

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

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E CAROTENOIDES DO ÓLEO
DE SEMENTES DE UVA (Cabernet Sauvignon e Bordô) EXTRAÍDO POR
ULTRASSOM**

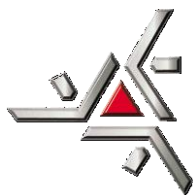
Alexandre Diório

Eng. Químico, UEM, 2014

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Maringá

Fevereiro/2017



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

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E CAROTENOIDES DO ÓLEO
DE SEMENTES DE UVA (Cabernet Sauvignon e Bordô) EXTRAÍDO POR
ULTRASSOM**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá
Fevereiro/2017

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

D593d Diório, Alexandre
Determinação de compostos fenólicos e carotenóides do óleo de sementes de uva (Cabernet Sauvignon e Bordô) extraído por ultrassom / Alexandre Diório. -- Maringá, 2017.

145 f. : il., tabs., figs., color.

Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa da Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Semente de uva - Produção do óleo. 2. Semente de uva - Óleo bruto - Produção. 3. Semente de uva - Característica química. 4. Óleo bruto - Semente de uva - Caracterização química. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21. ed. 665.35

MGC-001857

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

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Alexandre Diório perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Maraisa Lopes de Menezes
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele
Membro

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Sueli Aparecida Loureiro Diório e ao meu pai, Armando Diório Filho, pois são os pilares fundamentais de tudo o que sou.

Aos meus queridos irmãos Armando Diório Neto e Aline Diório Caires de Alexandre, pelo apoio incondicional ao longo desta jornada.

“A dúvida é o princípio da sabedoria”

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

À Deus em primeiro lugar sem o qual nada é possível.

Aos meus queridos professores Nehemias Curvelo Pereira e Maráisa Lopes de Menezes, agradeço a imensa colaboração para realização deste trabalho, orientação, paciência e atenção dedicadas e por toda a confiança depositada em mim durante os anos de estudo, além de transmitirem segurança de que tudo seria possível.

Aos professores Marcelo Fernandes Vieira, Sérgio Henrique B. de Faria e Oswaldo C. Motta Lima, pela amizade sincera e que, até mesmo em momentos de humor, contribuíram para a realização deste trabalho. E um agradecimento especial para a professora Gracielle Johann da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, por toda a simpatia, amizade e contribuição na modelagem matemática desta dissertação.

Às minhas melhores amigas Janaina Medeiros, Fernanda Naiara de Almeida, Jéssica Violin, Natália Dolfini e Luana Cardoso, por me obrigarem a fazer café todos os dias, para que compartilhássemos de muitas risadas e bons momentos, criando uma amizade sincera, verdadeira e duradoura. Meus sinceros agradecimentos por tornarem melhores o meu trabalho, o meu dia e a minha pessoa.

À minha querida amiga Simone de Lima Bazana pelo seu apoio nos meus momentos difíceis, sendo companheira e confidente dos meus medos. Quero que saiba que sou grato por me ajudar a encontrar o caminho certo quando me perdia.

À minha aluna de iniciação científica Fernanda Liu cuja prontidão em colaborar com os experimentos enriqueceu o trabalho e contribuiu para criar uma sólida amizade para os anos vindouros.

Aos meus amigos Natália Siqueira, Felipe Gâmbaro, Allan Saraiva e Thales Rossi pela amizade demonstrada e pelas boas atitudes tornando o laboratório um ambiente alegre e descontraído.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá e a todos os seus colaboradores pelo fornecimento da estrutura necessária para a construção da parte teórica e experimental da dissertação.

À CAPES pelo fornecimento de bolsa ao projeto de pesquisa.

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E CAROTENOIDES DO ÓLEO DE SEMENTES DE UVA (Cabernet Sauvignon e Bordô) EXTRAÍDO POR ULTRASSOM

AUTOR: ALEXANDRE DIÓRIO

ORIENTADOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; 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 2017, 142 p.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a aplicação de técnicas analíticas para a determinação das quantidades de compostos carotenoides e polifenóis totais do óleo de sementes de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, visto que, atualmente, o óleo é importado da Europa a um alto custo e, no Brasil, as sementes de uvas são descartadas como resíduo. Desse modo, então, fez-se necessário caracterizar quimicamente o extrato obtido por meio do ultrassom. As sementes foram secas na temperatura de 80 °C, tendo sido esta determinada previamente como a temperatura responsável pelo maior teor de óleo na extração. Além disso, as sementes foram moídas e a análise granulométrica revelou um diâmetro médio de Sauter de 0,08 mm para ambas as variedades. As extrações ocorreram em duplicata tanto pela metodologia Soxhlet quanto pela técnica com ondas sônicas. O solvente utilizado foi o hexano, sendo o seu ponto de ebulição (68 °C) a temperatura de trabalho no método Soxhlet e os tempos de extração foram 2, 6, 10, 20 e 48 horas. Foram constatados teores de 13 – 14% em óleo para ambas as espécies de sementes estudadas. As extrações em ultrassom foram executadas mediante um planejamento do tipo Box-Behnken, visando realizar um menor número de experimentos e a análise estatística foi feita pela ANOVA e Metodologia de Superfície de Resposta. As análises de variâncias confirmaram que os três fatores estudados, ou seja, tempo, temperatura e razão mássica sementes/hexano, foram estatisticamente significativos no processo extrativo. Já as superfícies de respostas e as equações que as descrevem apresentaram coeficiente de determinação ajustado sendo 0,995 e 0,871 para as espécies Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. Em relação às caracterizações químicas foram empregadas análises espectrofotométricas para a determinação da quantidade de β -caroteno,

de polifenóis totais e de compostos carotenoides totais. Além disso, realizou-se a determinação de estruturas orgânicas pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e a composição de ácidos graxos por meio de cromatografia em fase gasosa empregando a derivatização em ésteres metílicos e padronização interna. As análises de FTIR resultaram em perfis muito semelhantes para os extratos de Cabernet Sauvignon e Bordô, demonstrando os comprimentos de onda característicos de ligações C-H, C=O e carboxílicas presentes em ácidos graxos e, além disso, grupos C-OH e C=O característicos de moléculas polifenólicas e fitoquímicos antioxidantes (vitaminas E, carotenoides, entre outras). A cromatografia gasosa dos extratos de Cabernet Sauvignon e Bordô revelaram perfis em ácidos graxos semelhantes sendo os majoritários constituintes ácidos linoleico, oleico, palmítico e esteárico sendo ambos, portanto, ricos em ácidos poliinsaturados. Em menores quantidades foram encontrados os ácidos α -linolênico, aracdônico, eicosenoico, palmitoleico, mirístico, behênico e lignocérico, sendo este último constatado somente nos extratos da variedade Bordô. A quantificação dos extratos Soxhlet, segundo a quantidade de compostos carotenoides, revelou concentrações de 0,0625 mg e 0,0369 mg para cada 100 gramas de óleo para as variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. No entanto, somente de β -carotenos foram obtidos valores maiores de 0,37 e 0,26 mg de β -caroteno para cada 100 gramas de óleo, respectivamente, revelando, portanto, que a análise espectrofotométrica não foi satisfatória na determinação de outros tipos de carotenoides que não o β -caroteno. A quantificação em polifenóis totais demonstrou que altas temperaturas do processo de extração podem oxidar as moléculas perdendo, portanto, sua biodisponibilidade nos extratos. Tanto para carotenoides, β -caroteno e polifenóis foram obtidas maiores concentrações em extratos ultrassônicos evidenciando a eficácia desta técnica na obtenção de fitoquímicos benéficos ao organismo humano. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da extração destes compostos foram determinados e podem ser encontrados nos tópicos pertinentes da presente dissertação. Foram realizadas a modelagem fenomenológica das extrações Soxhlet e ultrassônica fundamentadas nos balanços mássicos de cada uma das fases e empregando um modelo de parâmetros concentrados. O parâmetro m indicou a presença de 50 – 70 % de óleo presente nos poros em momentos iniciais da extração ultrassônica e de 86 – 88 % para a extração Soxhlet. Concluiu-se, finalmente, que o uso do ultrassom apresentou bons rendimentos na extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô e que, além disso, ele foi satisfatório para a extração de óleo e de uma maior quantidade de compostos fitoquímicos em comparação à técnica Soxhlet. A caracterização química dos extratos evidenciou uma

presença acentuada de compostos que podem ser benéficos ao organismo humano no combate e prevenção de doenças cardiovasculares como o β -caroteno, os compostos fenólicos e os ácidos graxos.

Palavras-Chave: Ultrassom, Teor de óleo, Sementes de uva, Compostos fenólicos, Beta caroteno.

DETERMINATION OF PHENOLIC AND CAROTENOID COMPOUNDS OF GRAPSEED OIL (Cabernet sauvignon and ‘Bordô’) EXTRACTED BY ULTRASOUND

AUTHOR: ALEXANDRE DIÓRIO

SUPERVISOR: PROF. Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Masters’ Dissertation; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790, BL E46 – 09, CEP 87020-900, Maringá-PR, Brazil, presented on February 20th, 2017, 142 p.

ABSTRACT

The present dissertation aimed the application of analytical techniques for the determination of carotenoid and phenolic compounds presents in grapeseed oil of Cabernet Sauvignon and ‘Bordô’ varieties, since this kind of product is currently imported from Europe at a high cost and, in Brazil, grapeseeds are discarded from wineries as a residue. It was necessary, thus, to chemically characterize the extracts obtained through ultrasound. The seeds were dried at 80 °C, a temperature previously determined as to obtain an optimum oil content. Furthermore, the dried seeds were grinded and the granulometric analysis indicated a medium Sauter diameter of 0,08 mm for both varieties. Extractions were carried out in duplicates by both the Soxhlet technique and ultrasound one. Hexane was the solvent employed and its boiling temperature (68 °C) was the Soxhlet extraction working temperature with 02, 06, 10, 20 and 48 hours of extractions. Oil content ranging from 13 – 14 % was achieved for both species of grapeseeds. The extractions employing ultrasound waves were carried out accordingly a Box-Behnken design of experiments aiming minimize the numbers of runs and the statistical properties were analysed by means of ANOVA and Response Surface Methodology (RSM). The analysis of variances indicated that the three evaluated factors of this study, i.e., time, temperature and mass ratio of seeds/hexane, were statistically significant in the extraction process. The response surfaces and the equations adequately described the experimental data showing acceptable adjusted determination coefficients of 0,995 and 0,871 for Cabernet Sauvignon and ‘Bordô’, respectively. Regarding to the chemical analysis, this paper employed spectrophotometric tests for the quantification of β -carotene, phenolic and carotenoid compounds. In addition, the organic chemicals structures were characterized by means of

infrared Fourier transform spectroscopy and the fatty acids composition using gas chromatography derivatized in methyl esters with internal standardization. The FTIR analysis resulted in very similar profiles for the Cabernet Sauvignon and Bordô extracts inferring, thus, the characteristic band waves of C-H, C=O and carboxylic bonds present in fatty acids and, moreover, C-OH and C=O characteristics of polyphenolic molecules and antioxidant phytochemicals, e.g., vitamin E and carotenoids. The gas chromatography of the Cabernet Sauvignon and 'Bordô' extracts had a similar profile in fatty acids being, in decreasing order of content, linoleic, oleic, palmitic and stearic acid, thus being both rich in polyunsaturated acids. In fewer concentrations were observed acids such as α -linolenic, arachidonic, eicosenoic, palmitoleic, myristic, behenic and lignoceric being the latter only found in 'Bordô' extract. The quantification of Soxhlet oil samples accordingly to carotenoids compounds revealed concentrations of 0,0625 mg and 0,0369 mg per 100 grams of oil for Cabernet Sauvignon and 'Bordô', respectively. However, only for β -carotene compound around ten times more were observed: 0,37 and 0,26 mg $_{\beta}$ -carotene per 100 grams of oil respectively, thus revealing, that the spectrophotometric analysis was not efficient in the determination of others kind of carotenoids compounds. The total polyphenolic compounds quantification showed that high temperatures during the extraction might oxidate the molecules causing, therefore, the loss of bioavailability in the oil samples. The samples obtained through ultrasound revealed greater concentrations of β -carotene, carotenoid and phenolic compounds evidencing, therefore, the effectiveness of this technique in the obtaining phytochemicals with benefits for the human body. The kinetic and thermodynamic properties of the extraction were determined and can be seen throughout the dissertation. The phenomenological modeling of the extraction process was carried out fundamentally by means of mass balances in each phase of the system by applying concentrated parameters model. Low values for the desorption constant indicating that the velocity in the variation of the oil concentration in the pores is greater than the extraction in the fluid phase. The m parameter indicated 50 – 70 % of oil in the pores at initial ultrasonic extraction moments and 86 – 88 % for the Soxhlet ones. Finally, it was concluded that the use of ultrasound waves revealed satisfactory efficiency for the oil extraction for Cabernet Sauvignon and Bordô grape seeds and, besides that, the sonic waves improved the extraction of phytochemicals when compared with Soxhlet extraction. The chemical characterization of these extracts were important due to the accentuated presence of compounds, which are able to improve human health and prevent cardiovascular diseases.

Keywords: Ultrasound, Oil content, Grape seeds, Phenolic compounds, Beta carotene.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	x
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURA	xviii
1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura	4
2.1. A uva e seu processamento.....	4
2.2. Matriz vegetal	7
2.2.1. Engaço.....	8
2.2.2. Baga ou grão	9
2.2.2.1. Casca ou película.....	9
2.2.2.2. Polpa ou mosto	9
2.2.2.3. Semente	9
2.3. Benefícios provindos da videira	10
2.3.1. Breve histórico: o vinho e a saúde	10
2.3.2. Óleo de Sementes de Uva	10
2.3.3. Composição do extrato.....	11
2.4. Composição química do óleo de sementes de uva.....	13
2.4.1. Componentes oleosos: lipídios e ácidos graxos	13
2.4.2. Tocoferóis e tocotrienóis.....	17
2.4.3. Compostos fenólicos	20
2.4.4. Taninos e o núcleo flavan-3-ol.....	24
2.4.5. Carotenoides.....	30
2.5. Técnicas de extração sólido-fluido	33
2.5.1. Extração por Soxhlet.....	34
2.5.2. Extração auxiliada por ultrassom	36
2.6. Modelos matemáticos em processos de extração com solventes orgânicos	39
2.6.1. Coeficiente de difusividade – Segunda Lei de Fick.....	41
2.6.2. Modelo matemático em que o mecanismo de transferência de massa da extração é difusivo.....	42
2.6.3. Modelagem matemática por meio de balanços mássicos na extração	44
2.6.3.1. Utilização da fração de células inteiras e fragmentadas no modelo matemático	45

2.6.4. Modelo matemático em que o mecanismo de transferência de massa da extração é difusivo e convectivo	46
2.7. Conclusão da Revisão Bibliográfica.....	48
3. Materiais e Métodos.....	50
3.1. Materiais	50
3.2. Métodos	50
3.2.1. Preparação das Sementes	50
3.2.2. Secagem das sementes de uva.....	51
3.2.2.1. Determinação da umidade inicial	51
3.2.2.2. Secador em leito fixo.....	51
3.2.2.3. Curvas de Secagem	52
3.2.2.4. Curvas de Taxa de Secagem.....	52
3.2.3. Processo de Extração	53
3.2.3.1. Granulometria.....	53
3.2.3.2. Extração por Soxhlet	55
3.2.3.3. Planejamento Experimental da Extração por Soxhlet	55
3.2.3.4. Extração por Ultrassom	56
3.2.3.5. Planejamento Experimental da Extração por Ultrassom.....	56
3.2.3.6. Análise Estatística da Extração Auxiliada por Ultrassom.....	58
3.2.4. Caracterização das sementes por MEV.....	59
3.2.5. Caracterização Química do Óleo de Sementes de Uva.....	59
3.2.5.1. Espectrofotometria no Infravermelho	59
3.2.5.2. Quantificação de polifenóis totais por meio de curva padrão	60
3.2.5.3. Quantificação de carotenoides totais	60
3.2.5.4. Quantificação de β -Caroteno por meio de curva padrão.....	60
3.2.5.5. Composição em Ácidos Graxos Totais	61
3.2.6. Determinação de propriedades da extração em ultrassom	63
3.2.6.1. Propriedades cinéticas	63
3.2.6.2. Propriedades termodinâmicas.....	64
3.2.7. Modelagem matemática dos processos de extração.....	64
4. Resultados e Discussão	67
4.1. Secagem.....	67
4.1.1. Umidade inicial	67
4.1.2. Curvas de secagem.....	69
4.1.3. Curvas de taxa de secagem	70
4.2. Moagem e Peneiramento	71
4.3. Processos de Extração.....	72

4.3.1. Extração Soxhlet	72
4.3.2. Extração Auxiliada por Ultrassom	74
4.3.2.1. Análise estatística da extração auxiliada por ultrassom	75
4.4. Análise do Espectro FTIR	89
4.5. Composição em ácidos graxos.....	91
4.6. Resultados de quantificação de β -carotenos por meio de curva padrão	94
4.6.1. Quantificação de β -carotenos nos óleos de sementes de uva.....	95
4.6.2. Cinética de extração de β -caroteno	97
4.6.3. Termodinâmica do processo extrativo de β -carotenos.....	100
4.7. Resultados da quantificação de carotenoides totais por meio de coeficiente de absorção	101
4.7.1. Quantificação de compostos carotenoides nos extratos obtidos	101
4.7.2. Cinética de extração de carotenoides totais	104
4.7.3. Termodinâmica da extração de carotenoides totais	106
4.8. Resultados das análises para polifenóis totais	107
4.8.1. Quantificação de polifenóis totais nos extratos obtidos.....	108
4.8.2. Cinética de extração de polifenóis totais.....	110
4.8.3. Termodinâmica da extração de polifenóis totais.....	112
4.9. Modelagem fenomenológica do processo extrativo	114
4.10. Fechamento dos resultados.....	118
5. Conclusões	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÊNDICE 1 – Linearizações dos modelos de granulometria.....	137
APÊNDICE 2 – Gráficos de contorno para a extração com ultrassom.....	140
APÊNDICE 3 – Curvas padrões para β -caroteno e ácido gálico	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do cacho, bagas e engaço da uva.....	8
Figura 2. Principais ácidos graxos presentes em óleos: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).....	14
Figura 3. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.....	18
Figura 4. Representação das moléculas de tocoferol.....	19
Figura 5. Várias estruturas químicas de compostos fenólicos.....	21
Figura 6. Núcleo fundamental do flavan-3-ol e suas principais unidades monoméricas das proantocianidinas.....	25
Figura 7. Estrutura geral das proantocianidinas.....	27
Figura 8. Reação entre taninos e o butanol ácido.....	28
Figura 9. Reação entre taninos e a vanilina.....	29
Figura 10. Reação de tiólise e condensação do floroglucinol com taninos.....	30
Figura 11. (a) Molécula de β -caroteno e (b) grupo cromóforo na estrutura do β -caroteno.....	31
Figura 12. Processo de extração de biomassa utilizando-se de solventes.....	34
Figura 13. Esquema de uma extração Soxhlet.....	35
Figura 14. Mudança no tamanho das bolhas de cavitação devido ao período oscilatório das ondas mecânicas.....	36
Figura 15. Extração Soxhlet e Soxhlet assistida por ultrassom.....	37
Figura 16. Módulo experimental do secador convectivo.....	52
Figura 17. Sementes de Cabernet Sauvignon (a) e Bordô (b) após secagem em estufa a 105 °C durante 24 horas.....	67
Figura 18. Secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em estufa a 105 °C..	68
Figura 19. Curva de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon (CS) e Bordô (BD) a 80 °C e velocidade do ar de 1,0 m s ⁻¹	69
Figura 20. Curva de taxa de secagem para a semente de CS e BD a 80 °C e velocidade do ar de 1,0 m s ⁻¹	70
Figura 21. Teor de óleo do processo de extração Soxhlet para as sementes de uvas CS e BD.	73

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 80 °C (a), extraídas com hexano no Soxhlet (b) e submetidas ao ultrassom (c).	77
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das sementes de uva Bordô secas a 80 °C (a), extraídas com hexano no Soxhlet (b) e submetidas ao ultrassom (c).....	79
Figura 24. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e temperatura do processo de extração das sementes Cabernet Sauvignon.	81
Figura 25. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Cabernet Sauvignon.....	82
Figura 26. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Cabernet Sauvignon. ...	83
Figura 27. Gráficos de desejabilidade do teor de óleo em função dos fatores tempo, temperatura e razão mássica para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon.	84
Figura 28. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e temperatura do processo de extração das sementes Bordô.....	85
Figura 29. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Bordô.	86
Figura 30. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Bordô.....	87
Figura 31. Gráficos de desejabilidade do teor de óleo em função dos fatores tempo, temperatura e razão mássica para a extração de óleo de sementes de uva Bordô.	88
Figura 32. Espectro FTIR do óleo de sementes de Carbernet Sauvignon.....	89
Figura 33. Espectro FTIR do óleo de sementes de uva Bordô.	90
Figura 34. Quantidade de β -caroteno nos óleos de CS e BD obtidos por Soxhlet.	95
Figura 35. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para o β -caroteno por ultrassom..	98
Figura 36. Linearização da Equação de Arrhenius para o β -caroteno.....	99
Figura 37. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de β -caroteno por ultrassom.....	100
Figura 38. Quantidade de carotenoides nos óleos de CS e BD obtidos por Soxhlet.....	102
Figura 39. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para carotenoides em CS e BD.	104
Figura 40. Linearização da Equação de Arrhenius para carotenoides em CS e BD.	105
Figura 41. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de carotenoides.....	106

Figura 42. Quantidade de polifenóis totais presente nos extratos de CS e BD obtidos por Soxhlet.....	108
Figura 43. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para polifenóis totais em extratos de CS e BD obtidos em ultrassom.....	110
Figura 44. Linearização da Equação de Arrhenius para polifenóis totais em CS e BD.....	112
Figura 45. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de polifenóis totais.	113
Figura 46. Modelagem fenomenológica da extração Soxhlet para as sementes de uva CS e BD.....	114
Figura 47. Modelagem fenomenológica da extração em ultrassom para as sementes de uva CS.	116
Figura 48. Modelagem fenomenológica da extração em ultrassom para as sementes de uva BD.....	116
Figura 49. Ajuste do modelo RRB para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.	137
Figura 50. Ajuste do modelo RRB para as sementes de uva Bordô.....	137
Figura 51. Ajuste do modelo GGS para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.	138
Figura 52. Ajuste do modelo GGS para as sementes de uva Bordô.....	138
Figura 53. Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de uva Cabernet Sauvignon. ...	139
Figura 54. Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de uva Bordô.....	139
Figura 55. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis tempo e temperatura do processo.....	140
Figura 56. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente do processo.....	141
Figura 57. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente do processo.....	141
Figura 58. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis tempo e temperatura do processo.	142
Figura 59. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente do processo.....	143
Figura 60. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente do processo.....	143
Figura 61. Curva de calibração para o β -caroteno.....	144
Figura 62. Curva de calibração para o ácido gálico.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de uvas no Brasil, em toneladas.	5
Tabela 2. Produção anual de uvas no estado do RS	5
Tabela 3. Composição do bagaço de uva	7
Tabela 4. Composição química de ácidos graxos em 100 gramas de óleos vegetais.....	15
Tabela 5. Conteúdo (mg 100g _{óleo} ⁻¹) de tocois reportados por Adhikari et al. (2008).....	20
Tabela 6. Relação do conteúdo dos principais carotenoides em frutos.....	33
Tabela 7. Vantagens e desvantagens da utilização de extração por Soxhlet.....	35
Tabela 8. Modelos de transferência de massa empregados na modelagem da extração	39
Tabela 9. Raízes da equação transcendental	43
Tabela 10. Abertura das peneiras para análise granulométrica	53
Tabela 11. Modelos de distribuição de partículas e suas linearizações.....	54
Tabela 12. Fatores, níveis e suas codificações utilizadas no Box-Behnken.....	57
Tabela 13. Matriz da composição estrutural do Box-Behnken	57
Tabela 14. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 80 °C.....	71
Tabela 15. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas a 80 °C	71
Tabela 16. Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon.....	72
Tabela 17. Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô	72
Tabela 18. Eficiência obtida na extração por ultrassom das sementes de uva Cabernet Sauvignon	74
Tabela 19. Eficiência obtida na extração por ultrassom das sementes de uva Bordô	75
Tabela 20. Análise de variância para a extração com ultrassom das sementes Cabernet Sauvignon para o teor de óleo (%) como resposta	76
Tabela 21. Análise de variância para a extração com ultrassom das sementes Bordô para o teor de óleo (%) como resposta.....	78
Tabela 22. Composição em ácidos graxos (mg g _{óleo} ⁻¹) obtidos por cromatografia a gás dos extratos de sementes de uva.....	91
Tabela 23. Quantidade de β-caroteno nas extrações utilizando ultrassom.....	96

Tabela 24. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem	98
Tabela 25. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de β -caroteno	101
Tabela 26. Quantidade de carotenoides nas extrações utilizando ultrassom.....	103
Tabela 27. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem para CS e BD	105
Tabela 28. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de carotenoides	107
Tabela 29. Quantidade de polifenóis nas extrações utilizando ultrassom	109
Tabela 30. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem para polifenóis totais.....	111
Tabela 31. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de polifenóis totais.....	113
Tabela 32. Parâmetros e dados estatísticos da modelagem da extração Soxhlet de sementes de uva CS e BD.	115
Tabela 33. Parâmetros e dados estatísticos da modelagem da extração com ultrassom de sementes de uva CS e BD.....	117

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	Área superficial (m ²)
A _{bs}	Absorbância da amostra (-)
A _i	Área da partícula intacta (m ²)
A _{mp}	Amplitude (m)
A _p	Área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra (-)
A _x	Área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra (-)
A _{1cm} ^{1%}	Coefficiente de absorção do β-caroteno em éter de petróleo (-)
C _S	Concentração de soluto no sólido no tempo t (kg m ⁻³)
C _S [*]	Concentração de soluto no sólido no equilíbrio (kg m ⁻³)
C _L [*]	Concentração de soluto no solvente no equilíbrio (kg m ⁻³)
C _{S,0}	Concentração de soluto no sólido no início (kg m ⁻³)
C _L	Concentração de soluto no solvente no tempo t (kg m ⁻³)
\bar{C}_t	Concentração total de óleo (kg m ⁻³)
C _{S,f}	Concentração de óleo nas células fragmentadas (kg m ⁻³)
C _{S,i}	Concentração de óleo nas células inteiras (kg m ⁻³)
C _L [*]	Concentração de óleo na superfície do sólido (solubilidade na temperatura da extração) (kg m ⁻³)
C _β	Concentração de β-caroteno extraído em um tempo t (mg g _{óleo} ⁻¹)
C _β ^{sat}	Concentração de β-caroteno extraído no ponto de saturação (mg g _{óleo} ⁻¹)
D, D _{eff}	Coefficiente de difusividade efetiva (m ² s ⁻¹)
D', n	Parâmetros do modelo de distribuição granulométrico RRB
D ₅₀	Parâmetro do modelo de distribuição granulométrico LN
ΔS ^{**}	Entropia de ativação (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔH ^{**}	Entalpia de ativação (kJ mol ⁻¹)
ΔG	Energia livre de Gibbs (kJ mol ⁻¹)
E	Quantidade de material extraído até o tempo t (-)
E _a	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)
E _o	Taxa inicial de extração (g _{óleo} mg ⁻¹ min ⁻¹)
f _b	Fração de células fragmentadas (-)
F _{CT}	Fator de correção teórico (-)

F_{CEA}	Fator de conversão de éster e ácidos graxos (-)
h	Constante de Planck ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js)
J	Taxa de transferência de massa (kg s^{-1})
K_{SL}	Constante de distribuição do soluto transferido entre o sólido e o solvente (-)
k_b	Constante de Boltzmann ($1,380658 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹)
k_g	Coefficiente global de transferência de massa (m s^{-1})
k_s	Coefficiente de transferência mássica do sólido (m s^{-1})
k_l	Coefficiente de transferência mássica do líquido (m s^{-1})
k_f	Coefficiente de transferência de massa das células fragmentadas (m s^{-1})
k_{1f}	Coefficiente de pseudo-primeira ordem (s^{-1})
k_{1f}^o	Coefficiente de pseudo-primeira ordem normalizado (s^{-1})
k_β	Constante cinética de segunda ordem para o β -caroteno ($\text{g}_{\text{óleo}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_0	Constante independente da temperatura ($\text{g}_{\text{óleo}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_{ct}	Constante cinética de segunda ordem para carotenoides totais ($\text{g}_{\text{óleo}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_{pf}	Constante cinética de segunda ordem para polifenóis ($\text{g}_{\text{óleo}} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_p	Parâmetro cinético da modelagem fenomenológica (min^{-1})
K_d	Constante de dessorção da modelagem fenomenológica (-)
K_{eq}	Constante de equilíbrio termodinâmica (-)
K	Constante de partição ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$)
L	Espessura unidimensional por onde ocorre difusão na placa fina (m)
m_s	Massa de partículas, em base seca (kg)
M_{seca}	Massa da amostra seca em estufa (g)
$M(t)$	Massa da amostra em cada instante de tempo (g)
$m_{\text{óleo}}$	Massa de óleo extraída (g)
$m_{semente}$	Massa de semente de uva limpa e seca (g)
M_x	Massa do ácido graxo x na amostra analisada (mg g^{-1})
M_p	Massa do padrão interno (mg)
M_a	Massa amostral (g)
$MM_{\text{éster}}$	Massa molar do éster metílico/etílico (g mol^{-1})
$MM_{\text{ácido graxo}}$	Massa molar do ácido graxo correspondente (g mol^{-1})
M, k	Parâmetros do modelo de distribuição granulométrico GGS
p_0, p	Pressões no interior e exterior da bolha de cavitação (N m^{-2})
PC_r^*	Porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (%)

PC_x^*	Porcentagem mássica de carbonos ativos do composto em análise (%)
r	Coordenada radial (m)
R	Razão das mássas de solvente e sementes ($m\ m^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R, \dot{R}, \ddot{R}	Raio da bolha e suas derivadas temporais (m)
S	Tensão superficial ($J\ m^{-2}$)
T	Temperatura (K)
t	Tempo (min)
t_{cr}	Tempo crítico (min)
V	Volume da amostra de óleo (mL)
x	Comprimento (m)
$X_{(b.s.)}$	Razão da massa de água inicial pela massa de sólido isenta de umidade ($g_{\text{água}}/g_{\text{sól. seco}}^{-1}$)
X_1, X_2, X_3	Codificação das variáveis de extração (-)
Y	Rendimento em óleo (%)

Letras Gregas

α_n	Autovalores da Equação 10
ρ, ρ_s	Massa específica ($kg\ m^{-3}$)
ω	Frequência (Hz)
β	Número de onda (-)
φ	Ângulo de fase (rad)
μ	Viscosidade ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
σ	Parâmetro do modelo de distribuição granulométrico LN
α, β	Coefficientes linear e angular da Equação 39
$\Delta\varphi$	Fração de partículas retidas na peneira
$\varphi<$	Fração de partículas de diâmetro menor que o da peneira
$\varphi>$	Fração de partículas de diâmetro maior que o da peneira
φ_f	Fração volumétrica de células fragmentadas (-)
φ_i	Fração volumétrica de células inteiras (-)
$\alpha_0, \alpha_i, \alpha_{ii}, \alpha_{ij}$	Coefficientes da Equação 43 (-)
ε	Fator de ajuste da Equação 43 (-)

1. Introdução

A uva, pertencente ao ranking das frutas com maior área de cultivo mundial (FAO, 2011), é processada para a produção de vinhos, proporcionando, dessa maneira, aproximadamente 12 milhões de toneladas de bagaço poucos dias após o período de colheita (MINJARES-FUENTES et al., 2014; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2010).

Estimativas da produção mundial de uvas apontam que 71% destas são destinadas para a vinificação, 27% são consumidos como frutos frescos e 2% como frutos secos (DEMIRAL e AYAN, 2011). No bagaço resultante da prensagem do processo vitivinífero estão presentes sementes (50%), engaço (25%) e cascas (25%), cujas quantidades variam fortemente (FARÍAS-CAMPOMANES et al., 2013). Na elaboração de vinhos, estima-se que a cada hectolitro produzidos sejam gerados 31,7 kg de resíduos (CAMPOS, 2005).

Tal resíduo é utilizado como ração animal em poucas localidades (DEMIRAL e GÜNGÖR, 2016), porém, o bagaço tornou-se um problema ambiental visto seu baixo aproveitamento e produção em excesso (FIORI et al., 2014). As sementes de uva possuem um potencial oleaginoso já conhecido para a fabricação de óleos comestíveis (BEVERIDGE et al., 2005; AKIN e ALTINDISLI, 2011) devido à presença de componentes fitoquímicos e compostos fenólicos se tornando, portanto, em um subproduto do manejo agroindustrial por meio da extração do óleo da semente (PORTO, PORRETTO, e DECORTI, 2012).

Em todo o mundo são produzidos em torno de 150 milhões de toneladas de óleos vegetais comestíveis sendo a maioria obtida a partir de sementes e o restante de frutos (SALAS et al., 2000; RIBEIRO, 2008). As indústrias que possuem interesse no óleo de sementes de uva incluem as farmacêuticas, alimentícias e cosméticas (PORTO, PORRETTO, e DECORTI, 2012), pois as substâncias contidas no óleo, como ácidos graxos e tocois, possuem propriedades benéficas aos seres humanos (FIORI et al., 2014).

Com teor de óleo nas sementes variando entre 10 a 20%, de acordo com a variedade da uva (BAYDAR, ÖZKAN e ÇETIN, 2007), atribui-se um maior teor de lipídios às variedades com maior quantidade de açúcares (IZZO e MURATORE, 1993; OOMAH et al., 1998). Dentre os vários ácidos graxos presentes, o linoleico é o que se apresenta em maior quantidade, com teor maior do que o encontrado nas sementes de girassol e milho (CAO e ITO, 2003). Os ácidos graxos contidos nesse óleo é que são responsáveis por evitar a perda oxidativa de ácidos essenciais, vitamina A, carotenoides, tocois e vitamina E (FERRARI, 1998; MIRANDA, 2004).

São os efeitos benéficos sobre o corpo humano decorrente das propriedades antioxidantes e atividades biológicas dessas substâncias que as tornam interessantes para a pesquisa, visto que pouco é conhecido sobre a ação dos compostos fenólicos individuais (MAIER et al., 2009). O óleo de sementes de uva é um produto lipídico muito promissor, porém, virtualmente nada é conhecido acerca dos seus compostos voláteis, triacilglicerídeos e substâncias antioxidantes, sendo, dessa forma, interessante abordar de forma fundamental o estudo de tais características (BAIL et al., 2008).

Os tocois pertencem ao grupo das substâncias antioxidantes presentes em frutas, sementes, cereais, amêndoas e nos produtos derivados de matrizes vegetais possuindo importante papel na saúde humana (ADHIKARI et al., 2008).

A busca por componentes fenólicos presentes em tecidos vegetais intensificou-se na última década, pois estes atuam naturalmente como antioxidantes, além de melhorarem o sabor e a coloração de alimentos (ZOU et al., 2002) e, também, por apresentarem vários benefícios ao organismo humano (PALMA, PIÑERO e BARROSO, 2002) como: atenuação da incidência de doenças vasculares e cardíacas (GOLDBERG, HAHN e PARKES, 1995); prevenção de alguns tipos de cânceres e de distúrbios dermatológicos (GERMAN et al., 1997; POUDEL et al., 2008).

Já os carotenoides são investigados há mais de um século e muito esforço ainda é empregado na correta determinação da sua composição em produtos vegetais (GODOY, 1995).

Por fim, os perjúrios das técnicas convencionais de extração orientaram a procura por tecnologias mais limpas, que utilizam menor quantidade de solventes e energia, menor tempo de operação, maior rendimento e melhor qualidade do extrato (KUMCUOGLO, YILMAZ e TAVMAN, 2013), tais como a extração por ultrassom, extração por microondas, extração por fluido supercrítico e ultrafiltração (CHEMAT, HUMA e KHAN, 2010).

Tendo em vista que o óleo de semente de uva é fabricado em grande escala na Europa, a caracterização do óleo de semente de uva produzido a partir de uvas brasileiras é uma alternativa econômica promissora, tendo em vista a situação atual das empresas brasileiras que importam este produto para suprir a necessidade interna do país. Com isso, o objetivo geral deste trabalho foi realizar a extração por ultrassom, identificar e quantificar os principais compostos orgânicos, polifenóis e carotenoides presentes no óleo de sementes de uva produzidas em território brasileiro das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô.

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Extração do óleo de sementes de uva por Soxhlet e ultrassom usando hexano como solvente;
- Determinação do teor de óleo obtido em cada etapa de extração;
- Identificação estrutural de substâncias orgânicas;
- Determinação de polifenóis totais;
- Determinação de carotenoides totais;
- Identificação e quantificação dos compostos orgânicos presentes no óleo de sementes de uva;
- Obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos no processo de extração em ultrassom de polifenóis totais, de carotenoides totais e de β -caroteno;
- Modelagem matemática do processo de extração Soxhlet e ultrassom.

Esta dissertação foi dividida em 5 capítulos. O primeiro capítulo trata da introdução ao tema abordado sucintando um panorama geral do processamento de uvas, geração e reaproveitamento de resíduos e da produção do óleo a partir das sementes. Além disso, o Capítulo 1 contém o objetivo geral e os específicos do trabalho. No Capítulo 2 foi tratada a revisão bibliográfica apresentando o estado da arte da produção nacional de uvas, do processo de extração de óleo a partir de sementes oleaginosas, da caracterização dos extratos, dos benefícios dos constituintes do óleo à saúde humana e da modelagem matemática do processo de extração. Os materiais e métodos empregados na obtenção dos dados experimentais e no tratamento dos mesmos foram citados no Capítulo 3. No Capítulo 4 foram dispostos os resultados obtidos e as análises e discussões pertinentes às informações encontradas. Finalmente, no Capítulo 5 foram descritas as conclusões obtidas com o presente trabalho. Todas as referências bibliográficas utilizadas nesta pesquisa foram listadas no Capítulo 6.

2. Fundamentação Teórica e Revisão da Literatura

2.1.A uva e seu processamento

As videiras já habitavam o planeta Terra bem antes do surgimento do Homem no período Quaternário e seus frutos eram importantes para o cardápio das populações pré-históricas. Após o período de glaciação da Terra, os vegetais do gênero *Vitis* ficaram distribuídos geograficamente em três centros, sendo estes, o americano, o europeu e o asiático-ocidental. As Américas foram o berço das espécies *Vitis labrusca*, *Vitis vulpina*, *Vitis rupestris*, *Vitis aestivalis*, *Vitis rotundifolia*, *Vitis tiliaefolia*, entre outras. No pólo europeu apenas a espécie *Vitis vinífera* prosperou e, finalmente, na região asiático-ocidental: *Vitis vinífera* caucásia (SOUZA, 1996).

A viticultura teve nascimento, segundo Souza (1996), no Oriente, pois as bagas da *Vitis vinífera* caucásia eram mais apetitosas e vistosas. Do Oriente a viticultura expandiu para a Armênia e a Pérsia, chegando até a Ásia Menor de onde se transferiu para a Síria, Egito, arquipélago grego e, então, progredindo extraordinariamente para outras localidades. No entanto, o primeiro povo a cultivar a videira e produzir o vinho a partir do seu fruto foram os egípcios (JOHNSON, 2009). No Brasil, a introdução da videira se deu em 1532, com Martin Afonso de Souza, na então capitania de São Vicente (SOUZA, 1996). Porém, conforme explica Camargo, Maia, e Ritschek (2010), a viticultura nacional somente prosperou com a introdução da uva “Isabel” – um híbrido natural de *Vitis labrusca* e *Vitis vinífera*, característica de alta fertilidade e rusticidade – apresentando colheitas fartas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina e, também, com bom desempenho no Triângulo Mineiro e no Mato Grosso.

Segundo a EMBRAPA (2015), o estado do Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 50% da produção e 90% do processamento de uvas do território nacional e representa uma boa aproximação do panorama vitivinífero brasileiro. Dados fornecidos pelo IBGE (2015), e apresentados na Tabela 1, mostram a produção de uvas, tanto de mesa quanto para processamento, nos principais estados brasileiros.

Tabela 1. Produção de uvas no Brasil, em toneladas.

Estado/Ano	2009	2010	2011	2012	Previsão Safr 2014	Previsão safr 2015
Pernambuco	158.515	168.225	208.660	224.758	N/D	N/D
Bahia	90.508	78.283	65.435	62.292	N/D	N/D
Minas Gerais	11.773	10.590	9.804	10.107	N/D	N/D
São Paulo	177.934	177.538	177.227	176.902	N/D	N/D
Paraná	102.080	101.900	105.000	70.500	N/D	N/D
Santa Catarina	67.546	66.214	67.767	70.909	N/D	N/D
Rio Grande do Sul	737.363	692.692	829.589	840.251	N/D	N/D
Brasil	1.345.719	1.295.442	1.463.481	1.455.809	1.437.245	1.482.554

N/D – Não disponível; Fonte: adaptado IBGE/EMBRAPA (acessado em 06/06/2015).

Nota-se um aumento gradual do consumo de frutas tropicais em todo o mundo, incluindo a uva, sendo que a área destinada ao plantio da fruticultura brasileira ocupa mais de dois milhões de hectares (KUSKOSHI et al., 2005). Segundo o Instituto Brasileiro do Vinho – IBRAVIN – atualmente são destinados exclusivamente 83,7 mil hectares para a produção vitivinícola em seis principais regiões do país. Perfazem mais de 1,1 mil vinícolas distribuídas por todo o território nacional, sendo majoritariamente espalhadas em pequenas propriedades (média de 2 hectares por família), representando, portanto, um importante papel na economia do país e das famílias brasileiras.

A produção anual brasileira de uvas varia entre 1.300 a 1.400 toneladas sendo que, em 2010, mais da metade da produção nacional foi comercializada como uva de mesa e o restante processada em vinhos e sucos de uva (CAMARGO, TONIETTO e HOFFMANN, 2011). Dados sobre a produção anual de uvas no estado do Rio Grande do Sul nos últimos 5 anos são mostrados na Tabela 2. Entre os maiores produtores de uvas do mundo encontraram-se, no ano de 2010, a Espanha, a França, a Itália, a China e a Turquia. O Brasil ocupou a vigésima colocação no ranking mundial de produtores de uvas (MELLO, 2012).

Tabela 2. Produção anual de uvas no estado do RS

Ano	Uvas viníferas (kg)	Uvas comuns (kg)
2010	46.066.378	480.822.440
2011	82.673.731	629.949.958
2012	76.322.707	620.612.033
2013	74.129.184	537.684.382
2014	65.999.364	540.080.807

Fonte: UVIBRA (acessado em 18/10/2015)

O processo de vinificação tem início com a vindima, etapa de colheita da uva. Esta etapa é muito importante, pois sua data inicial, ou seja, o tempo de maturação do fruto, impacta diretamente na composição do vinho e, por consequência, dos resíduos e subprodutos também. Os cachos de uva são, então, transportados em cestos ou baldes evitando o esmagamento das bagas. Já na vinícola ocorre o desengaço do cacho para remover o engaço, indesejável ao processo, e inicia-se o esmagamento dos grãos, visando a permitir uma boa maceração do mosto e a dissolução de materiais corantes e taninos contidos na casca (nos vinhos brancos a casca é dispensada). Ao longo do processo de fermentação do mosto, principal etapa do processo, os açúcares são reduzidos a álcool pela ação de cepas selecionadas de leveduras. A temperatura da fermentação no topo (chapéu) da cuba é superior em relação ao inferior da cuba, porém, deve permanecer próxima a 27 °C.

A primeira etapa da fermentação é denominada “tumultuosa” devido ao grande desprendimento de gás carbônico, o qual agita o mosto, podendo durar de 2 a 5 dias dependendo das características do vinho desejadas (AQUARONE et al., 2001). Quando o desprendimento de CO₂ é mais ameno, tem-se a fase lenta da fermentação e os últimos traços de glicose são convertidos à álcool e componentes secundários. Nesta etapa ocorre a remontagem das cubas para que o álcool entre em melhor contato com as cascas, a fim de extrair suas substâncias cromóforas. Seguem etapas de trasfega (clarificação natural do vinho), colagem (adição de substâncias clarificantes), filtração e, finalmente, de conservação e envelhecimento do vinho em pipas de carvalho ou tonéis de aço inox podendo esta última etapa durar alguns anos. Após o engarrafamento e rotulagem o vinho está pronto para comercialização ou consumo (AQUARONE et al., 2001).

Durante o processo de vinificação, tanto para a produção de vinhos tinto ou branco e de sucos, ocorre a geração de resíduos constituídos, majoritariamente, por sementes, cascas e engaço sendo denominados de bagaço. Segundo Campos (2005), para a produção de 100 L de vinho branco gera-se, em média, 31,7 kg de resíduos (63% de bagaço) versus 25 kg de resíduos (68% de bagaço) para os tintos. O autor explica que as vinícolas sugerem a aplicação desses resíduos como adubo para o solo ou para o uso em rações animais como forma de destinação do resíduo gerado por suas atividades, porém, o acúmulo dessas substâncias pode acarretar problemas de ordem ambiental.

Na Tabela 3 é apresentada a composição típica do bagaço de uva em termos de composição fixa, centesimal e porcentagem lignocelulósica.

Tabela 3. Composição do bagaço de uva

Característica	Bagaço de uva
Teor de umidade ^a (%)	6,20
Composição fixa (%)	
Voláteis	68,42
Cinza	4,70
Carbono fixo ^b	20,68
Análise centesimal ^a (%)	
Carbono	46,59
Hidrogênio	6,25
Nitrogênio	1,67
Oxigênio ^b	45,49
Composição lignocelulósica ^a (%)	
Celulose	28,64
Lignina	41,98
Extratos	26,01

^aPorcentagem em base seca; ^bCalculado pela diferença
 Fonte: (DEMIRAL e GÜNGÖR, 2016)

Muitas indústrias alimentícias, incluindo-se neste grupo as viníferas, enfrentam problemas ambientais devido à presença de substâncias a base de fenóis encontradas em seus resíduos. No caso de águas residuais do processo, o principal problema é a elevação da demanda química (DQO) e biológica (DBO) de oxigênio dos corpos hídricos no local de descarte, afetando, por sua vez, a flora e a fauna. Já nos resíduos sólidos, a presença de compostos fenólicos em elevadas concentrações acarretam problemas de germinação no solo (NEGRO, TOMMASI e MICELI, 2003).

A recuperação das sementes do processo vinífero pode ser realizada após o término da maceração ou na sequência da prensagem do bagaço. Após a coleta das sementes, as mesmas necessitam ser tratadas e armazenadas sendo que as condições de armazenagem, como temperatura e umidade relativa, influenciam diretamente nas atividades endógenas das sementes, por exemplo, na constituição de antioxidantes (HATZIDIMITRIOU, NENADIS e ESIMIDOU, 2007).

2.2. Matriz vegetal

A videira, cujo fruto é a uva, é um arbusto sarmentoso e trepador, que se fixa em estruturas naturais ou não mediante órgãos especializados. Na ausência de suporte a planta se expande pelo próprio solo. A filogenia da videira, de acordo com Galet (1967), e apresentada por Tecchio (2012), é descrita a seguir.

Reino: Plantae

Classe: Dicotiledôneas

Sub-classe: Rosidae

Ordem: Rhamnales (plantas lenhosas de apenas um ciclo de estames situados adiante das pétalas)

Família: Vitaceae (flores com corola de pétalas soldadas superiormente, cálice pouco desenvolvido e fruto do tipo bago)

Sub-família: Ampelidea

Gênero: Vitis (11 gêneros vivos e dois gêneros fósseis com mais de 600 espécies nas regiões tropicais, subtropicais e temperadas)

A Figura 1 contém uma imagem de um cacho de uva e das partes que constituem o cacho.

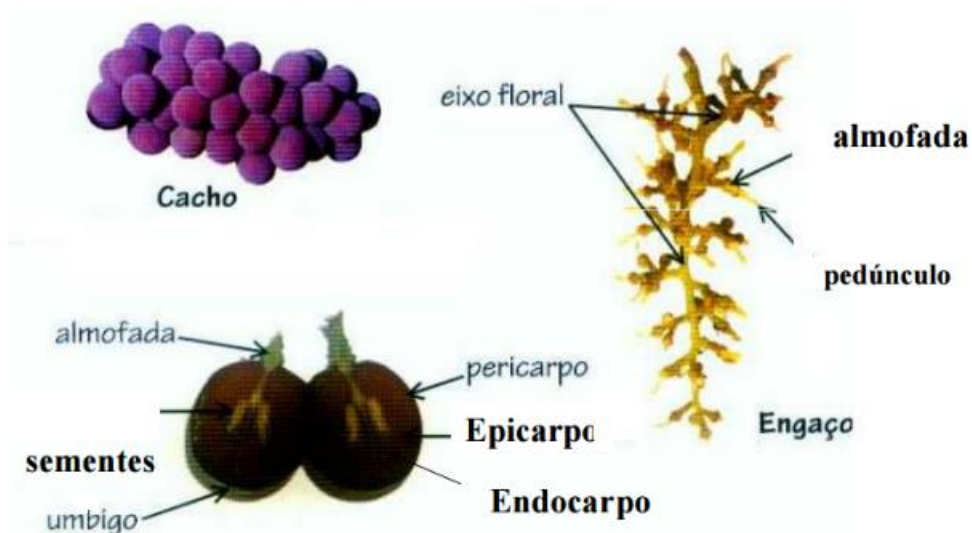


Figura 1. Estrutura do cacho, bagas e engaçõ da uva.
Fonte: TECCHIO (2012).

2.2.1. Engaçõ

Rico em água, matéria lenhosa, resinas, minerais e tanino, o engaçõ é a parte herbácea do cacho de uva e apresenta como função a sustentação dos grãos da uva, bem como atuar no transporte de elementos nutritivos e de reserva dos grãos. Não apresenta quantidades significativas de ácidos orgânicos nem de açúcares (AQUARONE et al., 2001).

2.2.2. Baga ou grão

A baga, ou grão, é formado por três partes visualmente distintas sendo sua composição de 6 a 12% de casca ou película, que recobre o grão e fornece sua forma arredondada, 2 a 5% de semente localizadas próximas ao centro da baga e de 85 a 92% de polpa (AQUARONE et al., 2001).

2.2.2.1. Casca ou película

A casca ou película da uva é a estrutura que envolve a polpa e as sementes. Na região exterior da casca encontram-se substâncias responsáveis pela aromatização de cada variedade de uva e a casca, também, possui uma cobertura fina de pruína (cera) com função protetora. É na casca que se encontram as antocianinas – substâncias corantes presentes na casca apenas das uvas tintas – e os taninos (importante para fabricação do vinho) com teores de 0,5 a 2 % (AQUARONE et al., 2001).

2.2.2.2. Polpa ou mosto

É a principal parte do grão representando de 83 a 92% do seu volume. Formado em grande quantidade por água (650 a 850 g L⁻¹), açúcares redutores (120 a 250 g L⁻¹), ácidos orgânicos (6 a 14 g L⁻¹), substâncias minerais (2,5 a 3,5 g L⁻¹), compostos nitrogenados (0,5 a 1,0 g L⁻¹) e pequenas quantidades de outros componentes, sendo que as condições de clima, solo, variedade e grau de maturação da uva afetam a composição da polpa (AQUARONE et al., 2001).

2.2.2.3. Semente

O número de sementes encontrada no interior das bagas varia de 1 a 4, sendo que o maior número de sementes significa uma baga com maior peso, menor teor de açúcar e maior acidez quando comparadas com bagas de poucas sementes (AQUARONE et al., 2001).

Representando cerca de 3 a 4% da massa dos grãos, as sementes contêm cerca de 10 a 20% de óleo comestível de excelente qualidade, 5 a 9% de tanino, 0,5 a 1,0% de ácidos voláteis e uma substância resinosa (AQUARONE et al., 2001).

Com teor de 6 a 20% a semente é a parte da uva com maior percentual de óleo, sendo o ácido linoleico o seu maior constituinte. Os triacilgliceróis e os fitoesteróis são os principais lipídios encontrados nas bagas de uva. É devido ao alto grau de ácidos graxos poli-insaturados, conhecidos por prevenirem doenças, que os ácidos graxos do óleo de semente de uva são analisados (CAO e ITO, 2003; SANTOS, 2009).

2.3. Benefícios provindos da videira

2.3.1. Breve histórico: o vinho e a saúde

Apesar de ser uma bebida com alto teor alcoólico, se ingerido adequadamente, o vinho pode apresentar benefícios à saúde humana. Existem relatos do consumo de vinho há milhares de anos, porém somente na década de 90 que seus benefícios foram consolidados devido à publicação do Paradoxo Francês pelo cientista francês Serge Renaud. Em suas pesquisas, o cientista demonstrou que embora os franceses ingerissem a mesma quantidade de gordura que os americanos e fumassem muito, o número de mortes por doenças de origem coronária era menos da metade do verificado em outros países industrializados como nos EUA e Reino Unido. Além disso, o estudo demonstrou uma relação inversa entre o consumo de vinho e a mortalidade por enfermidades cardíacas. Em países como França, Portugal e Itália a incidência de doenças vasculares é menos frequente do que nos EUA (FACCO et al., 2007; RENAUD e LORGERIL, 1992).

2.3.2. Óleo de Sementes de Uva

A química moderna dos alimentos tem alterado os tradicionais métodos de manufatura, processamento e embalagem dos alimentos de modo significativo, visando tecnologias que reduzam o tempo de processamento, a economia de energia, prolonguem a validade e melhorem a qualidade do produto acabado (CHEMAT, HUMA e KHAN, 2010). São a qualidade e a estabilidade dos óleos comestíveis que irão ditar a aceitabilidade e o preço do produto no mercado (TAN et al., 2002; SMOUSE, 1995).

As sementes de uvas são tomadas atualmente como um resíduo da indústria de vinificação e se tornam um problema do manejo agroindustrial devido ao seu excesso de produção e limitada exploração (FIORI et al., 2014). No entanto, apresentam um potencial já

conhecido para a produção de óleo (BEVERIDGE et al., 2005; AKIN e ALTINDISLI, 2011), devido à presença de fitoquímicos e de componentes fenólicos, podendo, então, tornarem-se um subproduto por meio da extração do óleo da semente (PORTO, PORRETTO, e DECORTI, 2012).

O óleo de semente de uva é rico em tocoferol (vitamina E - antioxidante) principalmente sob a forma de α -tocoferol. Também possui grandes quantidades de ácidos graxos, destacando-se o elevado teor de ácido linoleico, que é um ácido graxo essencial ao homem e que está ausente na maioria dos outros óleos comumente usados, como os de soja, de milho e de algodão (MORETTO e FETT, 1998).

Os componentes químicos presentes no óleo de semente de uvas são de grande interesse para as indústrias alimentícias e, também, para as farmacêuticas e cosméticas devido aos benefícios estéticos, nutricionais e funcionais apresentados por tais substâncias (PORTO, PORRETTO, e DECORTI, 2012). Tal produto é uma excelente fonte de ácidos graxos insaturados, tocoferóis e tocotrienóis (precursores de vitamina E) entre outras substâncias benéficas ao corpo humano (FIORI et al., 2014). Segundo Campos (2005), as propriedades fitoterápicas do bagaço de uva (majoritariamente cascas e sementes) são devidas em grande parte pela presença de ácido linoleico. Tal ácido apresenta propriedades antiinflamatórias, antiistamínicas e, também, auxilia na prevenção de alguns tipos de câncer sendo, portanto, um importante ácido graxo para o organismo.

Países europeus como França, Alemanha e Itália realizam o processamento das sementes de uva em óleo de boa qualidade transformando, dessa maneira, um resíduo da vinificação em produto de valor agregado. Na Europa, tal produto é utilizado como óleo comestível ou na forma de matéria-prima para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas (FREITAS, 2007), sendo produzido principalmente na Itália, França e Espanha. Porém com demanda crescente nos demais países europeus (MAIER et al., 2009). As aplicações do óleo incluem o tempero de saladas e marinadas, preparo de alimentos, óleos finos, óleos de massagem, hidratantes e cremes para a pele, loções de proteção solar, produtos para o cabelo e outros (AKIN e ALTINDISLI, 2011).

2.3.3. Composição do extrato

Segundo Campos (2005), a composição do extrato obtido tanto por processos convencionais quanto por tecnologia supercrítica depende de uma grande quantidade de

fatores, podendo citar o tipo de solvente utilizado, condições de extração (temperatura, pressão e tempo), granulometria e umidade da matéria-prima. Além disso, a origem do material (folha, semente, talos) também exerce forte influência na composição do extrato, no entanto, é a natureza do solvente que propiciará um extrato com maior quantidade de compostos polares ou apolares. Além disso, o autor afirma que uma extração satisfatória deve apresentar um extrato de composição adequada para uso em alimentos, cosméticos ou produtos farmacêuticos.

Para a determinação do resveratrol, um composto presente nas uvas, em amostras *in vitro*, podem-se utilizar várias técnicas, tais como, as relatadas por Pascual-Martí et al. (2001): HPLC por meio de detecção UV, detecção por espectrometria de massa, detecção fluorimétrica ou eletroquímica. Além disso, também podem ser utilizadas a cromatografia gasosa associada ou não com a espectrometria de massa e a eletroforese por capilaridade. Os autores objetivaram quantificar o resveratrol extraído de cascas secas de uvas por meio do HPLC com detecção UV, tendo encontrado variações significativas nas quantidades de resveratrol entre as variedades de uvas analisadas. Tais achados corroboram as pesquisas de Revilla et al. (1997), McMurtrey et al. (1994) e Goldberg et al. (1995) de que a origem geográfica, variedade, método de cultivo e processo de vinificação alteram a concentração de resveratrol presente no vinho e, também, na casca das uvas.

Campos (2005) avaliou a qualidade dos extratos obtidos de bagaços de uva Cabernet Sauvignon por meio de extração supercrítica (ESC) e comparou o rendimento do processo, bem como, a composição do extrato com o obtido por meio de técnicas convencionais de extração, como a extração sólido-líquido com fracionamento em solventes orgânicos (ESL) e a extração Soxhlet. Durante a ESC foram aplicadas pressões de 150 a 300 bar e temperaturas de 40, 50 e 60°C com etanol como co-solvente, sendo constatado maior rendimento (4,2%) para a extração a 300 bar e 60°C. Para as extrações por metodologias convencionais o autor analisou a influência de cinco solventes, sendo eles em ordem crescente de polaridade, hexano, diclorometano, butanol, acetato de etila e etanol. O autor relatou, ainda, que obteve 13 compostos presentes no extrato do bagaço obtido por tecnologia supercrítica contra 6 compostos via técnica convencional, notando que todos estes se fizeram presente no extrato da ESC. Quanto às técnicas de caracterização química dos extratos, o autor avaliou a atividade antioxidante (%AA) via método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), sendo a maior %AA foi obtida com o acetato de etila (%AA = 96,59%).

Santos (2009) extraiu e caracterizou o extrato da casca, da polpa e das sementes de quatro variedades de uvas, bem como avaliou o efeito antioxidativo sobre o óleo de canola. Nas sementes, comparativamente com as demais partes analisadas, a autora encontrou os maiores teores de ácidos graxos – 11 ácidos graxos na sua totalidade (5 saturados, 4 mono-insaturados e 2 poli-insaturados) - sendo este majoritariamente composto por ácido linoleico e, também, foram observadas nas sementes os maiores valores de compostos fenólicos totais e a maior atividade antioxidante. Entretanto, a autora relata que a concentração de trans-resveratrol encontrada nas sementes foi baixa.

2.4.Composição química do óleo de sementes de uva

2.4.1. Componentes oleosos: lipídios e ácidos graxos

As fontes de obtenção de compostos oleosos incluem materiais vegetais e, também, animais. São compostos por uma complexa mistura de substâncias entre elas, mono-, di- e triglicerídios (este último em grande quantidade), fosfolipídios, glicolipídios, esteróis e componentes lipossolúveis como tocoferóis, tocotrienóis e carotenóides (TEMELLI, 2009). Nos últimos anos ocorreu no mundo todo um significativo aumento no consumo de óleos vegetais em detrimento às matérias graxas de origem animal devido à fatores de saúde, custos de produção, desenvolvimento industrial e versatilidade da matéria-prima (NUNES, 2007).

Os lipídios são moléculas solúveis em solventes orgânicos (apolares) e insolúveis em água (polar), segregados em dois grupos: os glicerídeos (apresentam um grupo funcional éster) e os ácidos graxos (não apresentam grupamento éster e podem apresentar ou não insaturação entre carbonos). Ademais, os ácidos graxos também são divididos em dois grupos: os ácidos graxos essenciais (ácido linoleico e ácido linolênico, por exemplo) que não podem ser produzidos pelo corpo humano devido à ausência de uma enzima sintetizadora e, portanto, necessitam estar presentes na dieta alimentar sendo obtidos a partir da digestão de gorduras, e os ácidos graxos não essenciais que podem ser produzidos pelo organismo, como é o caso do ácido oleico. A cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos apresenta de 8 a 30 carbonos, sendo que sua característica apolar é predominante sobre o efeito polar do grupo carboxílico da molécula (SAHENA et al., 2009).

Uma fonte oleaginosa deve apresentar mais de 10 tipos diferentes de ácidos graxos. Além dos ácidos graxos e seus derivados, podem ser encontrados no óleo compostos lipídicos

tais como, esteróis, carotenoides, ceras e substâncias não lipídicas, como os glicosídeos e as isoflavonas. Devido à essa grande quantidade de compostos moleculares é comum expressar a composição química do óleo em função das quantidades de ácidos graxos presentes ao invés dos compostos químicos de fato existentes no óleo (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

A Figura 2 representa a estrutura química dos principais ácidos graxos saturados, insaturados e poli-insaturados encontrados em óleos vegetais.

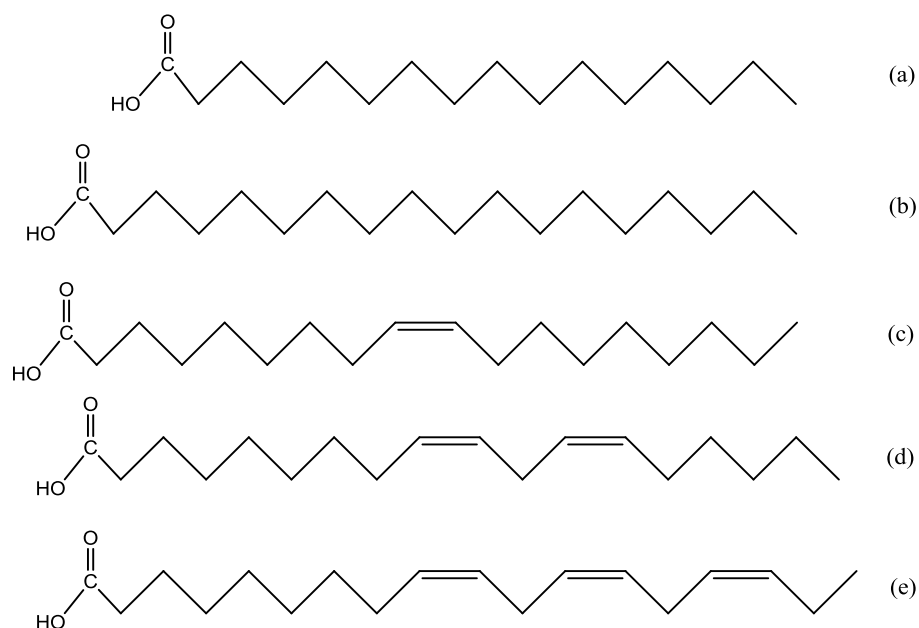


Figura 2. Principais ácidos graxos presentes em óleos: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).

Fonte: RAMALHO e SUAREZ (2013).

A Resolução – RDC N° 482, de 23 de Setembro de 1999 da ANVISA aprova e fixa a identidade e qualidade mínima de óleos e gorduras vegetais, definindo a composição química propícia ao uso como óleo comestível conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química de ácidos graxos em 100 gramas de óleos vegetais

Ácido graxo	Nomenclatura	Soja (g)	Milho (g)	Canola (g)	Oliva (g)	Semente de uva (g)
C<14	--	<0,1	<0,3	--	--	--
C12:0	Láurico	--	--	--	--	<0,5
C14:0	Mirístico	<0,5	<0,1	<0,2	<0,05	<0,3
C16:0	Palmítico	7,0-14,0	9,0-14,0	2,5-6,5	7,5-20,0	5,5-11,0
C16:1	Palmitoleico	<0,5	<0,5	<0,6	0,3-3,5	<1,2
C17:0	Margárico	--	--	--	<0,3	--
C17:1	Heptadecenoico	--	--	--	<0,6	--
C18:0	Esteárico	1,4-5,5	0,5-4,0	0,8-3,0	0,5-5,0	3,0-6,0
C18:1	Oleico	19,0-30,0	24,0-42,0	53-70,0	55,0-83,0	12,0-28,0
C18:2	Linoleico	44,0-62,0	34,0-62,0	15,0-30,0	3,5-21,0	58,0-78,0
C18:3	Linolênico	4,0-11,0	<2,0	5,0-13,0	<0,9	<1,0
C20:0	Araquídico	<1,0	<1,0	0,1-1,2	<0,6	<1,0
C20:1	Eicosenoico	<1,0	<0,5	0,1-4,3	<0,4	--
C22:0	Behênico	<0,5	<0,5	<0,6	<0,2	<0,3
C22:1	Erúcio	--	--	<2,0	--	--
C24:0	Lignocérico	--	<0,5	<0,2	<0,2	<0,1
C24:1	Tetracosenoico	--	--	<0,2	--	--

Fonte: adaptado de ANVISA (1999)

Para suplantarmos a falta de ácidos graxos poli-insaturados, como o linoleico e linolênico, no corpo humano, ambos essenciais, pode-se utilizar o óleo de sementes de uva devido à sua alta quantidade de ácido linoleico e baixa de linolênico. Apesar de parecer contraditória, a baixa concentração de ácido linolênico é benéfica em óleos comestíveis do ponto de vista da estabilidade química, propriedades organolépticas e tempo de prateleira. Altas quantidades desse ácido graxo podem causar odores e sabores indesejáveis ao óleo. Além disso, é facilmente oxidável devido à presença de três ligações duplas na sua cadeia carbônica, o que diminui o seu tempo de prateleira (BAYDAR e AKKURT, 2001).

Com teores de óleo variando de 11 a 22% nas suas sementes, atribui-se uma maior quantidade de substâncias lipídicas às variedades de uva que contenham maior teores de açúcares (IZZO e MURATORE, 1993; OOMAH et al., 1998). Entretanto, Cao e Ito (2003) afirmaram que os teores de óleo das sementes de uva encontram-se na faixa de 14 a 17% sendo este majoritariamente constituído por um ácido graxo insaturado, o ácido linoleico (72-76%), além de que tal composição é superior ao reportado para outros óleos de sementes oleaginosas como o girassol (60-62%) e milho (52%). Além disso, o óleo apresenta quantidades elevadas de taninos quando comparado aos óleos de outras sementes oleaginosas e de 0,8-1,5% de lipídios insaponificáveis como os esteróis, β -sitosterol, campesterol e outros (LUQUE-RODRIGUEZ et al., 2005).

A oxidação dos lipídios causa severas consequências para o valor nutricional do alimento como a perda parcial dos ácidos graxos essenciais e de lipídios insaturados como a vitamina A, carotenoides e tocoferóis, além da co-oxidação da vitamina E (FERRARI, 1998; MIRANDA, 2004).

A detecção de ácidos graxos é realizada por meio da cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama, porém, a análise cromatográfica se dá nos ácidos graxos modificados à ésteres metílicos, propílicos ou butílicos visto que a cromatografia é mais precisa e seletiva para estes compostos químicos (SAHENA et al., 2009). A derivatização de ácidos graxos em ésteres metílicos é mais comum para substâncias alimentícias devido à sua temperatura de volatilidade mais branda, o que, por sua vez, acarreta um pico de cromatografia mais nítido para os ácidos graxos mais comuns (14:0-22:0) (SAHENA et al., 2009; BRUNNER, 2005).

O princípio de separação da cromatografia gasosa deve-se à diferença de volatilidade das substâncias contidas em uma determinada amostra. Entretanto, a cromatografia por si só consiste, apenas, em uma medida provisória de identificação visto que componentes diferentes podem apresentar o mesmo tempo de retenção. A utilização da cromatografia gasosa aliada à espectrometria de massas (CG-MS) é um exemplo positivo da identificação de ácidos graxos, porém, inúmeras vezes proibitivo economicamente (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Segundo Santos (2009), as maiores quantidades de ácidos graxos encontrados dentre as espécies de uvas analisadas (Isabel, Niágara, Benitaka e Brasil) foram o palmítico (16:0), o oleico (18:1n-9) e o linoleico (18:2n-6), com os maiores teores sendo de ácido palmítico e oleico reportados para a uva Isabel (942 mg 100g_{semente}⁻¹ e 1690 mg 100g_{semente}⁻¹, respectivamente) e de ácido linoleico para a Benitaka (9148 mg 100g_{semente}⁻¹). Crews et al. (2006) também reportaram que o palmítico, o oleico e o linoleico foram as maiores quantidades de ácidos graxos obtidas das sementes de uvas analisadas, com concentrações variando, respectivamente, entre 6,6-11,6 %, 14-20 % e 61,3-74,6 %. As concentrações de ácido linoleico variaram de 5890,87 a 9148,93 mg 100g_{semente}⁻¹.

Göktürk-Baydar e Akkurt (2001) analisaram o óleo extraído das sementes de 18 variedades de uvas, sendo 12 uvas viníferas e o restante de mesa, secas à 70 °C relatando teor máximo de 19,6% de óleo com presença majoritária do ácido linoleico e, além disso, teores de ácido palmítico, ácido oleico e ácido linoleico no óleo de sementes de uva na faixa de, respectivamente, 6,5-9,0 %, 17,8-25,5 % e 60,1-70,1 %.

Luque-Rodríguez et al. (2005) secaram sementes de uva, por 46 horas, sob temperatura de 105 °C, seguindo etapas de moagem e peneiramento das sementes secas. O óleo foi extraído das partículas fragmentadas mediante o uso de hexano superaquecido e, também, utilizando a técnica Soxhlet. Por meio da cromatografia gasosa do extrato derivado em ésteres metílicos, os autores concluíram, comparando com os valores obtidos pela técnica Soxhlet (13,9%, em massa, de ésteres metílicos de ácidos graxos), que a extração por hexano superaquecido foi capaz de extrair 84 % do total de ácidos graxos das sementes. As maiores quantidades de ésteres derivados foram os ésteres de ácido linoleico, independente do tipo de extração empregada, evidenciando, dessa maneira, a maior quantidade desse ácido graxo nas sementes.

Ohnishi et al. (1990) encontraram 6 tipos de ácidos graxos no óleo das sementes de 5 diferentes variedades de uvas colhidas no Japão, sendo, em ordem decrescente de quantidade, o ácido linoleico (69-81%), o oleico (10-18%), o palmítico (7-9%) e o esteárico (1-5%). O conteúdo de lipídios nos extratos ficou na faixa de 10 a 16%

O bagaço de uvas Cabernet Sauvignon e Royal Rouge, colhidas no Canadá, foram estudadas por Yi et al. (2009). Os autores extraíram o óleo do bagaço utilizando uma solução de clorofórmio e metanol e obtiveram teores de 7,6-16,0% nas sementes e 2,9%-4,3% em sementes previamente submetidas à extração por prensagem. Em termos gerais da composição em ácidos graxos encontrados no óleo, Yi et al. (2009) relatam 78% de ácidos graxos insaturados sendo 58-63% de ácidos poliinsaturados e 14-17% monoinsaturados. O ácido linoleico esteve presente em maior quantidade representando aproximadamente 60% do conteúdo graxo.

2.4.2. Tocoferóis e tocotrienóis

As substâncias antioxidantes podem ter origem sintética ou natural, sendo estes extraídos de matriz vegetal e divididos em tocoferóis e extratos de plantas. Por sua vez, os sintéticos são produzidos por processos químicos a partir de compostos fenólicos sendo os mais utilizados o Hidroxi Anisole Butilado (BHA), o Hidroxi Tolueno Butilado (BHT), o Butil Hidroquinona Terciário (THBQ) e o Propil Galato (PG) (CAMPOS, 2005; SIMÃO, 1989), cujas estruturas foram apresentadas na Figura 3.

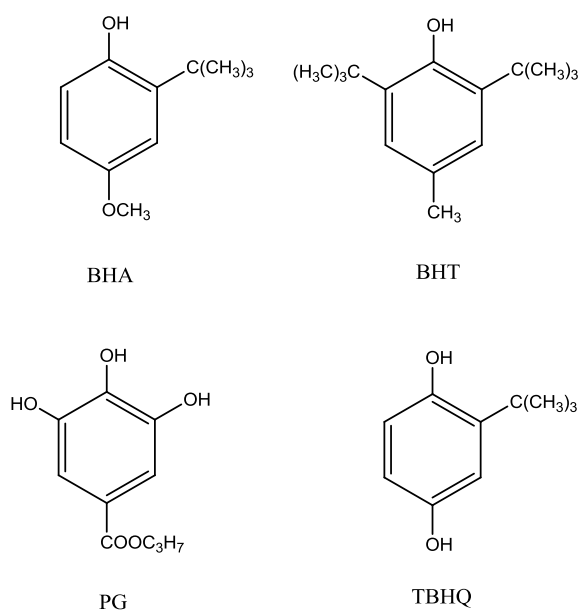
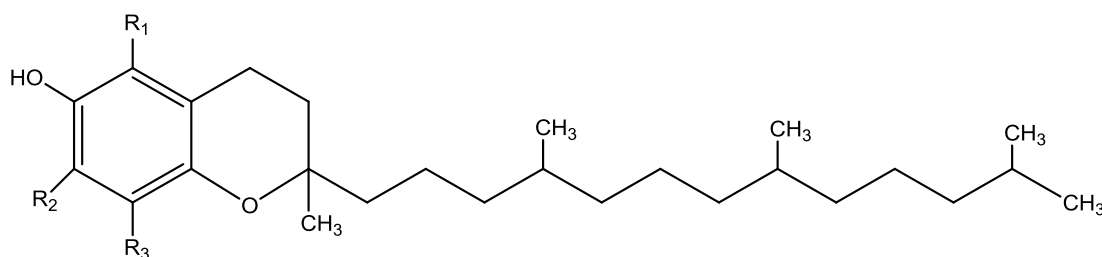


Figura 3. Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos.
Fonte: RAMALHO e JORGE (2006).

As substâncias classificadas como tocoferol e tocotrienol, abreviadamente tocois (Schwartz et al., 2008), são compostas por 8 tipos diferentes de moléculas (α -, β -, γ -, δ -) e genericamente denominadas de Vitamina E (GUINAZ et al., 2009; CHUN et al., 2006; AIN, 1979). Tais substâncias são um coproduto do processo de refino de óleos vegetais e, apesar de serem mais caras e menos efetivas do que os antioxidantes sintéticos, são os antioxidantes naturais de maior uso devido ao fato de serem incolores, inodoros, lipossolúveis e não tóxicos (CAMPOS, 2005; SARMENTO, 2002).

Os tocois são antioxidantes solúveis em lipídios com a presença marcante de um anel cromanol e uma cadeia lateral hidrofóbica (fitila para tocoferóis e isoprenila para tocotrienóis), sendo que a diferença entre o número e a posição dos radicais na região fenólica do anel cromanol determina a configuração alfa, beta, gama ou delta dos tocois (SCHWARTZ et al., 2008), como ilustrado na Figura 4 para o tocoferol.



α - tocoferol (5,7,8-trimetiltocoferol): $R_1=R_2=R_3=CH_3$

β - tocoferol (5,8-dimetiltocoferol): $R_1=R_3=CH_3$; $R_2=H$

γ - tocoferol (7,8-dimetiltocoferol): $R_1=H$; $R_2=R_3=CH_3$

δ - tocoferol (8-metiltocoferol): $R_1=R_2=H$; $R_3=CH_3$

Figura 4. Representação das moléculas de tocoferol.

Fonte: Adaptado de RAMALHO e JORGE (2006).

Os tocois são os principais grupo de substâncias antioxidantes encontradas nos vegetais, estando presentes em frutas, sementes, cereais, amêndoas e produtos derivados (ADHIKARI et al., 2008), sendo que o uso de óleos e seus derivados na dieta do homem ocidental é a sua principal forma de ingestão (SCHWARTZ et al., 2008) e os seus benefícios para a saúde são bem delineados (ADHIKARI et al., 2008). É por causa da ampla distribuição de vitamina E nos alimentos que casos de deficiência são raros.

A principal técnica utilizada para determinar a presença de tocoferóis em alimentos ou amostras biológicas é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC na sigla inglesa – *High Performance Liquid Chromatography*) (UEDA e IGARASHI, 1990).

Adhikari et al. (2008) extraíram o óleo de seis variedades de sementes de caneberry (mirtilo-vermelho no popular brasileiro), utilizando hexano como solvente ou uma mistura de clorofórmio/metanol/água. Os extratos obtidos foram analisados quanto ao teor de tocois utilizando o método isocrático em HPLC e os resultados obtidos encontraram-se na faixa de 75 – 290 mg 100g_{óleo}⁻¹ não sendo detectados quantidades de tocotrienóis e, além do mais, γ -tocoferol e α -tocoferol foram os tocois mais abundantes reportados (respectivamente, 31,8 – 239 mg 100g_{óleo}⁻¹ e 7,6 – 58,2 mg 100g_{óleo}⁻¹). Os valores encontrados pelos autores foram comparados com as quantidades de tocois presentes em óleos comerciais de soja, milho, oliva e semente de uva e os dados dos autores encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Conteúdo (mg 100g_{óleo}⁻¹) de tocois reportados por Adhikari et al. (2008)

Amostra de óleo	α -tocoferol	β -tocoferol	γ -tocoferol	δ -tocoferol	α -tocotrienol	γ -tocotrienol	Tocois totais
Mirtilo-vermelho	48,6	ND	109	8.2	ND	ND	166
Soja	17,3	6,9	57,1	18,6	ND	ND	99,9
Milho	17,3	ND	42.4	ND	0,7	ND	61,1
Oliva	15,8	1,5	2,1	1,9	6,8	ND	28,0
Semente de uva	16,3	5,0	8,1	ND	11,2	11,5	52,2

ND – Não detectado; Fonte: Adaptado de Adhikari et al. (2008)

2.4.3. Compostos fenólicos

Além de ter o potencial oleaginoso conhecido devido ao elevado teor de ácidos graxos (saturados e poliinsaturados), o óleo de sementes de uva também é bem quisto dado seu conteúdo de compostos fenólicos e diferentes procianidinas. São os efeitos benéficos sobre o corpo humano decorrente das propriedades antioxidantes e atividades biológicas dessas substâncias que as tornam interessantes para a pesquisa, visto que pouco é conhecido sobre a ação dos compostos fenólicos individuais (MAIER et al., 2009). Por isso, é importante caracterizar a quantidade de fitoquímicos nas diferentes partes dos vegetais que podem ser aplicados na produção de alimentos nutracêuticos (LUTZ et al., 2011).

Compostos fenólicos apresentam uma variedade estrutural enorme podendo ser encontrados desde simples porções com um anel aromático hidroxilado até moléculas poliméricas complexas (YANG, MARTINSON e LIU, 2009). Algumas estruturas químicas dos compostos fenólicos foram apresentadas na Figura 5.

Os principais compostos fenólicos presentes em bagas de uvas são os ácidos hidroxibenzoicos (*e.g.*, ácido gálico), ácidos hidroxicinâmicos (*e.g.*, ácido cafeico) e derivados do estilbeno (*e.g.*, resveratrol), os quais são substâncias não-flavonoides. Já os flavonoides incluem as antocianinas, flavan-3-óis (*e.g.*, catequinas e procianidinas) e flavanois (*e.g.*, quercetina) (LUTZ et al., 2011). Logo, os polifenóis presentes na uva são divididos em duas classes: os não-flavonoides, como grande marco o resveratrol, e os flavonoides, tais como a quercetina e a catequina, geralmente encontrados nas sementes e na casca das uvas (ANDRADE, 2006).

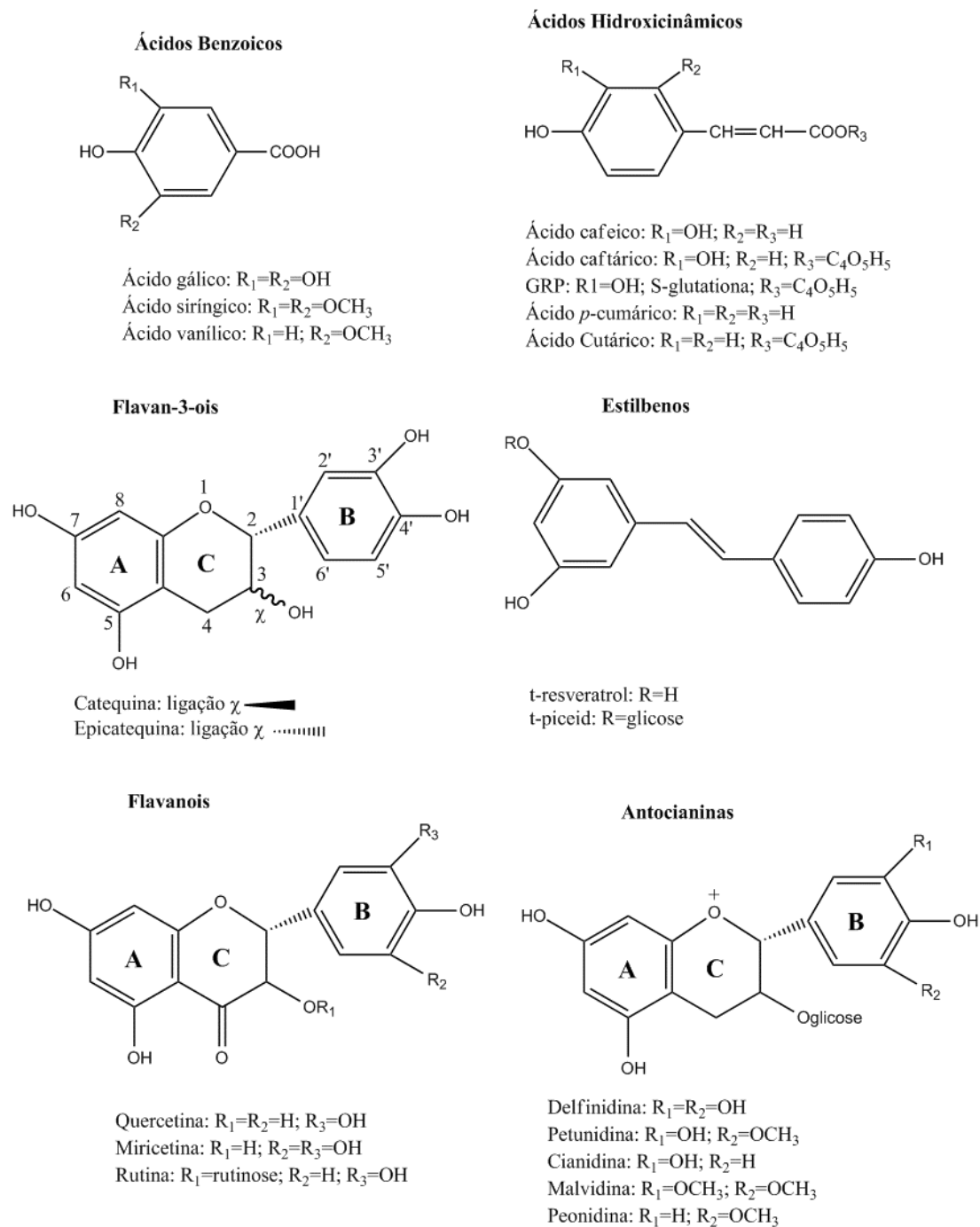


Figura 5. Várias estruturas químicas de compostos fenólicos.

Fonte: Adaptado de ZOU et al. (2002).

A composição de polifenóis nas diversas espécies de uvas existentes depende da variedade de uva, da parte do fruto analisada, do seu cultivo, armazenamento e processamento (LUTZ et al., 2011), das condições ambientais, do tipo de solo e colheita (YANG, MARTINSON e LIU, 2009). Essa composição é formada por uma grande quantidade de substâncias fenólicas, destacando-se os ácidos cinâmicos, ácidos benzoicos, taninos

condensáveis (proantocianidinas), flavonoides e o resveratrol (SHIRAHIGUE, 2008; SANTOS, 2009).

A distribuição total de polifenóis nas sementes, cascas, polpa e suco de uvas são, respectivamente, 64%, 30%, 1% e 5% aproximadamente (YANG, MARTINSON e LIU, 2009).

Uma outra grande família de compostos fenólicos presentes nas sementes e cascas de uvas compreendem, principalmente, o ácido gálico, as catequinas, as epicatequinas, as galocatequinas, as epigalocatequinas e seus correspondentes polímeros resumidos sob o nome de flavan-3-ol (GUERRERO et al., 2009). No entanto, flavonoides, antocianinas e resveratrol estão presentes na casca das uvas, enquanto que catequinas e proantocianidinas estão tanto na casca quanto nas sementes (YANG, MARTINSON e LIU, 2009).

O ácido gálico pode ser encontrado com frequência nos vegetais na sua forma esterificada (HASLAM, 1996), enquanto os flavonoides, exemplificados pelas catequinas, epicatequinas e procianidinas, estão presentes nos alimentos e bebidas (SOLEAS et al., 1997; FREITAS et al., 2004). Estas apresentam um importante papel na ação antioxidativa de lipídios e atuando contra a oxidação do LDL (*low density lipoproteins* – lipoproteínas de baixa densidade), possuindo, dessa maneira, uma atividade antioxidante maior que a do α -tocoferol (TEISSEDRE et al., 1996; FREITAS et al., 2004).

O trans-resveratrol é um tri-hidroxi-estilbeno presente nas uvas vermelhas apresentando um papel crucial na saúde do homem, na coagulação e regulação do metabolismo de lipoproteínas e mecanismos oxidativos (GOLDBERG et al., 1995).

Frémont et al. (1999) comprovaram a ação do resveratrol sobre radicais livres atuando no retardamento do envelhecimento celular e orgânico. Além do mais, as procianidinas (antigamente denominadas taninos condensados – composto fenólico presente na uva) exercem efeito de proteção do endotélio vascular por meio da melhora da resistência de suas fibras.

Pascual-Martí et al. (2001) relataram que o resveratrol existe em duas formas isoméricas: cis e trans. No entanto, somente a conformação trans foi relatada na composição de *Vitis vinifera* e que ambas as conformações se fazem presentes nos vinhos comerciais. Além disso, os autores afirmaram que o resveratrol é importante na proteção do organismo contra doenças de origem coronária, arteroesclerose e câncer.

Nos últimos anos a busca por compostos fenólicos se tornou mais intensa, pois essas substâncias são antioxidantes naturais e apresentam papel importante no sabor e coloração de

alimentos (ZOU et al., 2002), além de serem benéficas ao organismo humano (PALMA et al., 2002), reduzindo a incidência de arterosclerose, doenças do coração (GOLDBERG et al., 1995), vários tipos de câncer e disordens dermaticas (GERMAN et al., 1997; POUDEL et al., 2008). Vale notar que a Organização Mundial de Saúde alerta o fato de as doenças não comunicáveis (problemas coronários, diabetes, hipertensão e obesidade) serem motivos de preocupação para as políticas de saúde pública visto que, espera-se que até 2020, estas sejam responsáveis por 70% dos casos de óbito em países em desenvolvimento (WHO, 2007).

De acordo com os resultados reportados por Santos (2009), as quantidade de compostos polifenólicos totais, analisados como equivalentes de ácido gálico, encontradas nas sementes de uvas situaram-se na faixa 89,83 - 122,35 mg_{EAG} g⁻¹. Tais resultados corroboram os valores encontrados por Bozan et al. (2008), que analisaram as sementes de 11 variedades de uvas (extração Soxhlet com hexano), obtendo valores entre 79,2 e 154,6 mg_{EAG} g⁻¹. No entanto, valores mais baixos foram encontrados por Iacopini et al. (2008) ao analisarem os extratos de sementes e cascas (separados manualmente e extraídos com etanol acidificado) de 10 variedades de uvas italianas. Os valores reportados pelos autores encontram-se na faixa de 50,3 - 87,1 mg_{EAG} g⁻¹ para as sementes e 40,0 - 57,9 mg_{EAG} g⁻¹ para as cascas.

Poudel et al. (2008) estudaram e caracterizaram as sementes e as cascas de uvas nativas do Japão segundo a quantidade de compostos fenólicos totais. Foram analisadas 5 variedades silvestres e duas variedades cultivadas no país. As uvas foram prensadas manualmente para remoção do suco e as cascas e sementes foram separadas, também manualmente. Após moagem das mesmas um extrato foi obtido mediante solução acidificada de metanol. As sementes da uva *Shiragabudou* (*V. shiragai*) apresentaram a maior quantidade de fenólicos: 16,5 mg_{EAG} g⁻¹ semente fresca. A composição de fenólicos totais, flavonóis totais e procianidinas, respectivamente, nas sementes foi de 3,6 - 16,5 mg_{EAG} g⁻¹, 0,7 - 5,5 mg_{equivalente quercetina} g⁻¹ e 3,3 - 8,8 mg_{equivalente catequina} g⁻¹ e nas cascas de 4,9 - 13,8 mg_{EAG} g⁻¹, 1,2 - 3,4 mg_{equivalente quercetina} g⁻¹ e 1,1 - 5,9 mg_{equivalente catequina} g⁻¹.

Procurando caracterizar a composição de compostos fenólicos presentes na casca e no suco de 4 espécies diferentes de uvas chilenas, Lutz et al. (2011) encontraram que a casca possui uma maior concentração de polifenóis totais e que nelas o perfil de concentrações é: catequinas > ácido cafeico > ácido gálico > resveratrol. Nas cascas as concentrações de polifenóis totais e antocianidinas situaram-se, respectivamente, na faixa de 63,2-129,0 mg_{EAG} g⁻¹ e 0,20-1,73 mg_{cianidida-3-glicosídeo} g⁻¹, enquanto que para o suco as concentrações foram 275,1-564,6 mg_{EAG} L⁻¹ e 6,7-51,7 mg_{cianidida-3-glicosídeo} L⁻¹.

Quatorze variedades de uvas viníferas cujas sementes foram manualmente removidas foram o objeto de análise de Yang, Martinson e Liu (2009), os quais objetivaram a obtenção de um extrato com acetona e quantificação do perfil de polifenóis. Os autores relataram concentrações de polifenóis totais, flavonoides e antocianinas na faixa de, respectivamente, 201,1-424,6 mg_{EAG}/100g_{amostra}, 97,8-301,8 mg/100g_{amostra} e 8,1-239,6 mg/100g_{amostra}.

Já Katalin et al. (2010) estudaram a diferença no perfil de polifenóis entre 7 variedades de uvas brancas e vermelhas extraíndo essas substâncias apenas das cascas das uvas e empregando uma mistura água-etanol em Soxhlet. As concentrações de polifenóis, flavonoides e catequinas nos extratos de uvas brancas foram inferiores do que os valores reportados para os de uva vermelha sendo este último perfil, respectivamente, 731-3489 mg_{EAG}/kg, 400-2595 mg_{EAG}/kg e 326-1406 mg_{EC}/kg.

2.4.4. Taninos e o núcleo flavan-3-ol

Dois importantes grupos de polifenóis presentes nas uvas são as proantocianidinas (pertencentes a família do flavan-3-ol e, antigamente, denominadas taninos condensáveis) (Sun e Sprunger, 2005) e as antocianidinas (MUÑOZ et al., 2008). São encontradas nas camadas internas das cascas das uvas e nas sementes e, praticamente, inexistentes na polpa sendo suas concentrações dependentes fortemente das condições climáticas e de cultivo das videiras (MUÑOZ et al., 2008).

Com massa molecular variando de 500 a 3.000 Daltons (taninos com massa molecular superior a 20.000 Daltons já foram citados na literatura especializada (HAGERMAN, 2002), taninos são as substâncias fenólicas capazes de precipitar proteínas. São classificadas em dois grupos devido à sua estrutura química e à sua reatividade em taninos hidrolizáveis ou taninos condensáveis (OH e HOFF, 1979).

O termo taninos condensáveis está caindo em desuso, dando lugar a uma nomenclatura química que melhor descreve a molécula, isto é, proantocianidinas. Esse conjunto de moléculas incolores são aquelas que liberam antocianidinas – pigmentos coloridos (SUN e SPRANGER, 2005) - mediante clivagem (a reação que ocorre é a clivagem da ligação C-C do interflavem em meio ácido sob altas temperaturas e não é devido à hidrólise propriamente dita da molécula) em álcoois sob alta temperatura, ou seja, pela via do ácido butanol (HAGERMAN, 2002).

As proantocianidinas possuem um núcleo fenólico flavan-3-ol característico de suas unidades monoméricas e poliméricas. As diferenças estruturais entre as diversas formas desta classe de compostos se dá pela hidroxilação dos carbonos C₅ e C₇ no anel A, na substituição da posição 3 do heterociclo ou, ainda, nas posições 3', 4' e 5' do anel B (SUN e SPRANGER, 2005), conforme ilustrado na estrutura química das moléculas da

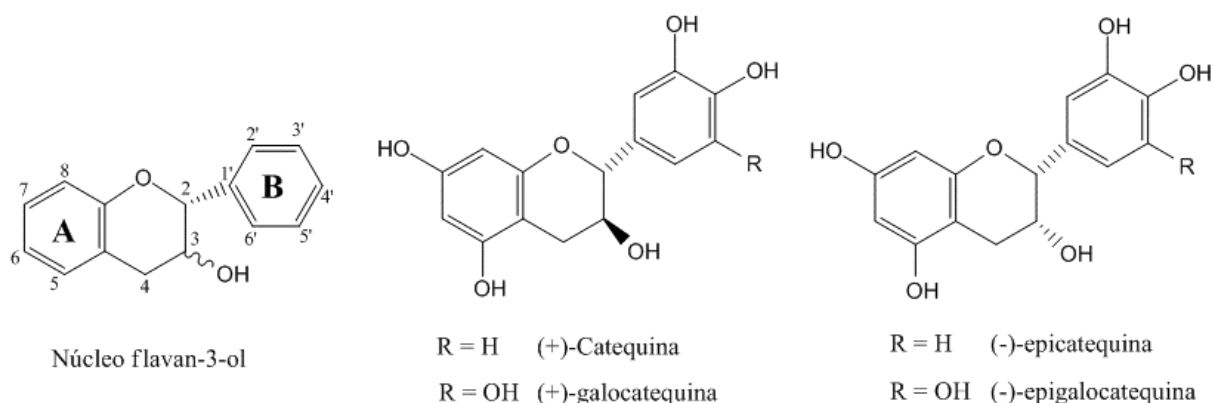


Figura 6.

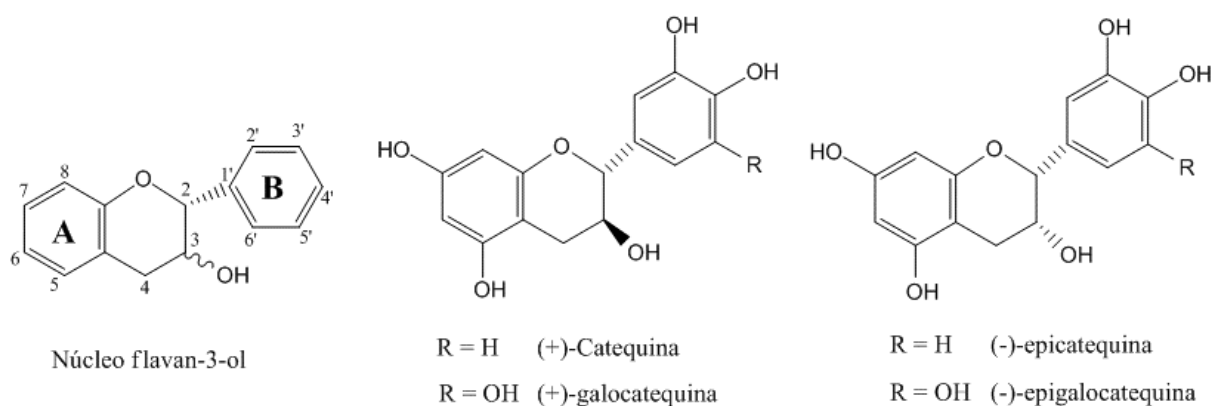


Figura 6. Núcleo fundamental do flavan-3-ol e suas principais unidades monoméricas das proantocianidinas.

Fonte: Adaptado de SUN e SPRANGER (2005).

A estrutura das proantocianidinas depende da forma da unidade fundamental do flavan-3-ol, do seu grau de polimerização e do tipo de ligação entre as unidades monoméricas (SUN e SPRANGER, 2005) e a sua estrutura geral foi apresentada na Figura 7. A união dos monômeros ocorre pelo acoplamento de dois monômeros mediante uma ligação C-C entre o C₈ do anel-A e o C₄ do heterociclo, sendo possível quatro acoplamentos nomeados, B-1, B-2, B-3 e B-4 (respectivamente, epicatequina-(4β→8)-catequina, epicatequina-(4β→8)-

epicatequina, catequina-(4 α →8)-catequina e catequina-(4 α →8)-epicatequina) (HAGERMAN, 2002).

Catequinas e epicatequinas são os dois principais monômeros encontrados nas uvas em quantidades aproximadamente iguais (algumas centenas de mg por 100 g de sementes secas) dependendo, então, do tipo de cultivar analisada. A vinificação é responsável por retirar somente uma pequena fração das catequinas e procianidinas das sementes tornando, dessa maneira, o bagaço rico em compostos antioxidantes (aproximadamente 4 g kg_{semente}⁻¹) (HATZIDIMITRIOU et al., 2007).

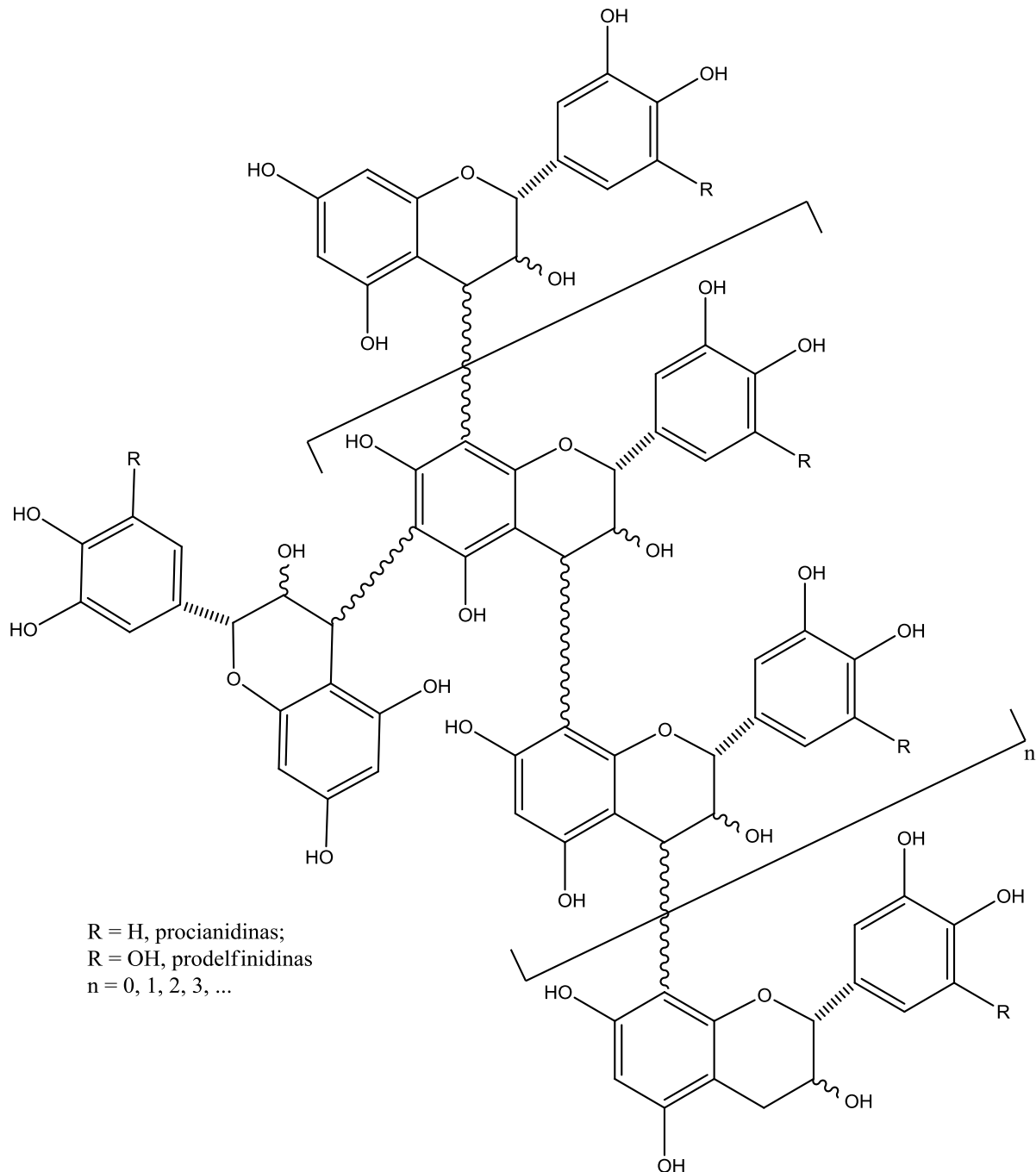


Figura 7. Estrutura geral das proantocianidinas.
 Fonte: Adaptado de SUN e SPRANGER (2005).

O grande poder de atividade farmacológica dos taninos é creditado, em diferente grau de intensidade, a três características distintas (HASLAM, 1996):

- À complexação com íons metálicos (ferro, manganês, vanádio, cobre, alumínio, cálcio e outros);
- Devido à capacidade sequestradora de radicais livres e atividade antioxidante;

- Possuir habilidade de complexar com macromoléculas como proteínas e polissacarídeos.

É devido à grande diversidade de componentes presentes no grupo dos taninos e a sua diversidade estrutural que os métodos analíticos de análise em plantas e quantificação tornam-se complexos. Além disso, muita pesquisa ainda deve ser desenvolvida no sentido de melhorar e desenvolver métodos visando melhor o entendimento dos taninos (SCHOFIELD, MBUGUA e PELL, 2001). As técnicas incluem:

- Reação colorimétrica do butanol ácido devido à catálise ácida da despolimerização oxidativa dos taninos condensados em antocianidinas vermelhas e sua identificação via espectrofotometria na região da luz visível ($\lambda_{\text{max}}=545$ nm para cianidinas e $\lambda_{\text{max}} = 557$ nm para delphinidinas), conforme mostrado na Figura 8.

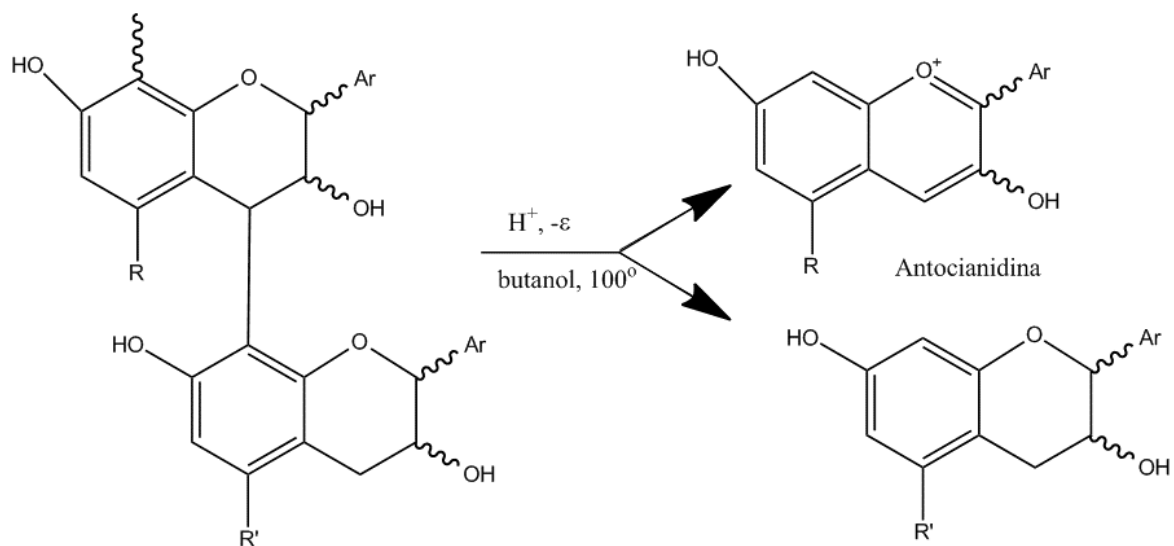


Figura 8. Reação entre taninos e o butanol ácido.

Fonte: Adaptado de SCHOFIELD, MBUGUA e PELL (2001).

- Reação da vanilina com taninos, em meio ácido (normalmente emprega-se o ácido sulfúrico como catalisador) e consequente formação de complexos coloridos e quantificação via espectrofotometria, conforme mostrado na Figura 9.

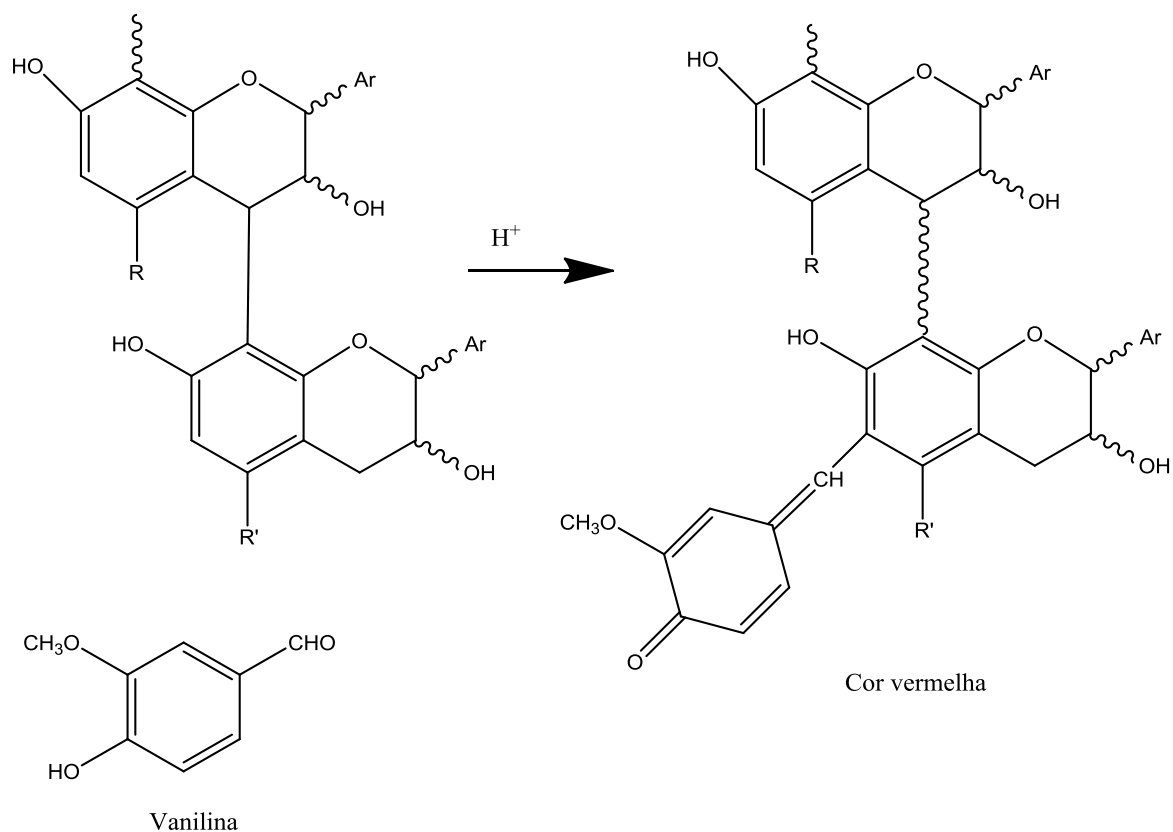
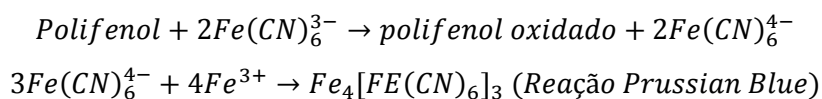


Figura 9. Reação entre taninos e a vanilina.

Fonte: Adaptado de SCHOFIELD, MBUGUA e PELL (2001).

- Método colorimétrico para polifenóis totais. A determinação de polifenóis totais se dá pelos métodos Prussian Blue de 1977 (oxidação do fenolato com redução do íon $Fe(CN)_6^{3-}$), e método de Folin-Denis, de 1912 modificado por Folin e Ciocalteu em 1927 (redução do íon fosfotungstênico ou fosfomolibdênio). Tais métodos foram modificados ao longo dos anos e atualmente o mais empregado é àquele descrito pela *Official Methods of Analysis of AOAC International* (1975).



- Métodos que envolvem a clivagem ácida da ligação da interflavona como a reação colorimétrica do butanol ácido exemplificada anteriormente ou a condensação com benzil-mercaptanas (tiólise) e degradação do floroglucinol, conforme mostrado na Figura 10.

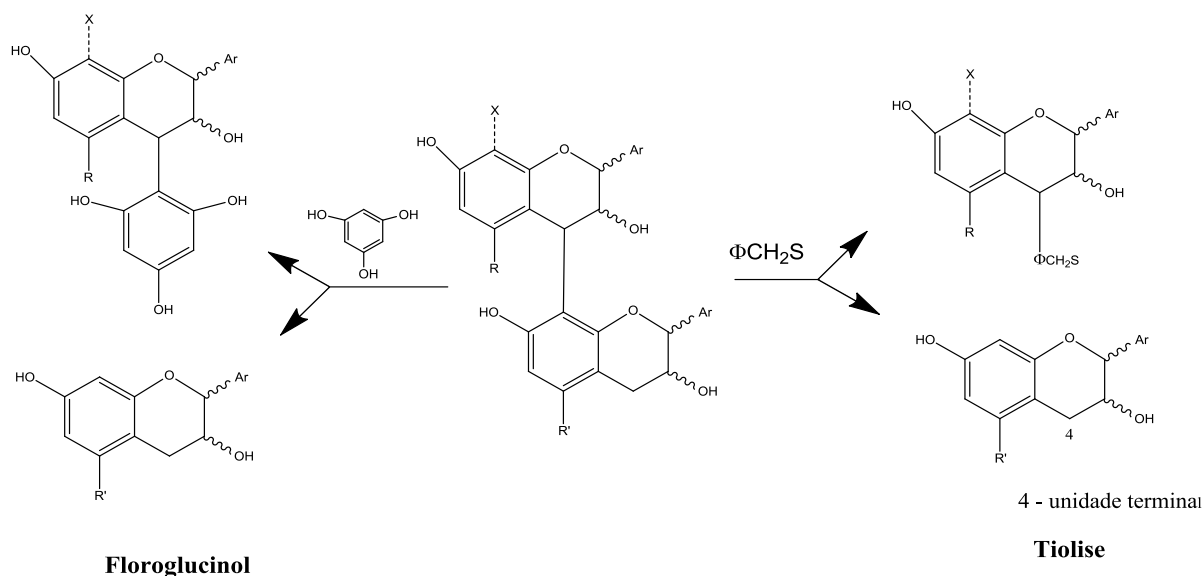


Figura 10. Reação de tiólise e condensação do floroglucinol com taninos.

Fonte: Adaptado de SCHOFIELD, MBUGUA e PELL (2001).

- Métodos gravimétricos embasados na precipitação dos compostos fenólicos com sais de ytterbio (Yb^{3+}) ou com polivinilpirrolidona (PVP).
- Técnicas de inibição enzimáticas
- Análises com precipitação de proteínas, sendo que o mais comum utiliza a proteína BSA com brilhante azul de Remazol.
- Cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa ou com fase normal podem ser aplicadas para quantificar os taninos de baixa massa molar ou alto e moderada massa molar, respectivamente, em amostras vegetais.

2.4.5. Carotenoides

São duas as formas pela qual a vitamina A é encontrada nos alimentos: pré-formada como retinol, ésteres de retinila ou ácido retinoico ou como pró-vitamina A e carotenoides, sendo este último o principal meio de obtenção de vitamina A pela população de países subdesenvolvidos (MIRANDA 2004).

A formação estrutural dos carotenoides, encontrados nos alimentos, consiste em tetraterpenos constituídos de 40 carbonos formados a partir de oito estruturas C_5 com simetria estrutural no centro da molécula. Apresentam como característica marcante o fato de absorverem a luz do espectro visível devido às duplas ligações emitindo os comprimentos de

ondas no amarelo, laranja e vermelho característico dos alimentos ricos em carotenoides. Os carotenos são carotenoides constituídos apenas por átomos de carbono e hidrogênio (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001) e relacionam-se ao odor das uvas, pois degradam-se em isoprenoides voláteis (BUNEA et al., 2012).

Apenas dois compostos representam cerca de 85% dos carotenoides mais importantes, sendo estes a lutenina e o β -caroteno, sendo este último mostrado na Figura 11. Os 15% restantes são formados por neocromo, neoxantina, violaxantina, flavoxantina e outros carotenoides (BUNEA et al., 2012).

O retinol (também denominado vitamina A) possui estrutura química bem próxima do β -caroteno, com exceção de uma molécula de água extra na sua cadeia lateral. Por isso, o β -caroteno é um importante precursor de vitamina A, sendo a este atribuído o valor máximo de atividade pró-vitamina A devido ao anel β com nenhuma substituição na ligação dupla e unido a uma cadeia C_{11} (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

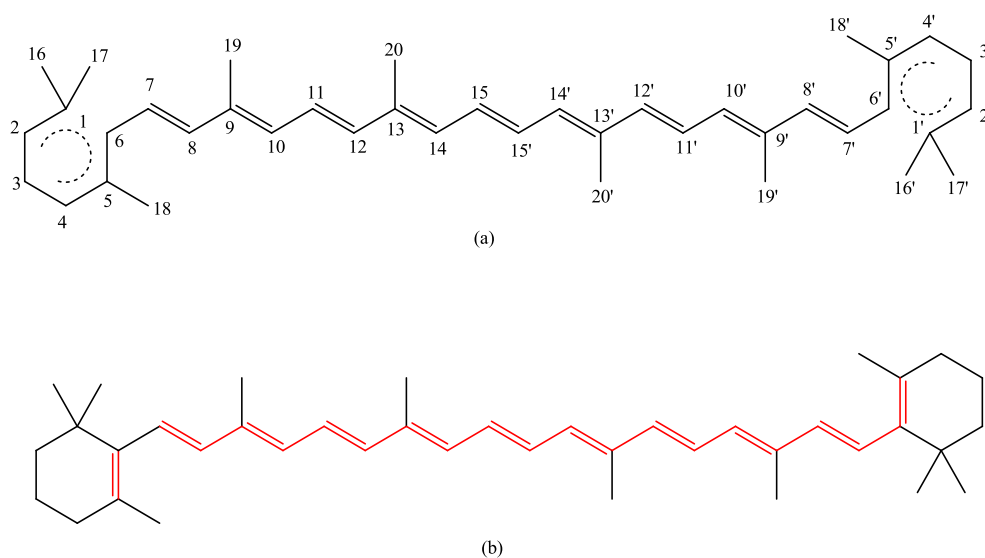


Figura 11. (a) Molécula de β -caroteno e (b) grupo cromóforo na estrutura do β -caroteno.
Fonte: SAINI et al. (2015).

Devido ao seu importante papel na formação de pigmentos cromóforos do olho humano, a falta de vitamina A no organismo pode induzir a Hipovitaminose A causadora de xerofthalmia, cegueira e morte prematura e, essa hipovitaminose, apresenta ocorrência acentuada em áreas subdesenvolvidas (RIBEIRO, 2008).

A composição de carotenoides em alimentos varia segundo uma série de fatores, tais como, o tipo de alimento (plantas tuberosas, raízes, sementes, folheáceas), grau de maturação

do vegetal, geografia e clima do terreno, manuseio durante a colheita e tratamentos posteriores como processamento e armazenamento (RODRIGUEZ-AMAYA, 1993; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Além disso, a distribuição dos compostos carotenoides não é uniforme nas diversas partes constituintes do alimento como, por exemplo, entre a casca e a polpa de um mesmo fruto (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Já é parte do conhecimento humano que as bagas das uvas possuem compostos carotenoides. Além disso, as espécies de uvas nativas de regiões quentes apresentam, em geral, maiores quantidades de carotenoides sendo que, quando o fruto é cultivado voltado diretamente para a luz solar essa concentração se torna menor do que a dos frutos mantidos na sombra (CRUPI et al., 2010).

Charoensiri et al. (2009) analisaram o teor de β -caroteno em frutos diversos dos mercados de Bangkok e Tailândia obtendo $616 \mu\text{g } 100\text{g}_{\text{fruto}}^{-1}$ (amostra representativa). Além disso, o melão tailândes (*Citrulus vulgaris*) apresentou o maior teor de β -caroteno com valor de $1040 \mu\text{g } 100\text{g}_{\text{fruto}}^{-1}$.

Bunea et al. (2012) afirmaram que existem poucos estudos na literatura abordando a composição de carotenoides em uvas e apresentaram como resultados a concentração de β -caroteno na faixa de $504,9\text{-}593,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ de extrato de casca da uva Muscat Ottonel. Os autores relataram que do total de carotenoides encontrados, 85 % era constituído por β -caroteno e luteína e, ainda, afirmaram que a razão entre luteína e β -caroteno é altamente dependente da região de cultivo das uvas e de seus fatores endógenos (varietal).

Quatro variedades de uvas foram submetidas à extração com hexano e dietil éter para obtenção de carotenoides. Foram relatados por Crupi et al. (2010) que 90 % dos carotenoides encontrados foram luteína e β -caroteno sendo suas concentrações, respectivamente, $130\text{-}682 \mu\text{g kg}_{\text{fruta}}^{-1}$ e $590\text{-}1370 \mu\text{g kg}_{\text{fruta}}^{-1}$. Além disso, os autores concluíram que a concentração de β -caroteno foi de 2 a 4 vezes maior do que a de luteína. Já a pesquisa de Oliveira et al. (2006) utilizando extração com éter/hexano em uvas inteira e sem sementes, reportaram $168\text{-}910 \mu\text{g}_{\beta \text{ caroteno}} \text{ kg}_{\text{fruta}}^{-1}$ e $210\text{-}1044 \mu\text{g}_{\text{luteína}} \text{ kg}_{\text{fruta}}^{-1}$ notando, portanto, grande variação na concentração de carotenoides dentre as espécies de uvas.

O trabalho de Saini et al. (2015) resume a concentração dos principais carotenoides encontrados em diversas matrizes vegetais. Alguns desses dados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Relação do conteúdo dos principais carotenoides em frutos

Matriz	Nome Científico	Luteína	β -caroteno	Licopeno	Carotenoides totais	Referência
Acerola	<i>Malpighia glabra</i>	1,3	12	--	--	Rodriguez-Amaya (2008)
Banana	<i>Musa paradisiaca</i>	0,4	0,66	--	1,24	Lokesh et al. (2014)
Uva	<i>Vitis vinifera</i>	0,47	0,23	--	--	Bunea et al. (2002)
Milho	<i>Zea mays</i>	13,1	--	--	--	Maurer et al. (2014)

*Valores em μg por grama de fruto fresco; Fonte: Adaptado de SAINI et al. (2015)

Os carotenoides são investigados pelos cientistas há mais de cem anos, porém, ainda existem lacunas de informações fazendo com que muito esforço seja realizado na correta determinação da vitamina A nos alimentos. Existem técnicas modernas muito onerosas para a determinação da pró-vitamina A, então, utilizam-se outras metodologias desenvolvidas com o intuito de serem mais simples, econômicas e rápidas e, mesmo assim, sem afetar a confiança dos dados obtidos (GODOY, 1993).

2.5. Técnicas de extração sólido-fluido

Um método extremamente comum no preparo de amostras sólidas é a extração sólido-líquido, também denominada de extração por solvente, sendo Soxhlet o maior expoente. Todavia, os métodos mais recentes de extração, tais como, extração por microondas, ultrassom e extração por fluido supercrítico, visam a melhorar a eficiência do processo mediante a manipulação da temperatura e pressão do processo proporcionando, dessa maneira, a diminuição do tempo de trabalho e permitindo ao solvente extrair várias substâncias simultaneamente, além de serem técnicas relativamente simples de serem automatizadas (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

O método tradicional para obtenção do óleo de semente de uva consiste na prensagem da semente inteira em uma prensa hidráulica ou na extração em prensa helicoidal com sementes moídas e aquecidas. Porém, ambos os processos apresentam uma baixa eficiência e, atualmente, foram substituídos pela extração com solventes, sendo o hexano o mais comum. Após a extração, o óleo cru é neutralizado, branqueado com emprego de carvão ativado e argila e, então, desodorizado pelo emprego de vácuo (LUQUE-RODRIGUEZ et al., 2005).

A Figura 12 contém o diagrama de blocos para o processo de extração de biomassas empregando-se solventes orgânicos.

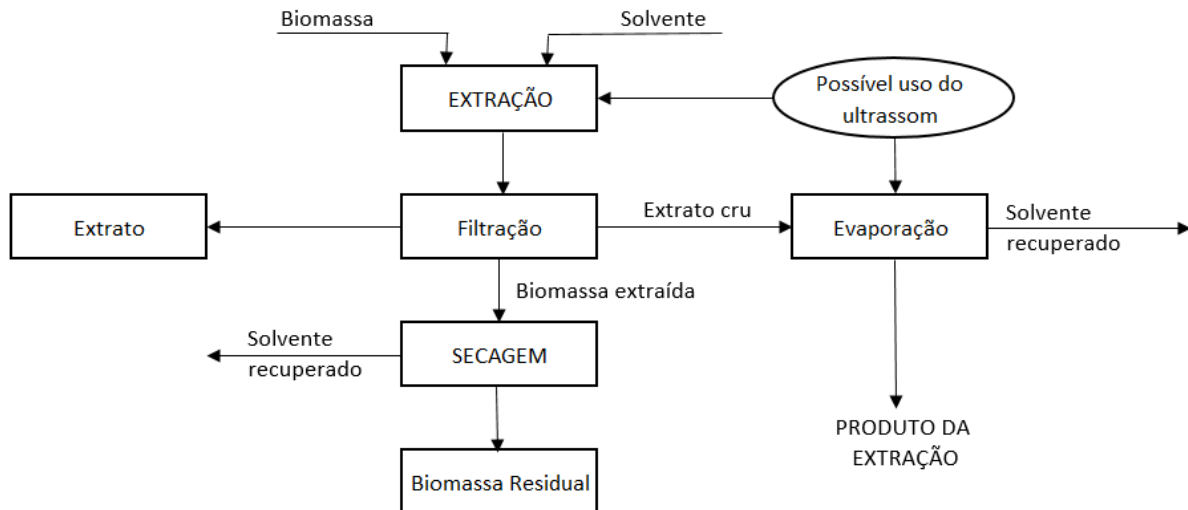


Figura 12. Processo de extração de biomassa utilizando-se de solventes.
 Fonte: Adaptado de MASON, CHEMAT e VINATORU (2011).

2.5.1. Extração por Soxhlet

Dois métodos são tradicionais na extração de óleo de sementes oleaginosas: a prensagem mecânica e a extração com solvente (comumente empregando hexano). Tais técnicas podem apresentar elevado custo de capital, riscos para a saúde humana ou até mesmo contaminação ambiental (RABRENOVIĆ et al., 2014). Os perçalcos das tecnologias tradicionais orientaram a busca por métodos mais verdes ao ambiente e mais econômicos (LI et al., 2016).

A grande vantagem de realizar a extração por prensagem mecânica é a manutenção das propriedades das substâncias bioativas como ácidos graxos, polifenóis, flavonoides e tocofereóis, porém, a desvantagem é o baixo teor em óleo resultante (LI et al., 2016).

A extração por Soxhlet foi inicialmente proposta em 1879 pelo cientista alemão Franz Ritter von Soxhlet (SOXHLET, 1879). Esta tem sido a técnica extrativa mais utilizada durante um longo período e se firmou como um método padrão por mais de um século e é, atualmente, a principal técnica de extração sólido-líquido utilizada como referência na comparação com demais metodologias (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

A técnica de extração por Soxhlet foi inicialmente desenvolvida para a separação de gordura do leite. A amostra sólida é armazenada em um recipiente no qual o solvente, recém condensado, se acumula gradualmente. Ao atingir um determinado nível, o líquido – agora constituído de solvente mais extrato - transborda para um balão de destilação que contém o solvente em constante estado de ebulição. É no balão de destilação que o extrato se acumula

continuamente até que a operação cesse (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998), conforme mostrado na Figura 13.

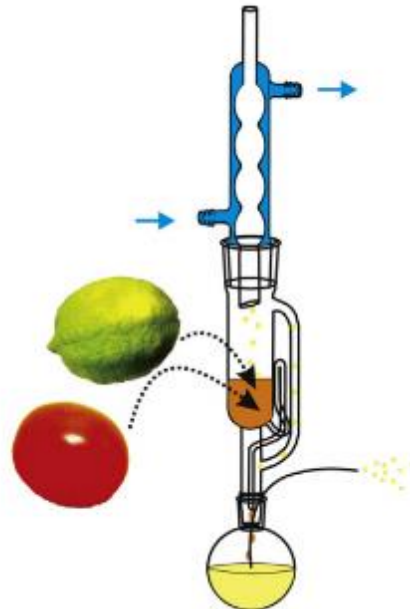


Figura 13. Esquema de uma extração Soxhlet.
Fonte: Adaptado de CHEN e URBAN (2015).

Em termos industriais, a extração de óleo a partir de sementes oleaginosas normalmente é realizada por meio de prensagem mecânica ou hidráulica, a qual segue uma etapa de extração com solventes orgânicos, a fim de melhorar a eficiência da quantidade de óleo extraída. Porém, para sementes cujo conteúdo de óleo é relativamente baixo, como é o caso da semente de uva, faz-se uso direto da extração com solventes orgânicos, visando à máxima remoção de óleo (BOURZEIX et al., 1996; ROMBAUT et al., 2014).

Segundo Castro e García-Ayuso (1998), algumas vantagens e desvantagens da utilização de extração sólido-líquido por Soxhlet são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens da utilização de extração por Soxhlet

Vantagem	Desvantagem
Contínuo contato da amostra com solvente puro	Grande quantidade de solvente empregada
Manutenção de alta temperatura no processo	Longo tempo de extração
Não necessita de filtração após extração	Operação onerosa
Aumento de produção mediante extrações em paralelo	Utiliza solventes tóxicos
Baixo custo dos equipamentos	Termodecomposição de substâncias sensíveis
Metodologia simples	Difícil empregar agitação na amostra
Não necessita de mão de obra especializada	Necessário separar o solvente após a extração
É capaz de esgotar a amostra do seu extrato	Restrito à seletividade do solvente
Independe da matriz sólida empregada	Difícil automação

2.5.2. Extração auxiliada por ultrassom

As técnicas de extração convencionais possuem desvantagens, tais como: alto consumo energético (podendo chegar a mais de 70% do total empregado no processo), alta emissão de CO₂ e consumo de químicos nocivos ao ser humano e ao ambiente. Tais perjúrios orientaram a procura por tecnologias mais limpas que utilizam menor quantidade de solventes e energia, menor tempo de operação, maior rendimento e melhor qualidade do extrato (KUMCUOGLO et al., 2013) como é o caso da extração auxiliada por ultrassom (CHEMAT et al., 2010).

O emprego do ultrassom é muito interessante na extração de biocomponentes de matrizes vegetais, como ervas de medicinais, partes de plantas e de determinados alimentos. Isto se deve ao fato dos vegetais, serem fontes renováveis de substâncias capazes de abastecer as indústrias farmacêuticas, alimentícias, de combustíveis e química (MASON, CHEMAT e VINATORU, 2011).

A tecnologia do ultrassom pode ser aplicada com baixa ou elevada intensidade, sendo a primeira um método não destrutivo de análise. Tal método é capaz de fornecer informações físico-químicas do sistema, como a composição de um produto, propriedades de transição de fase, tamanhos de partículas e tantas outras (RASO et al., 1999).

A sonoquímica está relacionada ao fenômeno de cavitação de bolhas formadas devido ao ultrassom (SIVAKUMAR e PANDIT, 1999). Na Figura 14 é representado o comportamento das bolhas em relação ao período oscilatório das ondas mecânicas durante o processo de cavitação que ocorre na extração auxiliada por ultrassom.

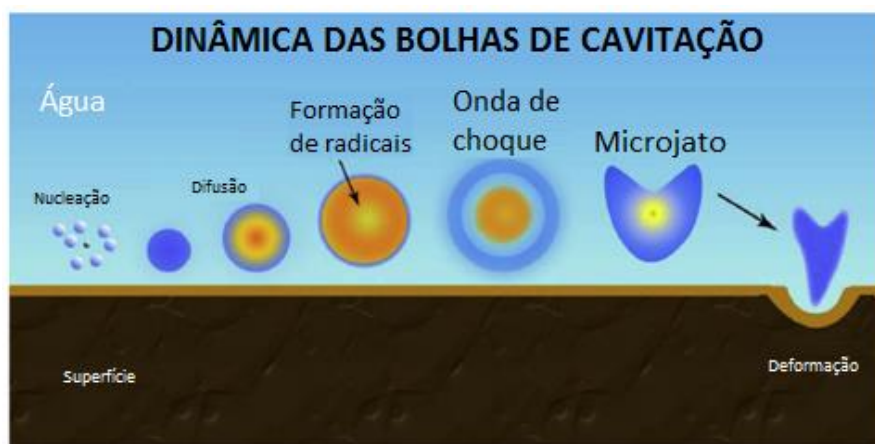


Figura 14. Mudança no tamanho das bolhas de cavitação devido ao período oscilatório das ondas mecânicas.

Fonte: Adaptado de POKHREL et al. (2016).

O ar dissolvido na solução formam bolhas durante o período oscilatório de baixa pressão das ondas sonoras. No entanto, quando pressão alta é dominante, as bolhas se comprimem e as partículas no seu interior emitem luz no comprimento de onda 200-800 nm durante 100 ps aproximadamente, em um processo denominado sonoluminescência. Foi por meio de tal fenômeno que as condições no interior da bolha de cavitação foram estudadas sendo constatados pressões de até 1000 atm e 5000 K de temperatura (SUSLICK e FLANNIGAN, 2008; BANG e SUSLICK, 2010; POKHREL et al., 2016). O aumento localizado de pressão e temperatura é um dentre vários fatores que justificam a melhora da transferência de massa na extração de biocomponentes de matrizes vegetais (MASON, CHEMAT e VINATORU, 2011).

O emprego de ultrassom junto com determinado solvente orgânico facilita os fenômenos de transporte melhorando a eficiência da operação de separação quando comparada com a técnica sem o auxílio de ondas sônicas. O aumento de pressão e temperatura proporcionado pelo ultrassom melhoram, respectivamente, a penetração da fase líquida na matriz sólida e a solubilidade e difusividade do solvente. No entanto, as desvantagens do método consistem na impossibilidade de renovar o solvente durante a extração, sendo a sua solubilidade limitante do processo, e a necessidade de etapas de pós-filtração e separação do solvente as quais acarretam maior tempo de operação, o aumento do consumo de solvente e a possibilidade de ocorrerem perdas ou de contaminação do material extraído (CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

A Figura 15 apresenta a comparação do processo de extração Soxhlet e o mesmo auxiliado por ultrassom.

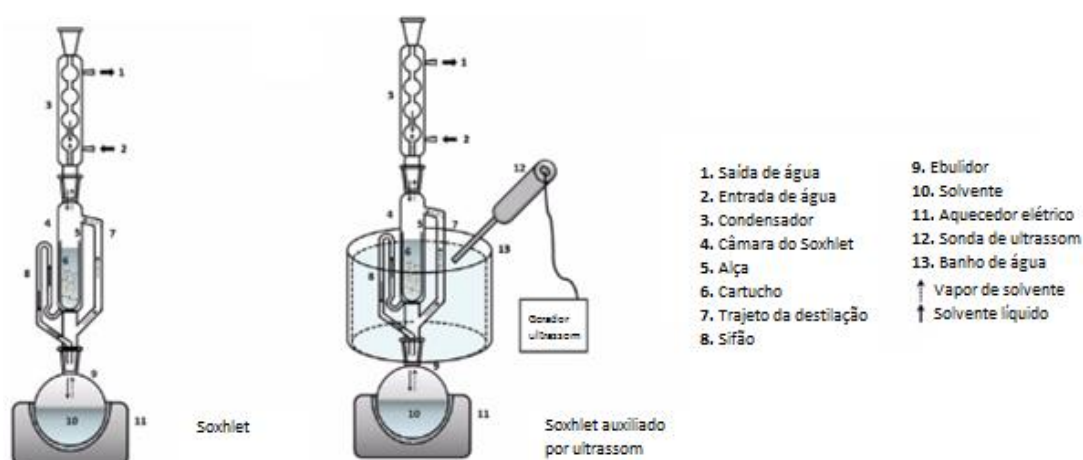


Figura 15. Extração Soxhlet e Soxhlet assistida por ultrassom.
Fonte: Adaptado de DJENNI et al. (2012).

A escolha da solução apropriada a se aplicar o ultrassom é um importante fator no desenvolvimento de processos, pois a sonoquímica depende dos tipos de íons e radicais formados no interior das bolhas de cavitação. Por isso, a escolha da composição química da solução deve considerar a pressão de vapor dos componentes presentes (POKHREL et al., 2016).

A Equação de Ryleigh, desenvolvida nos anos de 1980, demonstra como as bolhas de cavitação se comportam devido a oscilação de ondas mecânicas. No entanto, seu modelo matemático não considera os efeitos de viscosidade e de tensão superficial (POKHREL et al., 2016). A Equação 1 representa o modelo matemático de Ryleigh.

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2} (\dot{R})^2 = \frac{p - p_0}{\rho} \quad (1)$$

Em que R é o raio da bolha e \dot{R} e \ddot{R} são suas respectivas derivadas primeira e segunda em relação ao tempo e são funções do tempo, ρ é a massa específica, a diferença entre p e p_0 é a diferença de pressão devido a compressão e rarefação da bolha.

A diferença de pressão é calculada por meio de uma equação de onda conforme mostrado na Equação 2.

$$P(x,t) = A_{mp} \cos(\omega t - \beta x + \varphi) \quad (2)$$

Em que A_{mp} , ω , β e φ são, respectivamente, a amplitude, frequência, número de onda e ângulo de fase.

Uma modificação na equação de Ryleigh foi realizada por Plesset para incorporar os efeitos viscosos e a tensão superficial no comportamento da cavitação (POKHREL et al., 2016). A Equação 3 representa o modelo de Ryleigh-Plesset.

$$\ddot{R} + \frac{3}{2} (\dot{R})^2 + \frac{4\mu\dot{R}}{R} + \frac{2S}{\rho R} = \frac{p - p_0}{\rho} \quad (3)$$

Em que S é a tensão superficial do líquido e μ é a viscosidade.

As ondas sônicas propiciam, também, importante melhora dos índices de turgescência (quantidade de solvente entumescido por 1g de amostra previamente seca) da matéria seca a ser extraída e do índice de extração (quantidade de material extraído em relação a 100 gramas de matéria-prima). Por meio de tais índices, compara-se o processo de extração sônico de outras técnicas extrativas (MASON, CHEMAT e VINATORU, 2011).

2.6. Modelos matemáticos em processos de extração com solventes orgânicos

O emprego de diferentes técnicas extrativas em materiais de origem vegetal está relacionada com os tipos de componentes extraídos, como substâncias antioxidantes, por exemplo. Tais técnicas consideram a química e a distribuição desigual da substância de interesse na matriz vegetal, na qual, a título de exemplo, os polifenóis solúveis apresentam maiores concentrações nos tecidos externos de frutas e grãos quando comparados aos tecidos internos. Porém, não existe uma metodologia padrão para a extração dos compostos fenólicos em sua totalidade, evidenciando, portanto, a necessidade de pesquisas na determinação de compostos fenólicos de materiais alimentícios (KRISHNAN et al., 2013).

Os modelos matemáticos que descrevem as curvas de extração (massa de soluto/massa de sólido) baseiam-se fundamentalmente em balanços diferenciais mássicos no processo extrativo ou nos modelos difusivos considerados. As diferenças entre os autores dá-se no modo de integração do balanço e nas hipóteses consideradas. As hipóteses resumidas por Campos (2005) são:

- Processo com temperatura e pressão constantes;
- O solvente está isento de soluto no início do processo;
- As propriedades físicas e morfológicas do sólido são constantes (porosidade, diâmetro e teor de óleo);
- A composição do soluto não se altera durante a extração;
- O transporte do soluto no interior da partícula é um fenômeno difusional;
- A concentração de óleo no solvente está relacionada com a concentração de óleo no interior da partícula mediante um equilíbrio linear.

A Tabela 8 contém os principais modelos de transferência de massa utilizados na modelagem de processos extrativos, juntamente com o fundamento no qual seu desenvolvimento foi baseado.

Tabela 8. Modelos de transferência de massa empregados na modelagem da extração

Modelo	Fundamento	Proposto
Sovová	Balanço diferencial	Sovová (1994)
Logístico	Balanço diferencial	Martinez et al. (2003)
Dessorção	Balanço diferencial	Tan e Liou (1989)
Difusão	Difusional	Crank (1975)
Difusivo de Placa	Difusional	Bartle et al. (1991)

Fonte: Adaptado de Campos, 2005

O conhecimento dos modelos matemáticos que descrevem o processo de extração, ou seja, dos seus parâmetros cinéticos, é importante, já que os parâmetros desses modelos fornecem uma maneira de melhorar o uso de energia (condições de operação), tempo (duração do processo), matéria-prima (volume do extrator) e solvente (vazão) no processo (KRISHNAN et al., 2013). É por meio da habilidade de prever o curso do processo de extração, que tornam a modelagem e otimização de uma planta industrial uma importante ferramenta (GASPAR et al., 2003). Além disso, tais modelos contribuem para o aumento de escala de processos de escala laboratorial para escala piloto ou mesmo industrial (REVERCHON, 1997).

Conforme apresentado por Brăţfălean et al. (2007), a estratégia para análise de um processo de extração consiste em três etapas sequenciais:

- Preparar a metodologia experimental estabelecendo os parâmetros do processo e analisando suas variáveis e relações, a fim de obter um método simples e consistente;
- Realizar a modelagem matemática do processo ;
- Determinar os parâmetros do modelo (simulação) ajustados aos dados do processo obtidos mediante metodologia experimental (interpretação).

Determinar uma equação ou conjunto de equações as quais representem a evolução do processo, neste caso da extração ao longo do tempo, é o objetivo da modelagem (BRĂTFĂLEAN et al., 2007).

A escolha do modelo matemático envolve saber, a priori, onde o soluto localiza-se no interior do substrato, podendo este estar intimamente mais ou menos unido ao sólido insolúvel. Sobre a presença do soluto na matriz vegetal de modo mais livre para o mais intrínseco, tem-se: disperso na superfície do sólido; adsorvido na superfície exterior da partícula; localizado no interior dos poros; e armazenado no interior de estruturas celulares (REVERCHON, 1997).

A literatura afirma que a taxa de extração de óleos a partir de uma matriz vegetal é limitada pelo processo de difusão intraparticular, sendo constatado um período de rápida extração onde aproximadamente 60-80% do óleo é removido. Isto se deve ao fato do óleo estar facilmente extraível devido ao pré-tratamento mecânico realizado na matéria-prima, tratamento este que libera o óleo da matriz vegetal expondo-o na superfície da partícula fragmentada. O restante do soluto encontra-se no interior do sólido e precisa ser difundido inicialmente para, então, ser extraído sob uma lenta taxa (GASPAR et al., 2003).

A existência dos mecanismos de resistência à transferência de massa ou a ocorrência de situações de equilíbrio, assim como a mudança do mecanismo gerador da transferência mássica, podem ser constatados experimentalmente e devem ser utilizados na escolha e no ajuste dos modelos matemáticos (REVERCHON, 1997). Por isso, o modelo matemático de extração precisa considerar, além da retenção intraparticular do soluto, também, a retenção de óleo no solvente mediante um balanço de massa na fase fluida (GASPAR et al., 2003).

Na literatura existem diversos modelos matemáticos que descrevem o processo de extração com solventes, no entanto, os modelos que consideram o sólido como um meio heterogêneo tendem a fornecer melhores ajustes aos dados experimentais, quando comparados aos modelos que adotam homogeneidade no interior da partícula. Essa diferença é esperada devido à existência de vários possíveis mecanismos de migração do óleo do interior celular para o seio da fase fluida. No entanto, tais modelos mais robustos levam ao questionamento de como a constante cinética (posto que tais modelos empregam cinéticas de extração de primeira ou segunda ordem) pode representar vários mecanismos num único valor constante e, também, representar as propriedades geométricas da partícula (RUIZ et al., 2011).

2.6.1. Coeficiente de difusividade – Segunda Lei de Fick

O coeficiente de difusão ou difusividade efetiva é uma propriedade que surge no equacionamento de fenômenos de transferência de massa, para descrever o comportamento de uma substância qualquer no interior de um material sólido poroso, em um processo denominado difusão. A proporcionalidade entre o fluxo molar devido a difusão molecular e o gradiente de concentração é fornecido pela segunda lei de Fick e a constante de proporcionalidade denomina-se difusividade efetiva.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (4)$$

Em que D_{eff} é a difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); C é a concentração de soluto (kg m^{-3}); r é a coordenada radial (m).

Na Equação 4 foi considerado partícula com formato esférico e gradiente de concentração apenas no sentido radial à partícula.

Crank (1975) desenvolveu soluções analíticas para a segunda lei de Fick, assumindo distribuição uniforme do soluto no interior do sólido, que o mecanismo limitante do processo de transferência de massa é a difusão no interior da partícula e que o coeficiente de difusividade é constante.

$$E = \frac{C_S - C_S^*}{C_{S0} - C_S^*} = \frac{C_L^* - C_L}{C_L^*} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2}} \quad (5)$$

Em que: E é o material não extraído até o tempo t (-); C_S é a concentração de soluto no sólido no tempo t (kg m^{-3}); C_S^* é o conteúdo de soluto do sólido no equilíbrio (kg m^{-3}); C_L é a concentração de soluto no solvente no tempo t (kg m^{-3}); C_{S0} é a concentração inicial de soluto no sólido (kg m^{-3}); C_L^* é a concentração de soluto no solvente no equilíbrio (kg m^{-3}).

Como essa série converge rapidamente, a aproximação para os primeiros termos oferece um pequeno erro nos cálculos. Apenas o primeiro termo pode ser utilizado na extração de materiais vegetais na qual se desconsidera a existência de resistências externas ao fenômeno (SCHWARTZBERG, 1975).

$$E = \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-at} \rightarrow \ln E = \ln \frac{6}{\pi^2} - a \cdot t = -0,49 - a \cdot t \quad (6)$$

Em que:

$$a = \frac{\pi^2}{r^2} D_{\text{eff}} \quad (7)$$

2.6.2. Modelo matemático em que o mecanismo de transferência de massa da extração é difusivo

O modelo matemático, conforme descrito por Brăţfălean et al. (2007), envolve a difusão do soluto de interesse através de uma partícula sólida esférica sendo, então, extraído para o seio do solvente. As considerações adotadas pelos autores foram:

- Ausência de gradiente de concentração do soluto no interior do sólido no início do processo;
- Ocorrência de mistura intensa e ideal do solvente;
- O soluto é extraído da superfície do sólido devido à intensa agitação;
- O volume de líquido na camada ao redor da partícula sólida é finito;
- A difusão de soluto no interior do sólido é o mecanismo mandatório na cinética de extração.

A equação de transporte de massa aplicável a este modelo bem como suas condições iniciais e de fronteira foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) \\ t=0; 0 < r < R \rightarrow C_S = C_{S,0} \\ t > 0; r=0 \rightarrow \frac{\partial C_S}{\partial r} = 0 \\ t > 0; r=R \rightarrow -4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot D_{eff} \frac{\partial C_S}{\partial r} = V \frac{\partial C_L}{\partial t} \end{array} \right. \quad (8)$$

Em que C_S é a concentração de óleo no sólido (kg m^{-3}); C_L é a concentração de óleo na fase líquida (kg m^{-3}) e R é o raio da partícula esférica (m).

Um equilíbrio linear de primeira ordem para as concentrações no sólido e fluido foi considerada pelos autores e representada pela Equação 9.

$$C_L = k_{SL} \cdot C_S \quad (9)$$

Em que k_{SL} é a constante de distribuição do soluto transferido entre o sólido e o solvente (-).

A solução da equação diferencial parcial foi obtida por Brătǎlean et al. (2007) pelo uso do Método de Separação de Variáveis e foi apresentada na Equação (10) juntamente com a equação transcendental (Equação 11) necessária para sua resolução.

$$\frac{C_{s,0} - C_S}{C_{s,0} - C_{s,\infty}} = 1 + \frac{2 \cdot v \cdot R}{3 \cdot R} \sum_{n=1}^{\infty} \text{sen } \alpha_n \frac{(3 + v \cdot \alpha_n^2)^2 + 9 \cdot \alpha_n^2}{\alpha_n^2 (v^2 \cdot \alpha_n^2 + 3 \cdot v + 9)} e^{-\frac{\alpha_n^2 D}{R^2} t} \sin \frac{\alpha_n \cdot r}{R} \quad (10)$$

Em que V é o volume de solução ao redor da partícula (m^3); $C_{s,\infty}$ é a concentração de óleo remanescente no sólido (kg m^{-3}) e $\vartheta = \frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot k_{SL}}$.

$$\text{tg } \alpha_n = \frac{3 \cdot \alpha_n}{3 + v \cdot \alpha_n^2} \quad (11)$$

As seis primeiras raízes da equação transcendental foram apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Raízes da equação transcendental

v	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
∞	3.14	6.28	9.42	12.56	15.71	18.84
9.00	3.24	6.33	9.45	12.59	15.72	18.86
4.00	3.34	6.39	9.50	12.62	15.75	18.88
2.33	3.46	6.73	9.55	12.66	15.78	18.95
1.00	3.72	6.68	9.71	12.79	15.89	19.00
0.666	3.87	6.82	9.84	12.89	15.98	19.08
0.25	4.18	7.22	11.24	13.27	16.32	19.39
0.111	4.33	7.46	11.54	13.61	16.68	19.76
0	4.493	7.72	11.9	14.06	17.22	20.37

Fonte: Brătǎlean et al. (2007)

2.6.3. Modelagem matemática por meio de balanços mássicos na extração

De acordo com o modelo matemático descrito por Sovová (1994) e apresentado por Bucić-Kojić et al. (2013), para o processo de extração, a aplicação do balanço de massa na fase sólida resulta na Equação 12.

$$m_s \frac{d\bar{C}_S}{dt} = -J; \bar{C}_S(t=0) = \bar{C}_{S,0} \quad (12)$$

Em que m_s é a massa de partículas em base seca (kg), \bar{C}_S é a concentração de soluto no sólido ($\text{kg}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$) e J é a taxa de transferência de massa (kg s^{-1}).

O balanço de massa aplicado ao processo de extração fornece a relação entre a concentração de soluto no líquido e no sólido.

$$\bar{C}_S + \bar{C}_L = \bar{C}_{S,\infty} \quad (13)$$

Em que \bar{C}_L é o rendimento do processo ($\text{kg}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$); $\bar{C}_{S,\infty}$ é o conteúdo de soluto residual no sólido ($\text{kg}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$).

Assumindo o estabelecimento de um equilíbrio linear entre as concentrações de soluto no líquido e no sólido, de tal forma que a proporcionalidade entre ambos é denominada de constante de partição e representada pela letra K , tem-se a Equação 14.

$$\bar{C}_S^* = k_{SL} \cdot \bar{C}_L^* \quad (14)$$

Em que \bar{C}_S^* é a concentração de soluto no equilíbrio ($\text{kg}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$); k_{SL} é a constante de partição (-) e \bar{C}_L^* é a concentração de soluto no líquido no equilíbrio ($\text{kg}_{\text{sólido}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$).

A taxa de transferência de massa, J , é aproximada utilizando uma relação linear.

$$J = k_g \cdot A \cdot (k_{SL} \cdot \bar{C}_S - \bar{C}_L) \quad (15)$$

Em que A representa a área da partícula (m^2) e k_g é o coeficiente global de transferência de massa (m s^{-1}).

Expressões para a taxa de transferência de massa na forma da Equação 15 foi proposta inicialmente por Lee et al. (1986) e uma modificação foi proposta por Cygnarowicz et al. (1992).

Os coeficientes de transferência de massa da fase líquida e sólida (externa e interna, respectivamente) são relacionados pelo coeficiente de transferência global k_g pela Equação 16.

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_l} + \frac{k_{SL}}{\rho_s} \cdot \frac{1}{k_s} \quad (16)$$

Integrando o balanço de massa da fase sólida desde $\overline{C}_S = \overline{C}_{S,0}$ até $\overline{C}_S = \overline{C}_{S,\infty}$ e, além disso, trabalhando as relações matemáticas fornecidas pelas demais equações, Bucic-Kojić et al. (2013) obtiveram a seguinte equação para a extração da massa de soluto no líquido em relação a massa de sementes secas.

$$\overline{C}_S = \overline{C}_L = \frac{\overline{C}_{S,\infty}}{B} \left\{ 1 - e^{-\frac{k_g \cdot A \cdot B \cdot k_{SL}}{m_s} t} \right\} \quad (17)$$

Em que $B = 1 + \frac{1}{k_{SL}L}$ e L representa a razão de solvente e sólido (v:m).

2.6.3.1. Utilização da fração de células inteiras e fragmentadas no modelo matemático

Nas extração sólido-líquido nota-se, inicialmente, um aumento rápido da quantidade de óleo na fase líquida seguido, então, de uma extração mais lenta, ou seja, inicialmente a taxa de transferência de soluto para o solvente é alta devido à presença de soluto na superfície das partículas sólidas (óleo de fácil acesso), o qual se dissolve para o solvente agitado (BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2013).

Considera-se uma concentração inicial, C_o , na partícula sólida constituída por células com óleo preso em seu interior nas organelas vegetais apropriadas. Quando as células sofrem ruptura devido à moagem o óleo presente em seu interior passa a compor duas regiões, ou seja, soluto na superfície recém exposta facilmente dissolvível e soluto no interior dos fragmentos que necessitam se difundir até a superfície antes de serem extraídos (SPIRO e KANDIAH, 1989; SOVOVÁ, 1994, BUCIĆ-KOJIĆ et al., 2013).

Como nem todas as células são fragmentadas pela moagem o modelo matemático, conforme descrito por Bucic-Kojić et al. (2013), deve ser ajustado para o modelo de células inteiras e fragmentadas. Isso é realizado denoninando-se a fração de células fragmentadas por f_b . O balanço de massa na fase sólida então fica.

$$m_s \cdot (1 - f_b) \frac{d\overline{C}_S}{dt} = -J ; \overline{C}_S(t=0) = \overline{C}_{S,\infty} \quad (18)$$

Em que \overline{C}_S representa a fração mássica de soluto no interior da partícula intacta ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$); f_b é a fração volumétrica de células fragmentadas (-); m_s é a massa de partículas sólidas em base seca (kg).

O balanço de massa global se torna:

$$(1-f_b) \cdot \overline{C_S} + f_b \cdot \frac{\overline{C_L}}{K_{SL}} + \overline{C_L} = \overline{C_{S,\infty}} \quad (19)$$

A taxa de transferência de massa através da superfície A_i da partícula fica:

$$J = k_s \cdot A_i \cdot \rho_s \cdot \left(\overline{C_S} - \frac{\overline{C_L}}{K_{SL}} \right) \quad (20)$$

Em que ρ_s é a massa específica da partícula (kg m^{-3}).

A integração do balanço de massa na fase sólida e a substituição das demais relações matemáticas e, após alguns algebrismos, os autores obtiveram uma expressão para modelar a quantidade de soluto na fase líquida.

$$\overline{C_L} = \frac{K_{SL} \cdot L \cdot \overline{C_{S,\infty}}}{1 + K_{SL} \cdot L} \cdot \left\{ 1 - K_{SL} \cdot L \frac{1 - f_b}{K_{SL} \cdot L + f_b} \exp \left[- \frac{k_s \cdot A_i \cdot \rho_s}{m_s \cdot (1 - f_b)} \cdot \frac{1 + K_{SL} \cdot L}{K_{SL} \cdot L + f_b} \cdot t \right] \right\} \quad (21)$$

Para uma partícula esférica de raio R , o termo $A \rho_s m_s^{-1}$ é equivalente a $3R^{-1}$, $f_b = (R_i/R)^3$, $(A_i/A) = f_b/3$ e $k_s = 5D_{\text{eff}}R^{-1}$. Portanto, a Equação 21 pode ser reescrita como:

$$\overline{C_L} = \frac{\overline{C_{S,\infty}}}{B} \left\{ 1 - \frac{1 - f_b}{1 + f_b \cdot (B-1)} \exp \left[- \frac{15 \cdot D_{\text{eff}} \cdot f_b^{2/3}}{R^2 \cdot (1 - f_b) \cdot [1 + f_b \cdot (B-1)]} \cdot t \right] \right\} \quad (22)$$

Em que D_{eff} é a difusividade efetiva no interior da partícula ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

2.6.4. Modelo matemático em que o mecanismo de transferência de massa da extração é difusivo e convectivo

Ruiz et al. (2011) apresentaram as hipóteses para a modelagem matemática da extração de soluto a partir de uma matriz sólida do processo de extração auxiliado por ultrassom.

O balanço de massa global para o óleo contido em uma amostra experimental forneceu que a quantidade total de óleo é obtida pela soma do teor de óleo na superfície das células vegetais fragmentadas com o óleo contido no interior das células inteiras.

$$C_S(t) = \varphi_f \cdot C_{S,f}(t) + \varphi_i \cdot C_{S,i}(t) \quad (23)$$

Em que C_S representa a concentração total de soluto no sólido (kg m^{-3}); $C_{S,f}$ é a concentração de soluto nas células fragmentadas (kg m^{-3}); $C_{S,i}$ é a concentração de soluto nas células inteiras (kg m^{-3}); φ_f é a fração volumétrica de células fragmentadas e φ_i é a fração volumétrica de células inteiras.

O óleo que se encontra na superfície do sólido é extraído diretamente pelo solvente mediante um fenômeno convectivo.

$$\frac{dC_{S,f}}{dt} = -\frac{m \cdot k_f \cdot A \cdot C_L^*}{V_f} = -k_{1f} \quad (24)$$

Em que C_L indica a concentração de óleo no solvente (kg m^{-3}), C_L^* é a concentração de óleo na superfície do sólido (sua solubilidade na temperatura da extração em kg m^{-3}), k_f é o coeficiente de transferência de massa das células fragmentadas (m s^{-1}), A corresponde a área da partícula recoberta por óleo e k_{1f} é um coeficiente de pseudo-primeira ordem (s^{-1}).

A obtenção da equação anterior considera que a concentração de óleo no seio do líquido é muito pequena em relação à C_L^* , pois em um sistema batelada o volume de solvente é maior do que a massa de soluto extraído e em um sistema contínuo o solvente está sempre sendo renovado ($C_L = 0$). Integrando de um tempo inicial em que a concentração de óleo livre é $C_{S,0}$ até um tempo t qualquer em que o óleo ainda não foi completamente extraído resulta na Equação 25.

$$\frac{C_{S,f}}{C_{S,0}} = 1 - \frac{k_{1f}}{C_{S,0}} \cdot t = 1 - k_{1f}^0 \cdot t \quad (25)$$

Posteriormente, o óleo contido no interior da matriz vegetal se difunde até a superfície na qual assume-se difusão unidimensional e a lei de Fick para a difusão, juntamente de suas condições de fronteira e inicial para a solução, conforme mostrado na Equação 26.

$$\begin{cases} \frac{\partial C_S}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} \\ t=0, \forall x, & C_S = C_{S,0} \\ t>0, x=0, & C_S = C_S^* \\ t>0, x \rightarrow \infty, & C_S = C_{S,0} \end{cases} \quad (26)$$

Em que D_{eff} é a difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

A solução fornecida por Ruiz et al. (2011) em termos da função erro foi apresentada na Equação 27.

$$\frac{C_i(x,t) - C_i^*}{C_{S,0} - C_i^*} = \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}}\right) \quad (27)$$

A concentração média de óleo no interior do sólido é obtida por uma média das concentrações C_i ponto a ponto.

$$\bar{C}_i(t) = \frac{1}{L} \int_0^L C_i(x,t) \cdot dx \quad (28)$$

Em que L é a espessura unidimensional pela qual a difusão ocorre considerando a partícula sólida como uma finíssima placa plana e, além disso, no tempo inicial do processo, as concentrações médias são todas idênticas à concentração inicial, uma vez que assume-se o óleo uniformemente distribuído: $C_{S,f} = C_L = C_{S,0}$

O fluxo de óleo extraído da superfície da partícula é obtido substituindo a solução da EDP na lei de Fick aplicada à superfície do material.

$$J_s = -D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_s}{\partial x} \right|_{x=0} = -(C_o - C_i^*) \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{\pi t}} \quad (29)$$

A quantidade de óleo extraída do sólido é obtida mediante a integração da Equação 29 desde o início da extração ($t=0$) até um tempo t qualquer em que o óleo ainda não foi completamente extraído para o fluido. É possível escrever a quantidade de óleo extraída em termos de metade da espessura da placa (placa de espessura $2l_s$) e da concentração média de óleo.

$$C_s = C_s^* \sqrt{\frac{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}{\pi \cdot l_s^2}} + C_{s,0} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}{\pi \cdot l_s^2}} \right) \quad (30)$$

Quando o volume de solvente é muito maior do que a quantidade amostral de sólidos a concentração de óleo na superfície do sólido no momento de equilíbrio pode ser considerada nula e a combinação das Equações 23, 25 e 30 fornece a quantidade de óleo extraída por unidade volumétrica (q), conforme demonstrada por Ruiz et al. (2011).

$$\frac{q}{q_o} = \varphi_f \cdot (1 - k_{1f}^o \cdot t) + \varphi_i \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}{\pi \cdot l_s^2}} \right), \quad 0 < t < t_{\text{cr}} \quad (31)$$

A Equação 31 é aplicada nos momentos iniciais da extração onde ocorre a extração de óleo tanto por difusão tanto por fenômenos de transporte a partir da superfície do material particulado. A partir de um tempo crítico em que a extração é comandada por fenômenos difusivos apenas, a equação se torna:

$$\frac{q}{q_o} = \varphi_i \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{4 \cdot D_{\text{eff}} \cdot t}{\pi \cdot l_s^2}} \right), \quad t > t_{\text{cr}} \quad (32)$$

2.7. Conclusão da Revisão Bibliográfica

Embasado na revisão literária apresentada anteriormente, concluiu-se que existem diversas substâncias associadas à uva (além dos micronutrientes, minerais e fibras), que devido aos processos de vinificação, ficam retidos na matriz vegetal encaminhada como resíduo (bagaços e sementes, principalmente). Tais substâncias, devido à uma grande capacidade antioxidante, apresentam várias propriedades benéficas ao organismo humano, tais como prevenção de problemas cardiovasculares, circulatórios, cancerígenos e dermatológicos.

Portanto, a extração de fitoquímicos da matriz vegetal descartada pela indústria vinífera se torna importante ao proporcionar uma alternativa a esses resíduos, bem como agregar valor econômico a um subproduto e fornecer ao mercado um produto com qualidade nutricional e/ou fitoterápica de elevada intensidade.

Aliado ao processo de extração, encontra-se a modelagem matemática deste fenômeno, visto que essa modelagem se faz necessária ao, além de melhorar o entendimento do fenômeno extrativo, auxiliar na determinação de propriedades e parâmetros intrínsecos ao processo de extração das substâncias nutracêuticas contidas nos resíduos viníferos, tornando possível, portanto, o aumento de escala produtiva, a previsão de parâmetros do processo, melhor eficiência do processo e outros.

Concluiu-se que, na literatura, faltam informações sobre a modelagem matemática de processos extrativos. Além disso, a literatura não traz, até o momento, parâmetros cinéticos e termodinâmicos relacionados aos compostos químicos, individuais, contidos no óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

A Vinícola Toledo, localizada em Toledo no Estado do Paraná forneceu, aproximadamente, 100 kg de sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon. O período da safra da uva foi 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.

3.2. Métodos

Foram descritas as metodologias utilizadas para alcançar os objetivos de secagem das sementes de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, de extração do óleo das sementes de uva por Soxhlet e ultrassom, da identificação estrutural dos compostos orgânicos, das determinações dos polifenóis totais, carotenoides totais e β -caroteno, bem como da identificação e quantificação dos compostos orgânicos presentes no óleo de semente de uva por cromatografia gasosa.

3.2.1. Preparação das Sementes

As sementes de uva foram transportadas em caixas térmicas fechadas da vinícola onde foram coletadas para o Laboratório de Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. No laboratório passaram por um cuidadoso processo de limpeza para a remoção dos açúcares e outros interferentes. Esse processo de limpeza visou remover interferentes e conservar melhor a semente durante o armazenamento.

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 aproximadamente 100 °C, conforme Freitas (2007). As sementes limpas foram secas à temperatura ambiente durante 24 h, embaladas em sacos plásticos e guardadas sob refrigeração (-15 °C).

3.2.2. Secagem das sementes de uva

3.2.2.1. Determinação da umidade inicial

O método padrão em estufa foi utilizado, em duplicata, para determinação da umidade inicial, em base seca (b.s.), das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô conforme Instituto Adolfo Lutz (1985). A metodologia consiste em submeter determinada quantidade de amostra em estufa na temperatura de 105 °C durante 24 horas. As massas das amostras no momento inicial e final do processo foram determinadas em balança digital (GEHAKA Linha Bg4000 – precisão: 0,01g), sendo a umidade calculada mediante a Equação 33.

$$X(\text{b.s.}) = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \quad (33)$$

Em que: M_{seca} é a massa da amostra seca em estufa (em gramas) e $X(\text{b.s.})$ é a razão da massa de água presente na amostra inicialmente pela massa de sólido isenta de umidade após o período de secagem (em $\text{g}_{\text{água}} \text{g}_{\text{sól. seco}}^{-1}$).

A determinação da umidade da amostra faz-se necessária antes da realização experimental da secagem, pois o período de armazenagem à -15 °C compreendido entre a coleta das sementes de uva e da realização experimental alteram o teor de umidade das amostras.

3.2.2.2. Secador em leito fixo

O acompanhamento da cinética de secagem, ou seja, o levantamento de dados experimentais, foi realizado em secador convectivo com circulação de ar transversal, em camada fina, evitando-se que o leito de sementes ultrapassasse 8 mm de altura. O desenho representativo do módulo experimental de secagem foi apresentado na Figura 16.

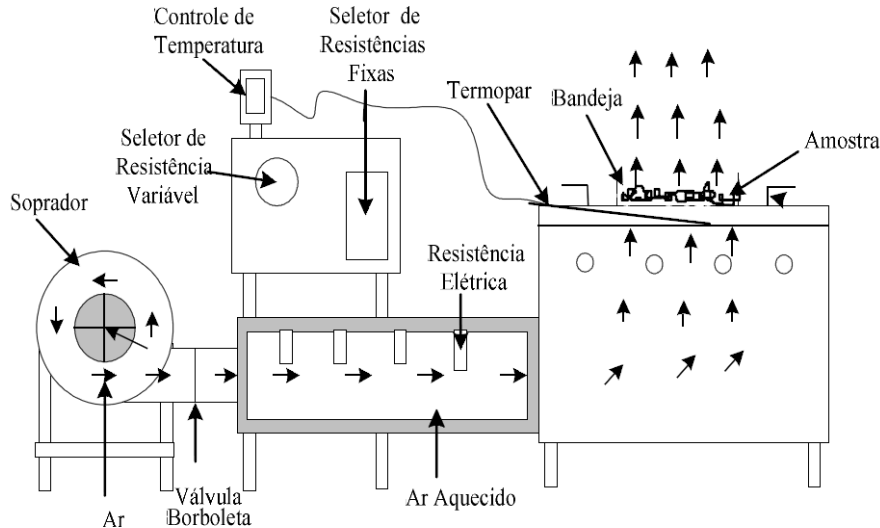


Figura 16. Módulo experimental do secador convectivo.
 Fonte: (LUZ, 2006)

3.2.2.3. Curvas de Secagem

A temperatura de operação da secagem foi aquela na qual se constatou, previamente, a melhor eficiência na extração do óleo das sementes, ou seja, 80 °C, conforme Menezes (2014).

Nos ensaios de secagem utilizou-se massas úmidas de sementes de uva de 100 g, procedendo sua pesagem em intervalos constantes e regulares de 1 minuto (após 30 minutos o intervalo foi de 2 minutos) até constatação de variação nula de massa da amostra durante 3 pesagens consecutivas. Todas as pesagens foram realizadas em balança digital (GEHAKA Linha Bg 4000 - precisão: 0,01). O ar de secagem foi fornecido à velocidade de 1,0 m/s, sendo esta propriedade monitorada com um anemômetro digital portátil (Modelo TAVR-650).

A partir dos dados experimentais obtidos foi calculada a umidade de acordo com a Equação 33.

3.2.2.4. Curvas de Taxa de Secagem

A derivação das curvas de secagem por meio de método numérico ($\Delta X/\Delta t$) forneceu as curvas de taxa de secagem, conforme Motta Lima et al. (1999). Para um ponto experimental 'i' qualquer a equação de derivação seguiu a Equação 34.

$$(\Delta X/\Delta t)_i = \frac{(\frac{\Delta X}{\Delta t})_{i-} + (\frac{\Delta X}{\Delta t})_{i+}}{2} \quad (34)$$

Em que: $(\Delta X/\Delta t)_{i-} \rightarrow$ entre $i-1$ e i ; $(\Delta X/\Delta t)_{i+} \rightarrow$ entre i e $i+1$

3.2.3. Processo de Extração

3.2.3.1. Granulometria

Foram submetidos a análise granulométrica, aproximadamente, 100 gramas de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, ambas limpas, secas e moídas. A moagem das sementes ocorreu em triturador modelo TE-345 por um período de 10 segundos, imediatamente seguindo uma homogeneização das partículas e, então, adicionais 10 segundos de moagem.

Na sequência, as sementes moídas foram classificadas através de um sistema de peneiras com Tyler 14, 20, 28, 35 e 48, na presença de um vibrador de peneiras. O conjunto de peneiras foi deixado sob vibração por períodos de 20 minutos, sendo que ao final de cada período, foi aferida a massa de cada peneiras, até constatação de massa constante em cada uma das peneiras. A medida de abertura de cada peneira utilizada encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10. Abertura das peneiras para análise granulométrica

Sistema Tyler (Mesh)	Diâmetro de abertura da peneira (mm)
14	0,1168
20	0,0833
28	0,0589
35	0,0417
48	0,0295

A partir dos experimentais foi determinado o diâmetro médio de Sauter por meio da Equação 35.

$$D_{\text{médio de Sauter}} = \frac{1}{\sum \frac{\Delta \phi}{D_{\text{médio}}}} \quad (35)$$

Aos dados experimentais foram ajustados três modelos de distribuição a dois parâmetros, sendo estes o Gates-Gaudin-Schumann (GGS), o Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e o Log-Normal (LN). Para validar o ajuste fez-se a linearização dos modelos a fim de se obter um coeficiente de correlação conforme proposto por Frare et al. (2000).

Na Tabela 11 encontram-se os modelos de distribuição, suas equações, parâmetros e a linearização do modelo conforme Frare et al. (2000).

Tabela 11. Modelos de distribuição de partículas e suas linearizações

Modelo	Parâmetros	Equações	Linearização / Aproximação
Gates-Gaudin-Schumann (GGS)	K, m	$X = \left(\frac{D}{k}\right)^m$	$\text{Ln } X = -m \cdot \text{Ln } K + m \cdot \text{Ln } D$
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	D', n	$X = 1 - e^{-\left(\frac{D}{D'}\right)^n}$	$\text{Ln} \left(\text{Ln} \left(\frac{1}{1-X} \right) \right) = -n \cdot \text{Ln } D' + n \cdot \text{Ln } D$
Log-Normal (LN)	D ₅₀ , σ	$X = \frac{(1 + \text{erf}(z))}{2}$ $Z = \text{Ln} \left(\frac{(D/D_{50})}{(\sqrt{2} \cdot \text{Ln} \sigma)} \right)$ $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-z^2} \cdot dz$	$t = \sqrt{\text{Ln} \left(\frac{1}{X^2} \right)}$ $Z = -t + \frac{a + b \cdot t + c \cdot t^2}{1 + d \cdot t + e \cdot t^2 + f \cdot t^3};$ $0 \leq X \leq 0,5$ $t = \sqrt{\text{Ln} \left(\frac{1}{(1-X)^2} \right)}$ $Z = t - \frac{a + b \cdot t + c \cdot t^2}{1 + d \cdot t + e \cdot t^2 + f \cdot t^3};$ $0,5 < X \leq 1$

Em que: a=2,51557; b=0,802853; c=0,010328; d=1,432788; e=0,189269; f=0,001208; Fonte: FRARE et al. (2000)

Dessa maneira, o parâmetros D₅₀ (diâmetro médio geométrico) e σ (desvio médio padrão) do modelo LN são obtidos pelas Equações 36 e 37.

$$D_{50} = e^{\beta} \tag{36}$$

$$\sigma = e^{\alpha} \tag{37}$$

E os valores de α e β foram determinados a partir da Equação 38.

$$\text{Ln } D = \alpha \cdot Z + \beta \tag{38}$$

O diâmetro de Sauter para o modelo GGS foi calculado pela Equação 39.

$$D_{\text{Sauter}} = (m-1) \cdot \frac{K}{m}, m > 1 \tag{39}$$

O diâmetro de Sauter foi calculado pela Equação 40 para o modelo RRB.

$$D_{\text{Sauter}} = \frac{D'}{\Gamma \left(1 - \frac{1}{n} \right)}, n > 1 \tag{40}$$

A Equação 41 representa a forma pela qual o diâmetro de Sauter foi calculado para o modelo LN.

$$D_{\text{Sauter}} = D_{50} \cdot \exp \left[-\frac{\text{Ln}^2 \sigma}{2} \right], \sigma \geq 1 \quad (41)$$

3.2.3.2. Extração por Soxhlet

As extrações empregando técnica Soxhlet foram conduzidas em duplicada por meio da aferição de, aproximadamente, 10 g de sementes limpas, secas à 80 °C e imediatamente moídas. O solvente utilizado neste processo foi o hexano, sendo 300 mL o volume utilizado em cada experimento e a temperatura de extração é o seu ponto de ebulição (68 °C). Todas as extrações foram realizadas ao abrigo da luz.

O tempo de extração foi avaliado com operações de 2, 6, 10 e 20 horas e o esgotamento do óleo, para a obtenção do teor de óleo contido nas sementes de uva, foi obtido por meio de 48 horas de extração e o cálculo do teor de óleo foi realizado conforme a Equação 42.

Para aferição da massa de óleo obtida na extração foi necessário separar o solvente do óleo extraído, visto que ambos são coletados em um mesmo recipiente volumétrico. Este procedimento ocorreu na sequência da extração Soxhlet por meio da rotaevaporação do solvente em evaporador rotativo Fisatom 802. O solvente recuperado foi armazenado apropriadamente e não reutilizado em outras etapas extrativas.

$$\text{Teor de óleo (\%)} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{semente}}} \cdot 100 \quad (42)$$

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

3.2.3.3. Planejamento Experimental da Extração por Soxhlet

O processo de extração Soxhlet não necessitou de planejamento experimental, visto que nenhum estudo foi realizado acerca da contribuição de um parâmetro qualquer (por exemplo, tempo, granulometria, tipo de solvente, temperatura) no processo de extração de óleo das sementes de uva Cabernet Sauvignon ou Bordô.

As extrações Soxhlet foram realizadas nas condições experimentais descritas no ítem 3.2.3.2. visando coletar dados experimentais para a modelagem matemática do processo de extração de óleo e, além disso, para comparar com as quantidades de óleo obtidos nas

extrações com ultrassom. Os experimentos foram realizados em duplicatas e, para cada rodada de tempo, calculou-se a média do teor de óleo e o seu desvio padrão.

3.2.3.4. Extração por Ultrassom

As extrações de óleo de sementes de uva ocorreram em lavadora ultrassônica Schuster Modelo L200 utilizando hexano como solvente. A frequência do banho foi 42 kHz e as amostras foram dispostas em Erlenmeyers de 250 mL com boca esmerilhada. A temperatura da água do banho ultrassônico foi mantida constante pelo controle de temperatura do próprio equipamento de acordo com o nível requerido pelo experimento.

Os parâmetros do processo de extração foram temperatura, tempo e razão mássica entre sementes e solvente, sendo as condições experimentais: temperaturas de 30, 40 e 50 °C; tempo de extração 30, 60 e 90 minutos e razões mássicas de 0,25, 0,164 e 0,125 (respectivamente 1:4, 1:6 e 1:8).

Todas as extrações foram conduzidas ao abrigo da luz e em duplicata sendo utilizado, aproximadamente 10 g de sementes previamente limpas, secas e moídas. Para as extrações com tempo de operação de 90 minutos operou-se o equipamento durante 45 minutos, seguiu-se uma pausa de 20 minutos e, então, concluiu-se a extração. Já nas extrações com duração de 60 minutos realizou-se um intervalo de 20 minutos de operação após 30 minutos de funcionamento ininterrupto do equipamento ultrassônico. Esses intervalos foram feitos devido às orientações do fabricante a fim de preservar a integridade dos componentes internos da lavadora ultrassônica.

3.2.3.5. Planejamento Experimental da Extração por Ultrassom

O planejamento experimental da extração auxiliada por ultrassom envolveu o DOE (*Design of Experiments*) utilizando-se o método de Box-Behnken com três variáveis independentes (Box e Behnken, 1960) aliado à Metodologia de Superfícies de Resposta (RSM – *Response Surface Methodology*). A escolha deste método foi embasada, em parte, no fato deste modelo necessitar de menos experimentos do que um planejamento de composição central e, também, por não utilizar pontos de vértice, ou seja, não se faz necessário trabalhar com todas as propriedades nos seus extremos o que muitas vezes é uma restrição econômica ou física (NIST/SEMATECH, 2013).

A técnica RSM é utilizada em problemas cuja análise da superfície de resposta, modelada a partir da influência e variação de alguns parâmetros, exibe as condições ótimas da resposta aos estímulos (fatores) estudados (MONTGOMERY, 1997).

Os fatores analisados no Box-Behnken foram a temperatura (codificada como X_1), o tempo de extração (codificada como X_2) e a razão de mistura amostra/solvente (codificada como X_3). Todos os fatores foram analisados em três níveis (interior, central e superior) conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12. Fatores, níveis e suas codificações utilizadas no Box-Behnken

Nível	Temperatura (°C) / X_1	Tempo (min) / X_2	Razão (m/m) / X_3
Inferior	30 / -1	30 / -1	1:4 / -1
Central	40 / 0	60 / 0	1:6 / 0
Superior	50 / +1	90 / +1	1:8 / +1

A matriz contendo a composição estrutural dos ensaios necessários ao Box-Behnken, assim como os fatores (e seus níveis) codificados nas variáveis estatísticas foram apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Matriz da composição estrutural do Box-Behnken

Ensaio	Repetições	Níveis dos fatores (reais e codificados)		
		Tempo (min)	Temperatura (°C)	Razão (m/m)
1	1	30 (-1)	30 (-1)	1:6 (0)
2	1	90 (+1)	30 (-1)	1:6 (0)
3	1	30 (-1)	50 (+1)	1:6 (0)
4	1	90 (+1)	50 (+1)	1:6 (0)
5	1	30 (-1)	40 (0)	1:4 (-1)
6	1	90 (+1)	40 (0)	1:4 (-1)
7	1	30 (-1)	40 (0)	1:8 (+1)
8	1	90 (+1)	40 (0)	1:8 (+1)
9	1	60 (0)	30 (-1)	1:4 (-1)
10	1	60 (0)	50 (+1)	1:4 (-1)
11	1	60 (0)	30 (-1)	1:8 (+1)
12	1	60 (0)	50 (+1)	1:8 (+1)
13	1	60 (0)	40 (0)	1:6 (0)
14	1	60 (0)	40 (0)	1:6 (0)
15	1	60 (0)	40 (0)	1:6 (0)

Realizou-se os experimentos em ordem aleatória definida por sorteio para, dessa forma, minimizar a eventualidade de erros de origem sistemática. O modelo matemático correspondente ao planejamento Box-Behnken é dado pela Equação 43.

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^3 \alpha_{ii} \cdot X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \alpha_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \alpha_{ij} \cdot X_i^2 \cdot X_j + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \alpha_{ij} \cdot X_i \cdot X_j^2 + \epsilon \quad (43)$$

Em que Y é a variável dependente (rendimento de óleo, por exemplo), α_0 é a constante do modelo, α_i , α_{ii} e α_{ij} são os coeficientes do modelo (denominados fator linear, quadrático e de interação, respectivamente) e ϵ é o erro.

É importante ressaltar que os experimentos de número 13 a 15 são pontos centrais do planejamento e foram utilizados para detectar relações não lineares entre as variáveis e a resposta do sistema em planejamento, *exempli gratia*, se o teor de óleo obtido no ponto central diferir drasticamente do coeficiente linear (α_0), então, o modelo deve incluir termos quadráticos (LUNDSTEDT et al., 1998). Além disso, as replicatas experimentais proporcionam analisar a reprodutibilidade experimental.

3.2.3.6. Análise Estatística da Extração Auxiliada por Ultrassom

A análise estatística de um experimento se refere ao processo de planejamento do experimento de modo que os dados obtidos possam ser analisados satisfatoriamente por métodos estatísticos apropriados proporcionando, dessa forma, resultados conclusivos com validade e objetividade (MONTGOMERY, 1997).

Os coeficientes linear, quadrático e de interação foram determinados por regressão dos dados experimentais utilizando o *software* Statistica 7.1. O teste T-Student permitiu analisar a significância estatística da regressão e o teste F-Fischer foi empregado na determinação da equação de segunda ordem do modelo com nível de probabilidade (p) de 5%. O coeficiente de determinação (R^2) indicou o ajuste da equação aos dados experimentais e, juntamente com o p-valor, *adeq-precision* e o F-valor, foram obtidos da análise de variância (ANOVA). Os coeficientes da regressão foram utilizados para elaboração das curvas de resposta.

O *adeq-precision* é um parâmetro associado com a validade de um ajuste em um determinado limite de espaço. Valores de *adeq-precision* acima de 4 indicam que o modelo pode ser utilizado no espaço de operação estudado (MINJARES-FUENTES et al., 2014; NOORDIN et al., 2004).

3.2.4. Caracterização das sementes por MEV

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em diferentes condições de tratamento, sendo estas apenas sementes secas a 80 °C e moídas; sementes extraídas via Soxhlet utilizando hexano; e sementes extraídas em hexano auxiliado por ultrassom. As imagens foram obtidas junto ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM e as amostras de sementes foram deixadas secar em estufa a 60 °C, durante três dias, imediatamente antes de serem encaminhadas para microscopia, com a finalidade de remover moléculas de água que interferem na obtenção das micrografias.

Na sequência, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro em uma atmosfera evacuada e as microscopias foram obtidas com ampliação de 400 vezes, sonda 4,0, AccV de 10,0 kV e WD 16.

3.2.5. Caracterização Química do Óleo de Sementes de Uva

A caracterização do óleo de semente de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Bordô foram realizadas na melhor condição de extração do óleo por ultrassom.

3.2.5.1. Espectrofotometria no Infravermelho

A técnica de espectrometria é sensível às interações químicas duplas e triplas, além das simples, que podem ocorrer entre os átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio indentificando-as, portanto, quando estão conjugadas (-C=C-C=C-) ou cíclicas como nos fenóis (ROUSSEL et al., 2003).

Uma vantagem da espectrofotometria aplicada na análise de compostos químicos consiste na rápida aquisição de dados do espectro analisado, chegando a centenas ou mesmo milhares de informações (BENOUDJIT et al., 2004). A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) se torna uma técnica muito utilizada neste caso, pois não exige o uso de amostragem excessiva evitando, dessa maneira, o emprego de solventes ou reagentes perigosos (RODRIGUEZ-SAONA e ALLENDORF, 2011) e, portanto, tornando-a uma “técnica analítica verde” na análise de óleos comestíveis (MOROS et al., 2010).

O espectro FTIR para o óleo de semente de uva foi obtido com o espectrofotômetro FTIR BOMEN, modelo MB-100C26 acoplado ao Platinum ATR (*Attenuated Total*

Reflectance) localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (Paraná). Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , região espectral 4000 a 400 cm^{-1} e 128 varreduras.

3.2.5.2. Quantificação de polifenóis totais por meio de curva padrão

A concentração de polifenóis totais foi determinada pelo método colorimétrico descrito por Singleton e Rossi (1965). Em balão volumétrico de 20 mL, adicionou-se 2 mL de amostra diluída (1:10), 10 mL de reagente de Folin Ciocalteu diluído (1:9) e 8 mL de CaCO_3 a 75 %. Após, foi deixado em banho-maria a $50\text{ }^\circ\text{C}$, por 5 min. Em seguida, foram tomadas leituras a 725 nm em espectrofotômetro UV/VIS. Para quantificação empregou-se uma curva padrão com solução de ácido gálico nas seguintes concentrações: 50, 100, 150, 250 e 500 mg L^{-1} . O teor de polifenóis totais foi expresso em mg de Equivalente de Ácido Gálico (mg_{EAG}) por L.

3.2.5.3. Quantificação de carotenoides totais

O éter de petróleo foi utilizado para solubilizar a amostra e a detecção dos carotenoides totais ocorreu em espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific modelo Genesys 10-S no comprimento de onda de 450 nm (Rodriguez-Amaya, 2001). A concentração de carotenoides totais foi calculada de acordo com a Equação 44.

$$\text{Carotenoides totais (ppm)} = \frac{\text{Abs} \cdot (\text{Amostra}) \cdot V \text{ (mL)} \times 10^4}{A_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot (\beta\text{-caroteno}) \cdot M \text{ (g)}} \quad (44)$$

Em que A_{bs} é a absorvância da amostra; V é o volume (em mL) da amostra utilizada; $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ é o coeficiente de absorção do β -caroteno em éter de petróleo; $A_{1\text{cm}}^{1\%} = 2592$, tabelado por Davies, (1976) e M é a massa de amostra (g).

3.2.5.4. Quantificação de β -Caroteno por meio de curva padrão

A fim de determinar a concentração de β -caroteno nas amostras de óleos, foram aferidas amostras de 20 mg do óleo em balão de 10 mL com diluição em n-hexano. A quantidade de β -caroteno presente nas amostras foi determinada por meio da leitura da absorvância em espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de 450 nm, conforme

relatado por Jesus et al. (2013). Para a obtenção dos dados experimentais foi utilizado espectrofotômetro da Thermo Fisher Scientific modelo Genesys 10-S. A curva de calibração foi obtida com soluções padrão de β -caroteno, adquirido da Sigma-Aldrich, diluído em n-hexano nas concentrações de 1 – 100 mg L⁻¹.

3.2.5.5. Composição em Ácidos Graxos Totais

A detecção da composição de ácidos graxos contidos no óleo vegetal foi realizada por meio da cromatografia a gás com detectores de chama, porém, a análise cromatográfica ocorreu nos ácidos graxos modificados à ésteres metílicos, propílicos ou butílicos, visto que a cromatografia é mais precisa e seletiva para estes compostos químicos (SAHENA et al., 2009). A derivatização de ácidos graxos em ésteres metílicos é mais comum para substâncias alimentícias, devido à sua temperatura de volatilidade mais branda o que, por sua vez, acarreta um pico de cromatografia mais nítido para os ácidos graxos mais comuns (14:0-22:0) (SAHENA et al., 2009; BRUNNER, 2005).

O processo de derivatização requer pesar 100 mg do óleo em um tubo de ensaio, adicionar 2,0 mL de n-heptano e prosseguir com agitação da amostra até a completa solubilização do material graxo. Na sequência, adicionam-se 2,0 mL de solução 2 mol L⁻¹ de KOH em metanol e segue-se nova agitação da amostra por, aproximadamente, cinco minutos. Quando as duas fases formadas encontrarem-se completamente separadas utiliza-se o sobrenadante para injeção no cromatógrafo.

Foi utilizado o cromatógrafo a gás do Laboratório de Processos de Separação localizado no Departamento de Engenharia Química da UEM marca Varian, modelo CP – 3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna capilar própria para a separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás de arraste utilizado foi Hélio em razão split 1:10. O processo de análise iniciou com temperatura de 140 °C e rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir o máximo em 250 °C. O injetor e o detector foram mantidos em temperatura constante de 260 °C e 220 °C, respectivamente.

Quantificação dos Ésteres Metílicos por Cromatografia em Fase Gasosa

Com a finalidade de obter um cromatograma com picos mais nítidos, procedeu-se a derivatização dos ácidos graxos do óleo em ésteres metílicos (mg_{ácido graxo} g_{óleo}⁻¹) utilizando,

para tal, a metodologia de padronização interna descrita em Visentainer e Franco (2006). Foi utilizado o éster metílico do ácido tricosanoico 99%, adquirido da Sigma-Aldrich, como padrão interno (PI).

No cálculo do fator de correção teórico, devido ao detector de ionização de chamas responder aos íons decorrentes dos carbonos ligados à hidrogênio apenas, conforme Visentainer e Franco (2006) explicam, define-se, inicialmente, um éster a ser utilizado como referência (neste caso o éster do ácido tricosanoico), cujo fator de correção teórico foi atribuído arbitrariamente um valor unitário. Com isso, determinou-se a porcentagem mássica de carbonos ativos (carbonos detectados na forma de íons pelo DIC) no composto de referência (éster do ácido tricosanoico) e no éster do ácido graxo a ser determinado. Portanto, o fator de correção teórico foi calculado por meio da Equação 45.

$$F_{CT} = \frac{PC_r^*}{PC_x^*} \quad (45)$$

Em que: PC_r^* é a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência e PC_x^* é a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto x analisado.

A título de exemplo do método, conforme apresentado em Visentainer e Franco (2006), assumindo o ácido palmítico e seu éster metílico correspondente como referência, tem-se que a massa molar do estearato de metila é $298,5080 \text{ g mol}^{-1}$ cuja massa de carbonos ativos é $216,1980 \text{ g mol}^{-1}$. Logo o PC_r^* é 72,4262 %. Supondo que o interesse seja determinar a quantidade de ácido cáprico (10:0) contida em uma amostra fictícia de óleo, tem-se que a massa molar do seu éster é $186,2936 \text{ g mol}^{-1}$ com $120,1100 \text{ g mol}^{-1}$ de carbonos ativos. Portanto, o $PC_{\text{decanoato de metila}}^*$ é 64,4735%.

Dessa maneira, conforme a equação 45, o F_{CT} para o ácido decanóico utilizando o éster do ácido palmítico como referência foi 1,1233. Como o interesse é realizar a derivatização em relação ao ácido tricosanoico divide-se o F_{CT} obtido pelo valor correspondente ao F_{CT} do ácido tricosanoico na mesma referência, ou seja, 0,9665. Finalmente, o valor do F_{CT} para o ácido decanóico em relação ao ácido tricosanoico foi:

$$F_{CT} = \frac{1,1233}{0,9665} = 1,1622$$

Este mesmo procedimento foi repetido no cálculo do fator de correção teórico dos demais ácidos graxos da amostra.

É importante notar que a escolha do éster de referência é realizada arbitrariamente desde que o ácido graxo correspondente não esteja presente na amostra de óleo/gordura a ser analisada.

Como, seguindo a metodologia de derivatização dos ácidos graxos, são injetados ésteres metílicos no cromatógrafo torna-se necessário, portanto, converter os valores obtidos para os ácidos graxos de interesse correspondentes utilizando-se, para tanto, um fator de conversão, o F_{CEA} , conforme descrito por Visentainer e Franco (2006). Este fator de conversão é necessário devido à resposta diferencial do detector entre um ácido graxo e seu éster. O fator de conversão foi calculado conforme a Equação 46.

$$F_{CEA} = \frac{MM_{\text{éster}}}{MM_{\text{ácido graxo}}} \quad (46)$$

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.

Em posse dos fatores de correção e do cromatograma, foi possível determinar a massa de ácido graxo na amostra utilizando a Equação 47 (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a} \quad (47)$$

Em que: M_x é a massa do ácido graxo x na amostra analisada em $\text{mg g}_{\text{óleo}}^{-1}$; M_p é a massa do padrão interno em mg; M_a é a massa amostral 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.

3.2.6. Determinação de propriedades da extração em ultrassom

3.2.6.1. Propriedades cinéticas

Tendo a finalidade de encontrar um modelo matemático que se ajuste satisfatoriamente ao processo de extração de um componente i qualquer (em que i pode ser β -caroteno, carotenoides totais ou polifenóis totais), e tendo em vista o comportamento não linear da extração auxiliada por ultrassom, propôs-se um modelo cinético de segunda ordem descrito pela Equação 48 e adaptado de Lazar et al. (2016).

$$\frac{dC_i}{dt} = k_i \cdot (C_i^{\text{sat}} - C_i)^2 \quad (48)$$

Em que C_i representa a concentração do componente i extraído em um tempo t de operação ($\text{mg g}_{\text{semente}}^{-1}$), C_i^{sat} é a concentração do componente i no ponto de saturação ($\text{mg g}_{\text{semente}}^{-1}$) e k_i é a constante cinética de segunda ordem para o componente i.

A integração da Equação 48 no intervalo de (0,0) a (t,C_i), seguida de algumas manipulações matemáticas, forneceu o modelo linearizado conforme apresentado na Equação 49.

$$\frac{t}{C_i} = \frac{1}{k_i \cdot (C_i^{sat})^2} + \frac{t}{C_i^{sat}} = \frac{1}{E_{o,i}} + \frac{t}{C_i^{sat}} \quad (49)$$

Em que E_{o,i} é a taxa inicial de extração do componente i (g_{semente} mg⁻¹ min⁻¹).

Já a energia de ativação do processo de extração do componente i presente no óleo de sementes de uva foi obtido utilizando a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica equação 50.

$$\text{Ln } k_i = \text{Ln } k_0 + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (50)$$

Em que k₀ é a constante independente da temperatura (g_{semente} mg⁻¹ min⁻¹); E_a é a energia de ativação (kJ mol⁻¹); R a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura (K).

3.2.6.2. Propriedades termodinâmicas

A obtenção experimental das propriedades termodinâmicas entropia e entalpia de ativação foram obtidas pela Equação 51 apresentada em Mathiarasi e Partha (2016), Hashemi et al. (2015) e Liauw et al. (2008).

$$\text{Log } \frac{k_i}{T} = \text{log} \left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^{**}}{2.303 \cdot R} - \frac{\Delta H^{**}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (51)$$

Em que k_b é a constante de Boltzmann (1,380658.10⁻²³ J K⁻¹); h é a constante de Planck (6,6260755.10⁻³⁴ J s); R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹); ΔS^{**} é a entropia de ativação (kJ mol⁻¹ K⁻¹) e ΔH^{**} é a entalpia de ativação (kJ mol⁻¹)

A energia livre de Gibbs (ΔG) e a constante de equilíbrio termodinâmica (K_{eq}) foram calculadas por meio da Equação 52 (MATHIARASI e PARTHA, 2016; HASHEMI et al., 2015; LIAUW et al., 2008).

$$\text{Ln } K_{eq} = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (52)$$

3.2.7. **Modelagem matemática dos processos de extração**

A modelagem do processo de extração Soxhlet e auxiliado por ultrassom envolveram nova hipóteses iniciais. Estas foram: solvente fluido inicialmente isento de óleo (solvente

puro), as sementes de ambas as castas de uva apresentaram geometria esférica, homogeneidade de temperatura ao longo de todo o processo, temperatura e porosidade constantes, o solvente preencheu os poros da matriz sólida instantaneamente, o óleo fez-se presente tanto na fase sólida quanto na fase porosa, houve resistência interna e externa à transferência de massa, presença de equilíbrio linear entre a concentração de óleo no sólido e no solvente e, finalmente, coeficiente de difusividade independente da concentração.

O uso dessas considerações iniciais e da aplicação de balanços materiais nas fases sólida, porosa e fluida forneceram, respectivamente, as Equações (53) a (55).

$$\frac{dC_S}{dt} = K \cdot \varepsilon_S \cdot \frac{dC_P}{dt} \quad (53)$$

Em que C_S (kg m^{-3}) é a concentração de óleo na fase sólida; K é a constante de desorção (-); ε_S é a porosidade da semente (-); C_P (kg m^{-3}) é a concentração de óleo nos poros e t é o tempo.

$$\frac{dC_P}{dt} = D_{\text{eff}} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C_P}{\partial r} \right) - \frac{dC_S}{dt} \cdot \frac{1}{\varepsilon_S} \quad (54)$$

Em que D_{eff} é a difusividade efetiva ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$); r é a coordenada radial (m).

$$\frac{dC_E}{dt} = k_P \cdot (C_P - C_E) \quad (55)$$

Em que C_E é a concentração de óleo no solvente (kg m^{-3}) e k_P é o coeficiente de transferência de massa (min^{-1})

Inicialmente, o óleo fez-se presente tanto na fase sólida quanto na fase porosa, portanto a concentração total de óleo é o somatório da contribuição em cada fase e foi apresentada pela Equação 56.

$$C_{T0} = \varepsilon_S \cdot C_{S0} + C_{P0} \quad (56)$$

Em que C_{T0} é a concentração inicial total de óleo (kg m^{-3}); C_{S0} é a concentração inicial de óleo na fase sólida (kg m^{-3}) e C_{P0} é a concentração inicial de óleo nos poros (kg m^{-3}).

Visando uma melhor robustez para a solução das equações diferenciais, definiu-se um parâmetro, m , de maneira tal que, quando $m = 0$, a concentração total de óleo está na fase sólida e, contrariamente, quando $m = 1$, a concentração total de óleo está na fase porosa. O parâmetro m foi definido conforme a Equação 57

$$m = \frac{\varepsilon_S \cdot C_{P0}}{C_{T0}} = 1 - \frac{C_{S0}}{C_{T0}} \quad (57)$$

As condições iniciais para resolução do modelo matemático são apresentadas nas Equações 58, 59 e 60.

$$C_E(0)=0 \quad (58)$$

$$C_P(0)= \frac{m}{\epsilon_{semente}} \cdot C_{T0} \quad (59)$$

$$C_S=(1-m) \cdot C_{T0} \quad (60)$$

Um modelo de parâmetros concentrados foi proposto com a finalidade de facilitar a resolução do modelo matemático, conforme a Equação 61

$$\frac{d\bar{C}_P}{dt} = k_P \cdot (C_E - \bar{C}_P) - K \cdot \frac{d\bar{C}_P}{dt} \quad (61)$$

A resolução das Equações (55 e 61) foi realizada no *software* Maple 13[®] por meio do método numérico de Rosenbrok e do comando *dsolve*. Pelo modelo matemático foram estimados os parâmetros k_P , K e m . Durante este processo, considerou-se que tais parâmetros eram invariantes com a razão massa de sementes com volume de solvente. Tal estimativa foi realizada simultaneamente com a estimativa dos parâmetros empregando o comando *Search* do *software* Maple 13[®] e estratégia *globalsearch*.

A Equação 62 foi minimizada.

$$E = \sum_{i=1}^{nexp} \left(\frac{\overline{C_{EEXP}} - \overline{C_{ECAL}}}{\overline{C_{EEXP}}} \right)^2 \quad 62$$

Em que E é a função objetivo; $nexp$ é o número de dados experimentais; $\overline{C_{EEXP}}$ é a concentração experimental de óleo na fase fluida ($kg\ m^{-3}$) e $\overline{C_{ECAL}}$ é a concentração de óleo calculada na fase fluida ($kg\ m^{-3}$).

A análise estatística dos dados simulados em comparação com os dados obtidos experimentalmente ocorreu mediante o teste estatístico de erro médio relativo (RME) e do coeficiente de determinação, R^2 .

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo foram apresentados os resultados da secagem das sementes de uvas Cabernet Sauvignon (CS) e Bordô (BD) secas em estufa a 105 °C, durante 24 horas. Além disso, apresentaram-se as curvas de secagem e de taxa de secagem a 80 °C para a cinética de secagem das sementes. Também foram dispostos os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos de distribuição de tamanhos de partículas, bem como dos coeficientes de determinação e do diâmetro de Sauter para cada modelo ajustado. Em relação ao processo de extração foram apresentados os dados obtidos para a extração Soxhlet e técnica auxiliada por ultrassom. A quantificação, cinética e termodinâmica da extração de compostos carotenoides foram tabuladas na sequência. E, finalmente, foram apresentados os parâmetros estimados pelo modelo matemático das extrações Soxhlet e auxiliada com ultrassom.

4.1. Secagem

4.1.1. Umidade inicial

Para as sementes de uva Cabernet Sauvignon, secas pelo método de estufa a 105 °C, durante 24 horas, a umidade inicial encontrada foi de aproximadamente 31 % e 34 % para a variedade Bordô. A aparência visual das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, após secagem em estufa, é apresentada na Figura 17.

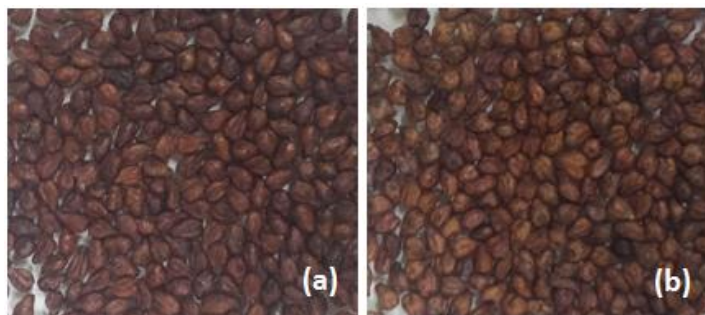


Figura 17. Sementes de Cabernet Sauvignon (a) e Bordô (b) após secagem em estufa a 105 °C durante 24 horas.

A Figura 17 possibilitou verificar visualmente a aparência das sementes de ambas as variedades de uvas após a determinação da umidade inicial em estufa a 105 °C, sendo possível notar que as sementes da variedade Cabernet Sauvignon apresentaram uma coloração mais escura quando comparadas às Bordô.

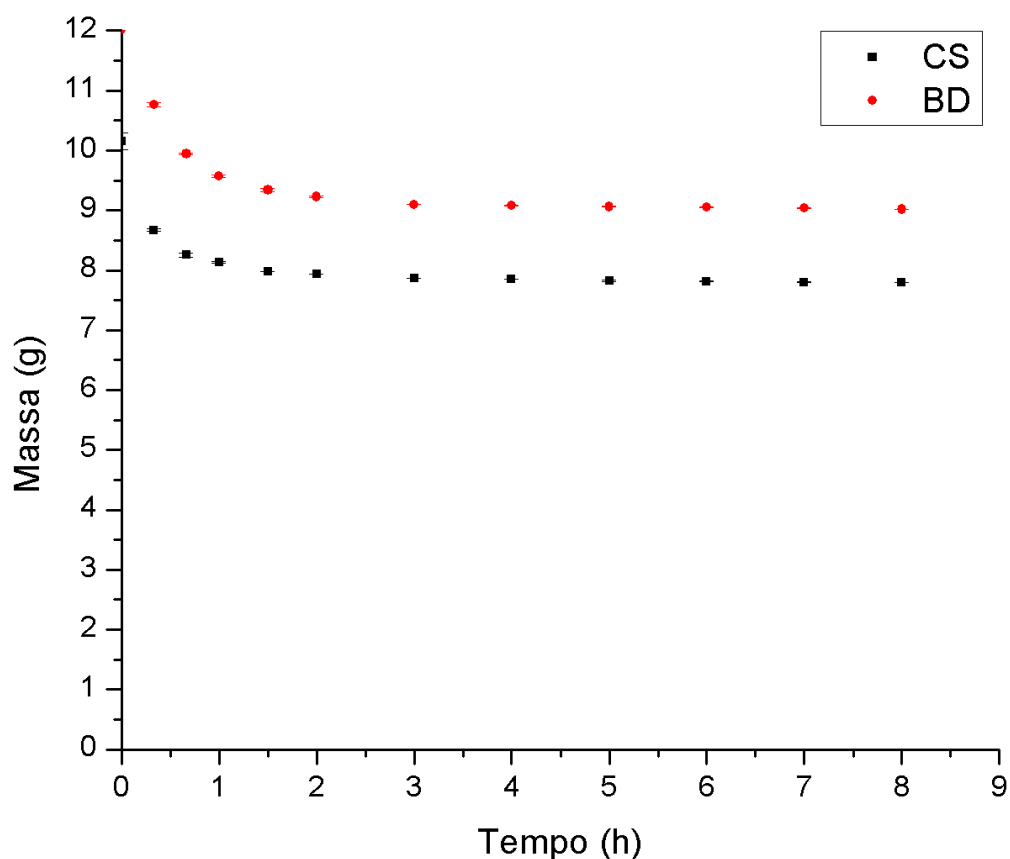


Figura 18. Secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô em estufa a 105 °C.

A análise da Figura 18 permitiu verificar que a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foi rápida, apresentando massa constante a partir da quarta hora de secagem em estufa. O tempo de equilíbrio relatado por Menezes (2014) foi de 5 horas para as mesmas variedades de sementes. Além disso, notou-se um rápido decréscimo na massa amostral (perda de umidade) em momentos iniciais do processo e um decaimento da velocidade de secagem no decorrer do experimento.

Valores similares de umidade inicial de sementes de uva Riesling, Cab Franc e Concord foram constatados por Roberts, Kidd e Padilla-Zakour. (2008), estando os valores compreendidos no intervalo de 32,4 - 38,7 %. Já Menezes (2014) determinou a umidade inicial em estufa a 105 °C de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô relatando umidades de 35 %, aproximadamente.

Tais resultados demonstraram, portanto, que as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Borô adquiriram umidade durante o período de armazenamento e, por isso, precisam ser submetidas à secagem, a fim de atingirem uma umidade final adequada ao processo de extração, ou seja, inferior a 10 %.

4.1.2. Curvas de secagem

A secagem convectiva das sementes de uvas ocorreu durante o período matutino quando a temperatura ambiente se manteve em 23 ± 2 °C e a umidade relativa do ar de, aproximadamente, 52 %. A Figura 19 mostra as curvas de secagem à 80 °C para as sementes Cabernet Sauvignon e Bordô.

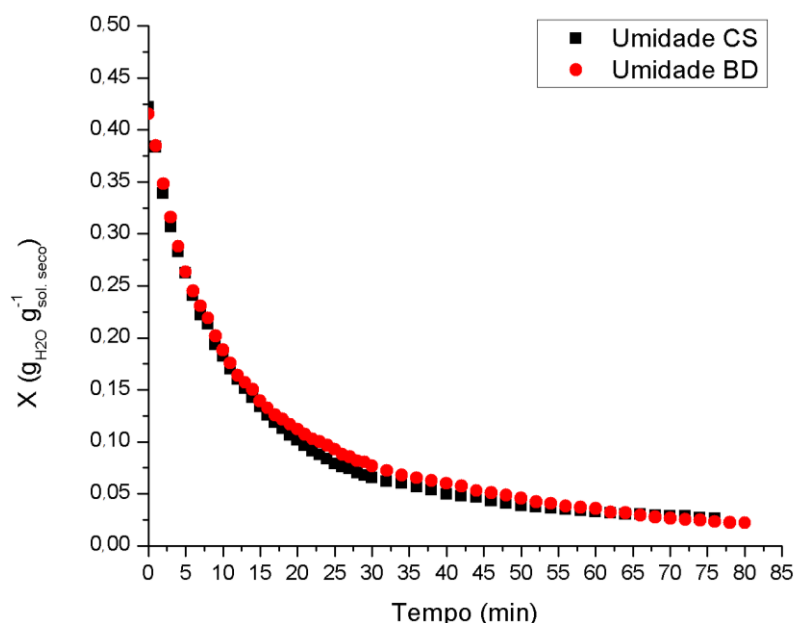


Figura 19. Curva de secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon (CS) e Bordô (BD) a 80 °C e velocidade do ar de $1,0 \text{ m s}^{-1}$.

Pode-se verificar pela análise da Figura 19 que o processo de secagem das sementes de uva apresenta um rápido declínio inicial seguido de um abrandamento do fenômeno. Em ambos os casos o tempo necessário para a secagem do material atingir o equilíbrio foi de, aproximadamente, 80 minutos.

Comportamento semelhante foi obtido durante a secagem de sementes híbridas de arroz em camada fina apresentada por Hasan, Bala e Rowshon (2014), conduzida nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C (velocidade do ar de secagem entre $0,55\text{-}0,65 \text{ m.s}^{-1}$ e umidade

relativa entre 10-15 %) obtendo tempos de secagem, respectivamente, de 540, 250 e 200 minutos, iniciando a secagem das sementes de arroz com umidade de 22 % (b.u.).

Outro processo de secagem que apresentou comportamento em concordância com este trabalho foi apresentado por Roberts, Kidd e Padilla-Zakour (2008), por meio da secagem de sementes de uvas Riesling, Cab Franc e Concord. Os pesquisadores determinaram tempos de secagem aproximados de 250, 200 e 150 minutos nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente, partindo de umidade inicial compreendida entre 30-35 %.

4.1.3. Curvas de taxa de secagem

As curvas de taxa de secagem para as sementes de ambas as variedades de uva, obtidas pela derivação da umidade em base seca (X) em relação ao tempo de secagem (t), foram apresentadas na Figura 20.

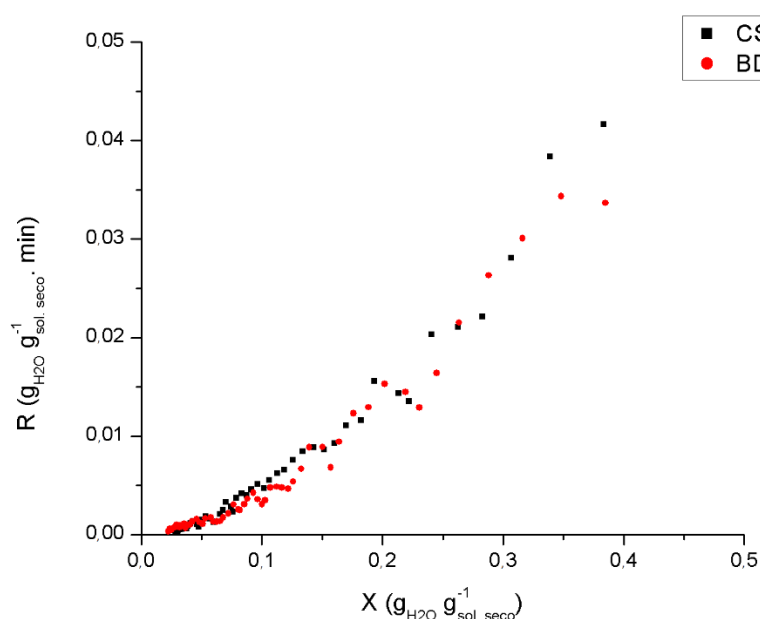


Figura 20. Curva de taxa de secagem para a semente de CS e BD a 80 °C e velocidade do ar de $1,0 \text{ m s}^{-1}$.

A análise da Figura 20 demonstrou que a secagem das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô não apresentaram o período constante de taxa de secagem, mas, apenas, o período decrescente de taxa de secagem até que a umidade de equilíbrio foi atingida. Além disso, para ambas as variedades de sementes de uva não foram verificados, também, o período inicial de acondicionamento ao processo de secagem. Comportamento semelhante foi obtido por Menezes (2014).

A secagem das sementes foi importante, pois a redução da umidade impede a posterior diluição do solvente durante a extração, os processos de moagem e peneiramento podem ser realizados mais facilmente e com menor consumo de energia e, também, possibilita maior reprodutibilidade experimental dada maior facilidade em controlar a razão de amostra-solvente (MASON, CHEMAT e VINATORU, 2011).

4.2. Moagem e Peneiramento

A distribuição granulométrica do processo de moagem e peneiramento das sementes de uvas Cabernet Sauvignon e Bordô secas a 80°C são apresentadas, respectivamente, nas Tabela 14 e Tabela 15, assim como o diâmetro médio de Sauter. Os ajustes dos modelos aos dados experimentais foram dispostos no Apêndice 1.

Tabela 14. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 80 °C

Diâmetro da peneira	Abertura	Diâmetro médio	Massa semente	Fração ($\Delta\phi$)	Fração ($\phi <$)	Fração ($\phi >$)	D_{Sauter}
Mesh	mm	mm	(g)	em massa	acumulada de finos	acumulada de grossos	(cm)
[+14)	0,1168	0,1410	32,58	0,4034	0,7014	0,2986	0,0800
[-14+20)	0,0833	0,1001	23,10	0,1089	0,4897	0,5103	
[-20+28)	0,0589	0,0711	29,42	0,2077	0,2201	0,7799	
[-28+35)	0,0417	0,0503	23,67	0,2740	0,0032	0,9968	
[-35+48)	0,0295	0,0356	0,15	0,0027	0,0018	0,9982	
[-48]	0,0000	0,0148	0,20	0,0032	0,0000	1,0000	
Total			109,12	1,0000			

Tabela 15. Distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter para as sementes de uva Bordô secas a 80 °C

Diâmetro da peneira	Abertura	Diâmetro médio	Massa semente	Fração ($\Delta\phi$)	Fração ($\phi <$)	Fração ($\phi >$)	D_{Sauter}
Mesh	mm	mm	(g)	em massa	acumulada de finos	acumulada de grossos	(cm)
[+14)	0,1168	0,1410	45,9	0,4546	0,6412	0,3588	0,0848
[-14+20)	0,0833	0,1001	15,5	0,1529	0,4286	0,5714	
[-20+28)	0,0589	0,0711	21,4	0,2120	0,1801	0,8199	
[-28+35)	0,0417	0,0503	17,9	0,1773	0,0019	0,9981	
[-35+48)	0,0295	0,0356	0,1	0,0013	0,0009	0,9991	
[-48]	0,0000	0,0148	0,2	0,0019	0,0000	1,0000	
Total			101,0	1,0000			

Conforme os dados das Tabela 14 e Tabela 15 nota-se que o diâmetro de Sauter para as sementes de uva Cabernet Sauvignon moídas foi de 8.10^{-2} cm, com concentração de partículas de diâmetro médio entre 0,141 mm e 0,050 mm. O mesmo tipo de comportamento foi encontrado para as sementes de uva Bordô após o processo de moagem e peneiramento. No entanto, o diâmetro de Sauter obtido foi ligeiramente superior, $8,48.10^{-2}$ cm, com uma mesma faixa de diâmetros médio para a concentração das partículas.

Os parâmetros de distribuição e o diâmetro médio de Sauter para os modelos GGS, RRB e Log-Normal foram apresentados na Tabela 16 para as sementes de Cabernet Sauvignon e na Tabela 17 para as sementes de Bordô.

Tabela 16. Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Cabernet Sauvignon

Modelo	R ²	Coefficiente angular	Coefficiente linear	m	k	n	D'	σ	D ₅₀	D _{Sauter} (cm)
(GGS)	0,874	4,918	11,008	4,918	0,107	-	-	-	-	0,085
(RRB)	0,895	5,325	12,358	-	-	5,325	0,098	-	-	0,085
Log-Normal	0,936	0,337	-2,435	-	-	-	-	1,401	0,088	0,083

Tabela 17. Parâmetros dos modelos de distribuição e o diâmetro médio de Sauter das sementes de uva Bordô

Modelo	R ²	Coefficiente angular	Coefficiente linear	m	k	n	D'	σ	D ₅₀	D _{Sauter} (cm)
(GGS)	0,880	5,410	12,065	5,410	0,108	-	-	-	-	0,088
(RRB)	0,898	5,759	13,221	-	-	5,759	0,101	-	-	0,089
Log-Normal	0,937	0,333	-2,383	-	-	-	-	1,395	0,092	0,087

Pela análise das Tabela 16 e Tabela 17 foi possível verificar que o melhor modelo de distribuição de partículas que representou o conjunto de dados obtidos foi o Log-Normal, com coeficiente de determinação superior a 0,936 para ambas as variedades de sementes. Valores ligeiramente menores foram obtidos para o modelo RRB e, na sequência, para o GGS.

4.3. Processos de Extração

4.3.1. Extração Soxhlet

A Figura 21 contém as informações do teor de óleo obtido no processo de extração Soxhlet das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô utilizando hexano como solvente.

Os teores de óleo das sementes foram obtidos em duplicata com tempo de extração de 02, 06, 10, 20 e 48 horas sendo os maiores teores obtidos, aproximadamente, 14% para as sementes de CS e pouco mais de 13% para as sementes da variedade Bordô.

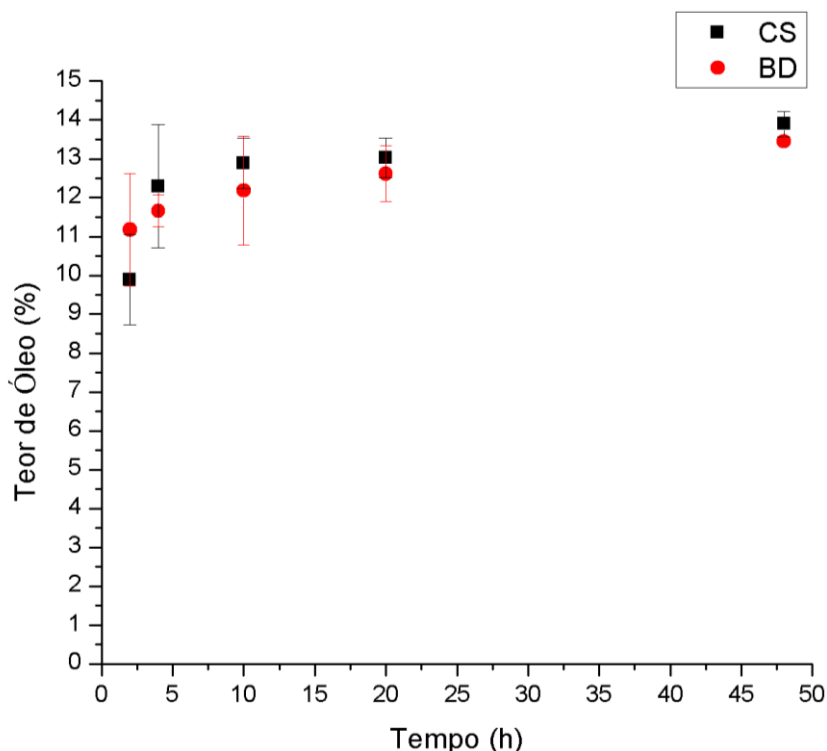


Figura 21. Teor de óleo do processo de extração Soxhlet para as sementes de uvas CS e BD.

A análise dos dados de extração Soxhlet revelaram que quanto maior foi a duração do processo, maior foi o teor de óleo na extração independente da variedade de semente utilizada, até um limite definido pelo equilíbrio. Além disso, constatou-se que as sementes de uva Bordô, para a extração em 2 horas, apresentou maior extração de óleo quando comparada à variedade Cabernet Sauvignon, e menor teor para os demais ensaios experimentais.

Santos (2009) obteve comportamento semelhante ao extrair óleo utilizando o metanol como solvente em contato com sementes de 4 variedades de uvas, sob agitação, por 4 h. Comportamento semelhante também foi apresentado por Beveridge et al. (2005), porém a técnica de extração foi do tipo supercrítica e realizada em diversas variedades de sementes de uva.

Göktürk Baydar e Akkurt (2001) ao determinarem o teor de óleo nas sementes secas a 70 °C de 12 variedades de uvas viníferas, obtiveram teor de óleo semelhantes ao encontrado neste trabalho, tendo constatado, portanto, teores entre 13,1 % e 19,6 %. Além disso, o trabalho de Fernandes et al. (2013), também relataram teor de óleo compatível. No entanto, os

autores analisaram sementes de 10 variedades de uvas portuguesas secas a 40 °C extraídas com éter de petróleo em Soxhlet, resultando, finalmente, em teor de 12,4 %

4.3.2. Extração Auxiliada por Ultrassom

Na sequência são apresentadas, respectivamente, na Tabela 18 e Tabela 19, a eficiência da extração de óleo obtidas na extração com hexano auxiliada por ultrassom para as sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô. Foi considerado eficiência igual a 100 % como sendo a quantidade de óleo obtida na condição de esgotamento extrativo realizado pela técnica Soxhlet com 48 horas de duração.

Tabela 18. Eficiência obtida na extração por ultrassom das sementes de uva Cabernet Sauvignon

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Razão semente/solvente (m/m)	Eficiência ^a (%)
1	30	30	1:6	56,67±1,83
2	90	30	1:6	65,98±0,91
3	30	50	1:6	65,67±0,99
4	90	50	1:6	76,32±2,42
5	30	40	1:4	70,42±3,32
6	90	40	1:4	77,80±3,47
7	30	40	1:8	80,46±3,13
8	90	40	1:8	72,06±1,88
9	60	30	1:4	69,28±2,23
10	60	50	1:4	72,74±1,19
11	60	30	1:8	68,63±0,77
12	60	50	1:8	79,00±0,92
13	60	40	1:6	67,47±1,40
14	60	40	1:6	68,17±1,79
15	60	40	1:6	68,21±0,45

^a média seguida pelo desvio padrão

Observou-se na Tabela 18 que a maior eficiência da extração ocorreu no experimento 7 em que operou-se o processo com temperatura de 40 °C, durante 30 minutos, e razão de massas 1:8 de semente/solvente. Eficiência muito próxima foi constatada nos experimentos 4, 6, 8, 10 e 12 nos quais o tempo foi incrementado, a temperatura ou manteve-se inalterada ou sofreu acréscimo, porém, a razão foi reduzida. Portanto, foi possível obter altos valores de rendimento em óleo operando o sistema com condições intermediárias às do domínio estudada e em tempo bem menor quando comparado à técnica Soxhlet. Isto se deve ao fato do

ultrassom melhorar os fenômenos de transferência de massa mediante processo de cavitação facilitando, portanto, sobremaneira, a extração de óleo da matriz vegetal em questão.

Tabela 19. Eficiência obtida na extração por ultrassom das sementes de uva Bordô

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Razão semente/solvente (m/m)	Eficiência^a (%)
1	30	30	1:6	55,81±1,30
2	90	30	1:6	64,18±1,46
3	30	50	1:6	74,25±0,63
4	90	50	1:6	81,76±1,62
5	30	40	1:4	59,24±1,13
6	90	40	1:4	64,80±1,18
7	30	40	1:8	73,07±0,17
8	90	40	1:8	73,60±3,08
9	60	30	1:4	55,70±1,01
10	60	50	1:4	62,49±0,20
11	60	30	1:8	65,78±0,05
12	60	50	1:8	66,02±1,69
13	60	40	1:6	58,64±1,61
14	60	40	1:6	58,92±1,68
15	60	40	1:6	53,74±0,99

^a desvio padrão

A análise da Tabela 19 demonstrou que a maior eficiência de extração para as sementes de uva Bordô ocorreu no experimento 4, em que as condições de tempo e temperatura foram mais intensas do que para as sementes de CS, porém, a razão foi reduzida. Também foram verificadas eficiências acima de 70 % nos experimentos 3, 7 e 8. Além disso, constatou-se que a eficiência da extração em sementes de uva Bordô foi ligeiramente inferior às das sementes de Cabernet Sauvignon para quase todos os experimentos realizados.

Tanto a extração Soxhlet quanto a auxiliada por ultrassom apresentaram teores de óleo dentro dos limites encontrados na literatura especializada, tais como os resultados de Beveridge et al. (2005) variando de 6,6 a 11,1 % para o éter de petróleo, Luque-Rodriguez et al. (2005) de 9,6 a 13,9 % com hexano e Baydar e Akkurt (2001) na faixa de 11,6-19,6 %, porém os autores não citaram a técnica utilizada.

4.3.2.1. Análise estatística da extração auxiliada por ultrassom

Visando a uma boa interpretação dos resultados realizou-se, inicialmente, na análise dos dados extrativos por ultrassom, uma tabela de ANOVA considerando-se apenas efeitos

lineares e interações do tipo linear-linear, porém, os resultados obtidos indicavam que todos os fatores estudados e interações entre estes não eram significativos no processo, o que não é interessante para explicar os fenômenos envolvidos.

A presença de interações não lineares entre os fatores em estudo torna difícil encontrar um mecanismo que explique as interações entre eles e, por isso, algumas vezes torna-se interessante realizar uma transformação, por exemplo, do tipo logaritmo na variável dependente, isto é, no teor de óleo extraído, a fim de contornar o problema das interações não lineares. No entanto, neste caso mesmo com tal transformação, o problema persistiu evidenciando a complexidade do sistema estudado. Refez-se, então, as tabelas de ANOVA considerando-se, também, variações de ordem quadrática e interações do tipo quadrático-linear.

Foram dispostos na Tabela 20 e Tabela 21 os resultados da análise de variância para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, utilizando hexano como solvente e auxiliada por ultrassom.

Tabela 20. Análise de variância para a extração com ultrassom das sementes Cabernet Sauvignon para o teor de óleo (%) como resposta

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Tempo	2,16501	1	2,165011	650,370	0,001534
Tempo ²	0,02006	1	0,020058	6,025	0,133518
Temperatura	2,03600	1	2,036002	611,616	0,001631
Temperatura ²	0,33622	1	0,336221	101,001	0,009756
Razão	0,19502	1	0,195019	58,584	0,016645
Razão ²	3,47753	1	3,477534	1044,652	0,000956
(t) x (T)	0,00853	1	0,008528	2,562	0,250609
(t) x (T ²)	1,57543	1	1,575435	473,261	0,002106
(t ²) x (T)	0,02361	1	0,023605	7,091	0,116822
(t) x (R)	1,20148	1	1,201479	360,925	0,002759
(t ²) x (R)	0,00411	1	0,004107	1,234	0,382334
(T) x (R)	0,23074	1	0,230743	69,315	0,014122
Erro total	0,00666	2	0,003329		
Correção total	10,15877	14			

Na análise da Tabela 20, notou-se que, excetuando o tempo, todos os fatores tiveram seus efeitos lineares e quadráticos significativos no processo de extração, enquanto que, somente o efeito quadrático do tempo não foi estatisticamente significativo. No tocante às interações dos efeitos entre si, observou-se que, dentre os lineares, somente a interação tempo-temperatura não foi significativa no processo extrativo e que para os efeitos não lineares

somente a interação tempo²-temperatura não foi significativa, pois nesses casos o p-valor foi maior do que 5%. Todas as demais interações apresentaram p-valor abaixo de 5% e, por isso, são significativas na extração de óleo com ultrassom das sementes de CS.

Como a análise de variância da extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon demonstrou a presença de fatores e interações não lineares, inferiu-se, então, que este sistema possui natureza tanto quanto complexa e, devido a isso, surgiu a necessidade de investigar as características da matéria-prima a fim de se justificar a complexidade do sistema e visualizar, também, os efeitos do próprio processo sobre as sementes, ou seja, as alterações estruturais que ocorreram devido ao contato com o hexano e à ação das ondas ultrassônicas. As mudanças na superfície das sementes de uva Cabernet Sauvignon podem ser visualizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada na Figura 22.

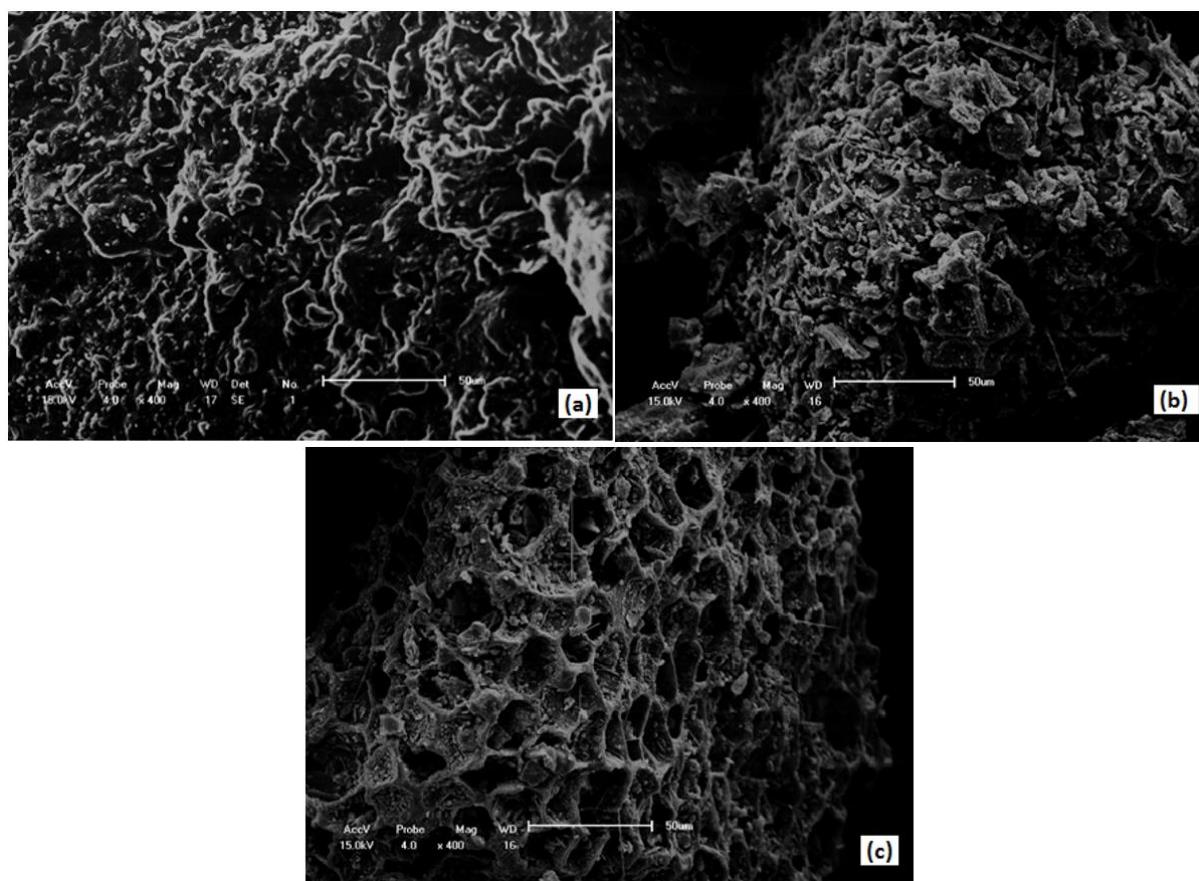


Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das sementes de uva Cabernet Sauvignon secas a 80 °C (a), extraídas com hexano no Soxhlet (b) e submetidas ao ultrassom (c).

Analisando a Figura 22 percebeu-se uma alteração na conformação das fibras entre as sementes secas e aquelas submetidas ao hexano. No primeiro caso, (a), as fibras se

encontravam muito próximas umas das outras e quase não existia espaço intersticial para o solvente penetrar na matriz vegetal e realizar o contato com o óleo de interesse. Após a extração em Soxhlet, (b), as fibras apresentaram uma conformação ligeiramente aberta, evidenciando os locais de fácil acesso do óleo ao interior da matriz vegetal. Porém, a extração utilizando ultrassom, imagem (c), foi capaz de alterar profundamente a matriz vegetal revelando, dessa maneira, uma rede porosa de caminhos pelos quais o hexano pode escoar e extrair o óleo. Foi devido a essa alteração estrutural na matriz vegetal que justificou-se a grande extração de óleo no ultrassom em tempo inferior ao Soxhlet, além de requerer uma temperatura menor (inferior do que o ponto de ebulição do hexano) e proporção reduzida de solvente (LI et al., 2012)

O comportamento anômalo das variáveis tempo e tempo² em relação aos demais fatores estudados (conforme apresentado anteriormente na Tabela 20) pode ser justificado, possivelmente, pelo caso 'c' da Figura 22. Como a estrutura vegetal apresentou-se aberta, inferiu-se que o solvente e a mistura óleo-solvente foram capazes de entrar e sair da estrutura vegetal sem a presença de uma acentuada resistência do meio, ou seja, de forma tão livre e simples que a contribuição do tempo no processo global de extração foi de ordem linear apenas e não quadrática. O mesmo não pode ser afirmado em relação à temperatura e a razão pois ambas grandezas, lineares e quadráticas, apresentaram significância.

Tabela 21. Análise de variância para a extração com ultrassom das sementes Bordô para o teor de óleo (%) como resposta

Fonte de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados médios	F	p-valor
Tempo	1,40918	1	1,409176	9,18348	0,093819
Tempo ²	4,23400	1	4,234000	27,59261	0,034383
Temperatura	5,78076	1	5,780760	37,67272	0,025532
Temperatura ²	0,56558	1	0,565579	3,68583	0,194861
Razão	3,13215	1	3,132150	20,41195	0,045662
Razão ²	0,79916	1	0,799155	5,20803	0,149981
(t) x (T)	0,00338	1	0,003380	0,02203	0,895626
(t) x (T ²)	0,28134	1	0,281338	1,83345	0,308424
(t ²) x (T)	2,07981	1	2,079809	13,55394	0,066504
(t) x (R)	0,11392	1	0,113924	0,74244	0,479691
(t ²) x (R)	0,18312	1	0,183117	1,19336	0,388690
(T) x (R)	0,19342	1	0,193425	1,26053	0,378226
Erro total	0,30689	2	0,153447		
Correção total	16,62112	14			

Analisando os dados de ANOVA para a variedade Bordô (Tabela 21) verificou-se que para a temperatura e a razão sementes/solvente, os efeitos quadráticos não foram estatisticamente significativos, enquanto que para o tempo, somente o efeito quadrático foi significativo. Para nenhuma interação entre os efeitos foi constatado significância estatística pois o p-valor foi maior que 5% em todos os casos. No entanto, para um intervalo de confiança de 90% a interação tempo-temperatura² (p-valor<10%) e o efeito linear do tempo, também, se tornam significativos no processo global de extração das sementes de BD com ultrassom.

Visando buscar a mesma justificativa para a presença de fatores e interações não lineares no processo de extração de óleo de sementes Bordô e, também, dos efeitos causados pelo solvente e ondas ultrassônicas na estrutura da matéria-prima, foram dispostos na Figura 23 as imagens de MEV das sementes de uva Bordô em diferentes condições de tratamento.

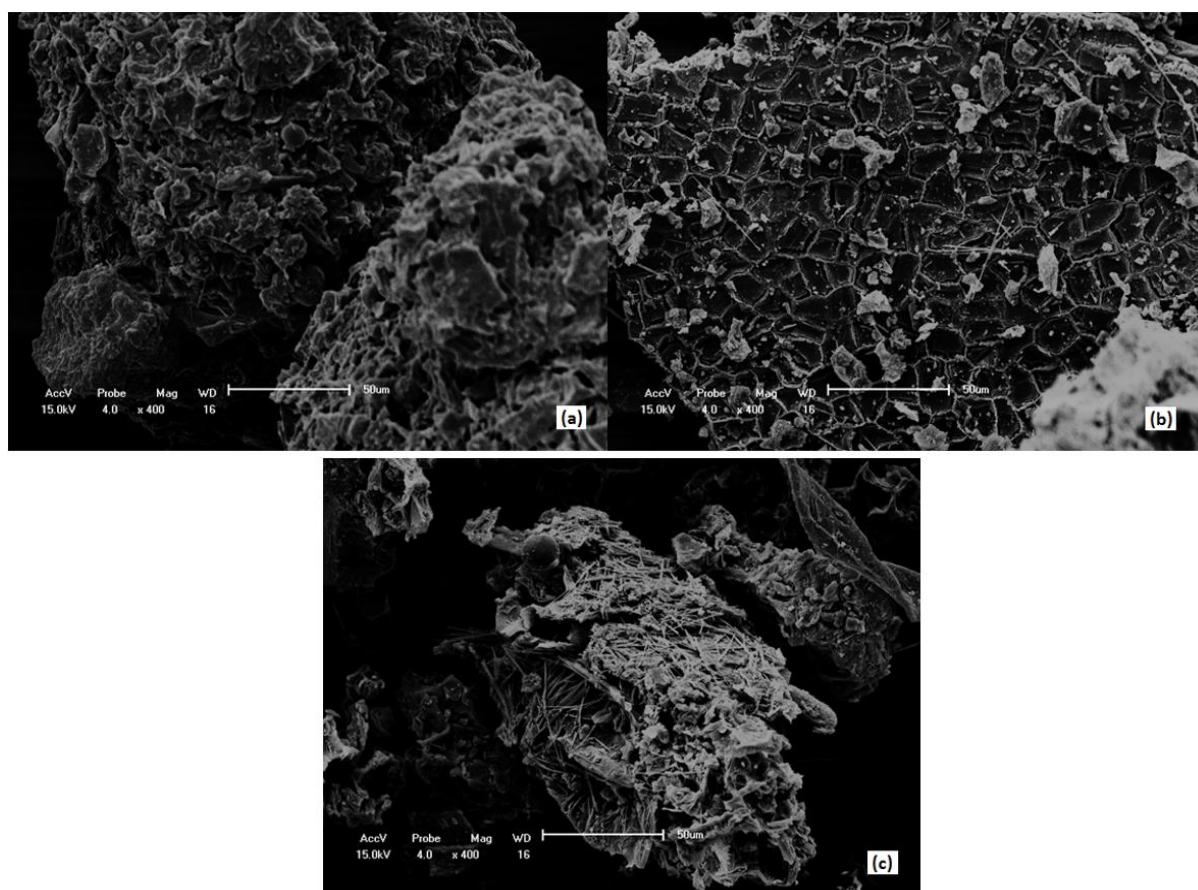


Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das sementes de uva Bordô secas a 80 °C (a), extraídas com hexano no Soxhlet (b) e submetidas ao ultrassom (c).

A análise da Figura 23 foi análoga à da variedade Cabernet Sauvignon, porém, com uma diferença: a estrutura das sementes Bordô apresentou-se mais fibrosa, fato este evidenciado fortemente pela microscopia do tratamento por ultrassom (c). Tal matriz fibrosa interferiu no ataque do solvente aos “bolsões” de óleo e, conseqüentemente, na sua extração para a matriz líquida. Foi a presença de tal estrutura lignificada que, possivelmente, interferiu na extração do óleo, conforme apresentado anteriormente neste trabalho (Tabela 21), tornando-se, dessa maneira, difícil que o modelo matemático proposto se ajusta-se adequadamente à todos os fenômenos presentes na extração, visto que o modelo é puramente empírico. Justifica-se, portanto, que trabalhos futuros estudem o efeito de deslignificação da matriz vegetal, por exemplo, por meio, do uso de uma enzima, na extração de óleo de sementes de uva Bordô.

Também foram encontradas modificações na estrutura vegetal por Li et al. (2012) ao investigarem a espécie *Isatis indigotica* Fort. Após a extração Soxhlet, os autores notaram que a superfície celular apresentou-se ligeiramente intacta e lisa, porém, o emprego de ondas sônicas causou modificações, como quebra de tecidos e da parede vegetal, melhorando, portanto, a transferência de massa e, dessa forma, favorecendo a extração de óleo (LI et al., 2012). Encorajam-se, neste ponto do trabalho, estudos de sementes de uva pré-tratadas enzimaticamente, como por exemplo, utilizando celulasas e pectinases, visto que a melhora do processo extrativo causada por modificações na parede celular podem chegar a cinco pontos percentuais conforme resultados apresentados por Passos et al. (2008).

Para a análise de variância do teor de óleo das sementes de uva Cabernet Sauvignon foi obtido $R^2 = 0,9990$ ($R^2_{ajustado} = 0,9932$), e para a Bordô $R^2 = 0,9815$ ($R^2_{ajustado} = 0,8708$). Isto significa que o modelo quadrático proposto foi capaz de explicar 99,3% e 87,1% da variância observada nos respectivos processos.

Para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se o tempo e a temperatura do processo sendo, então, o próprio representado nas variáveis codificadas, pela Equação 63.

$$\text{Teor (\%)} = -5,3074 + 0,1475 \cdot X_t + 0,473 \cdot X_T - 0,0011 \cdot X_t^2 - 0,0003 \cdot X_t \cdot X_T - 0,0052 \cdot X_T^2 \quad (63)$$

Na Figura 24 é apresentada a superfície de resposta obtida para as variáveis tempo e temperatura do processo de extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

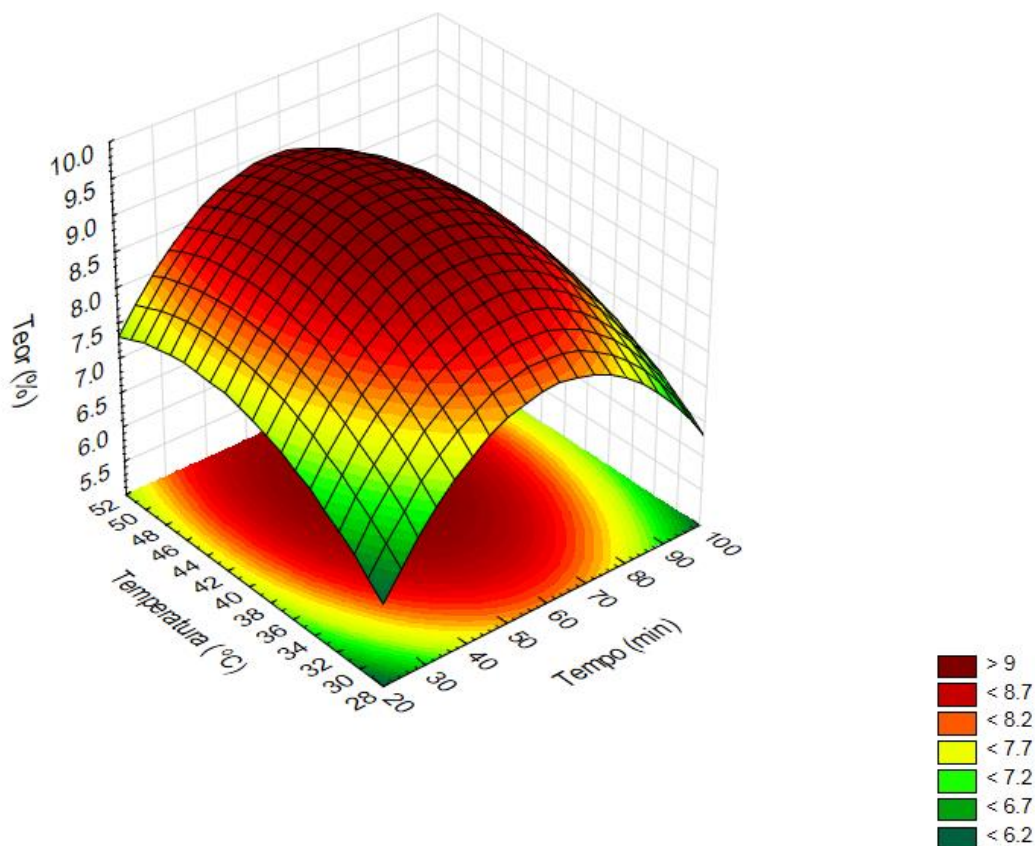


Figura 24. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e temperatura do processo de extração das sementes Cabernet Sauvignon.

Pode-se notar por meio da Figura 24 que o teor de óleo, em relação as variáveis tempo e temperatura, apresentou um perfil côncavo para baixo demonstrando, desse modo, um ponto de temperatura ótimo e outro de tempo ótimo para o processo extrativo, sendo, respectivamente, 44 °C e 60 min.

Para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se o tempo e a razão de massas sementes/solvente sendo, então, o próprio representado nas variáveis codificadas, pela Equação 64.

$$\text{Teor}(\%) = 6,2882 + 0,1213 \cdot X_t - 3,6378 \cdot X_R - 0,0011 \cdot X_t^2 + 0,0644 \cdot X_t \cdot X_R - 18,0259 \cdot X_R^2 \quad (64)$$

A Figura 25 ilustra a superfície de resposta obtida para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para o processo de extração do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

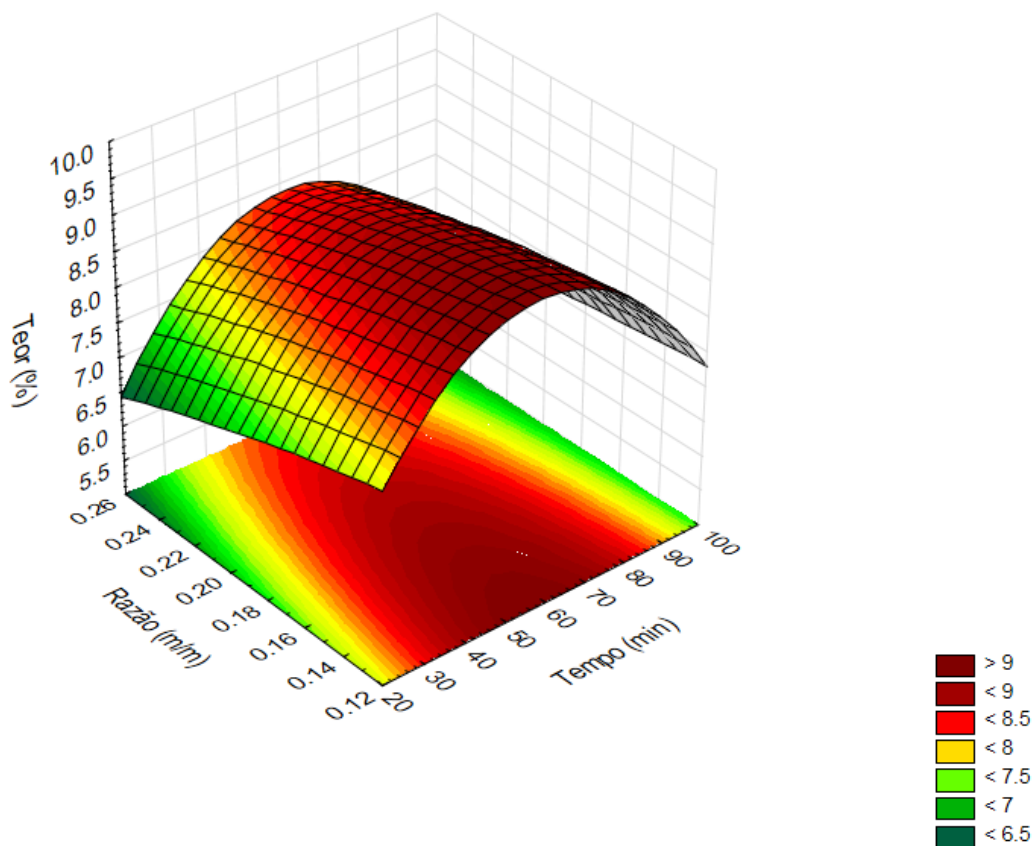


Figura 25. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Cabernet Sauvignon.

Pode-se notar por meio da Figura 25 que o maior teor de óleo obtido ocorreu para a menor razão mássica de sementes/hexano, ou seja, com maior quantidade de solvente presente (1:8), e na faixa de 50 até 70 minutos de extração.

Para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se a temperatura e a razão de massas sementes/solvente para o processo sendo, então, o teor de óleo representado, nas variáveis codificadas, pela Equação 65.

$$\text{Teor (\%)} = 5,3196 + 0,2918 \cdot X_T - 29,6941 \cdot X_R - 0,0046 \cdot X_T^2 + 0,6426 \cdot X_T \cdot X_R - 6,7847 \cdot X_R^2 \quad (65)$$

A Figura 26 apresenta a superfície de resposta obtida para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para o processo de extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

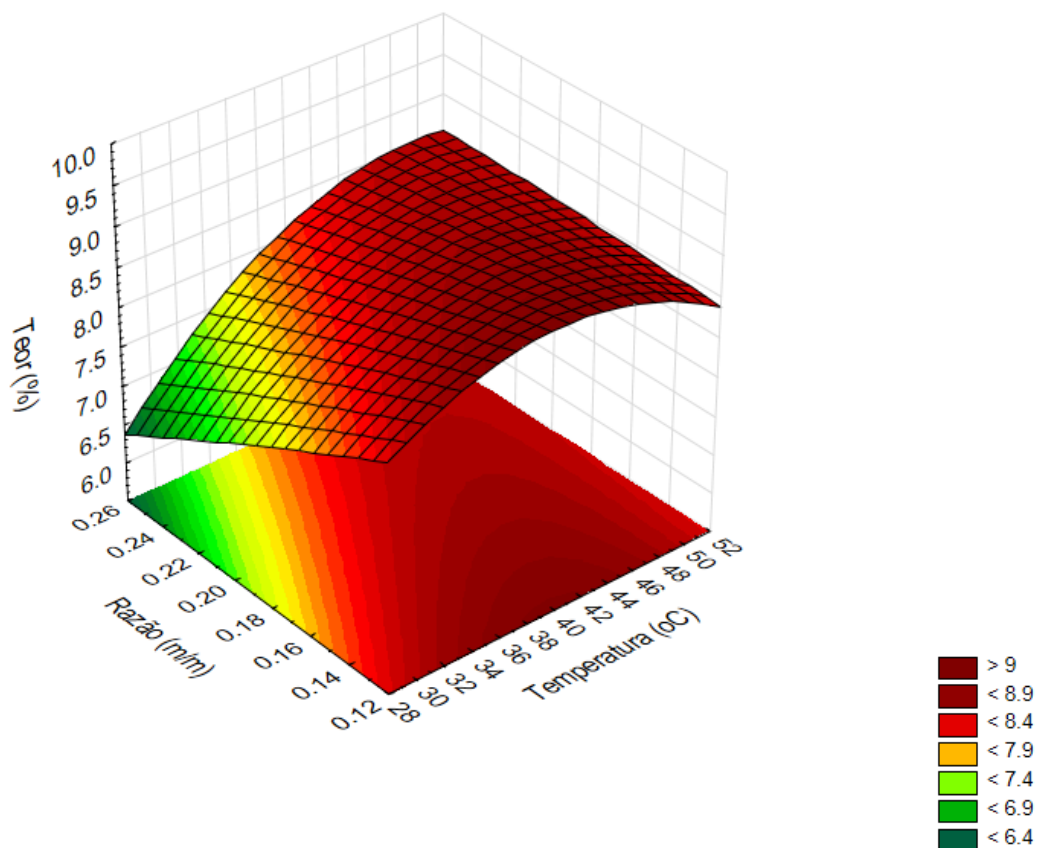


Figura 26. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Cabernet Sauvignon.

Pode-se perceber por meio da Figura 26 que o teor máximo de óleo obtido na extração ocorreu quando a quantidade de hexano foi a maior em estudo (1:8, ou seja, 0,125) e que a temperatura apresentou um máximo em, aproximadamente, 45 °C, a partir do qual o teor de óleo diminuiu.

A partir das Figura 24 a Figura 26 foi possível escrever a Equação 66, ajustada de acordo com a Equação 43 do planejamento Box-Benhken, para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon por ultrassom. Os coeficientes apresentados já foram transformados nas variáveis originais, ou seja, tempo, temperatura e razão.

$$\begin{aligned}
 \text{Teor (\%)} = & 7,6050 - 0,2093 \cdot t + 0,0018 \cdot t^2 + 0,1255 \cdot T - 0,0055 \cdot T^2 - 4,0700 \cdot R \\
 & - 30,0354 \cdot R^2 + 0,0102 \cdot t \cdot T + 0,0000 \cdot t \cdot T^2 - 0,0001 \cdot t^2 \cdot T \\
 & - 0,4094 \cdot t \cdot R + 0,0040 \cdot t^2 \cdot R + 0,4328 \cdot T \cdot R
 \end{aligned} \quad (66)$$

Em que t representa o tempo (em minutos), T a temperatura (em °C) e R a razão entre massa de sementes e solvente nas mesmas unidades de massa.

A fim de se encontrar a condição experimental de maior teor de óleo, plotou-se os gráficos, que são apresentados na Figura 27, dos valores preditos pelo modelo versus a desejabilidade.

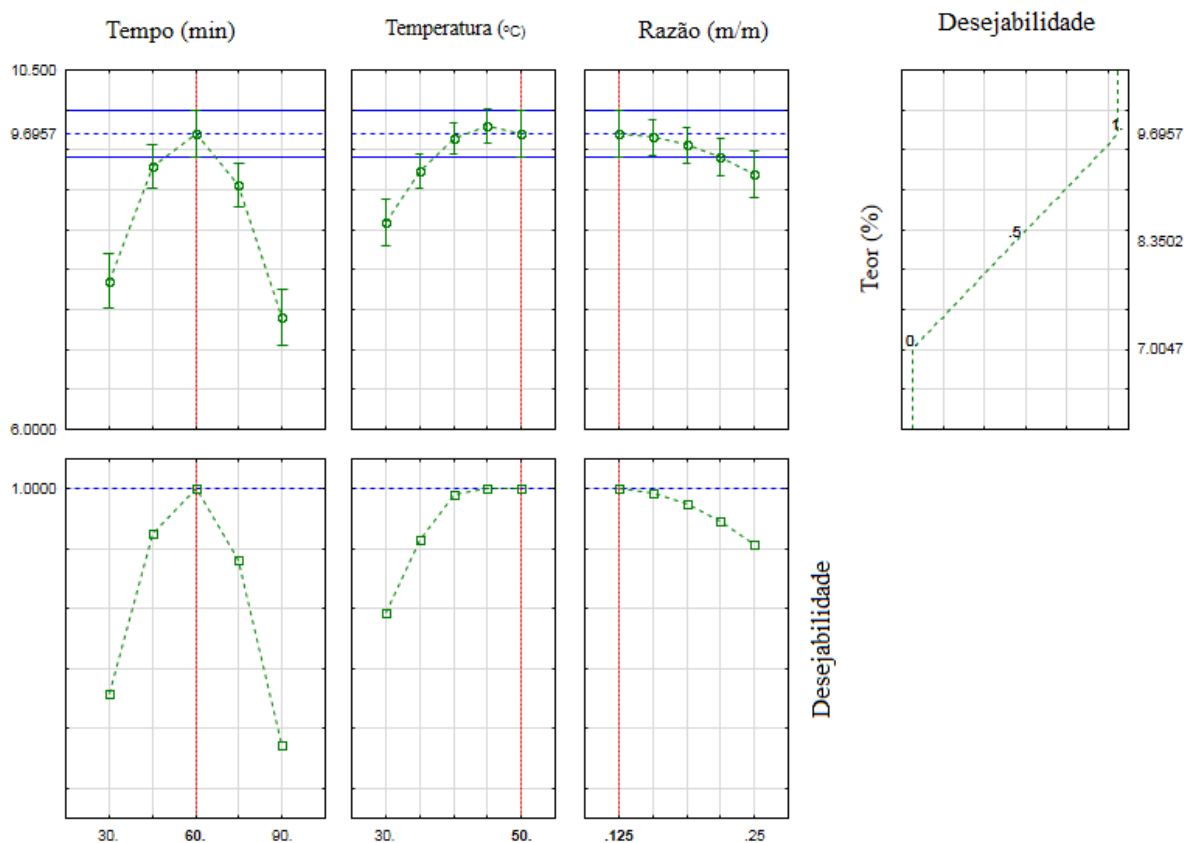


Figura 27. Gráficos de desejabilidade do teor de óleo em função dos fatores tempo, temperatura e razão mássica para a extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon.

A análise da Figura 27 revelou que o máximo teor de óleo pode ser obtido em extrações de 60 min, com temperatura de 50 °C e razão mássica sementes/hexano de 0,125.

Na sequência, para a extração de óleo de sementes de uva Bordô utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se o tempo e a temperatura do processo, sendo, então, o próprio representado nas variáveis codificadas, pela Equação 67.

$$\text{Teor}(\%) = 4,5251 - 0,0128 \cdot X_t + 0,2182 \cdot X_T + 0,0007 \cdot X_t^2 - 0,0016 \cdot X_t \cdot X_T - 0,0015 \cdot X_T^2 \quad (67)$$

A Figura 28 mostra a superfície de resposta obtida para as variáveis tempo e temperatura do processo de extração de óleo de sementes de uva Bordô e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

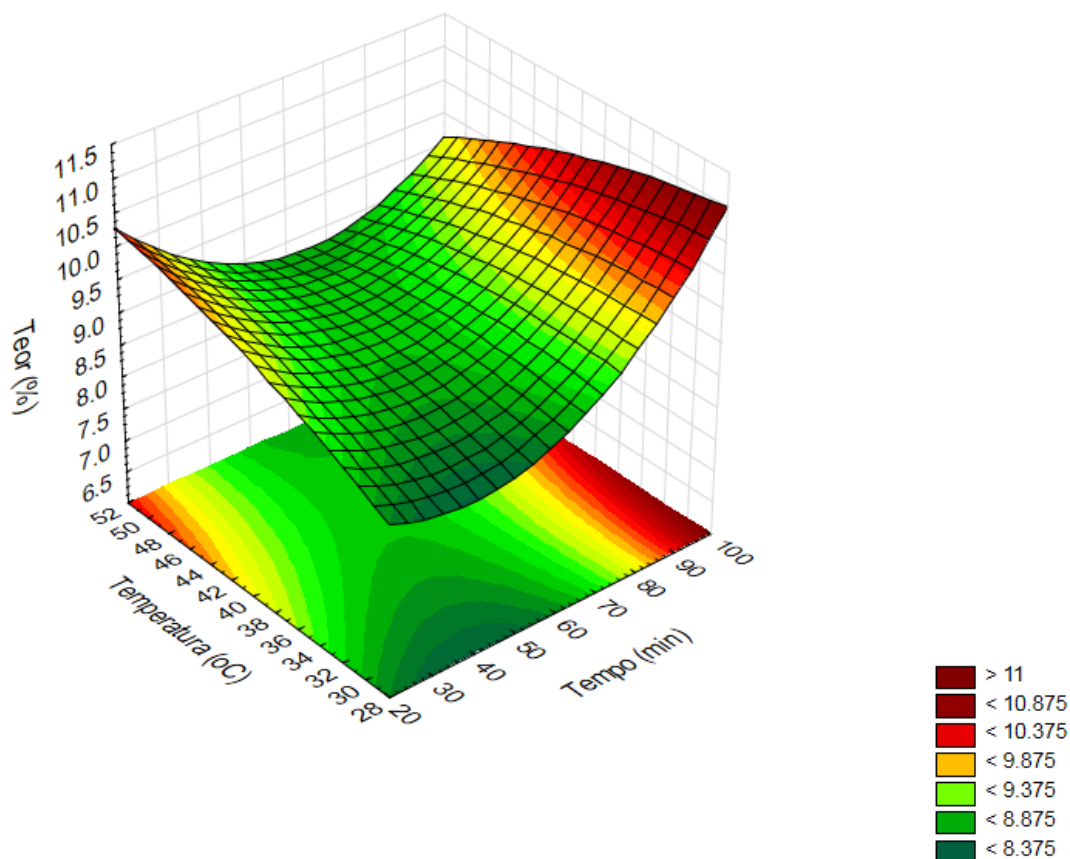


Figura 28. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e temperatura do processo de extração das sementes Bordô.

Pode-se notar por meio da Figura 28 duas regiões onde o teor de óleo obtido foi máximo: a primeira quando o tempo de extração foi pequeno, com elevadas temperaturas (na faixa de 44 – 52 °C), e a segunda região para longos períodos de extração e baixas temperaturas (menores que 40 °C).

Para a extração de óleo de sementes de uva Bordô utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se o tempo e a razão de massas sementes/solvente, sendo, então, o próprio representado, nas variáveis codificadas, pela Equação 68.

$$\text{Teor}(\%) = 13,3709 - 0,1231 \cdot X_t - 6,8824 \cdot X_R + 0,0007 \cdot X_t^2 + 0,2715 \cdot X_t \cdot X_R - 40,7096 \cdot X_R^2 \quad (68)$$

A Figura 29 ilustra a superfície de resposta obtida para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para o processo de extração de óleo de sementes de uva Bordô e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

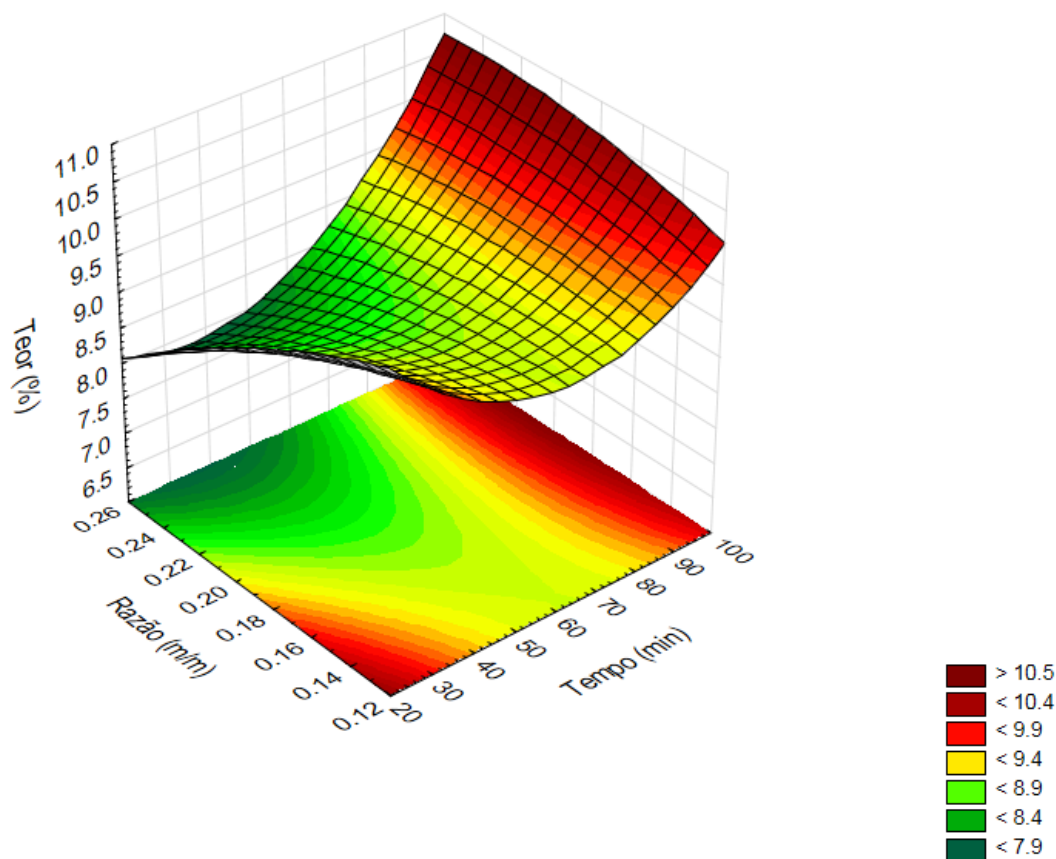


Figura 29. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Bordô.

Pode-se notar por meio da Figura 29 um máximo de teor quando o tempo e a razão mássica do processo são pequenos e outro para tempos maiores que 90 minutos em qualquer razão mássica sementes/hexano.

Para a extração de óleo de sementes de uva Bordô utilizando-se o hexano como solvente, ajustou-se o modelo quadrático avaliando-se a temperatura e a razão de massas sementes/solvente para o processo, sendo, então, o próprio representado, nas variáveis codificadas, pela Equação 69.

$$\text{Teor}(\%) = 4,1686 + 0,1937 \cdot X_T + 19,3548 \cdot X_R - 0,0022 \cdot X_T^2 - 0,0826 \cdot X_T \cdot X_R - 58,4176 \cdot X_R^2 \quad (69)$$

A Figura 30 apresenta a superfície de resposta obtida para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para o processo de extração de óleo de sementes de uva Bordô e a superfície de contorno é apresentada no Apêndice 2.

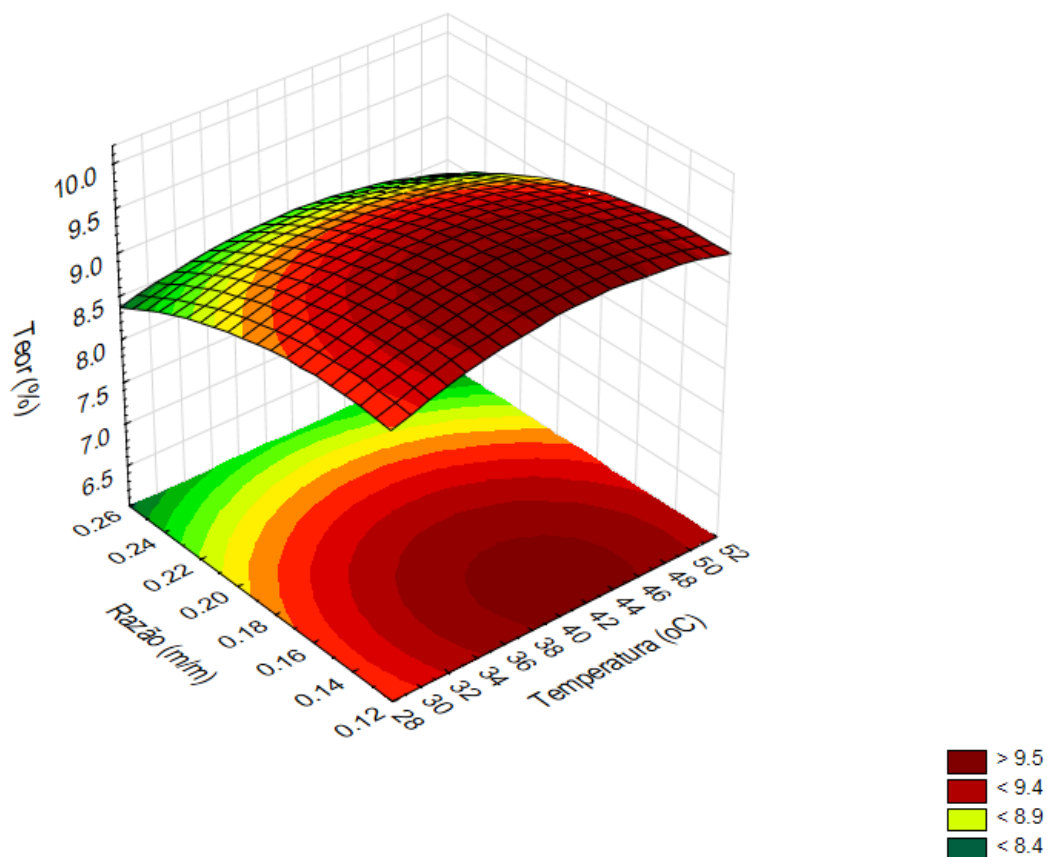


Figura 30. Superfície de resposta para o teor de óleo obtida pelas variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente para a extração de sementes Bordô.

Pode-se notar por meio da Figura 30 uma região de maior teor de óleo na qual a temperatura foi, aproximadamente, 38 a 46 °C e a razão mássica sementes/hexano compreendeu a faixa de 0,125 - 0,167.

Da análise das Figura 28 a Figura 30, ajustou-se a Equação 70 de acordo com a Equação 43 do planejamento Box-Benhken para a extração de óleo de sementes de uva Bordô por ultrassom. Os coeficientes apresentados já foram transformados nas variáveis reais, ou seja, tempo (em minutos), temperatura (em °C) e razão mássica (m/m).

$$\begin{aligned} \text{Teor (\%)} = & 2,2400 - 0,1081 \cdot t + 0,0001 \cdot t^2 + 0,2122 \cdot T + 0,0015 \cdot T^2 \\ & + 25,6041 \cdot R - 48,4980 \cdot R^2 + 0,0019 \cdot t \cdot T - 0,0001 \cdot t \cdot T^2 \\ & + 0,0001 \cdot t^2 \cdot T + 0,5681 \cdot t \cdot R - 0,0072 \cdot t^2 \cdot R - 0,6299 \cdot T \cdot R \end{aligned} \quad (70)$$

A fim de se encontrar a condição experimental de maior teor de óleo, plotou-se os gráficos, que são apresentados na Figura 31, dos valores preditos pelo modelo versus a desejabilidade.

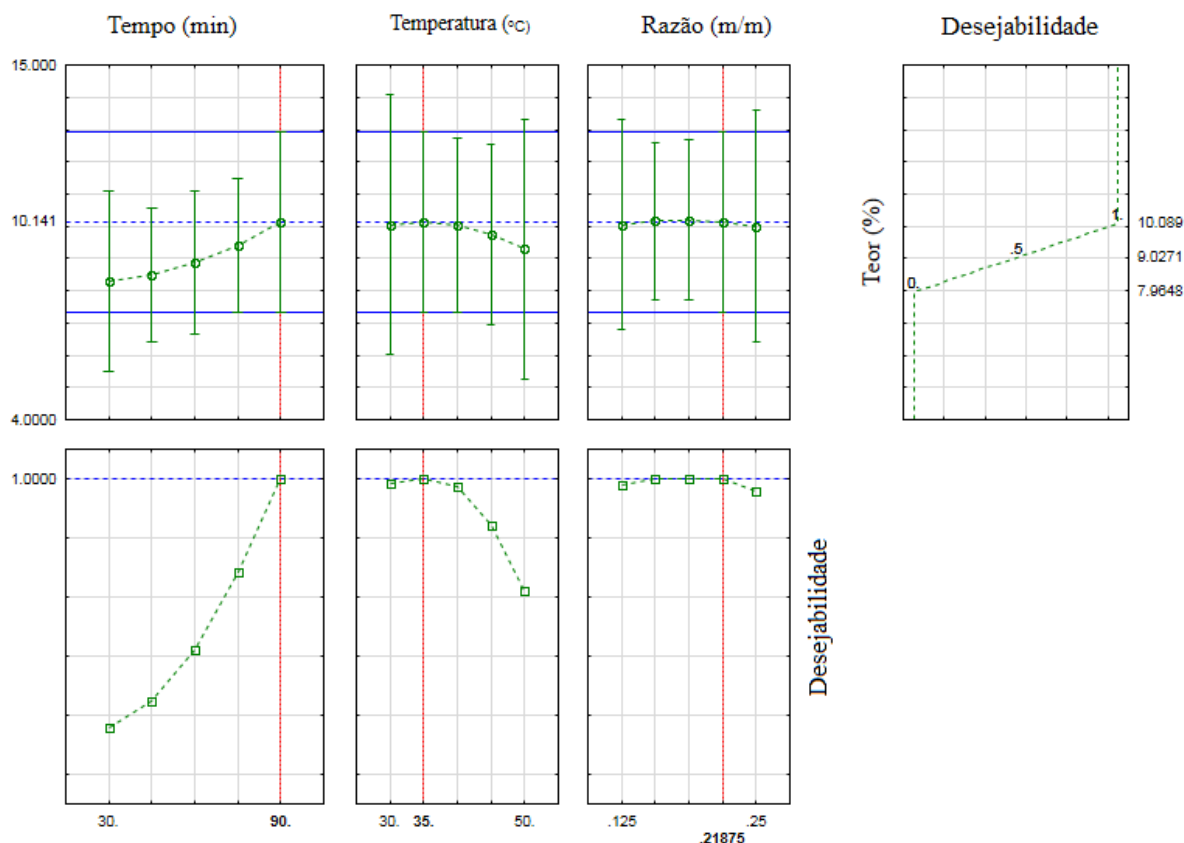


Figura 31. Gráficos de desejabilidade do teor de óleo em função dos fatores tempo, temperatura e razão mássica para a extração de óleo de sementes de uva Bordô.

A análise da Figura 31 revelou que o máximo teor de óleo pode ser obtido em extrações de 90 min, com temperatura de 35 °C e razão mássica sementes/hexano de 0,219.

Portanto, pelas superfícies de respostas obtidas, foi possível notar que, para o processo com Cabernet Sauvignon os teores de óleo da extração auxiliada por ultrassom situaram-se próximos de 11%, sendo, então, ligeiramente superiores aos teores obtidos com as sementes de Bordô, cujos teores foram da ordem de 10 %.

Teores de óleo ligeiramente maiores foram publicados por Göktürk-Baydar e Akkurt. (2001) ao determinarem o teor de óleo nas sementes, secas a 70 °C, de 12 variedades de uvas viníferas, obtendo valores entre 13,1 % a 19,6 %. Os autores afirmaram, ainda, que não foram encontradas diferenças significativas entre as variedades de mesa e viníferas quanto ao teor de óleo presente.

Teor mais próximo ao deste trabalho foram encontrados por Fernandes et al. (2013). Sementes de 10 variedades de uvas portuguesas secas a 40 °C constituíram o objeto de estudo,

sendo extraído, portanto, óleo das sementes utilizando a técnica de Soxhlet com éter de petróleo e obtendo teor de 12,4 % de óleo.

Os resultados de Menezes (2014) também convergem com os resultados aqui apresentados, visto que a extração do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô secas em diferentes temperaturas forneceram teores aproximados de 12 % e 11 %, respectivamente, para o processo auxiliado com ondas ultrassônicas.

4.4. Análise do Espectro FTIR

O óleo das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô foram submetidos à espectroscopia no infravermelho na região espectral de 4000-400 cm^{-1} . Os resultados dessas análises foram apresentados, respectivamente, nas Figura 32 e Figura 33.

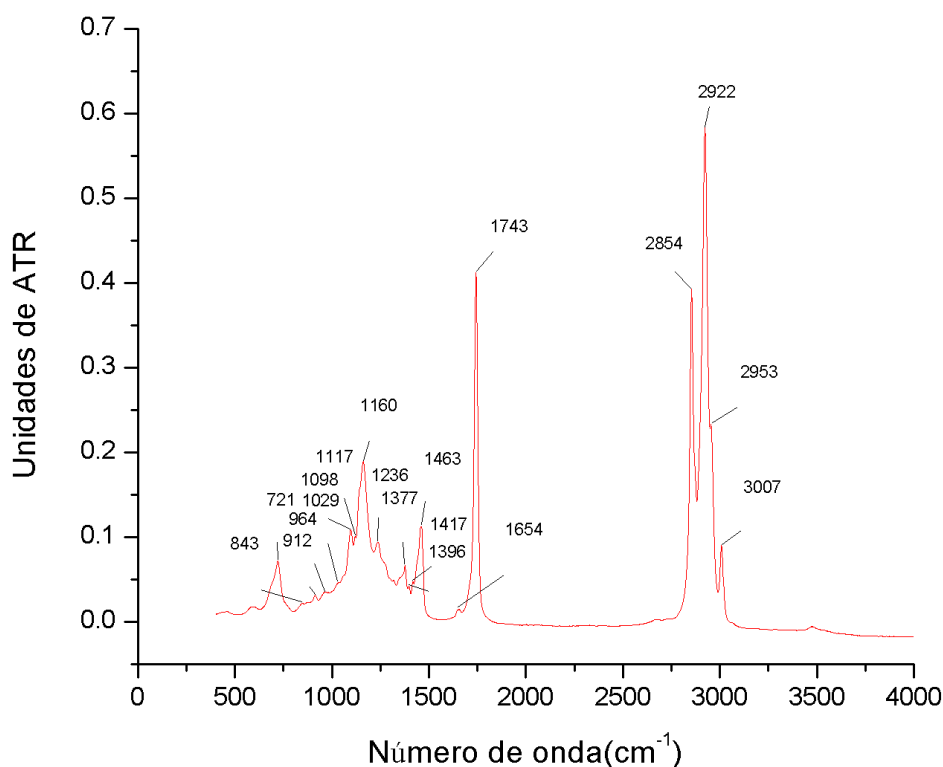


Figura 32. Espectro FTIR do óleo de sementes de Carbernet Sauvignon.

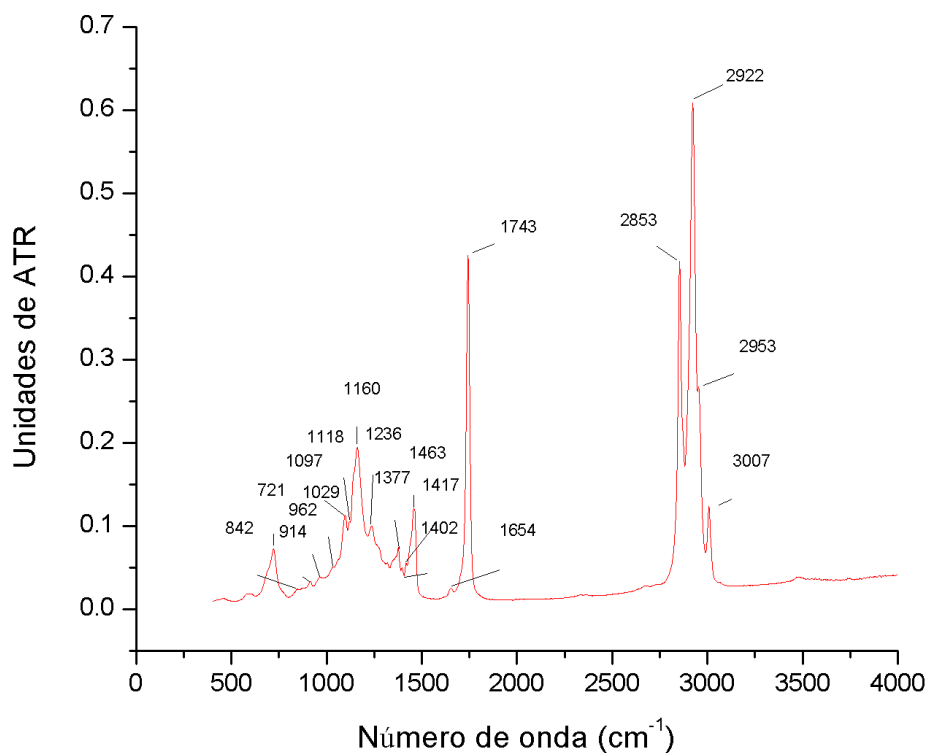


Figura 33. Espectro FTIR do óleo de sementes de uva Bordô.

A comparação das Figura 32 e Figura 33 revela um comportamento semelhante para ambas as amostras de óleo. Isto se deve ao fato dos óleos vegetais serem compostos principalmente por triacilgliceróis (90-95 %) e, em menor proporção, di- e monoacilgliceróis (5 %), além de traços de outros componentes (ROHMAN e MAN, 2012).

Vale notar que a área compreendida entre as bandas de 3050-4000 cm^{-1} não apresenta interesse neste estudo (caracterização de óleos vegetais) e, por isso, não foram caracterizadas, além de serem fontes de ruídos no espectro e se confundirem devido à presença de água (HANGANU et al. 2012).

A análise do FTIR tanto do óleo de sementes de Cabernet Sauvignon quanto da Bordô revelaram, na região espectral de 2750-3050 cm^{-1} , quatro picos de absorbância e que na região espectral compreendida entre 600-1500 cm^{-1} foram encontrados 13 picos. Além disso, na região de 1600-1900 cm^{-1} verificou-se a presença de 3 regiões de absorção. No total, foram encontrados 20 zonas de interação da intensidade de banda para ambas as amostras de óleos.

Os picos de interação do FTIR-ATR compreendidos entre 2912 – 3034 cm^{-1} são devidos a simetria e assimetria da ligação C-H, as quais são encontradas nas cadeias

carbônicas dos ácidos graxos e do β -caroteno. Já interações ao redor do comprimento 1492 cm^{-1} ocorrem ou por causa da ligação O-H, encontrados em compostos fenólicos como as proantocianidinas, ou pela deformação vibracional C-H e em 1300 cm^{-1} devido à deformação vibracional do C-OH, estando presente nos vários grupos fenólicos como, por exemplo, estilbenos, ácidos hidroxicinâmicos, flavan-3-óis e outros. O pico verificado em 1743 cm^{-1} é atribuído aos grupos funcionais cetona, aldeído ou carboxila e podem ser encontrados em ácidos graxos e em compostos fenólicos. Banda próxima a 1260 cm^{-1} é atribuída ao grupo funcional éter e próximo de 1413 cm^{-1} a uma deformação vibracional CH_2 . Ao grupo carbonila atribuiu-se os picos próximos da onda de 1726 cm^{-1} e ao anel aromático conjugado com C=O ao pico de onda 1600 cm^{-1} . Na faixa de 1520-1410 cm^{-1} consiste na interação das ligações C=C-H, a qual está presente nos ácidos graxos insaturados e ao longo da cadeia carbônica dos compostos carotenoides (SINGHA, SARKAR e LUHARUKA, 2013; SONG et al., 2010).

Não é possível caracterizar consistentemente a região de 1000-1200 cm^{-1} devido à superposição de várias bandas de interação, porém, alguns autores citam a presença de estruturas fenólicas. Os picos pouco acima de 680 cm^{-1} são atribuídos às ligações C-H presentes nas extremidades de estruturas aromáticas (SONG et al., 2010).

4.5. Composição em ácidos graxos

Foram obtidos a composição em ácidos graxos do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô obtidos por Soxhlet e ultrassom somente nos casos de maior rendimento, ou seja, em 48 horas de extração Soxhlet e nos experimentos 07 e 04 para CS e BD, respectivamente. As composições obtidas foram dispostas na Tabela 22.

Tabela 22. Composição em ácidos graxos ($\text{mg g}^{-1}_{\text{óleo}}$) obtidos por cromatografia a gás dos extratos de sementes de uva

Ácidos Graxos	Cabernet Sauvignon		Bordô	
	Soxhlet	Ultrassom	Soxhlet	Ultrassom
14:0 (mirístico)	1,06 ^a ±0,09	1,21 ^b ±0,01	0,79 ^a ±0,03	0,95 ^b ±0,07
16:0 (palmítico)	64,21 ^a ±2,7	86,99 ^a ±2,87	64,15 ^a ±1,09	75,6 ^a ±0,46
16:1n-7 (palmitoleico)	1,23 ^a ±0,18	1,7 ^a ±0,49	1,61 ^a ±0,34	1,98 ^a ±0,15
17:0 (heptadecanoico)	0,69 ^a ±0,15	0,88 ^b ±0,02	0,45 ^a ±0,01	0,72 ^a ±0,14

Resultados

18:0 (esteárico)	33,12 ^a ±1,39	41,47 ^a ±0,56	34,35 ^a ±2,09	32,28 ^{ab} ±0,16
18:1n-9c (oleico)	165,8 ^a ±1,94	144,31 ^a ±0,03	172,31 ^a ±1,82	178,18 ^{ab} ±1,65
18:1n-7 (cis-vaccênico)	3,4 ^a ±0,53	2,47 ^b ±0,11	3,01 ^a ±0,61	3,06 ^{ab} ±0,62
18:2n-6 (linoleico)	672,52 ^b ±4,86	629,41 ^b ±8,25	676,99 ^a ±0,06	632,82 ^a ±0,97
18:3n-3 (α -linolênico)	4,2 ^a ±0,3	4,07 ^a ±0,05	4,29 ^a ±0,19	4,46 ^a ±0,31
20:0 (araquídico)	1,69 ^a ±0,08	2,24 ^a ±0,03	1,54 ^a ±0	1,56 ^a ±0
20:1n-9 (11-eicosenoico)	1,21 ^a ±0,15	2,04 ^a ±0,1	1,38 ^a ±0,14	1,73 ^{ab} ±0,13
22:0 (behênico)	0,47 ^b ±0	0,79 ^a ±0,21	0,41 ^b ±0,05	0,44 ^a ±0,08
23:0 (tricosanóico)	17,96 ^a ±2,79	11,03 ^a ±0,11	22,06 ^b ±2,06	11,7 ^a ±0,37
24:0 (lignocérico)	Não detectado	Não detectado	0,41±0,19	0,25±0
Σ Saturados	101,24±2,67	133,58±1,49	102,1±2,45	111,81±0,64
Σ Monoinsaturados	171,64±1,98	150,52±0,22	178,32±1,86	184,94±1,4
Σ Poli-insaturados	676,72±3,65	633,48±5,87	681,29±0,18	637,28±0,47
Σ n-6	672,52±3,44	629,41±5,83	676,99±0,04	632,82±0,68
Σ n-3	4,2±0,21	4,07±0,04	4,29±0,14	4,46±0,22
n-6/n-3	160,42±7,31	154,71±0,05	157,89±4,99	142,27±7,09

As médias seguidas de mesma letra superescrita nas linhas não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Observando a composição em ácidos graxos contidos na Tabela 22 foi possível encontrar que as maiores quantidades de ácidos presentes no óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, seja empregando ultrassom ou não, foram o ácido linoleico, ácido oleico, ácido palmítico e ácido esteárico. Em menores quantidades foram encontrados os ácidos α -linolênico, aracdônico, eicosenoico, palmitoleico, mirístico, behênico e lignocérico, sendo este último constatado a presença somente nos extratos da variedade Bordô.

O ácido linoleico, majoritário, apresentou concentração na faixa de 629,52 – 676,99 mg g_{óleo}⁻¹. A presença majoritaria do ácido linoleico é bem quista para o óleo de sementes de uva do ponto de vista nutricional, pois este é o principal ácido graxo responsável pelo controle e redução do mau colesterol (LDL-C) (FERNANDES et al., 2013). A concentração de ácidos graxos saturados na variedade Cabernet Sauvignon foi de 101 – 133 mg g_{óleo}⁻¹ e de 102 – 111 mg g_{óleo}⁻¹ para a variedade Bordô, enquanto os monoinsaturados foram ligeiramente superiores: 150 – 171 mg g_{óleo}⁻¹ e 178 – 184 mg g_{óleo}⁻¹, respectivamente. Já os ácidos

poliinsaturados apresentaram-se em grande quantidade devido à alta concentração do ácido linoleico sendo, portanto, 633 – 672 mg g_{óleo}⁻¹ para a espécie CS e 632 – 676 mg g_{óleo}⁻¹ para a espécie BD. A relação entre os ácidos da família Ômega-6 e Ômega-3 ficou próxima de 150 vezes, sendo, portanto, benéfico na prevenção de doenças cardiovasculares.

Os dados contidos na Tabela 22 revelaram, ainda, que a extração auxiliada por ultrassom apresentaram uma maior concentração de ácidos graxos saturados e menor de ácidos graxos mono- e poli-insaturados quando comparados às concentrações desses mesmos ácidos nos óleos em Soxhlet, para ambas as variedades de uva. Isto se deve, possivelmente, ao fato das ondas ultrassônicas fragilizarem as ligações químicas insaturadas (que são menos estáveis do que as ligações simples C-H), decompondo, portanto, uma molécula de AGI em AGS e, desse modo, alterando a composição em ácidos graxos.

Composição em ácidos graxos semelhantes foi encontrada por Göktürk Baydar e Akkurt (2001) ao esterificarem as amostras de óleo de sementes de uva seguindo, então, uma análise em cromatografia a gás. A cromatografia forneceu a composição em ácidos graxos, sendo o ácido linoleico presente em maior quantidade (60,1-70,1 %) seguido pelo ácido oleico (17,8-22,5 %), ambos ácidos graxos primários. Além disso, os autores relataram, em ordem decrescente de quantidade, ácidos palmítico (7,1-9,0 %), esteárico (4,0-5,4 %) e linolênico (0,00-0,87 %). Foi afirmado, ainda, que não foram encontradas diferenças significativas entre as variedades de mesa e viníferas quanto ao teor de óleo e composição de ácidos graxos.

Sementes de 10 variedades de uvas portuguesas secas a 40 °C constituíram o objeto de estudo de Fernandes et al. (2013), tendo a composição em ácidos graxos relatada pelos autores semelhantes à deste trabalho. Os autores extraíram o óleo das sementes utilizando a técnica de Soxhlet com éter de petróleo e realizaram a análise em cromatografia gasosa da derivatização dos ácidos graxos em ésteres metílicos, evidenciando, então, que o principal constituinte encontrado foi o ácido linoleico, com quantidades variando de 63,0 % a 73,1 % seguido pelo ácido oleico (13,7-20,8 %), palmítico (7,0-8,5 %) e esteárico(4,1-5,9 %). Outros ácidos, em menores quantidades encontrados foram os ácidos mirístico (C14:0); heptadecanoico (C17:0); eicosanoico (C20:0); palmitoleico (C16:1); ácido behênico (C22:0). Além disso, em termos de classificação geral, os autores afirmaram que as quantidades de ácidos graxos poliinsaturados foram maiores do que os monoinsaturados que, por sua vez, foram superiores aos dos ácidos saturados e este comportamento também foi verificado para a composição em ácidos graxos do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.

Utilizando extração com hexano a 100 °C e 1500 psi para obtenção de óleo de sementes de abóbora, Stevenson et al. (2007) obtiveram um teor de óleo compreendendo 10,9-30,1 % para 12 cultivares diferentes. A análise de ácidos graxos demonstrou que as maiores quantidades presentes foram, em ordem decrescente, ácido linoleico (38,1-62,8 %), oleico (17,0-39,5 %), palmítico (12,6-18,4 %) e esteárico (5,1-9,0 %) além de concentrações de ácido linolênico menores que 1 %. Já Porto, Porretto e Decorti (2013) realizaram a extração Soxhlet com hexano de sementes de uva alcançando 14,64% de teor de óleo. Ao utilizarem a técnica de extração auxiliada por ultrassom, os rendimentos foram 68,6 %, 89,7 % e 96,2 % para, respectivamente, 50, 100 e 150 W de potência por 30 minutos. Excetuando-se o ácido esteárico, os autores não encontraram diferenças significativas no perfil de ácidos graxos entre os óleos extraídos por Soxhlet ou ultrassom. Os ácidos presentes em maiores quantidades foram, em ordem decrescente de teor: linoleico, oleico, palmítico e esteárico. Todos estes resultados corroboram os dados da composição em ácidos graxos do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô.

O bagaço de uvas Cabernet Sauvignon e Royal Rouge, colhidas no Canadá, foram estudadas por Yi et al. (2009). Os autores extrairam o óleo do bagaço utilizando uma solução de clorofórmio e metanol e obtiveram teores de 7,6-16,0 % nas sementes e 2,9-4,3 % em sementes previamente submetidas à extração por prensagem. Em termos gerais do perfil de ácidos graxos encontrados no óleo, Yi et al. (2009) relatam 78 % de ácidos graxos insaturados sendo 58-63 % de ácidos poliinsaturados e 14-17 % monoinsaturados. O ácido linoleico esteve presente em maior quantidade representando, aproximadamente, 60 % do conteúdo graxo.

4.6. Resultados de quantificação de β -carotenos por meio de curva padrão

O fato do óleo ser uma mistura de componentes pode influenciar na detecção espectrofotométrica, possivelmente devido à presença de mais de uma substância que absorve luz visível. Por isso, antes da obtenção da curva padrão de β -caroteno, realizou-se uma varredura do espectro de absorção, visto que esta é uma maneira eficaz de contornar incoerências de leitura em análises espectrofotométricas decorrente da presença de elemento colorido que afetaria a análise. Desse modo, o espectro de varredura forneceu um comprimento de onda com boa sensibilidade para o β -caroteno, sendo este 450 nm.

A curva padrão obtida para o β -caroteno em espectrofotômetro, utilizando padrão adquirido da Sigma-Aldrich, encontra-se no Apêndice 3.

4.6.1. Quantificação de β -carotenos nos óleos de sementes de uva

Os extratos obtidos tanto pela técnica Soxhlet quanto pelo processo ultrassônico foram quantificados por meio de análise espectrofotométrica, visando a quantificar a presença de β -caroteno.

Na Figura 34 encontram-se as massas de β -caroteno presente nos óleos das sementes de uva CS e BD extraídos por Soxhlet.

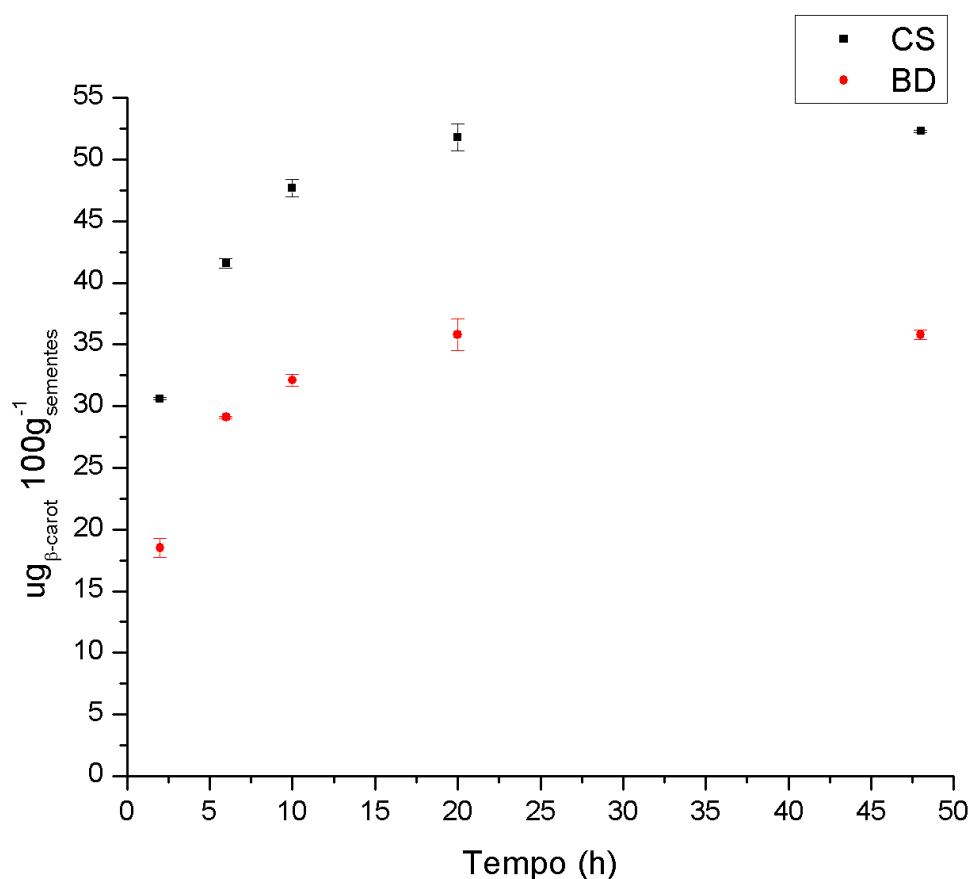


Figura 34. Quantidade de β -caroteno nos óleos de CS e BD obtidos por Soxhlet.

A análise da Figura 34 revelou que o óleo de sementes de uva CS, quando comparado com a variedade BD, possui maior teor de β -caroteno sendo, respectivamente, 52 e 36 ug de β -caroteno para cada 100 gramas de sementes. Além disso, ambos os óleos apresentaram

quantidade constante de β -caroteno a partir de 20 horas de extração Soxhlet, sendo que a extração inicial de β -caroteno foi mais rápida na variedade CS do que nas sementes de BD.

Cardoso e Villela (1940) extraíram óleo de palmeira da espécie *Elaeis melanococca* e, após a quantificação de β -caroteno, identificaram uma queda de 18,2 % na quantidade desta substância para o óleo armazenado durante um mês. Isto é importante, pois nesta pesquisa, desde a extração até o momento da análise de carotenos, os óleos de sementes de uvas ficaram armazenados sob refrigeração ao abrigo da luz em frascos hermeticamente fechados por um período de no máximo 1 mês.

As amostras de óleo extraídos com a utilização de ultrassom foram submetidas ao espectrofotômetro para quantificação de β -caroteno e os valores obtidos para ambas as variedades de sementes foram apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23. Quantidade de β -caroteno nas extrações utilizando ultrassom

Experimento	Tempo (min)	T (°C)	Razão (m/m)	β -caroteno ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}\text{semente}$)	
				Variedade CS	Variedade BD
1	30,0	30	0,167	61,7	9,1
2	90,0	30	0,167	69,9	16,0
3	30,0	50	0,167	62,7	25,3
4	90,0	50	0,167	66,7	28,9
5	30,0	40	0,250	28,9	25,0
6	90,0	40	0,250	31,3	16,9
7	30,0	40	0,125	48,1	10,3
8	90,0	40	0,125	58,6	14,7
9	60,0	30	0,250	40,4	13,3
10	60,0	50	0,250	58,9	24,6
11	60,0	30	0,125	54,2	10,4
12	60,0	50	0,125	75,5	10,5
13	60,0	40	0,167	60,9	17,2
14	60,0	40	0,167	66,4	15,8
15	60,0	40	0,167	69,2	11,2

A análise da Tabela 23 revelou que as quantidades de β -caroteno nos óleos de CS situaram-se na faixa de 28,9 – 75,5 $\mu\text{g}_{\beta\text{-Carot}} 100\text{g}^{-1}\text{semente}$. Já para a variedade BD esses valores foram mais baixos compreendidos entre 9,1 – 28,9 $\mu\text{g}_{\beta\text{-Carot}} 100\text{g}^{-1}\text{sementes}$. O maior valor constatado para a variedade CS ocorreu no experimento 12 que foi operado por uma hora em nível alto de temperatura (50 °C) e o máximo para a variedade BD foi no experimento 4 também em nível alto de temperatura, porém, durante uma hora e meia.

A temperatura alta justifica o processo de extração deste componente pelo fato da constante de equilíbrio termodinâmica, mostrada adiante, aumentar com a elevação da temperatura, ou seja, maiores valores para K_{eq} indicam favorecimento do processo extrativo para ambas as variedades de sementes utilizadas.

Bunea et al. (2002) reportaram quantidades de β -caroteno presentes nas cascas de uvas Moscat Ottel variando de 27,4 – 59,3 $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}_{\text{casca}}$, sendo este valores de 5,47 – 27,32 % menores do que o obtido para a variedade CS (em $\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}_{\text{sementes}}$), porém, de 51,26 – 66,78% maiores quando comparados à quantidades da variedade BD. Ao analisarem, em HPLC, a quantidade de β -caroteno presente nos extratos lipofílicos de frutos Tailandeses, Charoensiri et al. (2009) encontraram 6,6 $\mu\text{g } \text{g}_{\text{fruto fresco}}^{-1}$ (uva verde, espécie não citada), portanto, sendo tais valores inferiores quando comparados com ambas as variedades de sementes de uva desta dissertação.

A quantificação de carotenoides de extratos da casca e da polpa de 5 cultivares viníferas portuguesas foi realizada por De Pinho et al. (2001). Os extratos foram obtidos por meio de *Shaker* e hexano como solvente. Os autores encontraram majoritariamente luteína e β -caroteno como os principais carotenoides, sendo responsáveis por 65% e 35%, respectivamente, dos carotenoides das cascas e da polpa. As quantidades presentes foram: 0,60 e 0,52 $\mu\text{g } \text{g}^{-1}$ na polpa e 0,67 e 1,70 $\mu\text{g } \text{g}^{-1}$ nas cascas, respectivamente, para luteína e β -caroteno. Portanto, constatou-se o triplo de β -caroteno na casca do que na polpa, conforme concluído pelos autores. Os valores de concentração para o β -caroteno foi, em média, 51 % maior do que a média constatada para o óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e 85 % maior para a variedade Bordô.

4.6.2. Cinética de extração de β -caroteno

A obtenção dos valores de taxa inicial de extração, concentração de β -caroteno na saturação e da constante específica de reação foram obtidos de modo gráfico pela relação de t/C_{β} com tempo, conforme Figura 35.

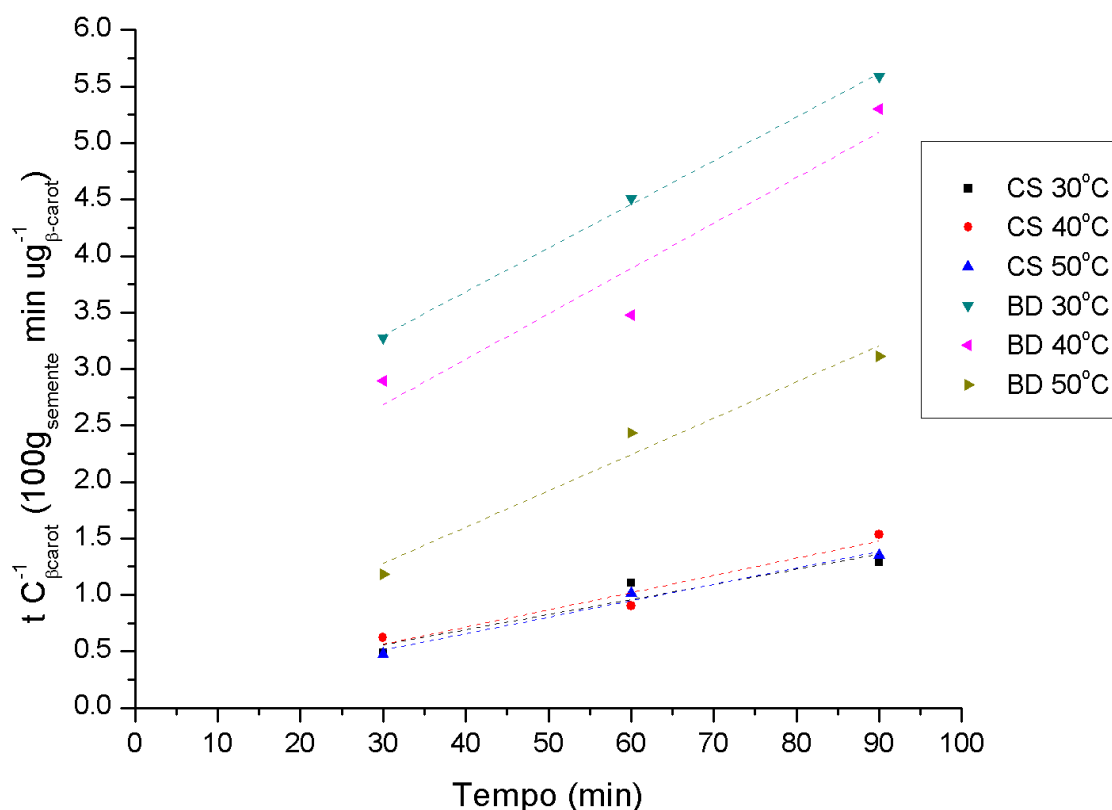


Figura 35. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para o β -caroteno por ultrassom.

Foram tabelados, na sequência, os dados da regressão linear referente aos dados da Figura 35.

Tabela 24. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem

Sementes	T (K)	$A = \frac{1}{E_{o,\beta}} = \frac{1}{k_{\beta} \cdot C_{\beta}^{sat2}}$	$B = \frac{1}{C_{\beta}}$	R^2	C_{β}^{sat} ($\mu\text{g } 100\text{g}_{\text{semente}}^{-1}$)	k_{β} ($100\text{g}_{\text{semente}} \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
CS	303	0,160	0,0133	0,908	74,9797	0,0011
CS	313	0,107	0,0152	0,953	65,6948	0,0022
CS	323	0,077	0,0145	0,981	68,8762	0,0027
BD	303	2,139	0,0386	0,998	25,8811	0,0007
BD	313	1,480	0,0402	0,918	24,9048	0,0011
BD	323	0,316	0,0321	0,971	31,1422	0,0033

A energia de ativação do processo de extração de β - caroteno presente no óleo de sementes de uva foi obtido utilizando a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica (equação 50) e os pontos experimentais foram plotados na Figura 36.

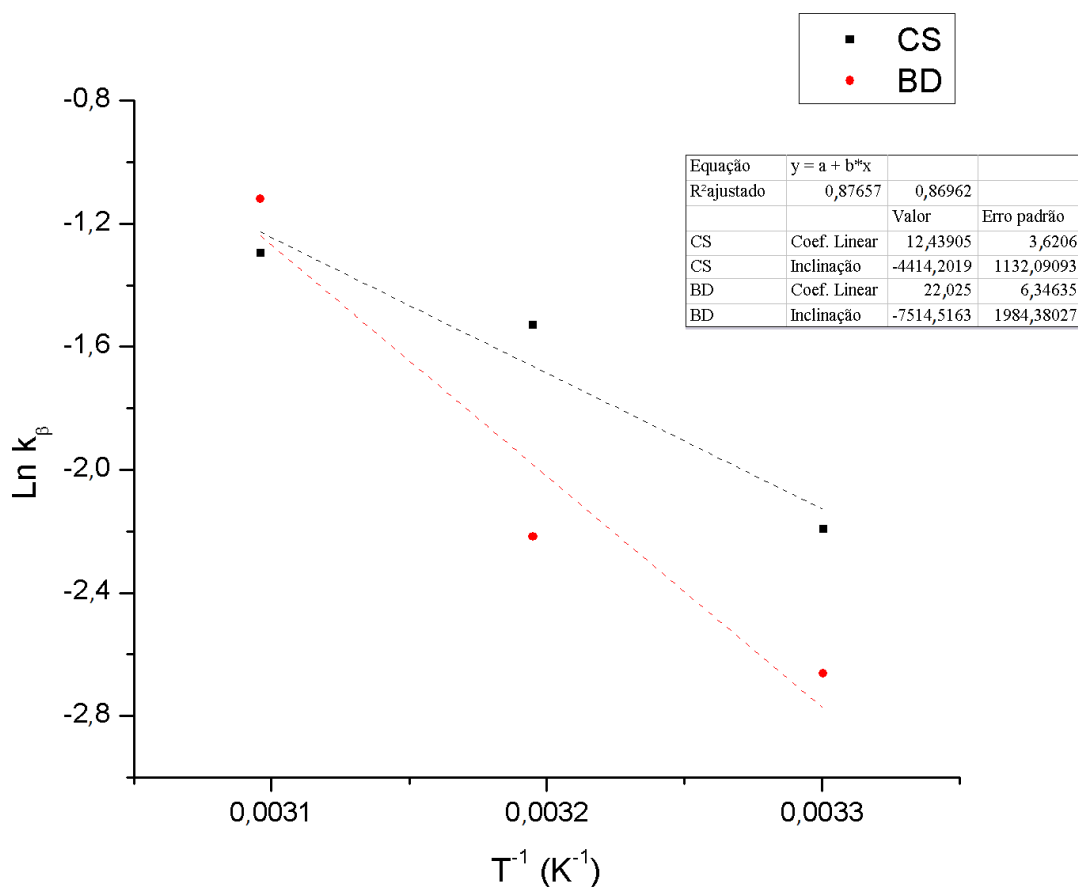


Figura 36. Linearização da Equação de Arrhenius para o β -caroteno.

Pela análise da Figura 36 e da Equação (50) constatou-se que a energia de ativação para a variedade CS foi $36,70 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a constante independente da temperatura foi $2,52 \cdot 10^5 \text{ g}_{\text{semente}} \text{ ug}^{-1} \beta\text{-Carot min}^{-1}$ e para a variedade BD, respectivamente, $62,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $3,7 \cdot 10^9 \text{ g}_{\text{semente}} \text{ ug}^{-1} \beta\text{-Carot min}^{-1}$.

O valor da energia de ativação indica qual mecanismo é primordial no processo de extração. Para elevados valores de E_a ($>40 \text{ kJ mol}^{-1}$) o processo extrativo é comandado pela solubilização do soluto no solvente. Já para valores menores que 20 kJ mol^{-1} , são os efeitos difusivos que ditam a transferência de massa ficando os valores intermediários comandados parcialmente por ambas as forças motrizes (WANG et al., 2002; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015).

Portanto, para o óleo de sementes BD a extração de β -caroteno é comandada pela sua solubilização e para o óleo de sementes de CS tanto a solubilização quanto os efeitos difusionais foram importantes no processo. Este comportamento pode ser bem entendido visualizando-se a Figura 22 para a variedade CS, na qual a estrutura vegetal apresentou poros através dos quais o solvente entrou na estrutura vegetal e extraiu o β -caroteno que se difundiu para a superfície do sólido, e pela Figura 23 para a variedade BD, na qual o solvente solubilizou o β -caroteno da estrutura vegetal fibrosa.

4.6.3. Termodinâmica do processo extrativo de β -carotenos

A reta experimental ajustada assim como a equação linear e o coeficiente de determinação para ambas as variedade de sementes de uva são apresentadas na Figura 37.

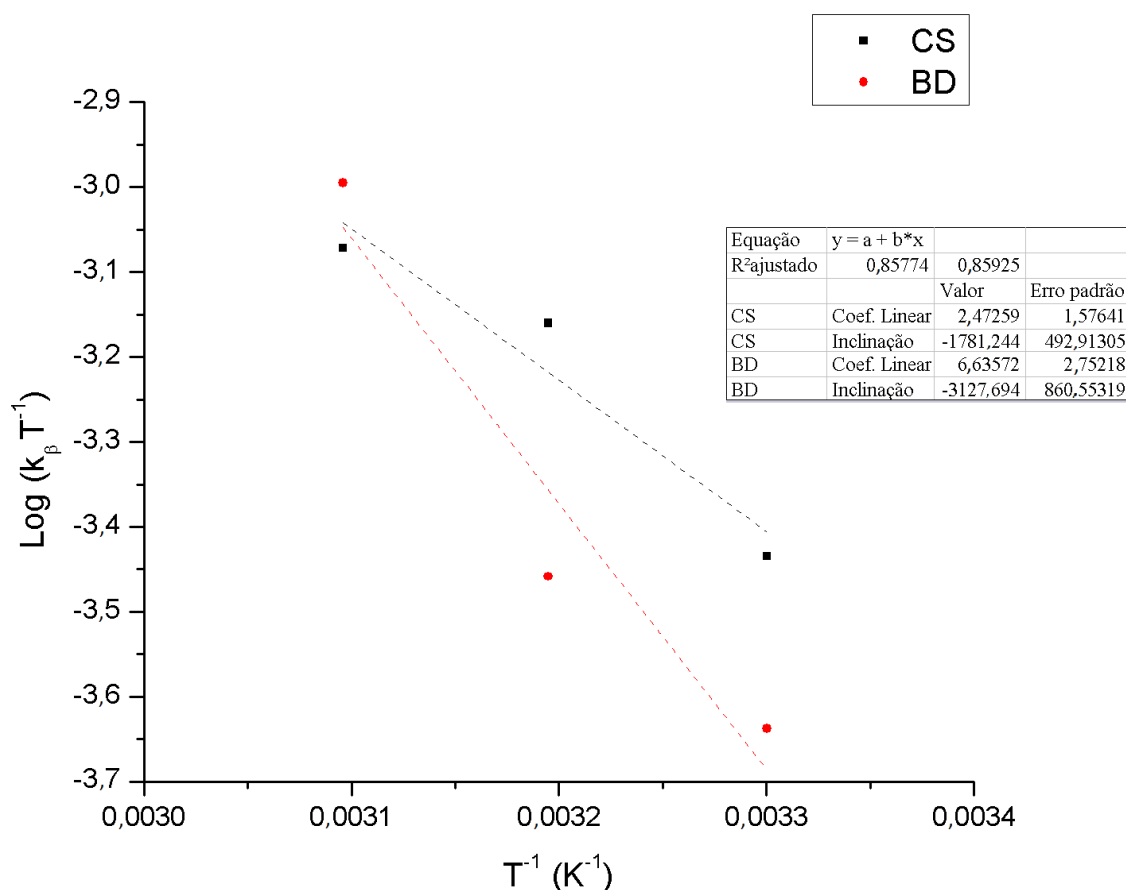


Figura 37. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de β -caroteno por ultrassom.

Os valores calculados de K_{eq} e ΔG nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C foram dispostos na Tabela 25 juntamente com os valores de ΔS e ΔH experimentais.

Tabela 25. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de β -caroteno

Sementes	T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	K_{eq}	ΔS^{++} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^{++} (kJ mol ⁻¹)
CS	303	-315,711	1,1335	1,155	34,106
	313	-327,256	1,1340		
	323	-338,801	1,1345		
BD	303	-314,083	1,1328	1,234	59,886
	313	-326,425	1,1336		
	323	-338,768	1,1345		

Os valores de energia de Gibbs menores que zero demonstram que o processo extrativo com ultrassom para as variedades CS e BD foi espontâneo e não reversível (entropia > 0). Além disso, o processo necessitou do fornecimento de energia tratando-se, portanto, de um processo endotérmico conforme evidenciado pela entalpia de ativação positiva para ambas as variedades de uva.

As propriedades termodinâmicas para ambas as espécies de uva apresentaram comportamentos semelhantes. A energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento de temperatura e a constante de equilíbrio sofreu um aumento e isto foi evidenciado pelos dados contidos na Tabela 23, em que os experimentos em nível superior de temperatura apresentaram extratos com maiores quantidades de β -caroteno.

4.7. Resultados da quantificação de carotenoides totais por meio de coeficiente de absorção

A seguir foram apresentados os resultados obtidos para a quantificação, cinética de segunda ordem e determinação de propriedades termodinâmicas de compostos carotenoides totais obtidos mediante espectrofotometria utilizando coeficiente de absorção.

4.7.1. Quantificação de compostos carotenoides nos extratos obtidos

Os extratos obtidos tanto pela técnica Soxhlet quanto pelo processo ultrassônico foram quantificados por meio de análise espectrofotométrica utilizando coeficiente de absorção,

conforme metodologia apropriada, visando a quantificar a presença de compostos carotenoides totais.

Na Figura 38 encontram-se as massas de carotenoides presente nos óleos das sementes de uva CS e BD extraídos por Soxhlet.

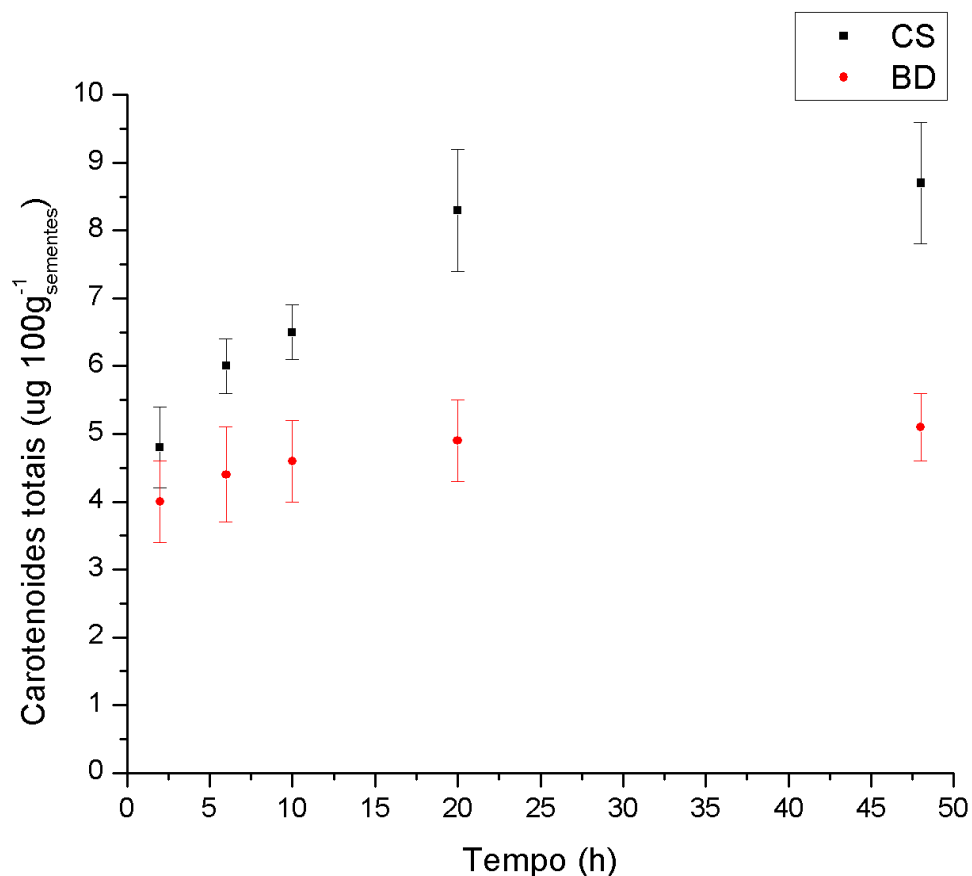


Figura 38. Quantidade de carotenoides nos óleos de CS e BD obtidos por Soxhlet.

Analisando os dados da Figura 38 constatou-se um teor de carotenoides de 9,7 ug e 5,1 ug para cada 100 gramas de sementes para as variedades CS e BD, respectivamente. A primeira variedade apresentou quase o dobro de carotenoides em relação às sementes BD e a máxima extração ocorreu no esgotamento das amostras (48 horas).

As amostras de óleo extraídos com a utilização de ultrassom foram submetidas ao espectrofotômetro para quantificação de carotenoides totais e os valores obtidos para ambas as castas de sementes foram apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26. Quantidade de carotenoides nas extrações utilizando ultrassom

Experimento	Tempo (min)	T (°C)	Razão (m/m)	Carotenoides ($\mu\text{g } 100\text{g}^{-1}\text{semente}$)	
				Variedade CS	Variedade BD
1	30,0	30	0,167	9,7	12,6
2	90,0	30	0,167	13,3	4,9
3	30,0	50	0,167	15,2	10,7
4	90,0	50	0,167	18,2	3,5
5	30,0	40	0,250	20,7	10,7
6	90,0	40	0,250	11,2	4,1
7	30,0	40	0,125	17,2	4,2
8	90,0	40	0,125	21,4	4,3
9	60,0	30	0,250	14,2	4,7
10	60,0	50	0,250	26,8	8,2
11	60,0	30	0,125	40,4	10,3
12	60,0	50	0,125	22,9	5,9
13	60,0	40	0,167	24,3	9,9
14	60,0	40	0,167	26,2	8,2
15	60,0	40	0,167	23,4	13,7

A diferença entre as concentrações de carotenoides totais identificados pelo método do coeficiente de absorvância comparativamente com as concentrações de β -carotenos obtidas pela curva padrão ocorreu, possivelmente, devido à saponificação. A construção da curva padrão de β -caroteno foi obtida com um padrão de pureza cromatográfica e nesse processo de obtenção realiza-se a saponificação da amostra para destruir, por exemplo, lipídios e clorofilas as quais, eventualmente, interferem na separação do composto. Com isso, então, a leitura espectrofotométrica pela curva padrão torna-se precisa.

No entanto, as amostras analisadas mediante coeficiente de absorção não foram submetidas à saponificação e, além disso, a fórmula para quantificação inclui somente o termo de absorção máxima e o coeficiente de absorção (SAINI et al., 2015). Portanto, concluiu-se que os valores obtidos podem ter sido mascarados devido à presença de outras substâncias contidas no óleo e, por isso, as quantidades de carotenoides totais nos óleos foram menores do que apenas a concentração do β -caroteno.

A decisão por não realizar a saponificação foi para que os extratos obtidos pelos dois métodos fossem obtidos nas mesmas condições experimentais e na mesma base de cálculo. Além disso, segundo Saini et al. (2015), as reações que o β -caroteno pode sofrer, tais como esterificação e vias metabólicas, não estão completamente elucidadas, sendo esta, portanto, mais uma razão para se empregar o extrato bruto.

Além disso, o valor do coeficiente de absorção dos carotenoides em determinado solvente varia, de acordo com a literatura consultada, e isto pode explicar a variação obtida nos valores experimentais de carotenoides totais.

4.7.2. Cinética de extração de carotenoides totais

Foi ajustada aos dados experimentais a cinética de segunda ordem, de acordo com a Equação 48 e sua linearização, Equação 49. A obtenção dos valores de taxa inicial de extração, concentração de carotenoides na saturação e da constante específica de reação foram obtidos de modo gráfico pela relação de $t.C_{CT}^{-1}$ com tempo, conforme Figura 39.

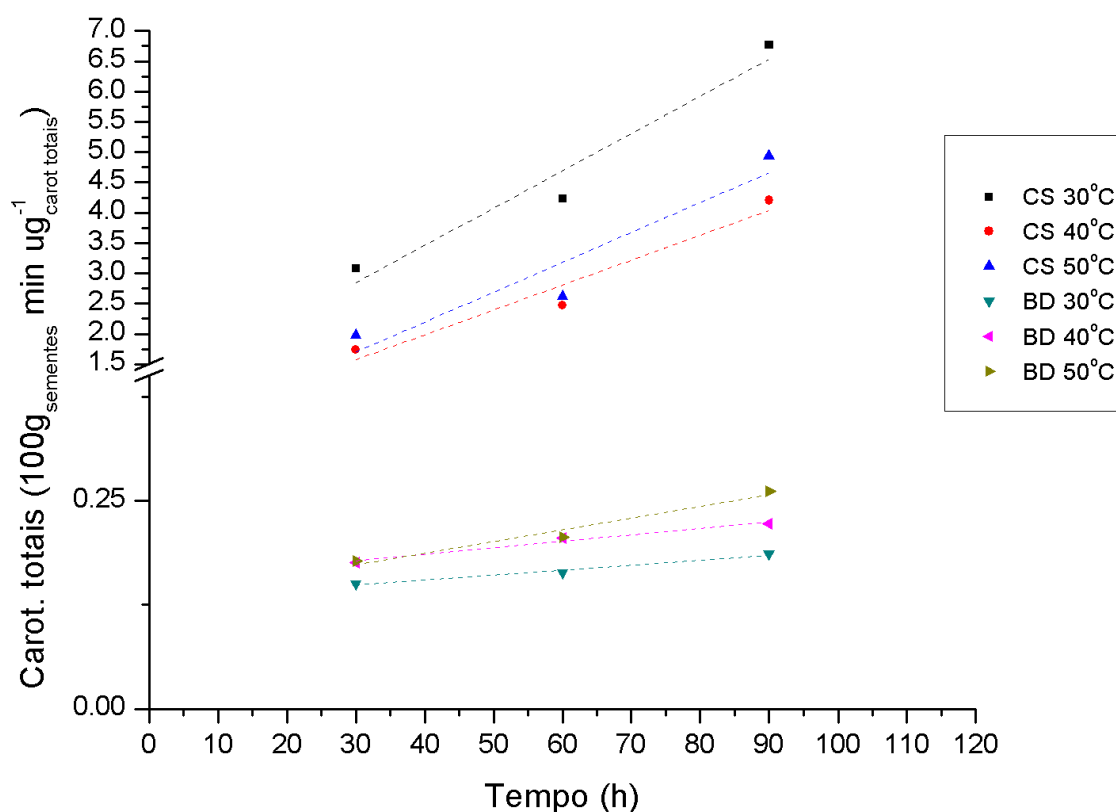


Figura 39. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para carotenoides em CS e BD.

A análise da Figura 39 demonstrou um comportamento semelhante entre as variedades de uva, sendo, portanto, o comportamento cinético crescente em relação ao tempo. Notou-se, também, duas regiões distintas no gráfico para cada variedade de uva. A variedade que

contém maior quantidade de compostos carotenoides, ou seja a CS, encontrou-se acima da ordenada de 1,5, ficando a variedade BD abaixo da ordenada 0,25 (seis vezes menor). Ademais, $t C^{-1}_{CT}$ aumentou com o tempo em ambas as variedades de uva, porém em relação ao aumento de temperatura a variedade CS sofreu decréscimo e a BD ligeiro acréscimo.

Tabelaram-se, na sequência, os dados da regressão linear referente aos dados da Figura 39.

Tabela 27. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem para CS e BD

Semente	T (K)	$A = \frac{1}{E_{o,ct}} = \frac{1}{k.C_{carot}^{sat} \cdot 2}$	$B = \frac{1}{C_{\beta}}$	R^2	C_{CT}^{sat}	k_{CT}
					($\mu\text{g g}_{semente}^{-1}$)	($\text{g}_{semente} \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
CS	303	100,0091	6,1541	0,954	0,1625	0,3787
CS	313	33,8141	4,1112	0,947	0,2432	0,4999
CS	323	21,7914	4,9357	0,905	0,2026	1,1179
BD	303	13,0985	0,0592	0,979	16,8817	0,0003
BD	313	15,4444	0,0780	0,977	12,8191	0,0004
BD	323	13,0725	0,1403	0,970	7,1263	0,0015

A energia de ativação do processo de extração de compostos carotenoides presente no óleo de sementes de uva foi obtido utilizando a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica (equação 50) e os pontos experimentais foram plotados na Figura 40.

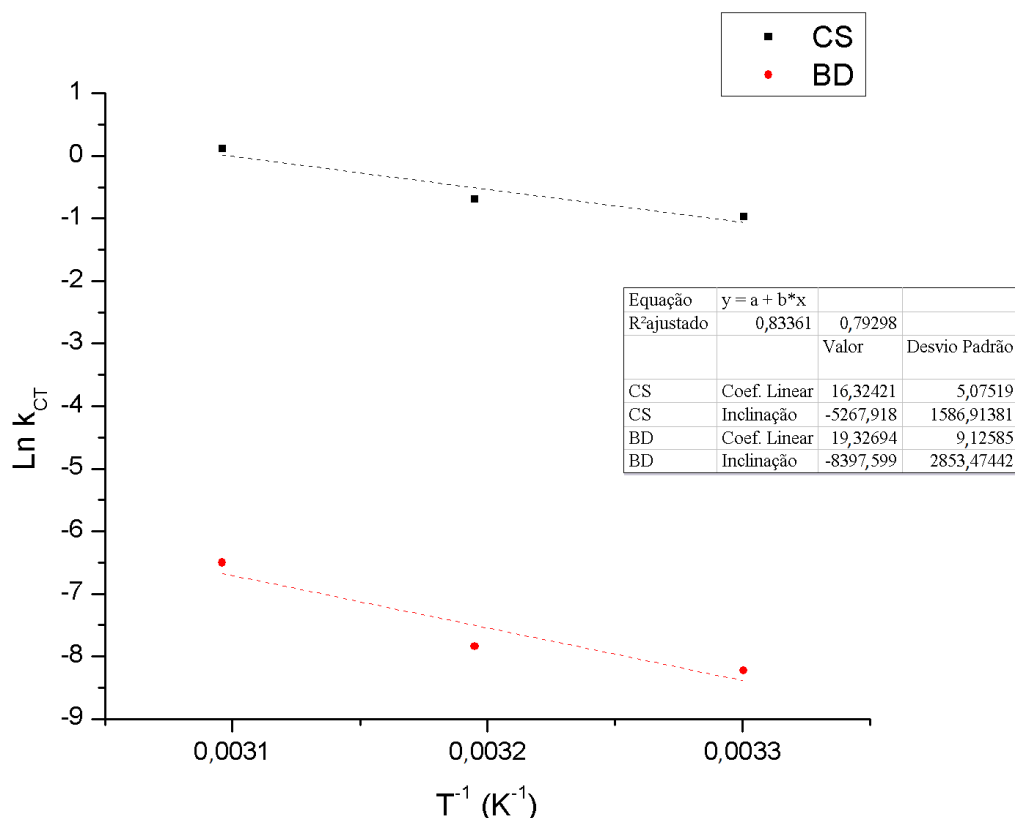


Figura 40. Linearização da Equação de Arrhenius para carotenoides em CS e BD.

Pela análise da Figura 40 foi possível encontrar para a variedade CS um valor de $1,23 \cdot 10^5 \text{ g}_{\text{semente}} \text{ ug}^{-1} \text{ CT min}^{-1}$ para a constante independente da temperatura e uma energia de ativação de $43,797 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicando, portanto, processo extrativo comandado pelos efeitos solubilização. Para a variedade BD foram obtidos, respectivamente, $2,48 \cdot 10^6 \text{ g}_{\text{semente}} \text{ ug}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $69,818 \text{ kJ mol}^{-1}$. Neste caso a extração é comandada, também, apenas pelos efeitos de solubilização.

4.7.3. Termodinâmica da extração de carotenoides totais

A obtenção experimental das propriedades termodinâmicas entropia e entalpia de ativação foram obtidas pela Equação 51 apresentada em Mathiarasi e Partha (2016), Hashemi et al. (2015) e Liauw et al. (2008). A reta experimental ajustada, assim como a equação linear e o coeficiente de determinação, para ambas as variedade de sementes de uva, foram apresentadas na Figura 41.

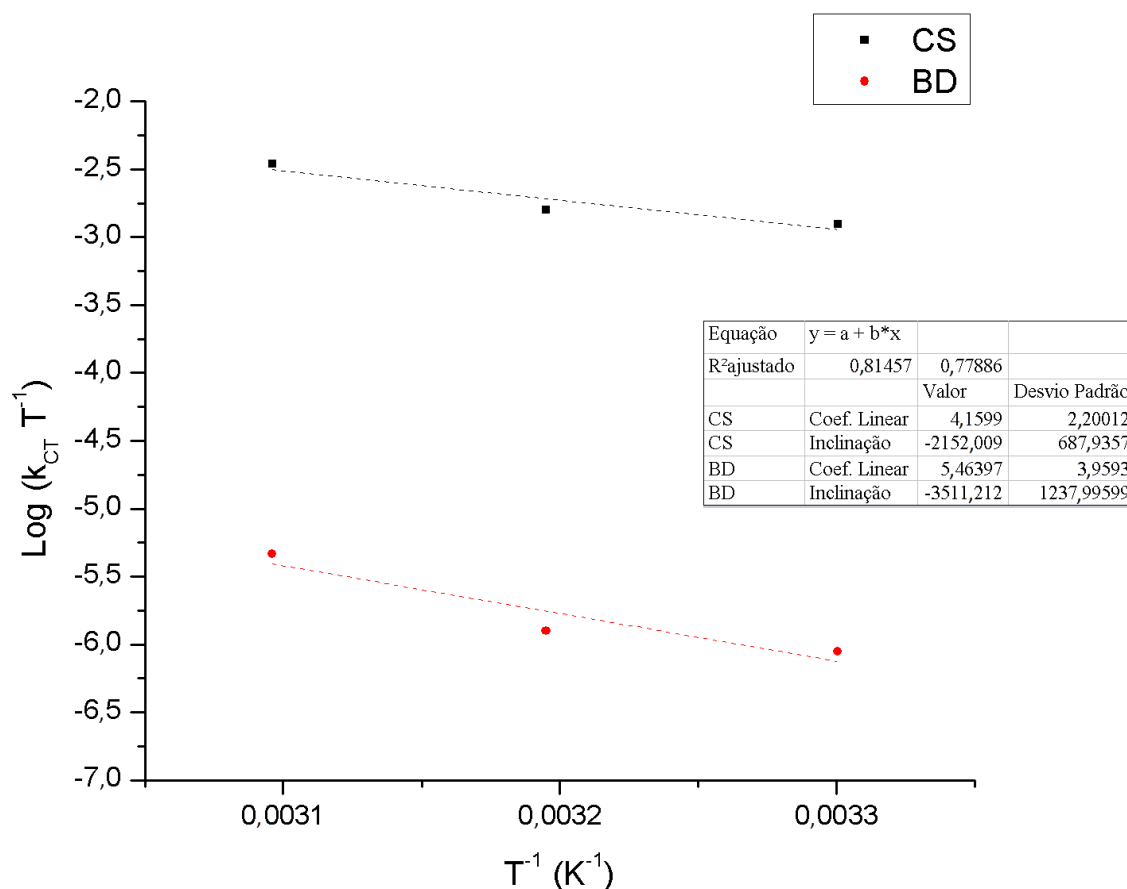


Figura 41. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de carotenoides.

A energia livre de Gibbs (ΔG) e a constante de equilíbrio termodinâmica (K_{eq}) foram calculadas por meio da Equação 52 (MATHIARASI e PARTHA, 2016; HASHEMI et al., 2015; LIAUW et al., 2008). Os valores calculados de K e ΔG nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C foram dispostos na Tabela 28 juntamente com os valores de ΔS e ΔH experimentais.

Tabela 28. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de carotenoides

Semente	T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	K_{eq}	ΔS^{++} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^{++} (kJ mol ⁻¹)
CS	303	-305,968	1,1291	1,146	41,205
	313	-317,426	1,1297		
	323	-328,884	1,1303		
BD	303	-287,509	1,1209	1,171	67,230
	313	-299,217	1,1219		
	323	-310,924	1,1228		

Em relação à espontaneidade do processo extrativo com ultrassom, para ambas as variedades, este foi espontâneo e irreversível dado os valores negativos e positivos para, respectivamente, energia livre de Gibbs e entropia. A entalpia de ativação apresentou comportamento igual, ou seja, tanto para CS quanto para BD o processo absorve energia (endotérmico). Devido a isto, o comportamento da constante de equilíbrio sempre foi crescente com o aumento da temperatura, ou seja, a extração de carotenoides foi favorecida em elevadas temperaturas, no entanto, a estabilidade térmica dos compostos químicos deve ser levada em consideração. Este comportamento foi evidenciado pelos dados de extração da Tabela 26, na qual os experimentos em nível superior de temperatura apresentaram maior concentração de carotenoides.

4.8. Resultados das análises para polifenóis totais

A curva padrão obtida para o ácido gálico, nas concentrações de 0,05 – 0,5 mg mL⁻¹ realizada em espectrofotômetro e utilizando padrão adquirido da Sigma-Aldrich, encontra-se no Apêndice 3.

4.8.1. Quantificação de polifenóis totais nos extratos obtidos

As amostras de óleo extraídas pela técnica Soxhlet e pelo emprego de ondas ultrasônicas foram submetidas à análise espectrofotométrica, visando a quantificar os compostos polifenólicos totais.

Na Figura 42 encontram-se as concentrações de polifenóis totais, em miligramas equivalentes em ácido gálico (mg_{EAG}) por grama de óleo, presente nos óleos das sementes de uva CS e BD extraídos por Soxhlet.

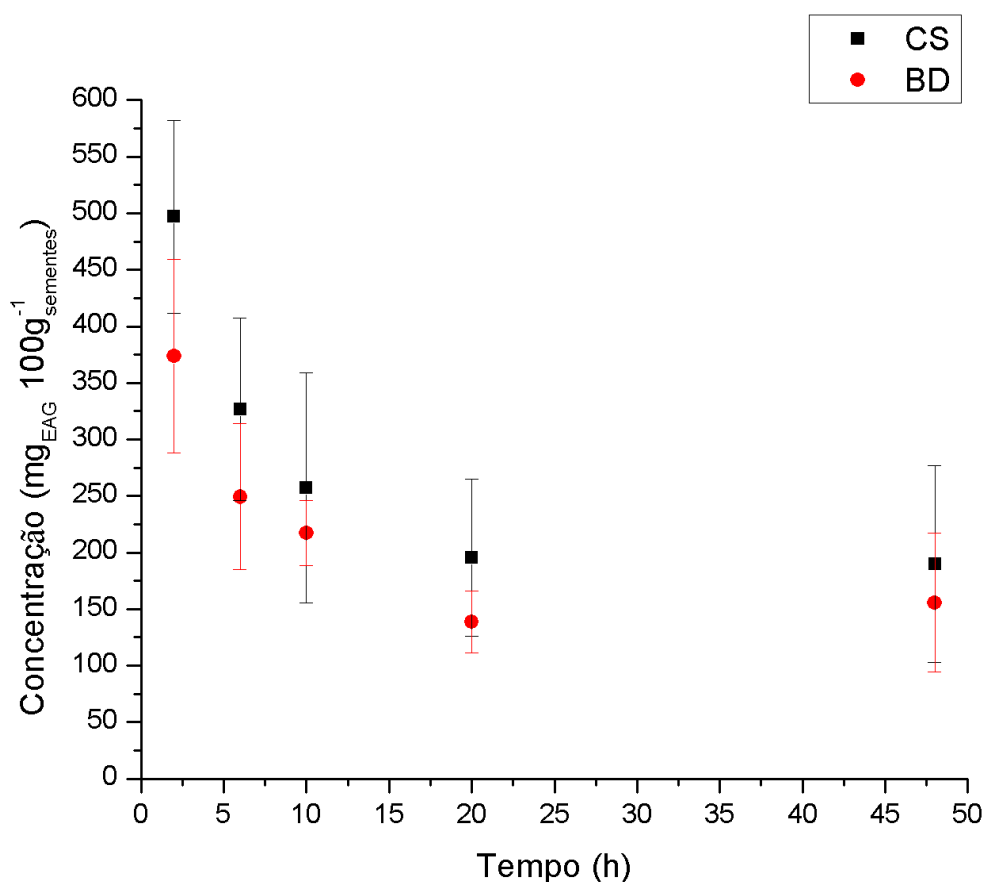


Figura 42. Quantidade de polifenóis totais presente nos extratos de CS e BD obtidos por Soxhlet.

Analisando a Figura 42 foi possível notar um decaimento nas concentrações de polifenóis quanto maior foi o tempo de extração. A este fenômeno atribuiu-se o fato da manutenção de altas temperaturas requerida pelo processo Soxhlet, no caso a temperatura de ebulição do hexano ($68\text{ }^{\circ}\text{C}$), a qual resultou na oxidação dos compostos polifenólicos e, dessa maneira, diminuindo sua concentração em extratos com longo período de extração. Portanto, a

maior concentração de polifenóis totais foi obtida na extração de duas horas apenas, sendo, aproximadamente, 497 e 374 $\text{mg}_{\text{EAG}} 100\text{g}^{-1}$ sementes para a variedade Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. Além disso, em toda a faixa de tempo estudada os extratos de Cabernet Sauvignon apresentaram maior concentração de polifenóis totais, quando comparados com os óleos obtidos da variedade Bordô.

As amostras de óleo extraídos com a utilização de ultrassom foram submetidas ao espectrofotômetro para quantificação de polifenóis totais e os valores obtidos para ambas as variedades de sementes foram apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Quantidade de polifenóis nas extrações utilizando ultrassom

Experimento	Tempo (min)	T (°C)	Razão (m/m)	Polifenóis totais ($\text{mg}_{\text{EAG}} 100\text{g}^{-1}$ sementes)	
				Variedade CS	Variedade BD
1	30,0	30	0,167	312,05+1,08	210,51+0,52
2	90,0	30	0,167	521,98+1,6	313,19+1,1
3	30,0	50	0,167	745,6+1,05	322,32+0,39
4	90,0	50	0,167	904,18+1,03	406,75+0,97
5	30,0	40	0,250	1034,25+1,48	549,36+0,95
6	90,0	40	0,250	620,1+0,4	395,34+0,19
7	30,0	40	0,125	574,46+1,89	297,22+0,87
8	90,0	40	0,125	791,23+0,92	393,06+0,35
9	60,0	30	0,250	370,24+1,29	356,55+1
10	60,0	50	0,250	710,23+0,35	454,66+0,77
11	60,0	30	0,125	500,3+0,68	780,97+1,03
12	60,0	50	0,125	266,41+0,82	861,97+1,37
13	60,0	40	0,167	759,29+0,24	383,93+1,23
14	60,0	40	0,167	658,89+0,69	421,58+0,63
15	60,0	40	0,167	653,18+0,77	383,93+0,61

A análise da Tabela 29 revelou concentração de polifenóis variando de 266 – 1034 $\text{mg}_{\text{EAG}} 100\text{g}^{-1}$ sementes para a variedade Cabernet Sauvignon e 210 – 862 $\text{mg}_{\text{EAG}} 100\text{g}^{-1}$ sementes para a variedade Bordô, sendo que concentração dos óleos de CS foram maiores que os extratos de BD para todos os experimentos, exceto o de número 12. A maior concentração de polifenóis para CS ocorreu no experimento 5 (em 30 minutos a 40 °C e razão 1:4) e para a variedade Bordô foi no experimento 12 (em 60 minutos a 50 °C e razão 1:6).

Em relação ao conteúdo fenólico, Yi et al. (2009) encontraram concentrações variando, aproximadamente, de 250 a 480 $\text{mg}_{\text{EAG}} 100\text{g}^{-1}$ de material fresco, demonstrando, dessa maneira, o alto conteúdo fenólico dos subprodutos dos processos viníferos, de acordo, portanto, com os valores de polifenóis totais do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon

e Bordô. Além disso, os autores ainda investigaram a concentração de antocianidinas e relatam valores de 52% e 63% do total fenólico para a Cabernet Sauvignon e Royal Rouge, respectivamente, evidenciando, portanto, o potencial extrativo desses materiais.

O método de Folin-Ciocalteu foi empregado por Bunea et al. (2012) para investigar o conteúdo total de polifenóis nos extratos da casca de algumas uvas de mesa e viníferas. Como resultado foram obtidas concentrações totais de polifenóis na faixa de 163,26-1341,37 $\text{mg}_{\text{EAG}} \text{kg}^{-1}$ de material fresco para uvas em sistema de cultivo orgânico e 148,47-1231,38 $\text{mg}_{\text{EAG}} \text{kg}^{-1}$ de material fresco para uvas em cultivo convencional. Além disso, os autores evidenciaram diferenças estatísticas significativas entre o conteúdo total de polifenóis para as variedades de uvas analisadas e explicam que isso se deve às propriedades genéticas de cada tipo de uva, das condições de desenvolvimento e dos métodos de extração empregados.

4.8.2. Cinética de extração de polifenóis totais

Foi ajustada aos dados experimentais a cinética de segunda ordem de acordo com a Equação 48 e sua linearização, Equação 49. A obtenção dos valores de taxa inicial de extração, concentração de polifenóis totais na saturação e da constante específica de reação foram obtidos de modo gráfico pela relação de $t \cdot C_{\text{PF}}^{-1}$ com tempo, conforme Figura 43.

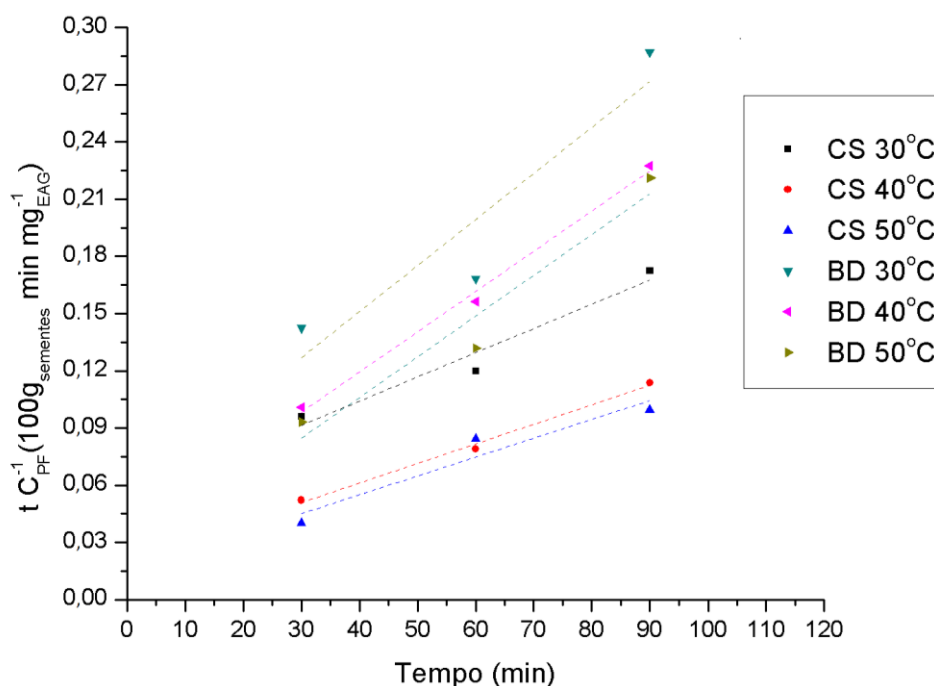


Figura 43. Modelo cinético de segunda ordem linearizado para polifenóis totais em extratos de CS e BD obtidos em ultrassom.

A análise da Figura 43 demonstrou um comportamento semelhante entre as variedades de uva sendo, portanto, o comportamento cinético crescente em relação ao tempo. Notou-se, também, duas regiões distintas no gráfico para cada variedade de uva. A variedade que contém maior quantidade de compostos polifenóis, ou seja, a CS, encontrou-se abaixo da ordenada de 0,09 (exceto 30 °C), ficando a variedade BD acima desse valor. Ademais, $t.C^{-1}_{PF}$ aumentou com o aumento do tempo em ambas as variedades de uva, porém, em relação ao aumento de temperatura ambas as variedades sofreram ligeiro decréscimo

Tabelaram-se, na sequência, os dados da regressão linear referente aos dados da Figura 43.

Tabela 30. Dados de regressão linear do modelo cinético de segunda ordem para polifenóis totais.

Semente	T (K)	$A = \frac{1}{\frac{E_{o,PF}}{k_{PF} \cdot C_{PF}^{sat2}}}$	$B = \frac{1}{C_{PF}}$	R^2	C_{PF}^{sat} ($mg_{EAG} 100g_{semente}^{-1}$)	k_{PF} ($100g_{semente} mg^{-1}_{EAG} min^{-1}$)
CS	303	0,0532	0,0013	0,955	786,55	0,00003
CS	313	0,0201	0,0010	0,995	975,24	0,00005
CS	323	0,0155	0,0010	0,925	1011,79	0,00006
BD	303	0,0545	0,0024	0,879	414,21	0,00011
BD	313	0,0349	0,0021	0,995	473,49	0,00013
BD	323	0,0206	0,0021	0,951	468,05	0,00022

A energia de ativação do processo de extração de polifenóis totais presente no óleo de sementes de uva foi obtido utilizando a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica (Equação 50) e os pontos experimentais foram plotados na Figura 44

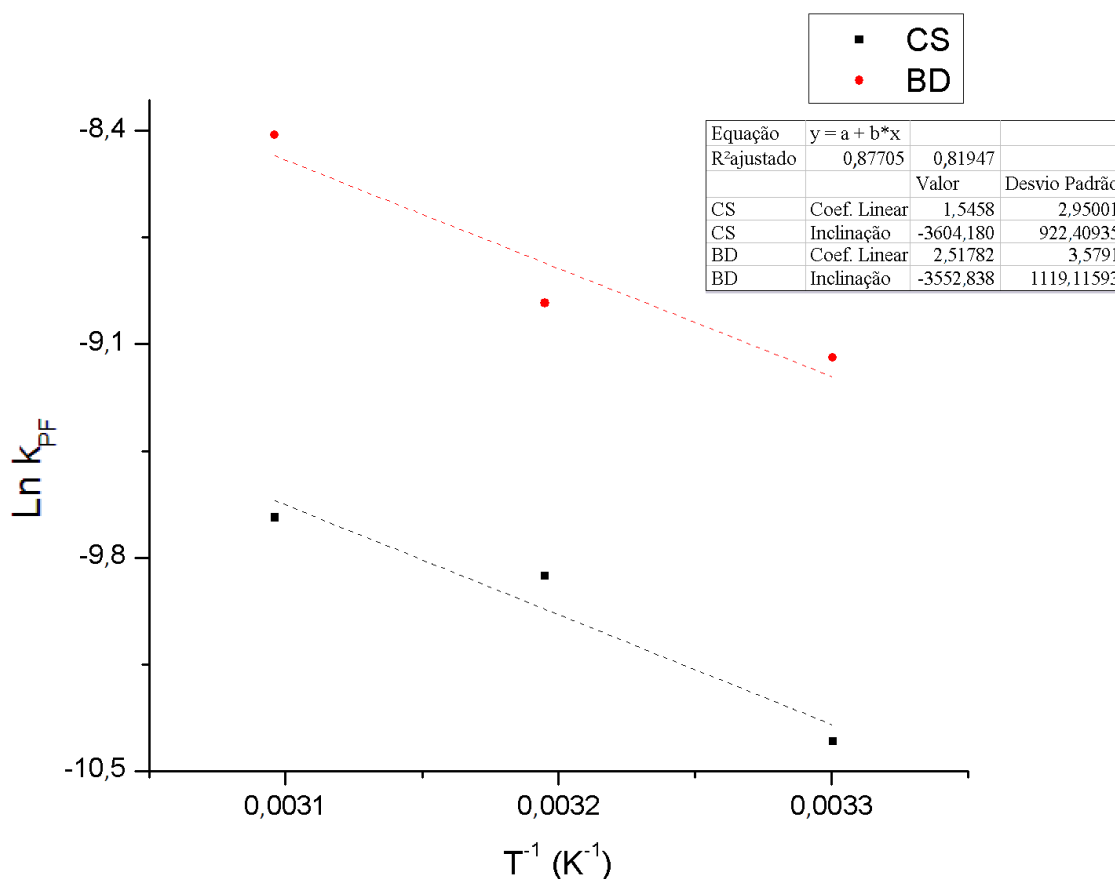


Figura 44. Linearização da Equação de Arrhenius para polifenóis totais em CS e BD.

Pela análise da Figura 44 foi possível encontrar para a variedade CS valor de $4,69 \cdot 10^0 \text{ } 100\text{g}_{\text{semente}} \text{ mg}^{-1}\text{EAG min}^{-1}$ para a constante independente da temperatura e energia de ativação de $29,965 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para a variedade BD foram obtidos, respectivamente, $1,24 \cdot 10^1 \text{ } 100\text{g}_{\text{semente}} \text{ mg}^{-1}\text{EAG min}^{-1}$ e $29,538 \text{ kJ mol}^{-1}$. Como para ambas as variedades de sementes de uva a energia de ativação encontrou-se entre o intervalo de $20 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo que isto significa que tanto a difusão como os efeitos de solubilidade são importantes no processo de extração de polifenóis.

4.8.3. Termodinâmica da extração de polifenóis totais

A obtenção experimental das propriedades termodinâmicas entropia e entalpia de ativação foram obtidas pela Equação 51 apresentada em Mathiarasi e Partha (2016), Hashemi et al. (2015) e Liauw et al. (2008). A reta experimental ajustada assim como a equação linear

e o coeficiente de determinação para ambas as variedades de sementes de uva foram apresentadas na Figura 45/Figura 37.

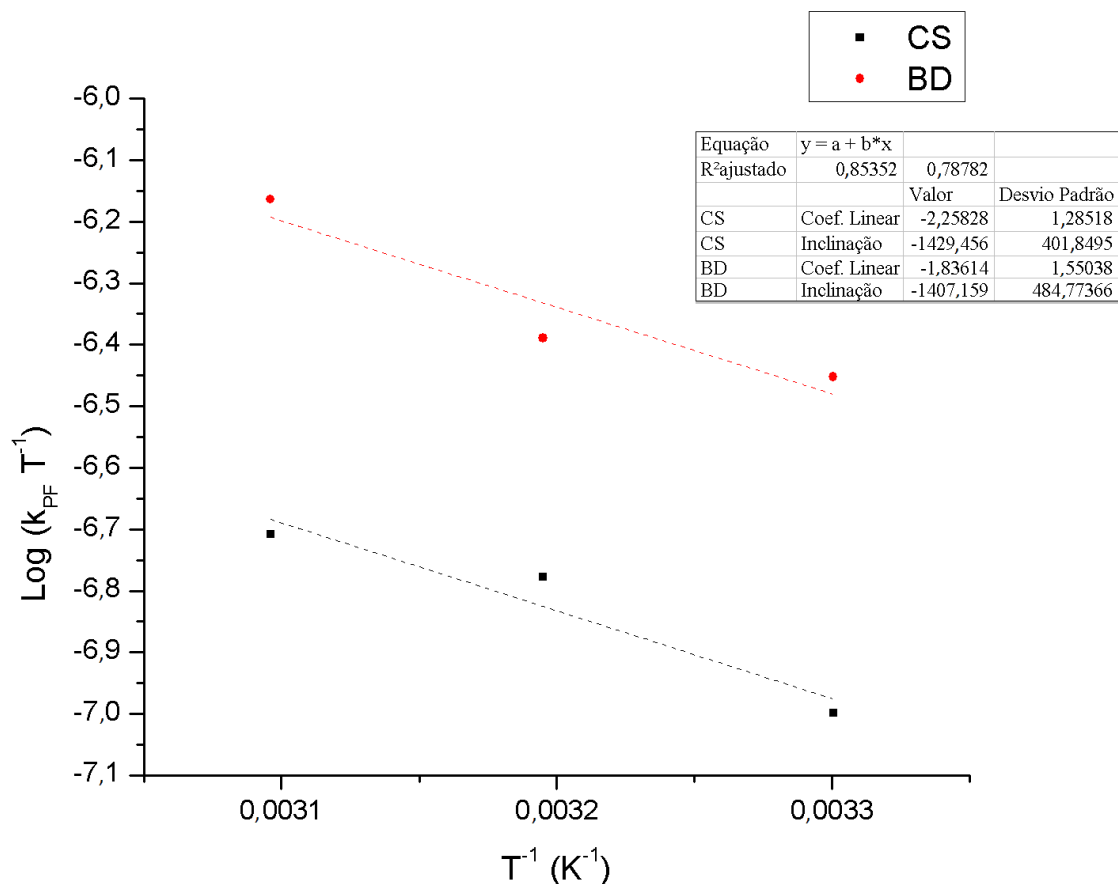


Figura 45. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de polifenóis totais.

A energia livre de Gibbs (ΔG) e a constante de equilíbrio termodinâmica (K_{eq}) foram calculadas por meio da Equação 52 (MATHIARASI e PARTHA, 2016; HASHEMI et al., 2015; LIAUW et al., 2008). Os valores calculados de K_{eq} e ΔG nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C foram dispostos na Tabela 31 juntamente com os valores de ΔS e ΔH experimentais.

Tabela 31. Propriedades termodinâmicas para CS e BD na extração de polifenóis totais

Sementes	T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	K_{eq}	ΔS^{++} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH^{++} (kJ mol ⁻¹)
CS	303	-294,171	1,1239	1,061	27,370
	313	-304,782	1,1243		
	323	-315,394	1,1246		
BD	303	-297,047	1,1251	1,069	26,943
	313	-307,739	1,1255		
	323	-318,432	1,1259		

Em relação à espontaneidade do processo extrativo com ultrassom, para ambas as variedades, este foi espontâneo e irreversível dado os valores negativos e positivos para, respectivamente, energia livre de Gibbs e entropia. A entalpia de ativação apresentou comportamento igual, ou seja, tanto para CS quanto para BD o processo absorve energia (endotérmico). Devido a isto, o comportamento da constante de equilíbrio sempre foi crescente com o aumento da temperatura, ou seja, a extração de polifenóis totais é favorecida em elevadas temperaturas, no entanto, a estabilidade térmica dos compostos químicos deve ser levada em consideração. Este comportamento foi evidenciado pelos dados extrativos da Tabela 29, na qual os experimentos em nível elevado de temperatura apresentaram maior concentração de polifenóis totais.

4.9. Modelagem fenomenológica do processo extrativo

A resolução da modelagem fenomenológica para a extração Soxhlet, com hexano, do óleo de sementes de uva tanto da variedade Cabernet Sauvignon quanto da Bordô possibilitou plotar, na Figura 46, as curvas apresentadas juntamente com os pontos experimentais para cada espécie de sementes.

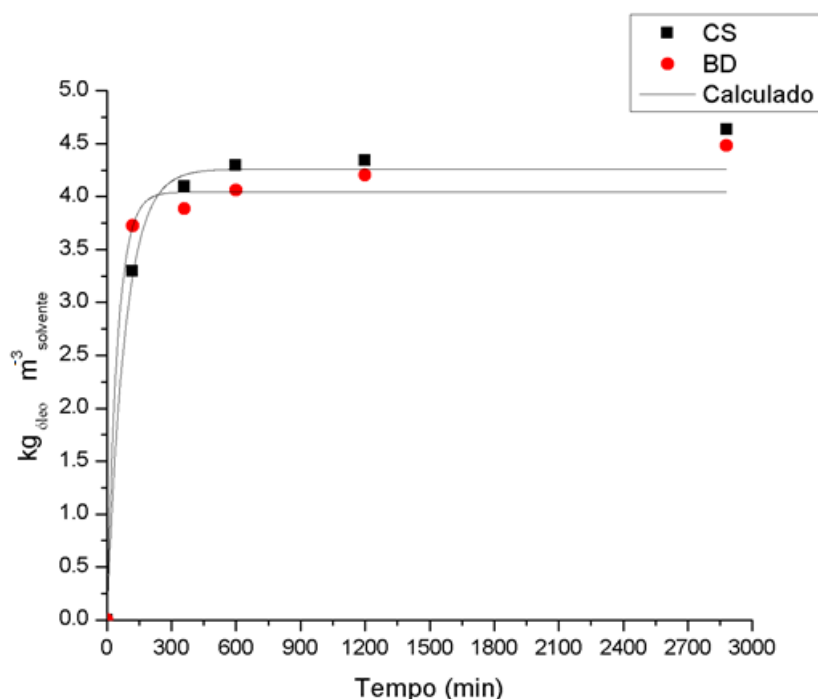


Figura 46. Modelagem fenomenológica da extração Soxhlet para as sementes de uva CS e BD.

Os parâmetros obtidos na modelagem dos dados contidos na Figura 46 foram resumidos na Tabela 32, juntamente com os dados estatísticos de erro médio relativo (RME) e do coeficiente de determinação.

Tabela 32. Parâmetros e dados estatísticos da modelagem da extração Soxhlet de sementes de uva CS e BD.

Parâmetro	Cabernet Sauvignon	Bordô
k_p (min^{-1})	$6,00 \cdot 10^{-03}$	$1,05 \cdot 10^{-02}$
K_d	$1,94 \cdot 10^{-06}$	$1,41 \cdot 10^{-04}$
m	0,884	0,865
RME (%)	7,67	8,06
R^2	0,9494	0,9406

Analisando a Tabela 32 notaram-se baixos valores para a constante de desorção (K_d) indicando que a velocidade da variação da concentração de óleo nos poros das sementes é maior do que a taxa de extração do óleo da matriz vegetal, sendo os valores da constante iguais a $1,94 \cdot 10^{-6}$ para a variedade Cabernet Sauvignon e a $1,41 \cdot 10^{-4}$ para a Bordô. Além disso, os valores do parâmetro m foram, respectivamente, 88,4 e 86,5% indicando, portanto, presença majoritária do óleo nos poros das sementes nos momentos iniciais da extração. Com isso, o óleo primeiro necessitou difundir-se através da matriz sólida e, então, desorver-se no seio líquido.

Sahle-Demessie et al. (1997) modelaram o processo de extração de cavacos de madeira utilizando como solvente o pentaclorofenol em condições variadas de temperatura, pressão e vazão de solvente encontrando, dessa maneira, valores de k_p estimados entre $2,1 \cdot 10^{-4}$ – $3,12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, K na faixa de $0,00 \cdot 10^{-6}$ – $4,00 \cdot 10^{-6}$ e m entre 0,201 – 0,287.

Já a resolução da modelagem fenomenológica para a extração auxiliada com ultrassom do óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon foram apresentados na Figura 47, juntamente com os pontos experimentais para cada temperatura estudada, e na Figura 48 para a espécie de sementes Bordô.

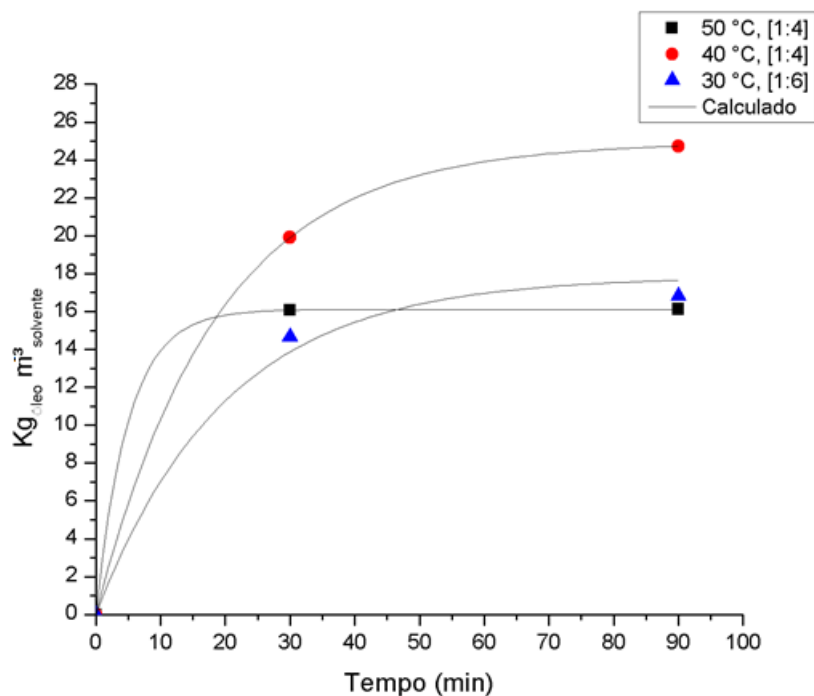


Figura 47. Modelagem fenomenológica da extração em ultrassom para as sementes de uva CS.

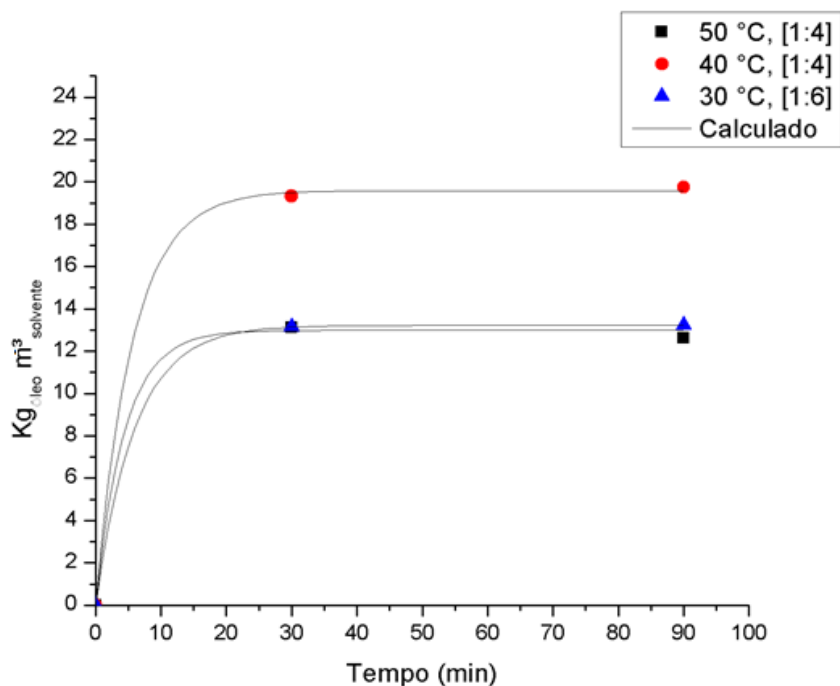


Figura 48. Modelagem fenomenológica da extração em ultrassom para as sementes de uva BD.

Os parâmetros obtidos na modelagem dos dados da extração em ultrassom, para ambas as variedades de sementes de uva, foram resumidos na Tabela 33 juntamente com os dados estatísticos de erro médio relativo (RME) e do coeficiente de determinação.

Tabela 33. Parâmetros e dados estatísticos da modelagem da extração com ultrassom de sementes de uva CS e BD.

Parâmetro Temp (°C)	Cabernet Sauvignon			Bordô		
	30	40	50	30	40	50
k_p (min ⁻¹)	$2,50 \cdot 10^{-02}$	$2,67 \cdot 10^{-02}$	$1,00 \cdot 10^{-01}$	$8,36 \cdot 10^{-02}$	$9,00 \cdot 10^{-02}$	$1,13 \cdot 10^{-01}$
K_d	$1,52 \cdot 10^{-03}$	$2,20 \cdot 10^{-03}$	$6,30 \cdot 10^{-03}$	$6,73 \cdot 10^{-03}$	$1,73 \cdot 10^{-02}$	$5,20 \cdot 10^{-01}$
m	0,69	0,64	0,62	0,53	0,52	0,52
RME (%)	81,96%	0,10%	52,88%	0,03%	16,04%	25,56%
R^2	0,9809	0,9999	0,9980	0,9999	0,9997	0,9994

A análise da Tabela 33 revelou baixos valores para a constante de dessorção (K_d), significando que a taxa de extração de óleo para da matriz vegetal é menor do que a a variação da concentração nos poros e, além, disso, houve aumento dos valores de K_d com o incremento de temperatura. Já os valores do parâmetro m situaram-se na faixa de 62-69% para a variedade Cabernet Sauvignon e de 52-53% para a Bordô sinalizando que pouco mais da metade de óleo estava presente nos poros no início da extração. Foi possível notar que, com o aumento da temperatura, houve um decaimento no valor de m para a espécie Cabernet Sauvignon, porém, este manteve-se praticamente constante para a variedade Bordô.

A modelagem da dessorção do acetato de etila a partir do carvão ativado empregando dióxido de carbono supercrítico foi modelada por Srinivasan, Smith e McCoy (1990). Os parâmetros variados no estudo foram temperatura, pressão, vazão e tamanho de partícula de carvão. Foram encontrados valores para a constante de dessorção (K_d) na faixa de 16,9 – 36,7 e para a constante de resistência à transferência de massa (K_p) $20 \cdot 10^{-3}$ – $54 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹.

4.10. Fechamento dos resultados

A metodologia de extração empregada no presente trabalho possibilitou constatar que o teor de óleo nas sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon foi de, aproximadamente, 14% enquanto para a variedade Bordô foi constatado 13%. Quando a extração foi realizada mediante o auxílio de ondas sônicas foi possível atingir valores próximos ao teor de óleo sendo, portanto, 11 e 10% para as respectivas castas de sementes em condições experimentais amenas quando comparadas à técnica Soxhlet, evidenciando, dessa forma, a eficácia de se empregar o ultrassom em processos extrativos. Além disso, a análise estatística revelou que os fatores estudados tempo de extração, temperatura e razão mássica sementes/solvente foram importantes para o teor de óleo do processo. As superfícies de respostas ajustadas aos dados experimentais, assim como as equações que as descrevem, representaram satisfatoriamente o fenômeno evidenciado pelo coeficiente de determinação ajustado de 0,995 e 0,871 para a extração do óleo de sementes Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

As análises de FTIR revelaram um perfil similar entre os óleos de Cabernet Sauvignon e Bordô. Os comprimentos de ondas detectados revelaram a presença de compostos tipicamente encontrados em óleos vegetais como ácidos graxos saturados, insaturados, compostos fenólicos e antioxidantes, tal como o β -caroteno.

A composição em ácidos graxos obtidos a partir das cromatografias gasosas revelaram resultados similares ao disponível na literatura sendo, portanto, o óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô rico em ácidos poliinsaturados. O ácido presente em maior concentração foi o ácido linoleico seguido pelos ácidos oleico, palmítico e esteárico. Somente na espécie Bordô foi constatada a presença do ácido lignocérico.

A espectrofotometria dos compostos carotenoides resultou na determinação de concentrações, na técnica Soxhlet, de 9,7 μg e 5,1 μg para cada 100 gramas de sementes para a variedade Cabernet Sauvignon e Bordô respectivamente, no entanto, somente de β -carotenos foram obtidos valores maiores de 52 e 36 μg de β -caroteno para cada 100 gramas de sementes respectivamente, revelando, portanto, que a análise espectrofotométrica não foi satisfatória na determinação de outros tipos de carotenoides que não o β -caroteno. Para o processo ultrassônico, nos extratos de Cabernet Sauvignon foram constatados concentrações de 9,7 – 40,4 $\mu\text{g}_{\text{carotenoides}} 100\text{g}_{\text{sementes}}^{-1}$ e 28,9 – 75,5 $\mu\text{g}_{\beta\text{-caroteno}} 100\text{g}_{\text{sementes}}^{-1}$ e para a variedade Bordô os valores situaram-se na faixa de 3,5 – 13,7 $\mu\text{g}_{\text{carotenoides}} 100\text{g}_{\text{sementes}}^{-1}$ e 9,1 – 28,9 $\mu\text{g}_{\beta\text{-caroteno}} 100\text{g}_{\text{sementes}}^{-1}$. Foi possível concluir que maior tempo de processo fornecem maiores

quantidades de carotenoides e de β -carotenos, nos experimentos que compreenderam maior temperatura também resultaram em maiores concentrações desses componentes.

Em relação aos compostos fenólicos, o método Folin-Ciocalteu, seguido de espectrofotometria, resultaram em concentrações máximas, para a extração Soxhlet, de 36 e 28 mg_{EAG} 100g_{sementes}⁻¹ para as variedades Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente. Um aspecto importante da extração destes compostos foi que quanto maior o tempo de processo menor foi a quantidade de polifenóis totais obtidos, evidenciando que, possivelmente, a manutenção de altas temperaturas no processo extrativo oxidaram as moléculas, diminuindo, portanto, a sua biodisponibilidade nos extratos. Na técnica ultrassônica as concentrações obtidas foram bem maiores compreendendo 266 – 1034 mg_{EAG} 100g_{sementes}⁻¹ e 210 – 861 mg_{EAG} 100g_{sementes}⁻¹ para os extratos de Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente.

Referente ao ajuste de segunda ordem da cinética de extração de carotenoides totais, β -carotenos e polifenóis totais foram obtidos, respectivamente, valores de 0,37 – 1,12 g_{semente} ug⁻¹_{carotenoides} min⁻¹, 0,11 – 0,27 g_{sementes} ug⁻¹ _{β -caroteno} min⁻¹ e 0,003 – 0,006 g_{sementes} mg⁻¹_{polifenóis} min⁻¹ para velocidade específica de reação (k) da espécie Cabernet Sauvignon. Já para a Bordô os valores foram 0,0003 – 0,0015 g_{sementes} ug⁻¹_{carotenoides} min⁻¹, 0,007 – 0,33 g_{sementes} ug⁻¹ _{β -caroteno} min⁻¹ e 0,011 – 0,022 g_{sementes} mg⁻¹_{polifenóis} min⁻¹. O aumento de temperatura elevou os valores de k. Em relação a concentração de saturação desses componentes, na respectiva ordem foram 0,1625 – 0,2432 ug_{carotenoides} g_{sementes}⁻¹, 65,69 – 74,98 ug _{β -caroteno} 100g_{sementes}⁻¹ e 787 – 1012 mg_{EAG} 100g_{sementes}⁻¹ para a variedade Cabernet Sauvignon e 7,13 – 16,88 ug_{carotenoides} g_{sementes}⁻¹, 24,90 – 31,14 ug _{β -caroteno} 100g_{sementes}⁻¹ e 414 – 473 mg_{EAG} 100g_{sementes}⁻¹ para a variedade Bordô. As energias de ativações, calculadas da linearização da equação de Arrhenius, foram 43,80 - 69,82 kJ mol⁻¹, 36,70 - 62,48 kJ mol⁻¹ e 29,97 – 29,54 kJ mol⁻¹ para as espécies Cabernet Sauvignon e Bordô, respectivamente, para os respectivos componentes.

Independente do componente analisado, os ajustes dos parâmetros termodinâmicos evidenciaram um processo extrativo endotérmico e irreversível com valores da constante de equilíbrio aumentando com a temperatura e da diminuição da energia livre de Gibbs.

5. Conclusões

O emprego do ultrassom na extração de óleo de sementes de uva da variedade Cabernet Sauvignon e Bordô apresentou vantagens, pois o teor de óleo obtido nesta técnica foi próximo do teor obtido em Soxhlet, ou seja, aproximadamente, apenas 3 pontos percentuais menor. A extração auxiliada por ultrassom obteve máximo teor de óleo em condições mais amenas quando comparada ao Soxhlet, além de ser uma extração mais rápida e necessitar menor quantidade de solvente orgânico.

No entanto, vale ressaltar que o ultrassom alterou levemente a composição em ácidos graxos, quebrando algumas insaturações e aumentando, portanto, a composição de ácidos graxos saturados. Porém, como foi visto na composição de ácidos graxos, o óleo tem predomínio de ácidos poli-insaturados benéficos à saúde humana.

Em relação aos compostos antioxidantes, o emprego de ultrassom melhorou a extração visto que nos óleos foram obtidas maiores concentrações de polifenóis totais e de β -caroteno, exceto casta Bordô. Com relação aos carotenoides totais pouco pode ser afirmado ainda, pois a espectrofotometria não quantificou satisfatoriamente tais compostos.

O trabalho conseguiu, portanto, caracterizar quimicamente os extratos obtidos em extrações com e sem a presença de ondas ultrasônicas demonstrando, finalmente, a comparação e a presença acentuada de compostos químicos no óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, que são benéficos ao organismo humano no combate e prevenção de doenças cardiovasculares.

Em relação ao processo de extração, concluiu-se que a cinética de extração foi rápida e o emprego de maior temperatura beneficiou a extração de óleo e de β -caroteno, como pode ser verificado pelo comportamento dos parâmetros termodinâmicos calculados e da proporcionalidade da constante cinética, porém reduziu a obtenção de polifenóis totais que se degradaram com o aumento da temperatura. Neste caso, justifica-se mais uma vez o uso da extração auxiliada por ultrassom, devido ao uso de condições processuais mais amenas.

Em relação à modelagem matemática dos processos extrativos concluiu-se que os maiores valores para a constante de dessorção sugerem o uso preferencial de ondas sônicas no processo de extração. Isto se deve ao fato de os microjatos formados na cavitação quebrarem as partículas vegetais, diminuindo sobremaneira o caminho difusional e aumentando, então, o rendimento da extração.

Deve-se, contudo, utilizar os parâmetros da modelagem da extração com ultrassom com cuidado. Como os níveis de tempo de extração determinados pelo planejamento Box-Behnken não forneceram pontos nos períodos iniciais de extração, ou seja, na região em que a cinética de extração tem acentuado crescimento, o modelo matemático se ajustou facilmente aos pontos experimentais, pois estes localizaram-se somente na região de equilíbrio da curva (patamar constante) e isto foi notado, pelos valores quase unitários dos coeficientes de determinação.

Finalmente, concluiu-se que as sementes de uva de Cabernet Sauvignon e Bordô, as quais são atualmente descartadas por muitas vinícolas como resíduo, podem ter um aproveitamento nobre por meio da extração do seu óleo. Este óleo contém diversas substâncias antioxidantes, em quantidades desejáveis, com potencial nutracêutico ao ser humano. Dessa forma, faz-se um melhor uso dos recursos do planeta Terra ao invés de, simplesmente, descartar nutrientes para a decomposição natural ou combustão direta desse bagaço em um processo, por exemplo, de co-geração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, P.; HWANG, K. T.; SHIN, M. K.; LEE, B. K.; KIM, S. K.; KIM, S. Y.; LEE, K. T.; IM, S. Z. Tocols in caneberry seed oil. *Food Chemistry*, v.111, p.687-690, 2008.

AIN - American Institute of Nutrition. *Journal of Nutrition*, v.8, 1979.

AKIN, A.; ALTINDISLI, A. Determination of fatty acid composition and lipid content of some grape cultivar seeds in Turkey. *Biyoloji Bilimleri Arastirma Dergisi*, v.4(2), p.13-15, 2011.

ANDRADE, A. C. M. *Ação do vinho tinto sobre o sistema nervoso simpático e função endotelial em pacientes hipertensos e hipercolesterolêmicos*. 114p. Tese (Doutorado Ciências da Saúde, Área de Concentração: Cardiologia). Faculdade de Medicina de São Paulo (USP), 2006.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC No 482, de 23 de Setembro de 1999 da ANVISA. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES (acessado em: 20/06/2015).

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W.; LIMA, U. A. *Biotecnologia na Produção de Alimentos*. Editora Blücher, São Paulo, 2001.

BAIL, S.; TUEBINGER, G.; UNTERWEGER, H.; BUCHBAUER, G. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. *Food Chemistry*, v.108, p.1122-1132, 2008.

BANG, J.H.; SUSLICK, K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Advanced Materials*, v.22, n.10, pp.1039-1059, 2010.

BARTLE, K.D.; BODDINGTON, T.; CLIFFORD, A.A.; HAWTHORNE, S.B. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. *Supercritical Fluids II*, Proc. Int. Symp., Boston, USA, p.382, 1991.

BAYDAR, N.G.; AKKURT, M. Oil content and oil quality properties of some grape seeds. *Turk Journal of Agricultural Food*, 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*, Sevilla, v. 58, n. 1, p. 29-33, 2007.

BENOUDJIT, N.; COOLS, E.; MEURENS, M.; VERLEYSSEN, M. Chemometric calibration of infrared spectrometers: selection and validation of variables by non-linear models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 70, n. 1, p. 47-53, 2004.

BEVERIDGE, T.H.; 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.

BOURZEIX, M.; ESCUDIER, J. L.; MOURGUES, J. *Enologie: fondements scientifiques et technologiques*, Tec&Doc, Lavoisier, Paris, 1998.

BOX, G.E.P. e BEHNKEN, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics: A Journal of Statistics for the Physical, Chemical and Engineering Sciences*, v. 2, p. 455-475, 1960.

BOZAN, B.; TOSUN, E.; ÖZCAN, D. Study of polyphenol content in the seeds of the red grape (*Vitis Vinifera* L.) varieties cultivated in Turkey and their antiradical activity. *Food Chemistry*, v.109, p.426-430, 2008.

BRĂTFĂLEAN, D.; CRISTEA, V.M.; AGACHI, P.S. IRIMIE, D.F. Improvement of Sunflower oil extraction by modelling and simulation. *Revue Roumaine de Chimie*, v.53(9), pp.881-888, 2008.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering* v.67, p. 21-33, 2005.

BUNEA, C. I.; POP, N.; BAGES, A.C.; MATEA, C.; DULF, F.V.; BUNEA, A. Carotenoids, total polyphenols and antioxidant activity of grapes (*Vitis vinifera*) cultivated in organic and conventional systems. *Chemistry Central Journal*, v.6, n.1, pp.66, 2012.

BUIĆ-KOJIĆ, A.; SOVOVÁ, H.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S. Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: experiment and model. *Food Chemistry*, v. 136, pp. 1136-1140, 2013.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; RITSCHKEK, P. *Novas cultivares brasileiras de uva*. Embrapa Uva e Vinho, p.64, 2010.

CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. *Progressos na viticultura brasileira*. Revista Brasileira de Fruticultura, v.33, 2011.

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

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

CARDOSO, H.T.; VILLELA, G.G. A provitamina A (β -caroteno) do azeite de dendê. *Mémórias do Instituto Oswaldo Cruz*, v.35, n.4, p.771-779, 1940.

CASTRO, M.D.L., GARCIA-AYUSO, L.E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, n. 369, p. 1–10, 1998.

CHAROENSIRI, R.; KONGKACHUICHA, R.; SUKNICOM, R.; SUNGPUAG, P. Beta-carotene, lycopene and alpha-tocopherol contents of selected Thai fruits. *Food Chemistry*, v. 113, p. 202-207, 2009.

CHEMAT, F.; HUMA, Z.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.18, p.813-835, 2010.

CHEN, S.Y.; URBAN, P. L. On-line monitoring of Soxhlet extraction by chromatography and mass spectrometry to reveal temporal extract profiles. *Analytica Chimica Acta*, v. 881, p.74-81, 2015.

CHUN, J.; LEE, J.; YE, L.; EXLER, J.; EITENMILLER, R. R.; J. Tocopherol and tocotrienol contents of raw and processed fruits and vegetables in the United States diet. *Food Composit. Anal.*, v. 19, p. 196-204, 2006.

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*, 2 ed., Oxford, Oxford University Press. 1975.

CREWS, C.; HOUGHT, P.; GOODWARD, J.; BRERETON, P.; LEES, M.; GUIET, S.; WINKELMANN, W. Quantitation of the Main Constituents of Some Authentic Grape-Seed Oils of Different Origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p.6261-6265, 2006.

CRUPI, P.; COLEITTA, A.; MILELLA, R.A.; PALMISANO, G.; BAIANO, A.; LA NOTTE, E.; ANTONACCI, D. Carotenoid and chlorophyll-derived compounds in some wine grapes grown in Apulian region. *Journal of Food Science*, v. 75, n. 4, p. 191-198, 2010.

CYGNAROWICZ-PROVOST, M.; O'BRIEN, D. J.; MAXWELL, R.J.; HAMPSON, J.W. Supercritical fluid extraction of fungal lipids using mixed solvents: experiment and modeling. *Journal of Supercritic Fluids*, v. 5, pp.24-30, 1992.

DAVIES, B.H. *Carotenoids. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. V.2, cap.19, p.38-165, London, Academic Press, 1976

DEMIRAL, I.; AYAN, E.A.; Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresources Technology*, v. 102, p.3946-3951, 2011.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, v. 124, p. 103-113, 2016.

DE PINHO, P.G.; FERREIRA, A.C.S.; PINTO, M.M.; BENITEZ, J.G.; HOGG, T.A. Determination of carotenoid profiles in grapes, musts and fortified wines from Douro varieties of *Vitis vinifera*. *Journal of Food Chemistry*, v. 49, p. 5484-5488, 2001.

DJENNI, Z.; PINGRET, D.; MASON, T. J.; CHEMAT, F. Sono-Soxhlet: In Situ Ultrasound-Assisted Extraction of Food Products. *Food Analytical Methods*, v.6, p.1229-1233, 2012.

EMBRAPA – *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*. Comunicado Técnico 137 – Viticultura Brasileira: Panorama 2012. Bento Gonçalves, RS. 2013. Disponível em: <http://www.cnpqv.embrapa.br/publica/comunicado/cot137.pdf> (acessado 06/06/2015).

FACCO, E. M. P.; FOGAÇA, A. O.; DAUDT, C. E.; GODOY, H. T. Quantificação de 5-metiltetrahidrofolato no processamento e conservação de vinhos de uvas viníferas e híbridas. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, v.27, n.4, 2007.

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. FAO Statistical Database. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/home/E> (acessado 29/01/2016).

FARÍAS-CAMPOMANES, A.M.; ROSTAGNO, M.A.; MEIRELES, M.A. Production of polyphenol extracts from grape bagasse using supercritical fluids: yield, extract composition and economic evaluation. *The journal of supercritical fluids*, v. 77, p. 70-78, 2013.

FERNÁNDEZ, L.; CASAL, S.; CRUZ, R.; PEREIRA, J.A.; RAMALHOSA, E. Seeds of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. *Food Research International*, v. 50, p. 161-166, 2013.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. *Revista Nutricional*, v.11, p.3-14, 1998.

FIORI, L.; LAVELLI, V.; DUBA, K. S.; HARSHA, P. S. C. S.; MOHAMED, H. B.; GUELLA, G. Supercritical CO₂ extraction of oil from seeds of six grape cultivars: Modeling of mass transfer kinetics and evaluation of lipid profiles and tocol contents. *Journal of Supercritical Fluids*, v.94, p.71-80, 2014.

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*. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

FREITAS, V.; PORTO, P.S.; ASSUNÇÃO, M.; CADETE-LEITE, A.; ANDRADE, J.P.; PAULA-BARBOSA, M.M. Flavonoids from grape seeds prevent increased alcohol-induced neuronal lipofuscin formation. *Alcohol & Alcoholism*, v.39, n.4, p.303-311, 2004.

FRÉMONT, L.; BELQUENDOUZ, L.; DEPAL, S. Antioxidant activity of resveratrol and alcohol-free wine polyphenols related to LDL oxidation and polysaturate fatty acids. *Life Sciences*, v.64, 1999.

GALET, P. *Recherches sur les methods d'identification et de classification des Vitacées tempérées*. II These, University de Montpellier, Montpellier, France.

GASPAR, F.; LU, T.; SANTOS, B.; AL-DURIN, B. Modeling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v.25, n.3, p.247-260, 2003.

GERMAN, J. B.; FRANKEL, E. N.; WATERHOUSE, A. L.; HANSEN, R. J.; WALZEM, R. L. *Wine phenolics and targets of chronic disease. Wine: nutritional and therapeutic benefits*, p.196-214, 1997.

GHISALBERTI, C. *Process for the preparation of conjugated linoleic acid (CLA)*. PCT International Application WO 2001018161 A2 (15 March 2001) disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?jsessionid=D00869EBA6BB5EC96481862B3B160B28.wapp1nA?docId=WO2001018161&recNum=1&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=&tab=PCTDescription> (acessado em 10/09/2015).

GODOY, H.T. *Estudo de Carotenoides e Pró-vitamina A em alimentos*. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 1993.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; Buriti (*Mauritia vinifera Mart.*), uma fonte riquíssima de pró-vitamina A. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, 38 (1), 109- 120, 1995.

GÖKTÜRK-BAYDAR, N.; AKKURT, M. Oil content and oil quality properties of some grape seeds. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, v.25, p.163-168, 2001.

GOLDBERG, D. M.; HAHN, S. E.; PARKES, J. G. Beyond alcohol: beverage consumption and cardiovascular mortality. *Clinica Chimica Acta* 237, p.155-187, 1995.

GOLDBERG, D. M.; YAN, J.; NG, E.; DIAMANDIS, E. P.; KARUMANCHIRI, A.; SOLEAS, G.; WATERHOUSE, A. L. Direct injection gas-chromatographic-mass-spectrometric assay for trans-resveratrol. *American Journal of Enol. Vitic.* V.46, p.159-165, 1995.

GONZÁLEZ-CENTENO, M.R.; COMAS-SERRA, F.; FEMENIA, A.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 506-514, 2015.

GONZÁLEZ-CENTENO, M.R.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S.; GARAU, M.C.; LÓPEZ, F.; FEMENIA, A. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grapes varieties and their byproducts: grape pomaces and stems. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 1580-1586, 2010.

GUERRERO, R. F.; LIAZID, A.; PALMA, M.; PUERTAS, B.; GONZÁLEZ-BAIRRO, R.; GIL-IZQUIERDO, A.; GARCÍA-BARROSO, C.; CANTOS-VILLAR, E. Phenolic characterisation of red grapes autochthonous to Andalusia. *Food Chemistry*, v.112, p.949-955, 2009.

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

HAGERMAN, A.E. *The Tannin Handbook*. Disponível online em: <http://www.users.miamioh.edu/hagermae/>. Acessado: 14/09/2015.

HANGANU, A.; TODAȘCĂ, M.C.; CHIRA, N.A.; MAGANU, M.; ROȘCA, S. The compositional characterisation of romanian grape seed oils using spectroscopic methods. *Food Chemistry*, v.134, p.2453-2458, 2012.

HASAN, A.A.M.; BALA, B.K.; ROWSHON, M.K. Thin layer drying of hybrid rice seed. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*, v.7, n.4, p.169-175, 2014.

HASHEMI, S.M.B.; MICHIELS, J.; YOUSEFABAD, S.H.A.; HOSSEINI, M. Kolkhoung (*Pistacia khinjuk*) kernel oil quality is affected by different parameters in pulsed ultrasound-assisted solvent extraction. *Industrial Crops and Products*, v. 70, p. 28-33, 2015.

HASLAM, E. Natural polyphenols (Vegetable Tannins) as drugs: possible modes of action. *Journal of Natural Products*, v.59, p. 205-215, 1996.

HATZIDIMITRIOU, E.; NENADIS, N.; TSIMIDOU, M. Z. Changes in the catechin and epicatechin content of grape seeds on storage under different water activity (aw) conditions. *Food Chemistry*, v.105, p.1504-1511, 2007.

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. Dados de Previsão de Safra. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/prevsaf/default.asp?z=t&o=26&i=P> (Acessado em 06/06/2015).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, v.1, 3ªed., São Paulo, 1985.

IZZO, R; MURATORE, G. Seed lipids from some varieties of grapes grown in Sicily. Note I. Fatty acid composition. *Revista Italiana Delle Sostanze Grasse*, v. 70, p.601-604, 1993

JESUS, A.A.; ALMEIDA, L.C.; SILVA, E.A.; FILHO, L.C.; EGUES, S.M.S.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M.; SANTOS, A.F.; ARAUJO, J.; SOUSA, E.M.B.D.; DARIVA, D. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 81, p. 245-253, 2013.

JOHNSON, H. *A história do vinho*. Segunda edição. Tradução Eliane Piereck. São Paulo, 2009.

KATALINIĆ, V.; MOŽINA, S.S.; SKRIZA, D.; GENERALIĆ, I.; ABRAMOVIĆ, H.; MILOŠ, M.; LJUBENKOV, I.; PISKERNIK, S.; PEZO, I.; TERPINC, P.; BOBAN, M. Phenolic profile, antioxidant properties and antimicrobial activity of grape extracts of 14 *Vitis vinifera* varieties grown in Dalmatia (Croatia). *Food Chemistry*, v. 119, p. 715-723, 2010.

KRISHNAN, K.R.; SIVARAJAN, M.; BABUSKIN, S.; ARCHANA, G.; BABU, P.A.S. SUKUMAR, M. Kinetic modeling of spice extraction from *S. aromaticum* and *C. cassia*. *Journal of Food Engineering*, v. 117, pp. 326-332, 2013.

KUMCUOGLO, S.; YILMAZ, T.; TAVMAN, S. Ultrasound assisted extraction of lycopene from tomato processing wastes. *Journal of Food Science Technology*, v.51, p.4102-4107, 2013.

KUSKOSHI, E.M.; ASUERO, A.G.; TRONCOSO, A.M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. *Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos*. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 04, 2005.

LAZAR, L.; TALMACIU, A.I.; VOLF, I.; POPA, V.I. Kinetic modeling of the ultrassound-assisted extraction of polyphenols from *Picea abies* bark. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 32, p. 191-197, 2016.

LEE, A.K.K.; BULLEY, N.R.; FATORRI, M.; MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds. *Journal of American Chemical Society*, v. 63, pp.921-925, 1986.

LI, X.; LI, Z.; WANG, X.; HAN, J.; ZHANG, B.; FU, Y.; ZHAO, C. Application of cavitation system to accelerate aqueous enzymatic extraction of seed oil from Cucurbita pepo L. and evaluation of hypoglycemic effect. *Food Chemistry*, v. 212, p. 403-410, 2016.

LIAUW, M.Y.; NATAN, F.A.; WIDIYANTI, P.; IKASARI, D.; INDRASWATI, N.; SOETAREDJO, F.E. Extraction of Neem oil (*Azadirachta indica* A. Juss) using n-hexane and thanol: studies of oil quality, kinetic and thermodynamic. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 3, n. 3, p. 49-54, 2008.

LUQUE-RODRIGUEZ, J.M.; CASTRO, M.D.L; PÉREZ-JUAN, P. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane. *Talanta* v. 68, n. 1, p.126-130, 2005.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 42, p. 3-40, 1998.

LUTZ, M.; JORQUERA, K.; CANCINO, B.; RUBY, R.; HENRIQUEZ, C. Phenolics and antioxidante capacity of table grape (*Vitis vinífera* L.) cultivars grown in Chile. *Journal of Food Science*, v. 76, n. 7, p. 1088-1093, 2011.

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

MATHIARASI, R.; PARTHA, N. Optimization, kinetics and thermodynamic studies on oil extraction from Daturametel Linn oil seed for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 96, p. 583-590, 2016.

MASON, T.J.; CHEMAT, F.; VINATORU, M. The extraction of Natural Products using Ultrasound or Microwaves. *Current Organic Chemistry*, v. 15, p. 237-247, 2011.

McMURTREY, K.D.; MINN, J.; POBANZ, K.; SCHULTZ, T. P. Analysis of wines for resveratrol using direct injection high-pressure liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v.42, p.-2077-2080, 1994.

MELLO, L. M. R.; *Vitivinicultura mundial: principais países e posição do Brasil*. EMBRAPA Uva e Vinho, Comunicado Técnico 121, Bento Gonçalves, RS, 2012.

MENEZES, M. L. *Estudo dos Processos de Secagem e de Extração para Produção do Óleo Bruto de Semente de Uva*. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR. 2010.

MINJARES-FUENTES, R.; FEMENIA, A.; GARAU, M.C.; MEZA-VELÁZQUEZ, J.A.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 106, p. 179-189, 2014.

MIRANDA, L.S. *Estabilidade das vitaminas A e E em alimentos enriquecido com diferentes fontes de ferro*. Tese (Doutorado). Universidade de Campinas. Campinas, 2004.

MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. Quarta Edição, Wiley, New York, 1997.

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

MOROS, J.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Vibrational spectroscopy provides a green tool for multi-component analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v.29, n.7, p.578-591, 2010.

MOTTA LIMA, O.C., STENZEL, M., PEREIRA, N.C., MENDES, E.S. Secagem condutiva/convectiva de celulose fibra longa com ar ambiente em convecção forçada. *Acta Scientiarum*, v.23, n.6, p.1389-1399, 2001.

MUÑOZ, S.; MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Determination of some flavan-3-ols and anthocyanins in red grape seed and skin extracts by HPLC-DAD: Validation study and response comparison of different standards. *Analytica Chimica Acta*, v.628, p.107-110, 2008.

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activities from red grape marc extracts. *Bioresource Technology*, v.87, p.41-44, 2003.

NIST/SEMATECH, *e-Handbook of Statistical Methods*. Disponível em: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Acessado em 19/01/2016.

NOORDIN, N.Y.; VENKATESH, V.C.; SHARIF, S.; ELTING, S.; ABDULLAH, A. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 145, p. 46-58, 2004.

NUNES, S. P. *Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil*. Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais – DESER. Boletim Eletrônico No159, 2007.

OH, H. I.; HOFF, J. E. Fractionation of grape tannins by affinity chromatography and partial characterization of the fractions. *Journal of Food Science*, v.44, n.1, p.87-89, 1979.

OHNISHI, M.; HIROSE, S.; KAWAGUCHI, M.; FUJINO, Y. Chemical composition of lipids, especially triacylglycerol, in grape seeds. *Agricultural and Biological Chemistry*, v.54, p.1035-1042, 1990.

OLIVEIRA, C.; BARBOSA, A.; FERREIRA, A.C.S.; GUERRA, J.; De PINHO, A.P.G. Carotenoid profile in grapes related to aromatic compounds in wines from Douro region. *Journal of Food Science*, v. 71, n. 1, p.1-7, 2006.

OOMAH, B.D.; LIANG, J.; GODFREY, D.; MAZZA, G. Microwave Heating of Grapeseed: Effect on Oil Quality. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. v.46, p. 4017-4021, 1998.

PALMA, M.; PIÑERO, Z.; BARROSO, C.G. In-line pressurized-fluid extraction – solid-phase extraction for determining phenolic compounds in grapes. *Journal of Chromatography A*, p.1-6, 2002.

PASCUAL-MARTY, M.C.; SALVADOR, A.; CHAFER, A.; BERNA, A. Supercritical fluid extraction of resveratrol from grape skin of *Vitis vinifera* and determination by HPLC. *Talanta*, v. 54, p. 735-740, 2001.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, v. 53(4), pp.1216-1217, 1988.

POKHREL, N.; VABBINA, P.K.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.29, pp.104-128, 2016.

PORTO, C. D.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.20, p.1076-1080, 2012.

POUDEL, P.R.; TAMURA, H.; KATAOKA, I.; MOCHIOKA, R. Phenolic compounds and antioxidant activities of skins and seeds of five wild grapes and two hybrids native to Japan. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.21, p.622-625, 2008.

RABRENOVIĆ, B.B.; DIMIĆ, E.B.; NOVAKOVIĆ, M.M.; TESSEVIĆ, V.V.; BASIĆ, Z.N. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds. *Food Science and Technology*, v. 55, p. 521–527, 2014.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. *Química Nova*, v.29, No4, p.755-760, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Revista Virtual de Química*, v.5, no1, p.2-15, 2013.

RASO, J.; MAÑAS, P.; PAGÁN, R.; SALA, F.J. Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrassound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 5, p. 157-162, 1999.

RENAUD, S.; LORGERIL, M. Wine, alcohol, plateles and the French Paradox for coronary heart disease. *Lancet*, v.339, p.1523-1526, 1992.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essencial oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*, v.10, n.1, p.1-37, 1997.

REVILLA, E.; ALONSO, E.; KOVAC, V. The content of catechins and procyanidins in grapes and wines as affected by agroecological factors and technological practices. *Wine* 661, p.69-80, 1997.

RIBEIRO, B.D. *Aplicação de tecnologia enzimática na obtenção de β -Caroteno a partir de óleo de buriti (Mauritia vinifera)*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 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.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Nature and distribution of carotenoids in foods. In Charalambous G. (ed). Shelf-life studies of foods and beverages. Chemical, biological, physical and nutritional aspects. *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, pp.547-589, 1993.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. *A Guide to Carotenoid Analysis in Food*. ILSI Press, Washington, 2001.

RODRIGUEZ-SAONA, L.E. e ALLENDORF, M.E. Use of FTIR for rapid authentication and detection of adulteration of food. *Anual Review of Food Science and Technology*, v. 2, p. 467-483, 2011.

ROHMAN, A.; MAN, Y.B.C. The chemometrics approach applied to FTIR spectral data for the analysis of rice bran oil in extra virgin olive oil. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.110, p.129-134, 2012.

ROMBAUT, N.; SAVOIRE, R. THOMASSET, B.; BÉLLIARD, T.; CASTELLO, J.; HECKE, É. V.; LANOISELLÉ, J. Grape seed oil extraction: interest of supercritical fluid

extraction and gas-assisted mechanical extraction for enhancing polyphenol co-extraction in oil. *Comptes Rendus Chimie*, v.17, p.284-292, 2014.

ROUSSEL, S.; BELLON-MAUREL, V.; ROGER, J.M.; GRENIER, P. Authenticating white grape must variety with classification models based on aroma sensors, FT-IR and UV spectrometry. *Journal of Food Engineering*, v. 60, p. 407-419, 2003.

RUIZ, R.S.; MARTÍNEZ, C.; VIZCARRA, M.G. Modeling conventional and ultrassound-assisted extraction of oil-containing materials. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v.10, n.3, pp.387-399, 2011.

SAHENA, F.; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; KARIM, A.A.; ABBAS, K.A.; NOULAINI, N.A.N.; OMAR, A. K. M. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review. *Journal of Food Engineering*. v.95, p. 240-253, 2009.

SAHLE-DEMESSIE, E., YI, J. S., LEVIEN, K. L., MORRELL, J. J. Supercritical Fluid Extraction of Pentachlorophenol from Pressure-Treated Wood. *Separation Science and Technology*, v.32, p.1067-1085, 1997.

SAINI, R.K.; NILE, S.H.; PARK, S.W. Carotenoids from fruits and vegetables: Chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. *Food Research International*, v. 76 p. 735-750, 2015.

SALAS, J.J.; SÁNCHEZ, J.; RAMLI, U.S.; MANAF, A. M.; WILLIAMS, M.; HARDWOOD, J.L. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. *Progress in Lipid Research*, v.39, pp.151-180, 2000.

SANTOS, L. P. *Caracterização química e avaliação da propriedade antioxidante de diferentes variedades de uva*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR. 2009.

SARMENTO, C. M. P. *Extração Supercrítica de Óleo de Farelo de Arroz e Obtenção de Frações Enriquecidas em Tocoferóis e Tocotrienóis*. Tese (Mestrado). Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D.M.; PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology*, v.91, p.21-40, 2001.

SCHWARTZBERG, H.G. Mathematical analysis of solubilization. Kinetics and diffusion in foods. *Journal of Food Science*, v.40, pp. 211-213, 1975.

SCHWARTZ, H.; OLLILAINEN, V.; PIIRONEN, V.; LAMPI, A. M. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *Journal of Food Composition and Analysis*, v.21, p.152-161, 2008.

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*. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – ESALQ, Piracicaba, 2008.

SMOUSE, T.H. Factors affecting oil quality and stability. Em: WARNER, K.; ESKIN, N.A.M. Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods, p. 17-36, Champaign, Illinois: *American Oil Chemists' Society*, 1995.

SIMÃO, A. M. *Aditivos para Alimentos sob Aspecto Toxicológico*. 2a edição. Editora Nobel, 1989.

SINGHA, S.; SARKAR, U.; LUHARUKA, P. Functionalized granular activated carbon and surface complexation with chromates and bi-chromates in wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 447, p. 472-487, 2013.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, v. 20, n. 2, p. 144-158, 1965.

SIVAKUMAR, M e PANDIT, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 8, p. 233-240, 2001.

SOLEAS, G.J.; DIAMANDIS, E.P.; GOLDBERG, D. M. Wine as a biological fluid: history, production and role in disease prevention. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, v.11, p.287-313, 1997).

SONG, X.; LIU, H.; CHENG, L.; QU, Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination*, v. 255, p. 78-83, 2010.

SOUZA, J. S. I. *Uvas para o Brasil*. Segunda ed. Volume 1. Piracicaba, São Paulo, 1996.

SOXHLET, F. R.; Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes, *Dinglers Polytech. J.* 232, p.461-465, 1897.

SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, v. 49, pp.409-414, 1994.

SPIRO, M.; KANDIAH, M. Extraction of ginger rhizome: Kinetic studies with acetone. *International Journal of Food Science and Technology*, v.24, pp.589-600, 1989.

SRINIVASAN, M. P., SMITH, J. M., MCCOY, B. J. Supercritical Fluid Desorption from Activated Carbon. *Chemical Engineering Science*, v.45, p.1885-1895, 1990.

STEVENSON, D.G.; ELLER, F.J.; WANG, L.; JANE, J.L.; WANG, T.; INGLETT, G.E. Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p.4005-4013, 2007.

SUN, B.; SPRANGER, M. I. Review: Quantitative extraction and analysis of grape and wine proanthocyanidins and stilbenes. *Ciência Técnica Vitivinícola*, v.20(2), p.59-89, 2005.

SUSLICK, K.S.; FLANNIGAN, D.J. Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the condition during the cavitation. *Annu. Rev. Phys. Chem*, v.59, pp.659-683, 2008.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of desorption at supercritical conditions. *Aiche Journal*, v.35, n.6, p.1029-1031, 1989.

TAN, .P.; CHE MAN, Y.B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M.S.A. Comparative Studies of oxidative stability of edible oils by diferencial scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chemistry*, v. 76, p. 385-389, 2002.

TECCHIO, M. A. *Cultura da videira: origem, importância econômica e botânica*. Instituto Agronômico, Esalq/USP. 2012. Disponível em <http://www.lpv.esalq.usp.br/lpv5724> (acessado em 06/06/2015).

TEISSEDRE, P. L.; FRANKEL, E. N.; WATERHOUSE, A. L.; PELEG, H.; GERMAN, F. B. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.70, p.55-61, 1996.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. *The Journal of Supercritical Fluids*. v.47, p. 583-590, 2009.

UEDA, T.; IGARASHI, O. Determination of vitamin E in biological specimens and foods by HPLC – Pretreatment of samples and extraction of tocopherols. *Journal of Micronutrients Analysis*, v.7, p.79-96, 1990.

UVIBRA - *União Brasileira de Vitivinicultura*. Dados Estatísticos. Disponível em: http://www.uvibra.com.br/pdf/safra_uva2003-2014.pdf (acessado em 18/10/2015).

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B., *Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação*, Ed. Varela, São Paulo, 2006.

WANG, Y.G.; YUE, S.T.; LI, D.Q.; JIN, M.J.; Li, C.Z. Kinetics and mechanism of Y(III) extraction with CA-100 using a constant interfacial cell with laminar flow. *Solvent Extraction Ion Exchange*, v. 20, p. 345-358, 2002.

WHO. *World Health Organization*. Glossary of globalization, trade and health terms. Disponível em: <http://www.who.int/trade/glossary/story050/en/> (acessado: 12/09/2015).

YANG, J.; MARTINSON, T.E.; LIU, R.H. Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes. *Food Chemistry*, v. 116, p. 332-339, 2009.

YI, C.; SHI, J.; KRAMER, J.; XUE, S.; JIANG, Y.; ZHANG, M.; MA, Y.; POHORLY, J. Fatty acid composition and phenolic antioxidants of winemaking pomace powder. *Food Chemistry*, v.114, p.570-576, 2009.

ZOU, H.; KILMARTIN, P. A.; INGLIS, M. J.; FROST A. Extraction of phenolic compounds during vinification of Pinot Noir wine examined by HPLC and cyclic voltammetry. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, v.8, p.163-174, 2002.

APÊNDICE 1 – Linearizações dos modelos de granulometria

Ajustes das linearizações dos modelos RRB, GGS e Log-Normal aos dados obtidos mediante a metodologia de caracterização granulométrica das sementes de uva Cabernet Sauvignon e Bordô, ambas secas em leito fixo na temperatura de 80°C.

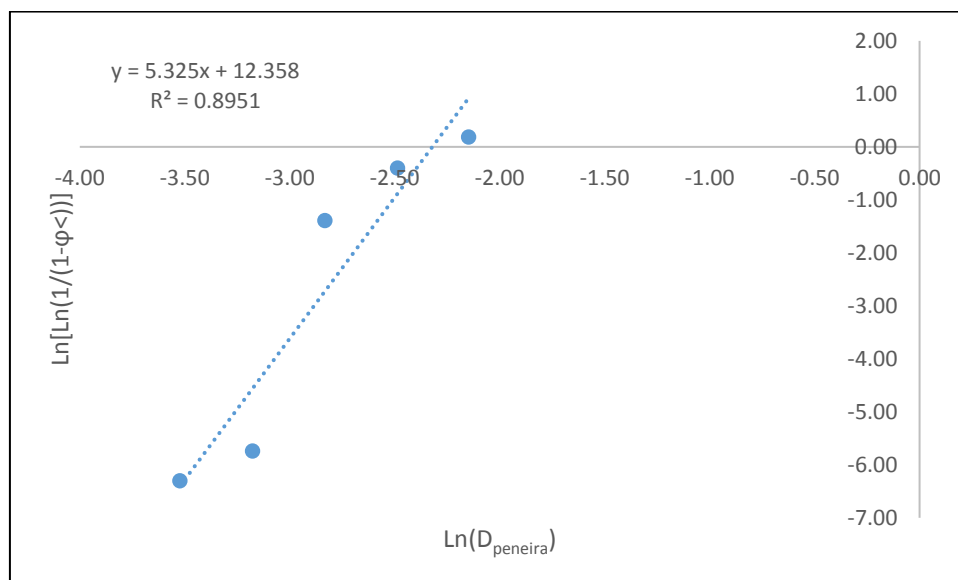


Figura 49. Ajuste do modelo RRB para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.

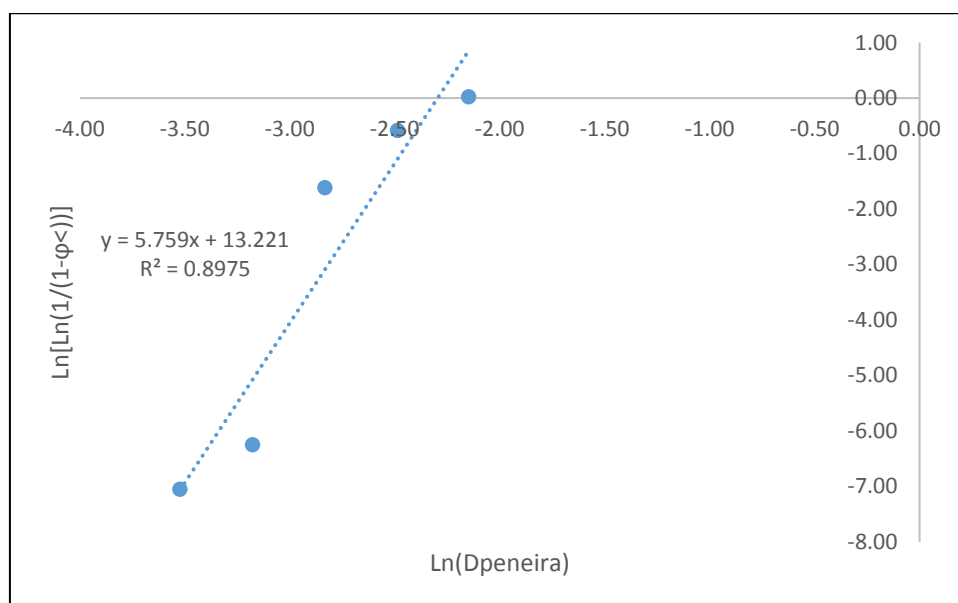


Figura 50. Ajuste do modelo RRB para as sementes de uva Bordô.

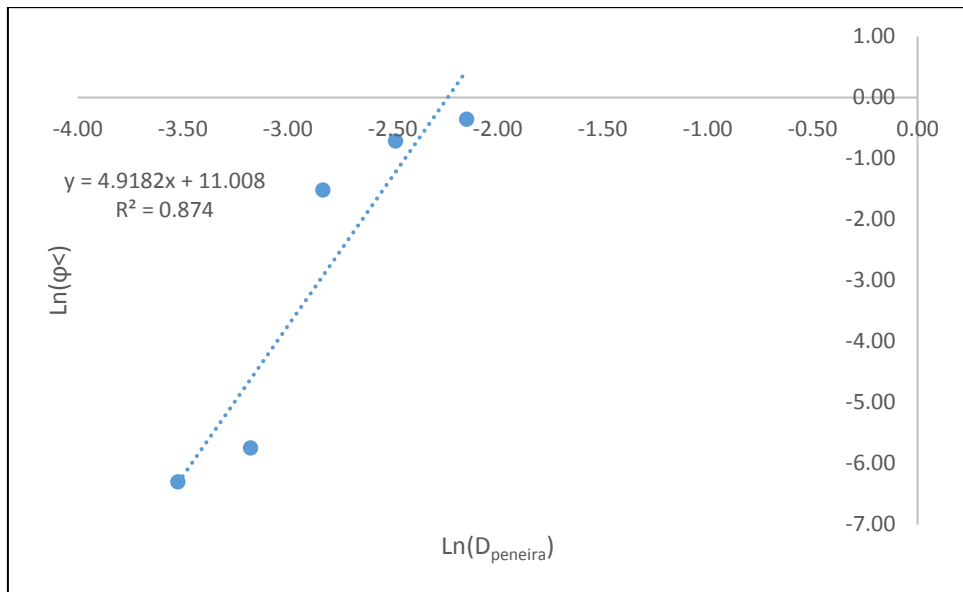


Figura 51. Ajuste do modelo GGS para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.

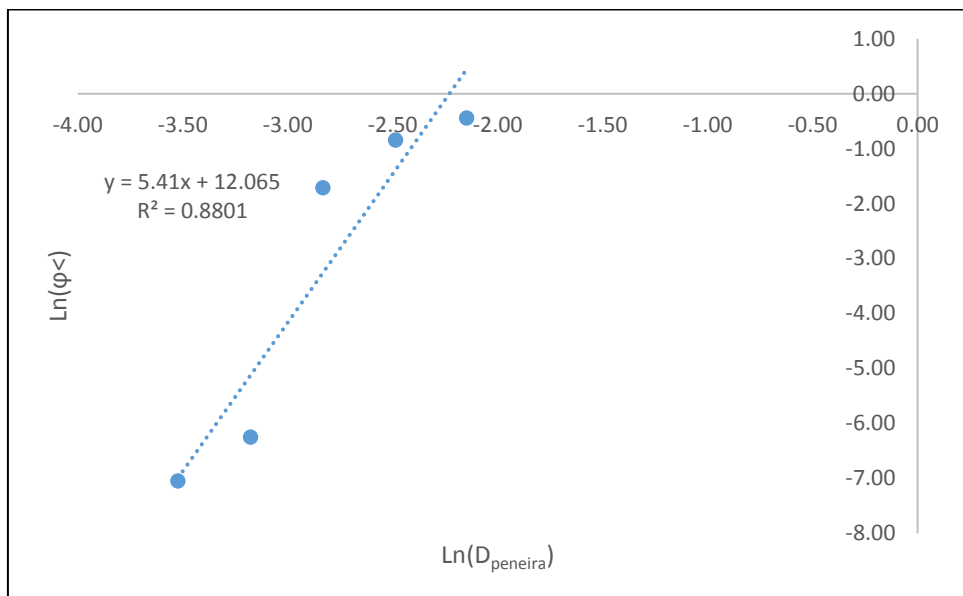


Figura 52. Ajuste do modelo GGS para as sementes de uva Bordô.

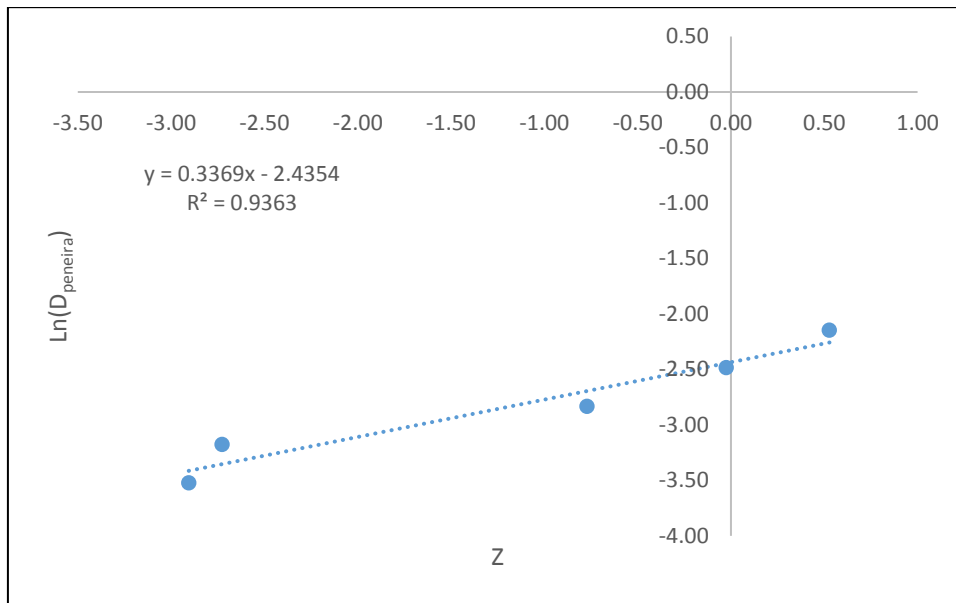


Figura 53. Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de uva Cabernet Sauvignon.

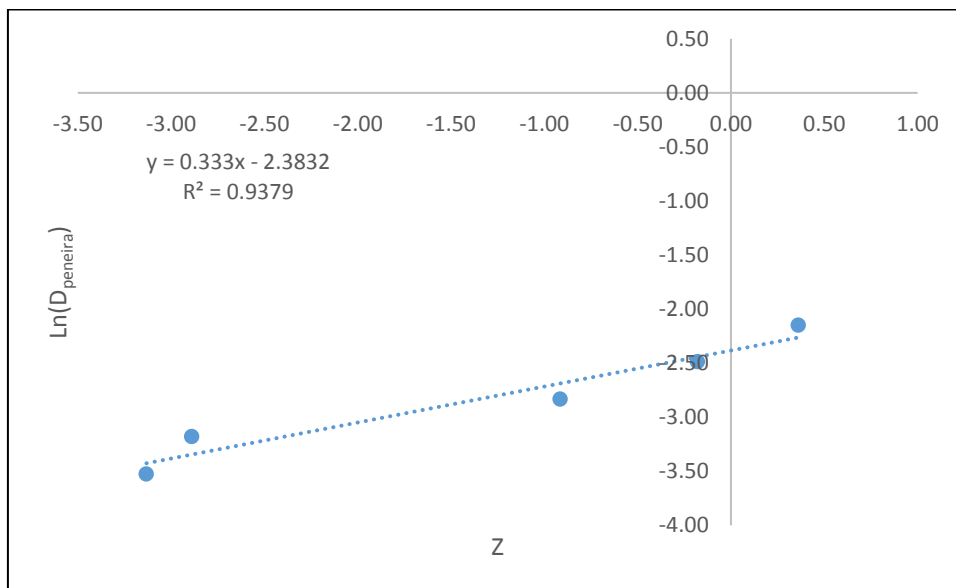


Figura 54. Ajuste do modelo Log-Normal para as sementes de uva Bordô.

APÊNDICE 2 – Gráficos de contorno para a extração com ultrassom

Nas Figura 55 a Figura 57 são apresentados os gráficos de contorno das extração de óleo de sementes de uva Cabernet Sauvignon como variáveis, respectivamente, o tempo versus temperatura do processo de extração, tempo versus razão das massas sementes/solvente e temperatura versus razão de massas sementes/solvente.

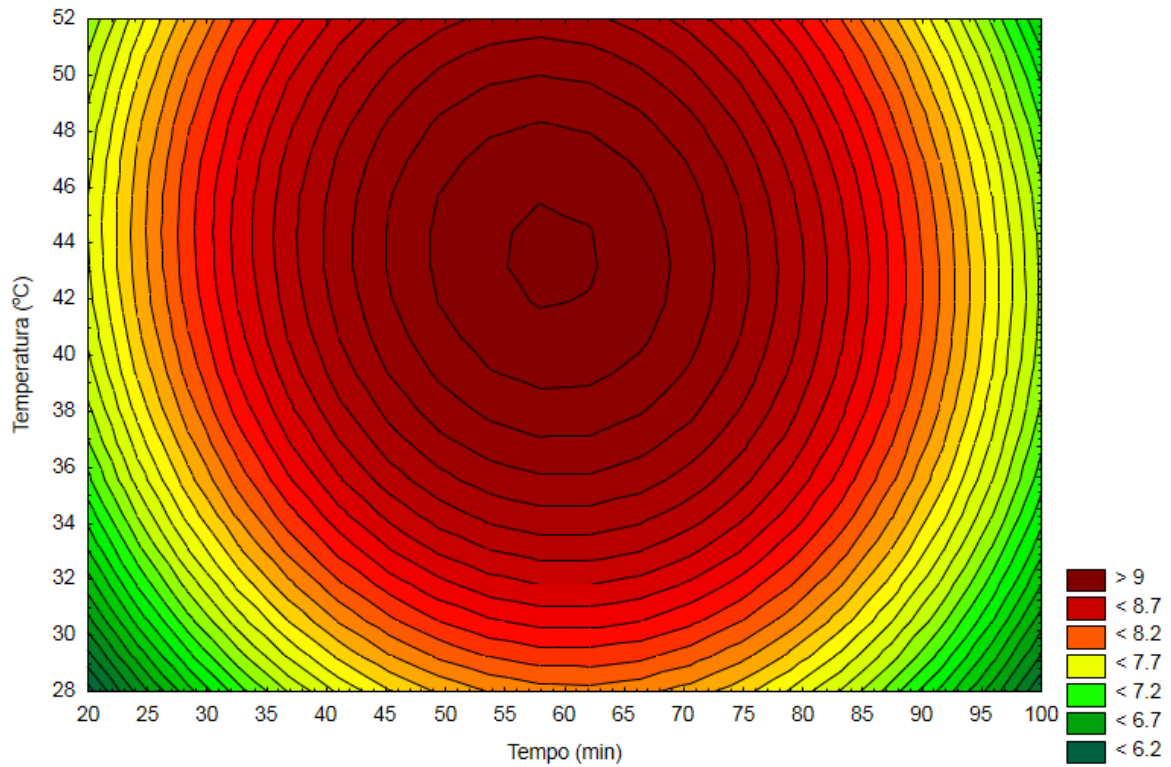


Figura 55. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis tempo e temperatura do processo.

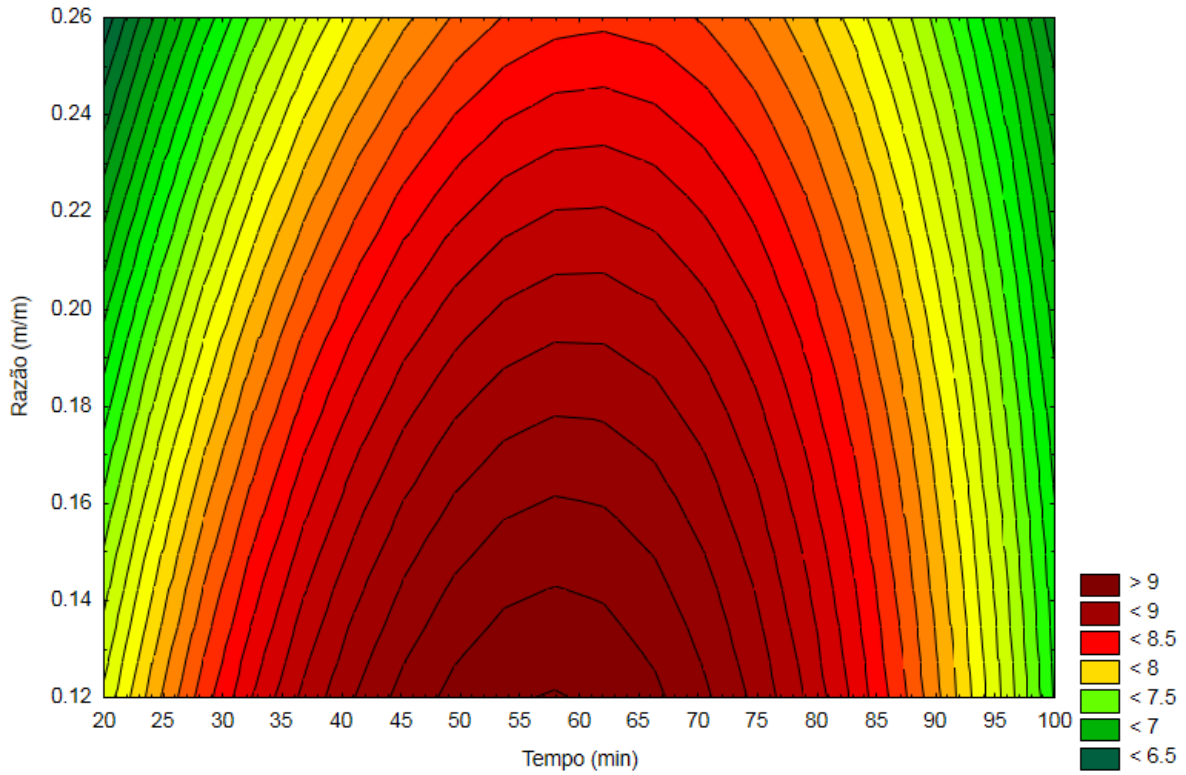


Figura 56. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente do processo.

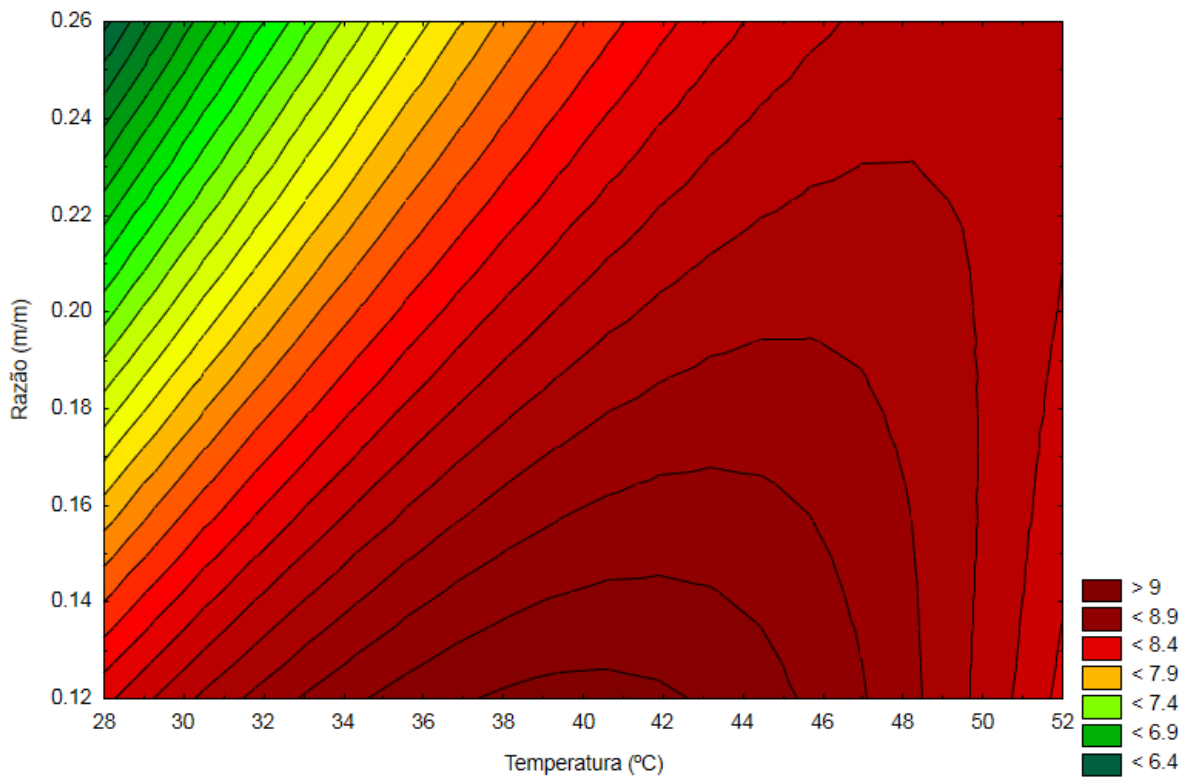


Figura 57. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Cabernet Sauvignon para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente do processo.

Nas Figura 58 a Figura 60 são apresentados os gráficos de contorno das extração de óleo de sementes de uva Bordô como variáveis, respectivamente, o tempo versus temperatura do processo de extração, tempo versus razão das massas sementes/solvente e temperatura versus razão de massas sementes/solvente.

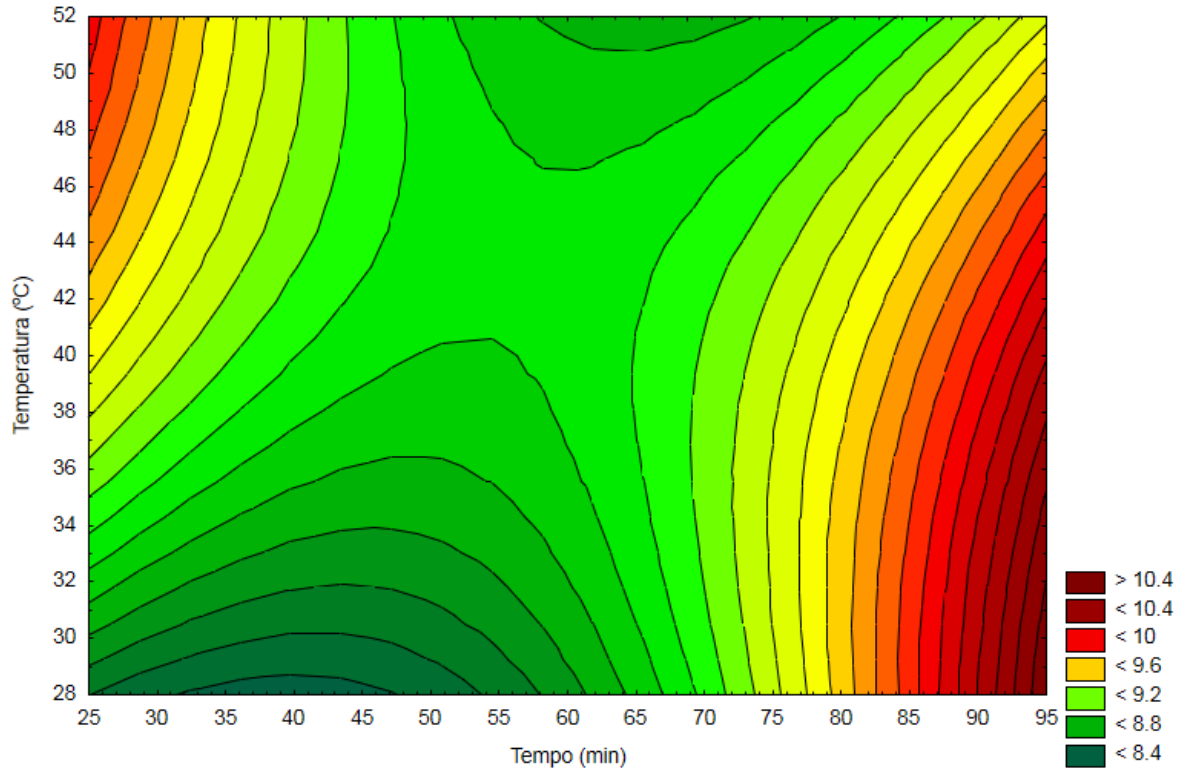


Figura 58. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis tempo e temperatura do processo.

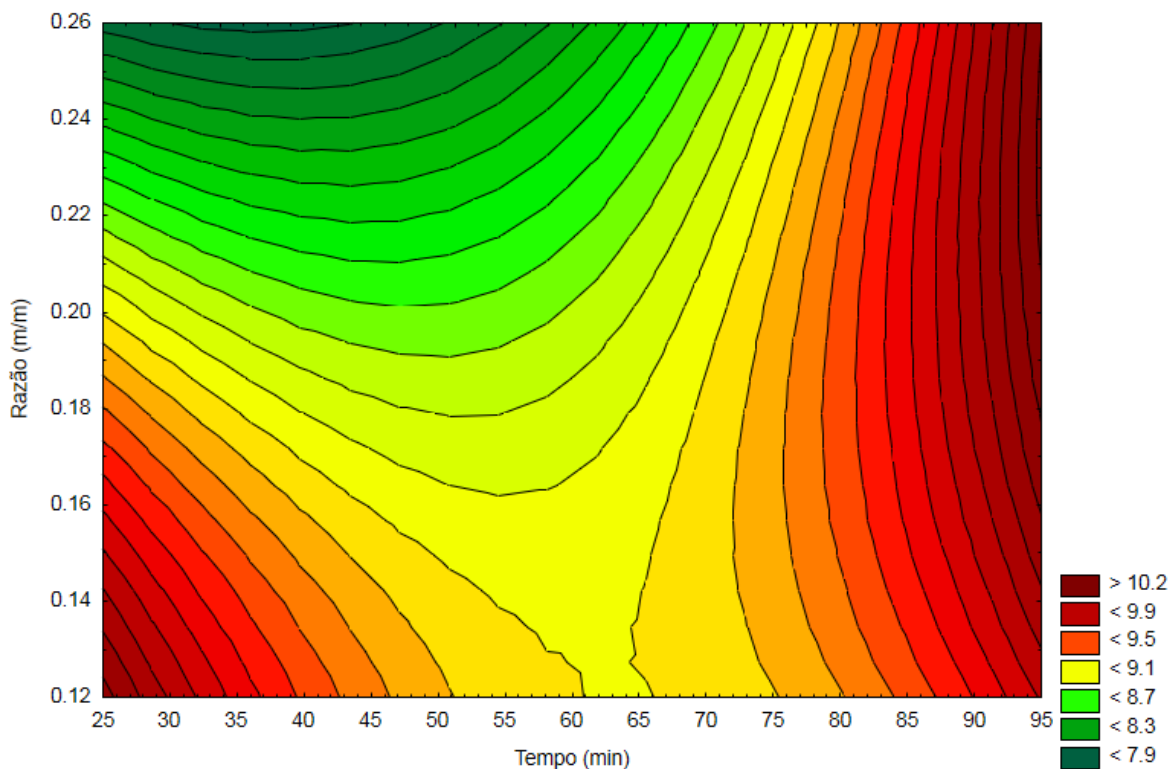


Figura 59. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis tempo e razão de massas sementes/solvente do processo.

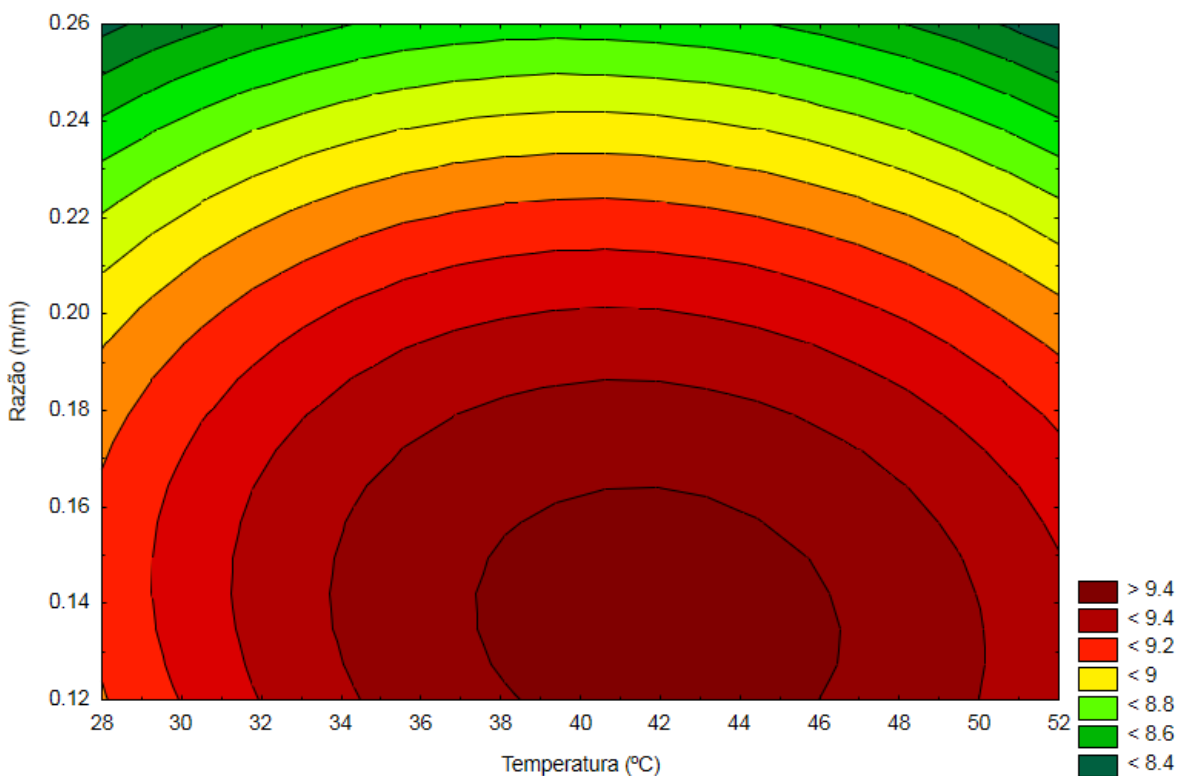


Figura 60. Gráfico de contorno para a extração de óleo de sementes Bordô para as variáveis temperatura e razão de massas sementes/solvente do processo.

APÊNDICE 3 – Curvas padrões para β -caroteno e ácido gálico

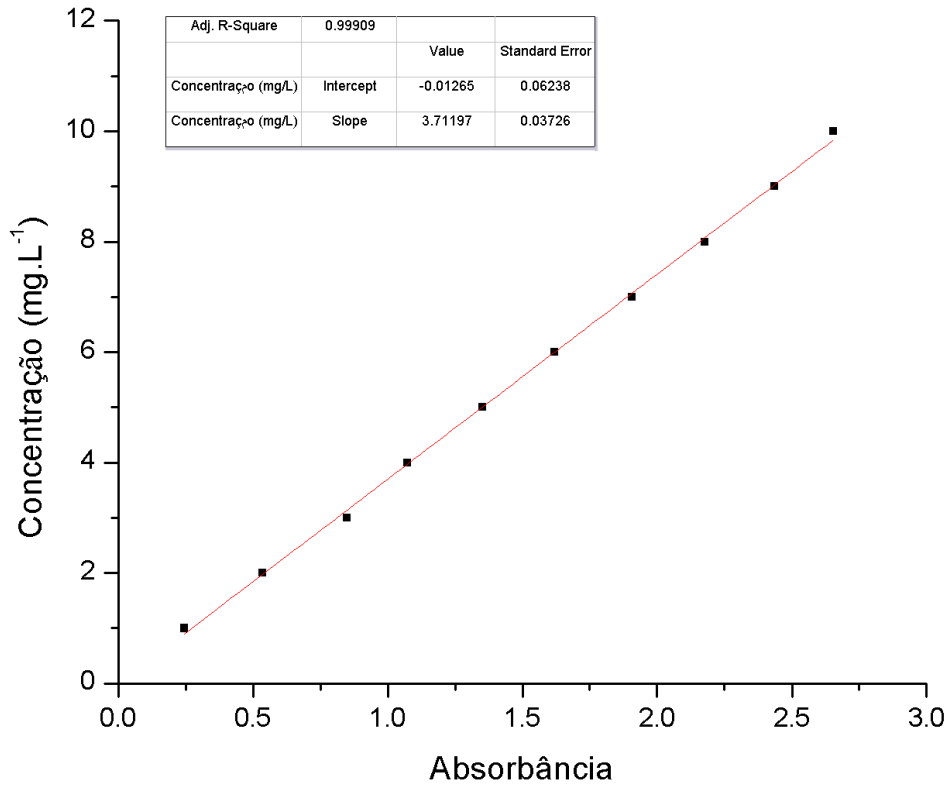


Figura 61. Curva de calibração para o β -caroteno

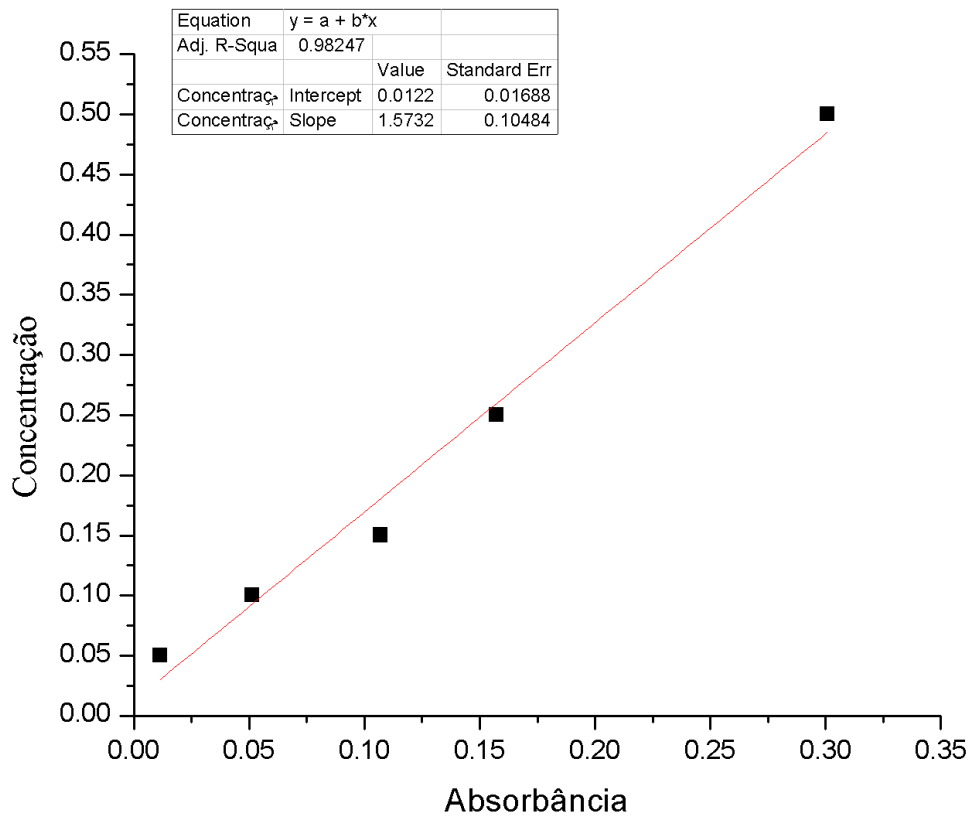


Figura 62. Curva de calibração para o ácido gálico.