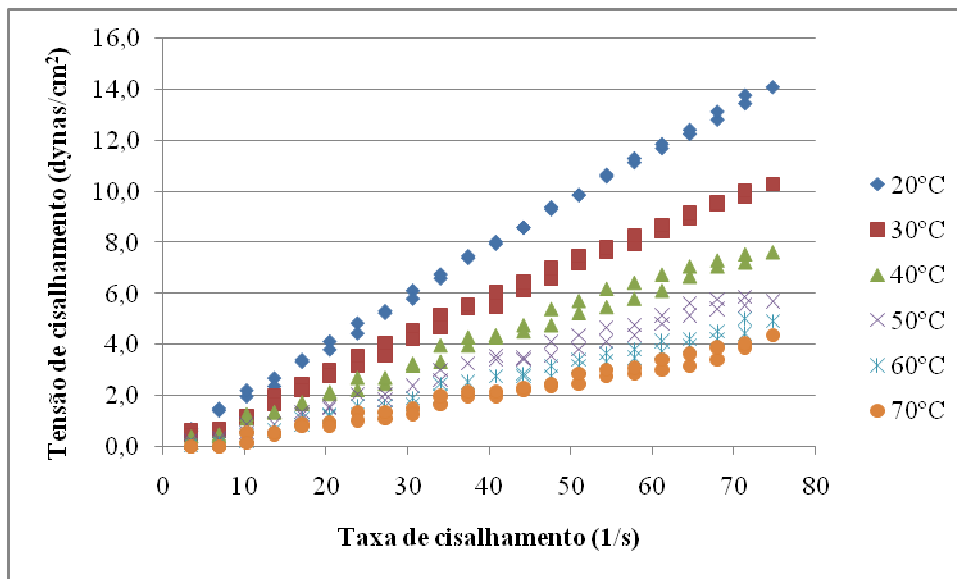
**Figura 8.4:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet secas a 80°C obtido por Soxhlet



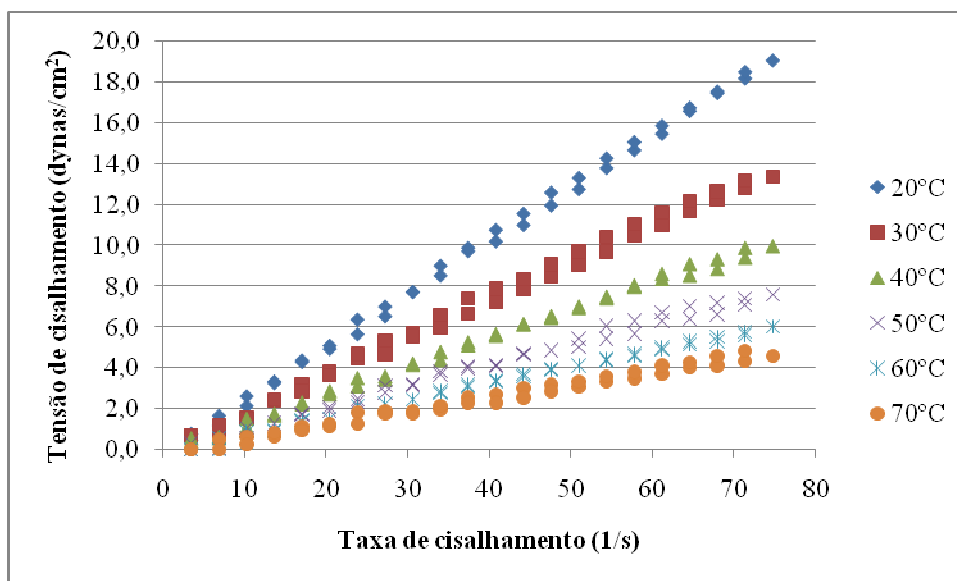
**Figura 8.5:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 40°C obtido por Soxhlet



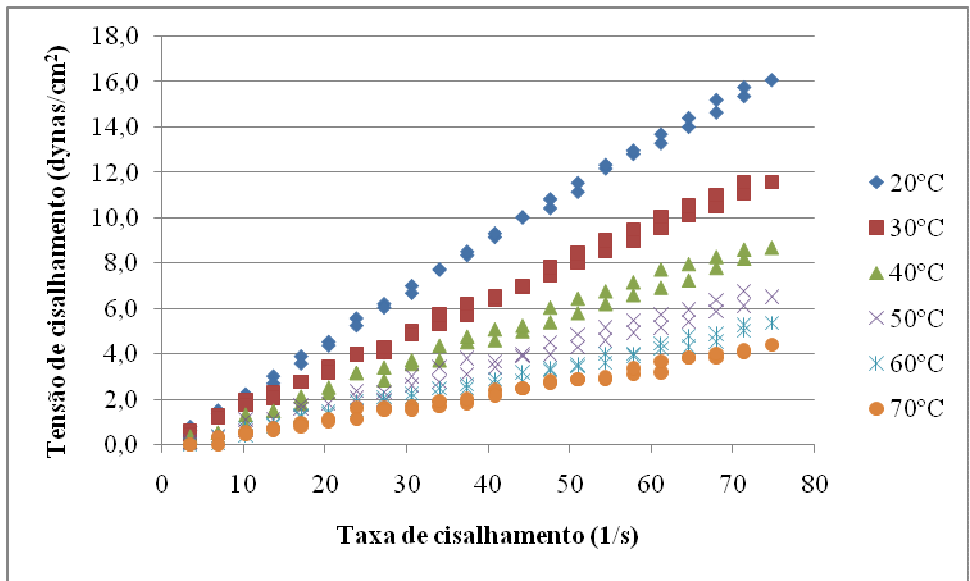
**Figura 8.6:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 80°C obtido por Soxhlet



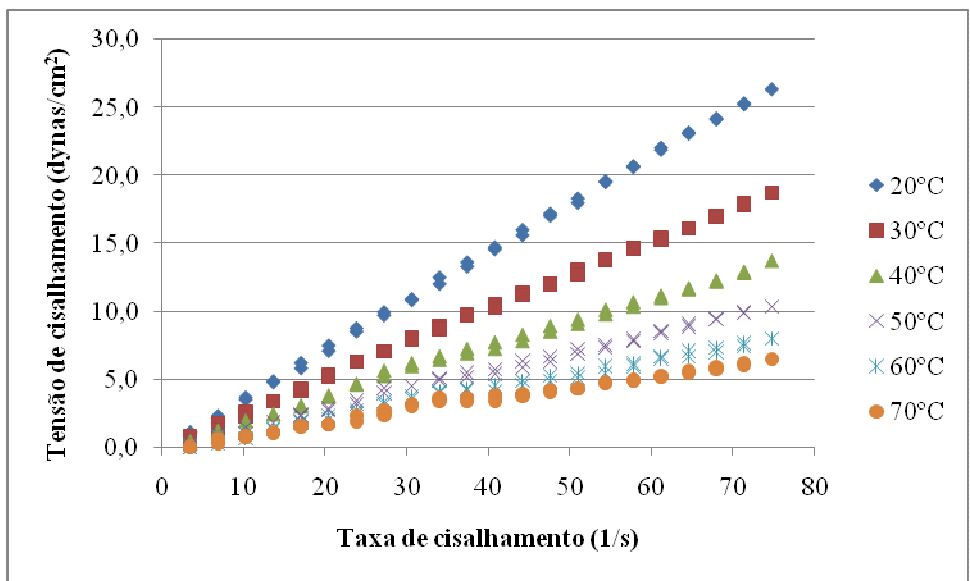
**Figura 8.7:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet secas a 40°C obtido por ultrassom



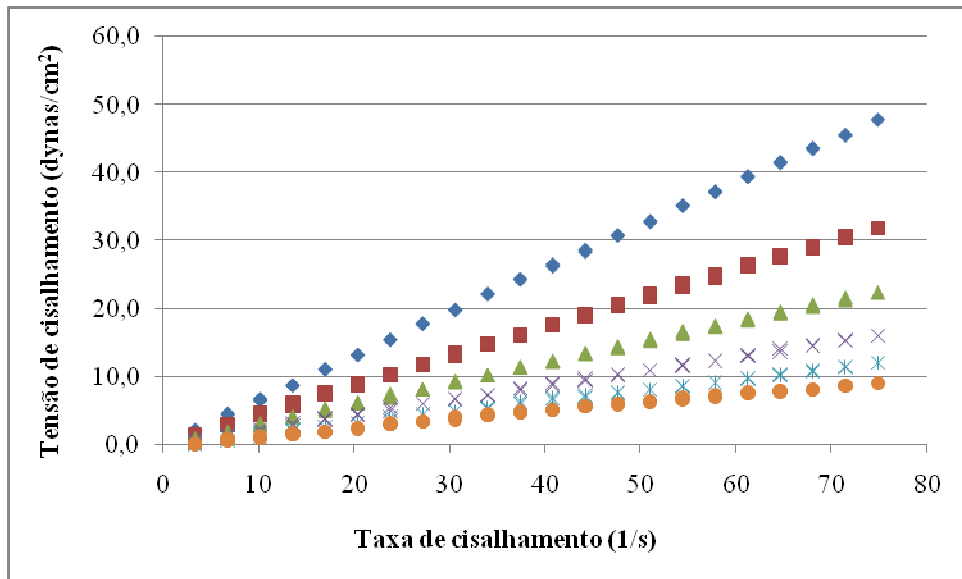
**Figura 8.8:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Cabernet secas a 80°C obtido por ultrassom



**Figura 8.9:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 40°C obtido por ultrassom



**Figura 8.10:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva Bordô secas a 80°C obtido por ultrassom



**Figura 8.11:** Tensão de cisalhamento em função da taxa cisalhante para o óleo de semente de uva comercial