



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**USO DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA NA OBTENÇÃO DE
PRODUTOS COM VALOR AGREGADO A PARTIR DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA**

ANTÔNIO ALBERTO ANDRADE DA ROSA
ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CASSEL

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre
Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

USO DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA NA OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM VALOR AGREGADO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA.

CANDIDATO: ANTONIO ALBERTO ANDRADE DA ROSA

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Rubem Mário F. Vargas

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - ORIENTADOR

Eduardo Cassel

DR. EDUARDO CASSEL - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Gerti Weber Brun

DRA. GERTI WEBER BRUN - DA FACULDADE DE ENGENHARIA - PUCRS

Nara Regina de Souza Basso

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@puers.br
www.puers.br/feng

*Na natureza nada se cria, nada se
perde, tudo se transforma.
(Antoine Lavoisier)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha amada e dedicada esposa, e aos meus queridos e zelosos pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meu caminho.

Agradeço a minha querida e amada esposa, Denise, que sempre me incentivou, confiou em mim, foi companheira em todos os momentos e acima de tudo acreditou em meu potencial.

Agradeço aos meus amados pais, Ivone e Léo, que proporcionaram esta conquista e sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida.

Agradeço ao diretor da Vinícola Perini Ltda. Sr. Benildo Perini por fornecer a matéria-prima para o estudo e fornecer informações sobre o processo produtivo da vinícola.

Em especial agradeço ao orientador desta dissertação Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas e ao co-orientador Dr. Eduardo Cassel, que me apoiaram e me conduziram ao caminho do conhecimento, mesmo nos momentos mais difíceis onde tudo parecia incerto. Pela compreensão e paciência com que orientaram este processo de construção do conhecimento.

Agradeço aos alunos de graduação do curso de Engenharia Química que me auxiliaram a desenvolver as atividades experimentais no Laboratório de Operações Unitárias (LOPE).

E meus agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram ou participaram deste processo.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| DEDICATÓRIA | 4 |
| AGRADECIMENTOS..... | 5 |
| SUMÁRIO | 6 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABELAS | 10 |
| LISTA DE QUADROS | 11 |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | 12 |
| RESUMO..... | 13 |
| ABSTRACT | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 2.1. Objetivos específicos | 18 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1. Extração supercrítica..... | 19 |
| 3.2. Resíduos sólidos..... | 21 |
| 3.3. Extração de compostos de valor agregado da semente de uva | 23 |
| 3.4. Análise do poder antioxidante do extrato | 25 |
| 3.5. Modelagem matemática da extração óleo de semente de uva..... | 27 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 29 |
| 4.1. Matéria de origem vegetal | 29 |
| 4.2. Equipamento de extração supercrítica | 30 |
| 4.3. Determinação da atividade antioxidante..... | 33 |
| 4.4. Modelagem matemática para sementes de uva | 34 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 37 |
| 5.1. Determinação do tamanho de partículas | 37 |
| 5.2. Obtenção de extratos da semente de uva com CO ₂ como solvente..... | 38 |
| 5.3. Obtenção de extratos da semente de uva com CO ₂ + H ₂ O como solvente..... | 40 |
| 5.4. Obtenção de extratos do resíduo da produção vinícola (cascas e galhos do cacho)..... | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 5.5. Atividade antioxidante | 43 |
| 5.6. Modelagem matemática | 44 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 47 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 49 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Diagrama de fases de fluido. | 20 |
| Figura 3.2. Resíduos do processo vinícola. | 23 |
| Figura 3.3. Exemplo de curva padrão absorvância ($\lambda = 515\text{nm}$) <i>versus</i> concentração de DPPH (μM)..... | 26 |
| Figura 4.1. Unidade piloto de extração supercrítica. | 31 |
| Figura 4.2. Diagrama esquemático do dispositivo experimental para extração supercrítica..... | 32 |
| Figura 4.3. Curva padrão absorvância ($\lambda = 515\text{nm}$) <i>versus</i> concentração de DPPH (μM) dos experimentos <i>versus</i> concentração de DPPH..... | 34 |
| Figura 5.1. Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de SUMs <i>versus</i> tempo de extração na temperatura de 35°C , usando como solvente CO_2 , nas pressões de nas pressões de (\blacklozenge) $P = 100\text{ bar}$; (\blacksquare) $P = 120\text{ bar}$; (\blacktriangle) $P = 150\text{ bar}$; (\times) $P = 200\text{ bar}$; ($*$) $P = 250\text{ bar}$ | 39 |
| Figura 5.2. Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de SUMs <i>versus</i> tempo de extração na temperatura de 35°C , usando como solvente CO_2 , nas pressões de nas pressões de (\blacklozenge) $P = 100\text{ bar}$; (\blacksquare) $P = 120\text{ bar}$; (\blacktriangle) $P = 150\text{ bar}$; (\times) $P = 200\text{ bar}$; ($*$) $P = 250\text{ bar}$ | 41 |
| Figura 5.3. Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de RCGUs <i>versus</i> tempo de extração na temperatura de 35°C , usando como solvente CO_2 , nas pressões de (\blacklozenge) $P = 150\text{ bar}$; (\blacksquare) $P = 200\text{ bar}$; (\blacktriangle) $P = 250\text{ bar}$ | 42 |
| Figura 5.4. Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de RCGUs <i>versus</i> tempo de extração na temperatura de 35°C , usando como solvente $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, nas pressões de (\blacklozenge) $P = 150\text{ bar}$; (\blacksquare) $P = 200\text{ bar}$; (\blacktriangle) $P = 250\text{ bar}$ | 43 |
| Figura 5.5. Curvas de rendimento teóricas (modelo matemático) e experimentais da extração de SUMs com CO_2 , na temperatura de 35°C e nas pressões de (\blacklozenge) $P = 150\text{ bar}$; (\blacktriangle) $P = 200\text{ bar}$; (\times) $P = 250\text{ bar}$ | 45 |

Figura 5.6. Curvas de rendimento teóricas (modelo matemático) e experimentais da extração de RCGUs com CO₂, na temperatura de 35° C e nas pressões de (♦) P = 150 bar; (▲) P = 200 bar; (x) P = 250 bar.45

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1. Temperatuta, pressão e densidade críticas para alguns solventes..... | 21 |
| Tabela 4.1. Condições dos experimentos de extração supercrítica, na temperatura de 35,0 °C e com massa de 100 g de substrato no vaso extrator. | 33 |
| Tabela 5.1. Análise granulométrica da SUMs secas e trituradas..... | 37 |
| Tabela 5.2. Análise granulométrica dos RCGUs secos e triturados..... | 38 |
| Tabela 5.3. Rendimento de extrato obtida com CO ₂ supercrítico a partir de SUMs na temperatura de 35° C..... | 39 |
| Tabela 5.4. Rendimento de extrato de SUMs obtida usando CO ₂ + H ₂ O como solvente, na temperatura de 35° C..... | 40 |
| Tabela 5.5. Rendimento de extrato de RCGUs obtido, na temperatura de 35° C, em três condições de pressão e usando CO ₂ e CO ₂ + H ₂ O como solventes..... | 41 |
| Tabela 5.6. Resultados da atividade antioxidante expressa em EC ₅₀ para os extratos supercríticos de SUMs obtidos com CO ₂ e CO ₂ + H ₂ O (matéria prima previamente processada) como solvente, utilizando a metodologia do DPPH..... | 43 |
| Tabela 5.7. Resultados da atividade antioxidante expressa em EC ₅₀ para os extratos supercríticos dos RCGUs obtidos com CO ₂ e CO ₂ + H ₂ O como solvente, utilizando a metodologia do DPPH..... | 44 |
| Tabela 5.8. Pressões e coeficientes de difusão correspondentes para a condição de extração supercrítica, calculados a partir do modelo proposto no estudo..... | 46 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 3.1. Características físico-químicas do óleo de semente de uva. | 25 |
|---|----|

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|----------------------|--|---------------------|
| a | Espessura da metade da placa | m |
| C_A | Concentração mássica de soluto na partícula | gmol/m ³ |
| C_{A0} | Concentração inicial do soluto | gmol/m ³ |
| C_{As} | Concentração do soluto A | gmol/m ³ |
| D | Coeficiente de difusão interna | m ² /s |
| d_c | Densidade crítica | g/mL |
| d_p | Diâmetro da partícula | m |
| L | Parâmetro definido associado ao modelo | adimensional |
| $M(t)$ | Quantidade de massa extraída num determinado tempo | g |
| M_∞ | Massa de extrato obtido para um tempo infinito de extração | g |
| m_{extrato} | Massa do extrato | g |
| m_{planta} | Massa da planta | g |
| P | Pressão de extração | bar |
| P_c | Pressão crítica | bar |
| Q | Vazão volumétrica de solvente | g/h |
| $Rend$ | Rendimento de extrato | adimensional |
| t | Tempo de extração | s |
| T_c | Temperatura crítica | °C |
| V | Volume do extrator | m ³ |
| X | coordenada espacial | mm |

RESUMO

ROSA, Antônio Alberto Andrade da. **USO DA EXTRAÇÃO SUPERCRTICA NA OBTENÇÃO DE PRODUTOS COM VALOR AGREGADO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA VINÍCOLA.** Porto Alegre. 2014. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O estudo da extração de substâncias com valor agregado dos resíduos da indústria vinícola é proposto devido à geração anual de milhares de toneladas de sementes e cabos, chamados de bagaço, oriundos dos processos produtivos das vinícolas da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. Até o presente momento este material é percebido como resíduo de processo e utilizado somente como matéria-prima para compostagem. Estudos demonstram que as sementes de uva (*Vitis vinífera* L.) podem conter compostos com elevado poder antioxidante. O poder antioxidante do extrato confere a ele características desejáveis para aplicações em benefício da saúde humana, podendo ser utilizado como alimento, medicação e na formulação de cosméticos. Neste trabalho os resíduos de uva foram coletados 20 a 30 dias pós-prensagem e separado em duas frações: uma constituída só por sementes de uva e a outra pelo material restante (polpa, casca e pedaços de cacho). As duas frações foram submetidas ao processo de extração supercrítica, utilizando dióxido de carbono e dióxido de carbono + água como solventes. As condições operacionais de processo foram as seguintes: temperatura de 35°C e pressões de 100, 120, 150 200 e 250 bar, gerando curvas de rendimento *versus* tempo. Aplicou-se então a modelagem matemática ao processo de extração, estudo este embasado nos conhecimentos de transferência de massa. Em relação aos extratos, os mesmos foram analisados pela metodologia DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), visando à determinação do poder antioxidante. Como resultado, observou-se que os extratos da polpa, casca e pedaços de cacho tiveram um elevado poder antioxidante e o modelo matemático empregado apresentou alta aderência aos dados experimentais representados pela curva de extração.

Palavras-Chave: Semente de uva, resíduos, extração supercrítica, poder antioxidante.

ABSTRACT

ROSA, Antônio Alberto Andrade da. USE OF supercritical fluid **EXTRACTION IN OBTAINING PRODUCT WITH ADDED VALUE FROM SOLID WASTE OF INDUSTRY WINERY**. Porto Alegre. 2014. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The study of the extraction of substances with value-added from waste of the wine industry is proposed due to the annual generating thousands of tons of seeds and cables, called bagasse, coming wineries of the productive region of the northeastern state of Rio Grande do Sul processes. At this moment, this material is perceived as process residue and used only as raw material for composting. Studies show that grape seed (*Vitis vinifera* L.) may contain compounds with high antioxidant power. The antioxidant power of the extract gives it desirable characteristics for applications in human health, and can be used as food, medicine and cosmetic formulation. In this work the grape waste were collected 20 to 30 days post-pressing and separated into two fractions: one composed only by grape seeds and the other by the remaining material (pulp, peel and bits of curl). Both fractions were subjected to supercritical extraction process using carbon + water and carbon dioxide as solvents. Process operating conditions were: temperature 35 ° C and pressures of 100, 120, 150, 200 and 250 bar, yielding data for construction of yield *versus* time curves. Then the mathematical modeling was applied to represent the extraction process, this study grounded on the knowledge of mass transfer. Regarding the extracts, they were assessed using DPPH (2,2-diphenyl-1-picryl-hydrazyl), aimed to determining the antioxidant power. As a result, it was observed that the extracts of the pulp, and pieces of bark curl had a high antioxidant power and the mathematical model employed showed high adherence to the experimental data represented by the extraction curve.

Key-words: Grape seed, residue, supercritical extraction, antioxidant power.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que tem sua vocação agrícola muito forte, atualmente o setor contribui com 5,7% para o Produto Interno Bruto (PIB). O aumento das áreas cultivadas e maior eficiência dos meios produtivos, a cada ano, contribuem para que a nação seja considerada aquela com o maior potencial para o crescimento do setor agrícola (Ministério da Agricultura). Esta previsão se deve, além dos fatores já mencionados, da grande disponibilidade de recursos hídricos, da grande área territorial e das diferentes condições climáticas e dos solos, distribuídos na imensa extensão do país.

A uva foi uma cultura trazida pelos imigrantes no ano de 1626. Teria sido o padre jesuíta Roque Gonzáles de Santa Cruz o precursor e pioneiro da vitivinicultura rio-grandense. Todavia, somente entre 1839 e 1842 é que a viticultura tornou-se expressiva com a introdução de uvas americanas, particularmente a Isabel, que propiciavam maior produtividade e resistência às condições climáticas e às pragas (Município de Bento Gonçalves – RS).

No processo de prensagem da uva (*Vitis vinifera* L.) para a obtenção de vinho e suco de uva, é gerado um resíduo orgânico composto de cascas, galhos e sementes, chamado de bagaço. Ainda que, as indústrias venham aperfeiçoando seus mecanismos e equipamentos para a extração do mosto, o resíduo do processo representa 20,6% da produção, dados da empresa Vinícola Perini Ltda. (Caxias do Sul, Brasil, 2014). Em 2014, a safra do Estado do Rio Grande do Sul foi de 604 milhões de quilos de uva para indústria vinícola, sendo o Estado, o maior produtor com 50% da safra nacional (IBRAVIN). Do total de videiras cultivadas, no Brasil, se estima que uma pequena parcela seja destinada para consumo *in natura* e a maior

parte, aproximadamente 90%, seja destinada para o processamento industrial (Ministério da Agricultura, 2014).

A disposição final dos resíduos originários de processos produtivos é obrigação legal da fonte geradora, conforme a Lei 9.638 de 1981 que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, enquanto que, é função do Estado o acompanhamento da qualidade ambiental através do monitoramento das ações de poluição e degradação ambientais resultantes das atividades industriais.

No óleo de semente de uva estão presentes compostos químicos ricos em fenólicos (Rubilar et al., 2007), dentre as quais estão a vitamina do complexo E, os flavonoides, o ácido linoleico (Omega 6) e as oligoméricas complexas proantocianidinas (OPC's). Um dos fatores de estudo dos extratos de semente de uva é seu poder antioxidante, que pode ser determinado pela metodologia de captura do radical livre DPPH (2,2-Diphenyl-1-picryl-hidrazil), utilizando álcool metílico como padrão, conforme Rufino et al. (2007).

O óleo de semente de uva possui a característica de aumentar o bom colesterol e diminuir o mau colesterol e triglicérides, diminuindo assim, os riscos de doenças vasculares. Estudos apontam evidências de que os compostos fenólicos encontrados em uvas e vinhos, principalmente os tintos, podem inibir a oxidação *in vitro* da lipoproteína humana de baixa-densidade (LDL), além de poder ser utilizados na prevenção de aterosclerose (Caetano et al., 2008).

O resíduo resultante da extração do óleo representa biomassa de boa qualidade e pode ser utilizado como suplementação de substrato para outras culturas, enriquecimento de adubo orgânico e matéria-prima para produção de carvão ativado. Essa biomassa também tem potencial na área de nanotecnologia, pois devido a sua forma geométrica e dimensão de partícula, geradas pela redução granulométrica, pode ser utilizada na incorporação como carga na formulação de nanocompósitos (Araújo, 2008).

Neste trabalho, tanto as sementes da uva como as cascas e galhos do cacho, rejeitos do processo da indústria vinícola, foram submetidos à extração supercrítica com dióxido de carbono, em diferentes pressões e temperatura constante de 35°C. Também foi investigado o uso de água (H₂O) como cossolvente associado ao CO₂ supercrítico para que com a alteração da polaridade se alcançasse maiores quantidades de extratos, o que promove uma maior eficiência do processo extrativo. É importante salientar que o uso do cossolvente poderá também levar a uma obtenção de outro tipo de extrato, em termos de composição, tendo em vista sua atividade com o solvente modificado. Com a realização desta pesquisa busca-se obter produtos com valor agregado tais como óleo fixo e substâncias antioxidantes e as informações aqui geradas vêm ampliar o conhecimento da extração supercrítica deste material vegetal, bem como sua possibilidade de reaproveitamento.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é apresentar uma alternativa técnica para redução e recuperação dos resíduos originados do processo de fabricação de vinhos e suco de uva, e obtenção de compostos de valor agregado desta matéria prima. E por consequência, a redução do custo de destinação final e principalmente o impacto ambiental. Para tanto a tecnologia de extração com fluido supercrítico foi empregada.

2.1. Objetivos Específicos

- Realizar a extração supercrítica nos rejeitos do processo da vinicultura, especialmente no bagaço de uva (sementes, cascas e galhos do cacho);
- Determinar o poder antioxidante do extrato obtido através do método da captura do radical livre DPPH;
- Obter experimentalmente curvas do rendimento da extração *versus* o tempo;
- Propor um modelo matemático que seja adequado ao sistema de extração de produtos de valor agregado de resíduos vinícolas;
- Identificar as melhores condições de processo para obtenção do extrato, levando em consideração o rendimento de extrato e o poder antioxidante do mesmo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Extração Supercrítica

A extração por fluido supercrítico (EFS) é um método de separação que envolve a utilização de fluidos supercríticos. Estes fluidos são submetidos a um estado de temperatura e de pressão acima do ponto crítico, Figura 3.1. Nestas condições os fluidos assumem características simultaneamente de um gás e de um líquido, e não mais sofrem alterações de fase (Sousa, 2002).

Os fluidos supercríticos possuem propriedades dos gases e dos líquidos, tais como a compressibilidade semelhante à de um gás, a dissolução de solutos como a de um líquido e a viscosidade baixa tal como os gases (Lanças et al., 2000).

Os fluidos mais empregados nos processos de extração supercrítica são o dióxido de carbono (CO_2), o etileno e o etano (Tabela 3.1), sendo o CO_2 o mais utilizado, devido ao seu baixo custo, atoxicidade e facilidade de separação do produto final. A EFS ocorre na ausência de luz e ar reduzindo o risco de reações de degradação do produto, que são comuns em métodos convencionais de extração (Adil et al. 2007 e Brunner, 2005).

A baixa tensão superficial dos fluidos supercríticos é a característica que facilita o acesso à matriz de extração, propiciando que o fluido tenha contato com diferentes camadas do soluto. Outras propriedades dos fluidos supercríticos são a difusividade e a viscosidade próximas a de um gás e a densidade similar à de um líquido (Cassel, 1998).

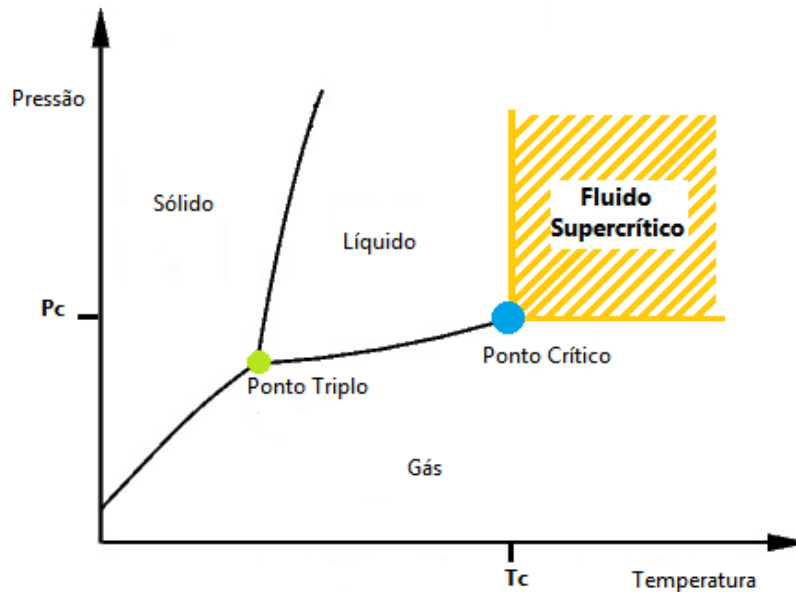


Figura 3.1: Diagrama de fases de fluido (Adaptado de Taylor, 1996).

Do princípio de que “semelhante dissolve semelhante” pode-se verificar que para obter compostos que possuem características polares devemos utilizar na EFS um fluido com as mesmas características ou alterar as propriedades do fluido supercrítico de trabalho. O uso do cossolvente na EFS serve para facilitar a extração dos componentes do soluto que possuem características polares e são difíceis de remover ao se utilizar um solvente apolar. A adição de pequenas quantidades destes modificadores orgânicos facilitam os processos de difusão (Salgin, 2007) de substâncias presentes na matriz a ser extraída por uma alteração de polaridade que é provocada no fluido extrator.

Para Humphrey (1997), a principal desvantagem da EFS é que o vaso extrator tem de operar com altas pressões, com o objetivo de que o solvente seja mantido no estado supercrítico, ao contrário de processos de extração líquido-líquido que trabalham com pressões próximas a atmosférica. Essa condição tem como consequência, a necessidade de altos investimentos em equipamentos de processo robustos e custos elevados na operação e manutenção da planta.

Segundo Scopel et al. (2013), a maior parte das indústrias de extração supercrítica estão sediadas nos Estados Unidos e Alemanha. E o alto investimento em uma unidade de extração supercrítica justifica sua aplicação somente a produtos com alto valor agregado.

Tabela 3.1. Temperatura, pressão e densidade (dc) críticas para alguns solventes.

| Solvente | Tc (°C) | Pc (bar) | dc (g / mL) |
|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| Xenônio | 16,6 | 57,6 | 1,10 |
| Trifluorometano | 25,9 | 46,9 | 0,52 |
| Clorotrifluorometano | 29,0 | 38,7 | 0,58 |
| Dióxido de Carbono | 31,0 | 72,9 | 0,47 |
| Óxido Nitroso | 36,5 | 71,7 | 0,45 |
| Hexafluoreto de Enxofre | 45,5 | 37,1 | 0,74 |
| Clorodifluorometano | 96,4 | 48,5 | ---- |
| Propano | 96,8 | 42,4 | 0,22 |
| Amônia | 132,4 | 111,3 | 0,24 |
| Triclorofluorometano | 198,0 | 43,5 | ---- |
| Água | 374,0 | 217,7 | 0,30 |

Fonte: Adaptada de Taylor (1996).

3.2. Resíduos Sólidos

A Política Nacional do Meio Ambiente definida pela Lei 6.938 de 31 de Agosto de 1981 estipula que a *“Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana”*. (Lei 6.938 / 1981).

E no Art. 4º define: *“A Política Nacional do Meio Ambiente visará: ... III - ao estabelecimento de critérios e padrões de qualidade ambiental e de normas relativas ao uso e manejo de recursos ambientais...”*. A legislação brasileira através do Decreto nº 4.074/2002, em seu Art. 1º item XLIV conceitua resíduo como: *“toda*

substância ou mistura de substâncias remanescentes ou existentes em alimentos ou no meio ambiente, decorrente do uso ou não de agrotóxicos e afins, inclusive qualquer derivado específico, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, considerados toxicológica e ambientalmente importantes”.

Em 2010, foi publicada no Diário Oficial da União a Lei 12.305 que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos. Esta legislação prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos, tendo como base a prática de hábitos de consumo sustentável. E também a definição de instrumentos de gestão para propiciar o aumento da reciclagem e da reutilização dos resíduos sólidos e a destinação ambientalmente correta dos rejeitos.

Do processo de vinificação são geradas toneladas de resíduos em fase sólida, compostos por sementes, cascas e galhos dos cachos de uva, e estima-se que 20,6% da matéria vegetal processada sejam descartadas na forma de resíduos sólidos. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma NBR nº 10.004, define como resíduos: *“todo material nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”.*

Os resíduos sólidos do processo da vinificação que podem ter interesse econômico são o engaço, o bagaço, as sementes e o material filtrado dos líquidos. O engaço é formado pela armação do cacho da uva que suporta o fruto e contém grande concentração de tanino, que confere o sabor áspero e adstringente. O engaço representa de 3% a 7% do peso total do cacho (Catalunã, 1991). O bagaço é constituído pela película, ou pele do grão de uva, as sementes e os restos da polpa da fruta e cacho, sendo o resultado do esmagamento dos cachos de uva (Figura 3.2), através de um processo de prensagem mecânica a pressão de 0,5 a 6 bar (Embrapa).

Com a instituição de leis mais rigorosas para gerenciamento dos resíduos sólidos, pelos organismos mundiais, e a necessidade de uso racional dos recursos,

surge, nos países produtores de uva, o interesse crescente na exploração dos resíduos gerados pela indústria do vinho (Arvanitoyannis et al., 2006).



Figura 3.2. Resíduos do processo vinícola,(Melo, 2010).

a) Bagaço de Moscato; b) Bagaço de Isabel.

3.3. Extração de Compostos de Valor Agregado da Semente de Uva

Segundo Laufenberg et al. (2003), os resíduos podem conter muitas substâncias ou compostos de alto valor agregado. Com o uso de uma tecnologia adequada e segura, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias primas para outros processos industriais.

Passos *et al.* (2009) estudaram a EFS para extração de óleo de semente de uva com uso de pré-tratamento enzimático nas sementes. No estudo dos autores mencionados foi obtido um acréscimo no rendimento de 43,5% na extração de óleo, passando de 11,5 para 16,5% em massa de extrato. No estudo obteve-se a conclusão de que a hipótese do modelo extrativo de duas etapas, inicialmente com células intactas e pós quebra de membrana celular, propostas por Sóvova, são válidas para a SFE das sementes de uva.

De acordo com Fariás-Campomanes et al. (2013) a obtenção de extratos do bagaço da uva, que podem conter componentes fenólicos, com o uso da EFS como alternativa às tecnologias tradicionais de extração se deve a fatores de qualidade dos extratos obtidos por este processo e pelo fato de ser uma tecnologia

ambientalmente correta, pois, em geral, os fluidos supercríticos são de baixo custo, não necessitam de etapas de adicionais de separação do extrato e podem ser reutilizados. No trabalho foram obtidas curvas de extração com três estágios: a extração constante, o decaimento da extração e a difusão controladora, seguindo o modelo descrito por Meireles et al. (2009).

Conforme Passos et al. (2010) o extrato de semente de uva (*Vitis vinifera* L.) contém, usualmente, de 8 a 20%, em massa, de óleo e de 10 a 20%, em massa, de componentes polifenólicos. As sementes contêm a maior parte do óleo da uva, entre 14 e 17%, conforme a variedade, local do plantio e condições climáticas. Dentre os compostos, que podem ser extraídos, está o óleo de semente de uva que apresenta uma cor amarelo esverdeado, sabor agradável e odor suave característico. Sua digestibilidade é de 97,2% enquanto que a do azeite é de 95%, dados físico-químicos do óleo são apresentados no Quadro 3.1 (ANVISA).

Yilmaz et al. (2011) procederam a EFS com CO₂ e utilização de cossolvente polar, o etanol, a fim de facilitar a extração dos compostos fenólicos que possuem características polares. Foram realizados experimentos com diferentes temperaturas (30 e 50 °C), pressões (250, 275 e 300 bar) e concentrações de cossolvente (5, 10, 15 e 20% em massa). O trabalho demonstrou que podem ser obtidos compostos polifenólicos com alto peso molecular das sementes de uva utilizando parâmetros de temperatura, pressão e concentração de cosolvente adequado ao composto que se deseja obter. Todavia, se deve evitar temperaturas acima 55 °C, pois estas causam a rápida degradação das substâncias antioxidantes.

O desenvolvimento dos compostos fenólicos na formação da uva é fundamental para sua qualidade, e quanto mais intensa a coloração da fruta, mais interessante se torna do ponto de vista funcional, uma vez que, as uvas de coloração mais escura apresentam maior conteúdo de compostos fenólicos e por consequência maior atividade antioxidante (Abe et al., 2007).

Quadro 3.1: Características físico-químicas do óleo de semente de uva.

| ÍNDICES | UNIDADES | VALORES DE REFERÊNCIA |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Peso Específico (25°C) | g/cm ³ | 0,920 - 0,923 |
| Índice de Refração (25°C) | - | 1,473 - 1,477 |
| Índice de Iodo | g I ₂ / 100g | 130 - 138 |
| Índice de Saponificação | mg KOH/g | 188 - 194 |
| Matéria Insaponificável | % | < 2,0% |
| Acidez | g ácido oleico/100g | < 0,3 |
| Índice de Peróxido | meq/kg | < 10,0 |

Fonte: RDC Nº482, ANVISA, 1999.

A pressão do dióxido de carbono supercrítico é o parâmetro fundamental do processo, pois tem influencia direta na composição do extrato a ser obtido. É consenso, entre os autores, que na EFS os compostos mais leves são extraídos em pressões mais baixas, enquanto que substâncias de massa moleculares mais elevadas necessitem de maior pressão, do fluido supercrítico, para serem removidas da matriz vegetal.

3.4. Análise do Poder Antioxidante do Extrato

A ação antioxidante é capacidade de proteger o sistema biológico contra efeitos nocivos de processos ou reações que causam a oxidação excessiva (Krinsky, 1994). Os compostos fenólicos agem como antioxidantes pela sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, além de estar presente em sua composição química, radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação,

particularmente de ácidos graxos e de óleos (Cuvelier et al.,1992 ; Maillard et al.,1996).

Os radicais livres são átomos ou moléculas altamente reativos, sendo produzidos naturalmente pelo organismo do ser humano. Já os compostos antioxidantes são substâncias que retardam a velocidade da oxidação dos radicais livres, inibindo e prevenindo a formação de processos bioquímicos que possam conduzir às doenças.

O método de determinação da atividade antioxidante DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) foi desenvolvido por Brand-Willams et al.(1995). Este método tem como base a redução do radical DPPH, que em solução alcoólica apresenta coloração roxa intensa e devido ao sequestro dos radicais livres pelos antioxidantes progressivamente torna-se incolor. Esta queda de absorbância na região visível, no comprimento de onda de 515 nm, pode ser avaliada no espectrofotômetro e traçada curva de absorbância *versus* concentração de DPPH, calcula-se o consumo do extrato necessário para reduzir 50% dos radicais livres DPPH, chamado EC₅₀ (Figura 3.3).

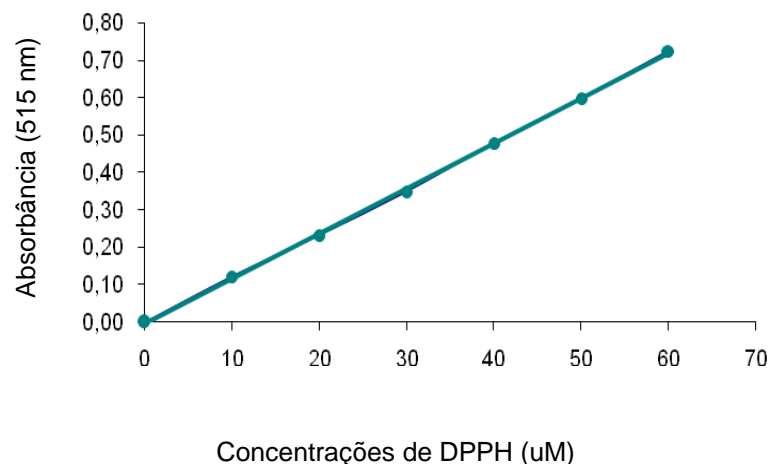


Figura 3.3 – Exemplo de Curva padrão absorbância ($\lambda = 515\text{nm}$) *versus* concentração de DPPH (uM)

Dentre os métodos químicos, usualmente, aplicados para determinação da capacidade antioxidante de um composto, o método DPPH é um dos mais

utilizados, por ser considerado prático, rápido e relativamente estável (Espin et al., 2000). Segundo Kim et al., 2002, o tempo de medida de reação entre o radical e a amostra, de 30 minutos, é suficiente, embora alguns autores determinem que 20 minutos seja igualmente eficaz (Pinelo et al., 2004).

3.5. Modelagem Matemática da Extração Óleo de Semente de Uva

A modelagem matemática é uma ferramenta que descreve o processo real mediante o uso de modelos teóricos, ou seja, descreve por meio de equações e hipóteses, de maneira aproximada, um processo de extração supercrítica. Estes modelos necessitam usualmente de informações sobre parâmetros desconhecidos, que podem ser obtidos a partir de procedimentos experimentais. Existem diversos modelos propostos na literatura, alguns simples e outros complexos, de acordo com o grau de aprofundamento das considerações sobre o processo de extração. Existem diversos modelos empíricos baseados na transferência de massa em uma única fase do processo, modelos que consideram a transferência em ambas às fases, modelos estabelecidos por analogia ao transporte de calor e combinações entre os modelos.

Para Brun (2012), as diversas abordagens dos modelos matemáticos apresentam como variáveis as condições de extração, o tipo de produto desejado, o tipo de matéria vegetal utilizada, o solvente do processo, a forma geométrica do extrator e o formato da partícula da matéria prima. As curvas de extração podem variar conforme as condições de extração, tipo de produto obtido, tipo de matéria-prima, solvente utilizado, forma geométrica do extrator e estrutura vegetal do material usado na extração, não há um modelo que possa ser considerado aplicável a qualquer fenômeno de transferência de massa, cada modelo considera diferentes características de um determinado processo (Cassel et al., 2008).

Conforme o modelo descrito por Sovová (1994), o fenômeno físico do transporte é descrito considerando que o soluto se apresenta de duas formas: uma facilmente acessível na superfície da matéria e outra de difícil acesso no interior das células vegetais.

Gaspar et al. (2003) sugerem a utilização de um modelo matemático fundamentado no estudo de Bartle et al. (1990), no qual a partícula sólida é considerada como plana. O modelo SSP (*Simple Single Plate*) está fundamentado no balanço de massa para a fase sólida, utilizando a segunda lei de Fick. As hipóteses, de que no início do processo o composto extraível deve se encontrar distribuído uniformemente no interior das partículas; que a extração ocorre com mesma velocidade em cada partícula; que o transporte ocorre por difusão e que ocorre por meio da espessura das partículas; e que a resistência oferecida pelo filme estagnado envolvente é considerada desprezível, foram assumidas pelos autores para representar o fenômeno de transporte do soluto no interior da partícula e foram consideradas na resolução do modelo matemático resultante.

Sovová et al. (2005) propuseram um modelo que considera a existência de dois períodos significativos ao longo da extração supercrítica verificados a partir de dados experimentais. No primeiro período, ocorre a extração do soluto livre nas cavidades abertas da matriz vegetal e a concentração de equilíbrio com a fase fluido corresponde à solubilidade do soluto puro no solvente. Na segunda etapa, o soluto de fácil acesso já foi esgotado, sendo extraído o soluto de difícil acesso e a concentração de equilíbrio com a fase fluida é menor. Com base nessas duas etapas, propuseram um modelo mais simples, no qual cada etapa é representada por uma reta.

Com o breve relato sobre os diferentes modelos matemáticos apresentados anteriormente não se pretende esgotar o tema apenas apresentar algumas estratégias utilizadas pelos pesquisadores na tentativa de representar a operação de extração supercrítica a partir de equações matemáticas com vistas a criar mecanismos que possam ser utilizados para a previsão do processo.

Finalizando, um modelo matemático que descreve adequadamente o processo de extração é útil no projeto de aumento da escala piloto para a de processo (*scale-up*), Meireles et al. (2009). Sendo, portanto, uma ferramenta importante na análise e projeto de processos industriais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria de origem vegetal

A matéria prima empregada nos experimentos, oriunda da safra de 2013, foi doada por uma vinícola da cidade de Caxias do Sul (RS). Os resíduos da produção vinícola, provenientes dos processos de moagem, foram coletados pelo autor. O material orgânico estava depositado a céu aberto e com aproximadamente 20 dias de processamento. Para coleta do material foi removida a camada superficial do resíduo e retirado 5 kg de amostra. Esta foi embalada em saco plástico e conduzida para o Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

A amostra era composta de grãos de sementes de uva, cascas e pequenos galhos, além de alguns resíduos de solo, que foram selecionados manualmente para remoção de contaminantes, ou seja, pequenas pedras e torrões de barro. Após a amostra foi submetida à secagem em uma estufa com temperatura constante de 40° C durante 72 horas. Posteriormente foi selecionada manualmente para separação das sementes do restante dos resíduos, cascas e galhos, obtendo duas parcelas da amostra inicial.

As amostras de matéria seca foram reduzidas de tamanho de partícula por meio de moagem em triturador mecânico (moinho de facas), obtendo então duas amostras de resíduos com características distintas: sementes de uvas moídas (SUMs) e resíduos de cascas e galhos de uvas (RCGUs). Foi realizada análise granulométrica das duas amostras por meio de peneiramento, em peneira vibratória com malha de diâmetro 0,002 a 0,000125 m. Então, foi determinada a granulometria

média das partículas das sementes de uvas moídas (SUMs) e dos resíduos de cascas e galhos de uvas (RCGUs).

O diâmetro médio superficial – volumétrico ou diâmetro de Sauter da partícula foi determinado pela equação 4.1 (Foust et al., 1980, Lambourne, Strivens, 1990).

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (4.1)$$

Onde:

\bar{d}_p – Diâmetro médio da partícula

x_i – Fração retida na peneira

d_{pi} – Diâmetro da malha da peneira

4.2. Equipamento de Extração Supercrítica

Para a obtenção dos compostos não voláteis, oriundos dos resíduos do processo vinícola, foi utilizado o equipamento de extração supercrítica instalado no LOPE (Figura 4.1). Este é composto por dois cilindros de CO₂ com 99,9% de pureza (*Air Products*), duas bombas de alta pressão, uma bomba de cossolvente, dois pré-aquecedores, um condensador, três vasos de extração cada qual com capacidade 1.000 mL, 500 mL e 100 mL, dois coletores de extratos, um medidor de vazão mássica, dois *softwares* de monitoramento e um sistema de controle automatizado (Figura 4.2). Neste estudo foi utilizado o vaso extrator de 500 mL.



Figura 4.1. Unidade piloto de extração supercrítica.

Fonte: LOPE (2014).

As condições de temperatura e pressão foram pré-estabelecidas com base nos estudos de autores como Passos et al. (2009), Yilmaz et al. (2010) e Meireles et al. (2012). Estas definições de pressão e temperatura do processo de extração influem diretamente na seletividade e no rendimento dos compostos.

Foram realizados experimentos com as SUMs, na temperatura de 35° C e nas pressões de 100, 120, 150, 200 e 250 bar, com e sem o uso de cossolvente. Os RCGUs foram submetidos a extrações nas pressões de 100, 150 e 200 bar, na temperatura de 35° C, com e sem a utilização de cossolvente, dados na Tabela 4.1. Para cada condição de processo foi determinada a curva do rendimento *versus* tempo.

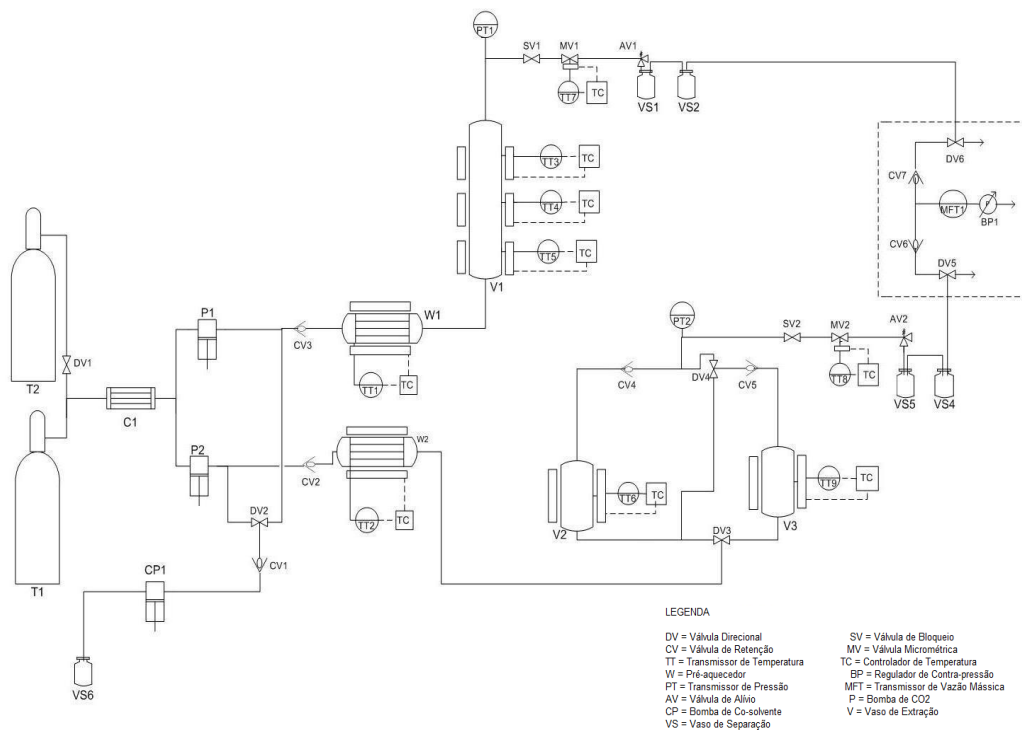


Figura 4.2. Diagrama esquemático do dispositivo experimental para extração supercrítica.

Fonte: Cassel et al. (2011)

Os experimentos ocorreram conforme os dados da Tabela 4.1 e com uma vazão de CO₂ de 1000 g/h. Amostras de extrato foram retiradas a cada 10 minutos de processo, deixadas em repouso sobre a bancada para eliminação total do solvente e, posteriormente, foi determinada a massa em balança analítica. O final do processo de extração foi determinado pela constância da massa de extrato obtida, em três determinações subsequentes.

Para o cálculo de rendimento foi utilizado a seguinte equação:

$$Rend = \frac{m_{extrato}}{m_{planta}} \quad (4.2)$$

Sendo, $m_{extrato}$ a massa de extrato (g); m_{planta} , massa de matéria vegetal para extração (g) e $Rend$ é o Rendimento de extrato (p/p).

Tabela 4.1. Condições dos experimentos de extração supercrítica, na temperatura de 35,0 °C e com massa de 100 g de substrato no vaso extrator.

| Extração (nº) | P (bar) |
|--|---------|
| Sementes de uvas moídas (SUMs) | |
| 1 | 100 |
| 2 | 120 |
| 3 | 150 |
| 4 | 200 |
| 5 | 250 |
| Sementes de uvas moídas (SUMs) + cossolvente (H ₂ O) | |
| 6 | 100 |
| 7 | 120 |
| 8 | 150 |
| 9 | 200 |
| 10 | 250 |
| Resíduos de cascas e galhos de uva (RCGUs) | |
| 11 | 100 |
| 12 | 150 |
| 13 | 200 |
| Resíduos de cascas e galhos de uva (RCGUs) + cossolvente (H ₂ O) | |
| 14 | 100 |
| 15 | 150 |
| 16 | 200 |

4.3. Determinação da Atividade Antioxidante

A análise do poder antioxidante dos extratos supercríticos foi realizada seguindo a metodologia definida por Rufino et al. (2007). Este método é baseado na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) (Sigma®) por antioxidantes, produzindo um decréscimo da absorbância. Quando adicionado substrato (antioxidante ou uma espécie radicalar) à solução de DPPH, há doação de um átomo de hidrogênio, estabilizando a molécula de DPPH e por consequência ocasionando um decréscimo na absorbância (Figura 3.6), devido a alteração da coloração violeta para amarela (Halliwell & Gutteridge, 2007).

Preparou-se uma solução etanólica de DPPH a uma concentração de 0,06M; após a solução foi transferida para um vidro âmbar, visto que o DPPH é extremamente sensível à luz. Em ambiente escuro, diversas alíquotas dessa

solução de DPPH foram adicionadas a uma cubeta de vidro, para que em diferentes concentrações fossem realizadas as leituras em espectrofotômetro (Biospectro SP-220) a $\lambda=515\text{nm}$. Etanol foi utilizado como branco para calibrar o espectrofotômetro. A curva de calibração do padrão de DPPH ($R^2=0,9985$) utilizada para calcular o EC_{50} é apresentada na Figura 4.3.

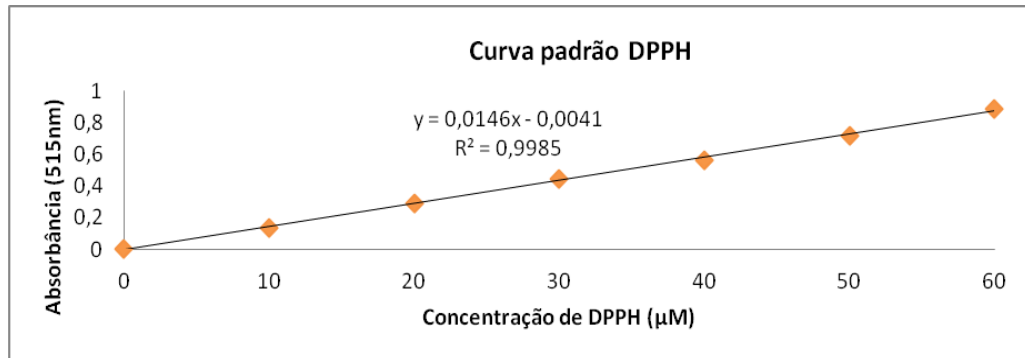


Figura 4.3 – Curva padrão absorvância ($\lambda = 515\text{nm}$) versus concentração de DPPH (μM) dos experimentos.

Foram preparadas três soluções de extratos e etanol com concentração de 1,0mg/mL, 0,5mg/mL e 0,25mg/mL, e, em paralelo, uma solução de DPPH com 0,06M. Em ambiente escuro, foram transferidas alíquotas da solução de extrato para uma cubeta com 3,0 mL da solução do radical DPPH. A leitura da absorvância durou cerca de 5 minutos, criando uma curva que decai com o tempo e se estabiliza. A partir destes dados foi possível determinar a atividade antioxidante total, expressa em $g_{\text{extrato}}/g_{\text{DPPH}}$, assim como o EC_{50} , expressa em mg/L, que corresponde à amostra de extrato necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH.

4.4. Modelagem matemática para sementes de uva

No processo de extração supercrítica o efeito difusivo rege a transferência de massa no interior das partículas. O soluto se apresenta dentro das células do vegetal (sementes de uva e resíduos). Com o uso da moagem, partículas do vegetal são produzidas e utilizando as orientações apresentadas por Gaspar et al. (2003) a difusão foi considerada em geometria retangular, ou seja em uma placa plana. A unidimensionalidade da transferência de massa foi assumida, sendo a

dimensão característica do material vegetal: sua semi-espessura. Então, a segunda lei de Fick é descrita para representar matematicamente o fenômeno de transferência de massa, da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4.3)$$

em $-a < x < a$ e $t > 0$.

A placa plana está sujeita a condições de contorno iguais nas bordas, o que permite assumir a simetria com relação à linha central da placa ($x = 0$), além disso, a concentração superficial foi assumida praticamente nula tendo em vista que o solvente em contato com a partícula possui baixo teor do soluto, o que é uma aproximação razoável tendo em vista a baixa solubilidade de solutos em materiais sólidos. Então:

$$\text{em } x = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad (4.4)$$

$$\text{em } x = a, \quad C_A = C_{As} = 0 \quad (4.5)$$

Os compostos químicos do substrato estão uniformemente distribuídos dentro das partículas, inicialmente, logo para $t = 0$, $C_A = C_{As}$. Nas equações anteriores, a é a espessura da metade da placa, D é o coeficiente de difusão efetivo, C_A é a concentração mássica de soluto A na partícula, C_{A0} concentração inicial do soluto e C_{As} é a concentração do soluto A na superfície do sólido imediatamente em contato com o fluido.

A equação diferencial parcial 4.3 submetida às condições de contorno dadas equações 4.4 e 4.5 e satisfazendo a condição inicial apresentada, é passível de solução analítica pelo método clássico de separação de variáveis (Ozisik, 1993). A solução deste problema matemático pode ser obtida em termos de massa total coletada para um determinado tempo t de extração, dividida pela mesma quantidade

e para um tempo de extração infinito, conforme a equação 4.6 (Crank, 1975; Cassel et al. 2009).

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}})}{(2m+1)^2}}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2}} \quad (4.6)$$

Na equação anterior “m” é sempre um número ímpar.

A técnica de minimização da diferença entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo em um determinado tempo foi utilizada para o cálculo do valor do coeficiente de difusão interna, D, presente na equação 4.6. Este método é conhecido na literatura como ajuste de dados pelos mínimos quadrados (Chapra e Canale, 2011) e foi implantado em uma planilha eletrônica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Determinação do tamanho de partículas

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados referentes à análise granulométrica das sementes uva moídas (SUMs). Para o estudo em questão foram avaliadas duas amostras e o resultado final do diâmetro da partícula é uma média aritmética de dois resultados obtidos para o experimento.

Tabela 5.1 – Análise granulométrica da SUMs secas e trituradas.

| peneiras dp _i (m) | Amostra 1 | | | Amostra 2 | | |
|---------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------|--|----------------|---------------------------------|
| | m(g) | x _i | x _i /dp _i | m(g) | x _i | x _i /dp _i |
| 0,0020000 | 0,54 | 0,87% | 4,339441 | 1,26 | 1,73% | 8,671714 |
| 0,0015000 | 16,61 | 26,70% | 177,9706 | 23,4 | 32,21% | 214,7281 |
| 0,0008550 | 12,05 | 19,37% | 226,5118 | 13,35 | 18,38% | 214,9213 |
| 0,0006050 | 9,97 | 16,02% | 264,856 | 11,84 | 16,30% | 269,3771 |
| 0,0004275 | 7,06 | 11,35 | 265,423 | 9,33 | 12,84% | 300,4069 |
| 0,0003025 | 4,91 | 7,89% | 260,8712 | 5,85 | 8,05% | 266,1919 |
| 0,0001250 | 11,08 | 17,81% | 1424,622 | 7,62 | 10,49% | 839,0915 |
| Soma | 62,22 | 100 | 2624,59 | 72,65 | 100 | 2113,39 |
| | dp ₁ = 0,000824 m | | dp ₂ = 0,000846 m | dp_{médio} = 0,000835 m | | |

Na tabela 5.2 são apresentados os resultados da análise granulométrica para os resíduos (RCGUs) da produção vinícola, isto é, cascas e galhos do cacho. Os dados do diâmetro médio obtidos para as duas matérias primas são utilizados com variável de entrada na modelagem matemática (Eq. 4.3), $a = dp_{médio}/2$, que prevê o comportamento do rendimento de extrato em função do tempo.

Tabela 5.2 – Análise granulométrica dos RCGUs secos e triturados.

| peneiras dp _i (m) | Amostra 1 | | | Amostra 2 | | |
|---------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------------|-----------|--|---------------------------------|
| | m(g) | x _i | x _i /dp _i | m(g) | x _i | x _i /dp _i |
| 0,0020000 | 0,31 | 0,76% | 3,822441 | 0,34 | 1,01% | 5,06103 |
| 0,0015000 | 20,69 | 51,02% | 340,1562 | 15,75 | 46,89% | 312,593 |
| 0,0008550 | 8,75 | 21,58% | 252,3778 | 8,31 | 24,74% | 289,3509 |
| 0,0006050 | 5,67 | 13,98% | 231,1196 | 4,59 | 13,66% | 225,8642 |
| 0,0004275 | 3,48 | 8,58% | 200,7485 | 4,06 | 12,09% | 282,7352 |
| 0,0003025 | 1,21 | 2,98% | 98,64365 | 0,44 | 1,31% | 43,30293 |
| 0,0001250 | 0,44 | 1,09% | 86,80641 | 0,1 | 0,30% | 23,81661 |
| Soma | 40,55 | 100 | 1213,675 | 33,59 | 100 | 1182,724 |
| | dp ₁ = 0,000381 m | | dp ₂ = 0,000473 m | | dp_{médio} = 0,000427 m | |

Ao analisar os resultados obtidos dos ensaios de diâmetro de partículas observa-se que o tamanho de partícula média de maior grandeza foi a de SUMs, este fato pode ser explicado pela dureza da semente em relação aos resíduos de cascas e galhos.

5.2. Obtenção de extratos da semente de uva com CO₂ como solvente

Os dados experimentais resultantes do uso de CO₂ supercrítico como solvente na obtenção de extratos não voláteis a partir da semente de uva seca e moída, para 05 condições de pressão, a temperatura de 35° C, são apresentados na Tabela 5.3. Em todas as extrações foi utilizado massa de 100g de matéria vegetal.

Como forma de visualizar os resultados apresentados na Tabela 5.3 foi construído o gráfico apresentado na Figura 5.1. O comportamento observado para a curva de rendimento em massa *versus* tempo na pressão de 150 bar já havia sido observado em outros estudos com o processamento de matérias primas vegetais por extração supercrítica (Cassel *et al.*, 2010), isto é, um rendimento semelhante ao obtido para experimentos a maior pressão. Devido a retirada de grande quantidade de compostos apolares enquanto que na pressão maior se retira uma quantidade significativa de compostos de tanto de alta como baixa polaridade.

Tabela 5.3 - Rendimento de extrato obtido com CO₂ supercrítico a partir de SUMs na temperatura de 35° C.

| t(min) | Rendimento de Extrato (% m/m) | | | | |
|--------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | P =100 bar | P = 120 bar | P = 150 bar | P = 200 bar | P = 250 bar |
| 10 | 0,125 | 0,202 | 0,3445 | 0,139 | 0,669 |
| 20 | 0,347 | 0,52 | 0,8385 | 0,424 | 1,941 |
| 30 | 0,539 | 0,748 | 1,4915 | 1,127 | 3,115 |
| 40 | 0,854 | 1,045 | 1,836 | 2,05 | 3,909 |
| 50 | 1,01 | 1,521 | 2,435 | 2,798 | 4,412 |
| 60 | 1,185 | 1,829 | 3,102 | 3,299 | 4,886 |
| 70 | 1,297 | 2,051 | 3,534 | 3,802 | 5,282 |
| 80 | 1,544 | 2,332 | 4,121 | 4,17 | 5,64 |
| 90 | 1,654 | 2,571 | 4,487 | 4,458 | 5,921 |
| 100 | 1,761 | 2,788 | 5,044 | 4,623 | 6,201 |
| 110 | 1,871 | 2,999 | 5,409 | 4,793 | 6,411 |
| 120 | 2,039 | 3,223 | 5,797 | 5,036 | 6,581 |
| 130 | 2,07 | 3,414 | 6,15 | 5,191 | 6,737 |
| 140 | 2,096 | 3,55 | 6,425 | 5,325 | 6,875 |
| 150 | 2,126 | 3,683 | 6,643 | 5,438 | 6,957 |
| 160 | 2,126 | 3,801 | 6,801 | 5,489 | 7,112 |
| 170 | 2,126 | 3,837 | 6,908 | 5,493 | 7,282 |
| 180 | - | 3,891 | 6,968 | 5,502 | 7,306 |
| 190 | - | 3,919 | 7,015 | 5,506 | 7,335 |
| 200 | - | 3,919 | 7,015 | 5,506 | 7,335 |
| 200 | - | 3,919 | 7,015 | 5,506 | 7,335 |

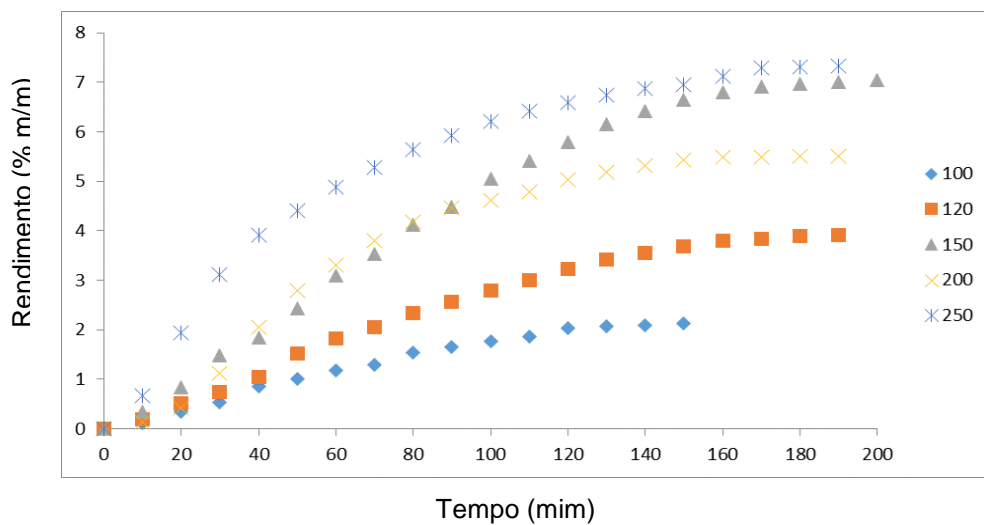


Figura 5.1 - Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de SUM's *versus* tempo de extração na temperatura de 35° C, usando como solvente CO₂, nas pressões de (♦) P = 100 bar; (■) P = 120 bar; (▲) P = 150 bar; (x) P = 200 bar; (*) P = 250 bar.

5.3. Obtenção de extratos da semente de uva com CO₂ + H₂O como solvente

Os dados experimentais resultantes do uso de CO₂ + H₂O como solvente na obtenção de extratos não voláteis a partir da semente de uva seca e moída, para 05 condições de pressão, a temperatura de 35° C, são apresentados na Tabela 5.4. Em todas as extrações foi utilizado massa de 100g de matéria vegetal.

Tabela 5.4 - Rendimento de extrato de SUMs obtido usando CO₂ + H₂O como solvente, na temperatura de 35° C.

| t(min) | Rendimento de Extrato (% m/m) | | | | |
|--------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | P =100 bar | P = 120 bar | P = 150 bar | P = 200 bar | P = 250 bar |
| 10 | 0,437 | 0,056 | 0,256 | 0,512 | 0,431 |
| 20 | 0,908 | 0,406 | 0,513 | 1,526 | 1,384 |
| 30 | 1,397 | 0,842 | 0,715 | 2,370 | 2,488 |
| 40 | 1,591 | 1,142 | 0,948 | 3,127 | 3,582 |
| 50 | 1,729 | 1,338 | 1,118 | 3,514 | 4,41 |
| 60 | 1,849 | 1,436 | 1,219 | 3,751 | 5,364 |
| 70 | 1,936 | 1,503 | 1,272 | 3,787 | 5,666 |
| 80 | 2,231 | 1,585 | 1,324 | 3,819 | 5,72 |
| 90 | 2,377 | 1,660 | 1,364 | 3,836 | 5,761 |
| 100 | 2,767 | 1,700 | 1,386 | 3,847 | 5,774 |
| 110 | 2,811 | 1,715 | 1,477 | 3,869 | 5,792 |
| 120 | 2,856 | 1,733 | 1,508 | 4,002 | 5,840 |
| 130 | 2,856 | 1,733 | 1,508 | 4,002 | 5,840 |
| 140 | 2,856 | 1,733 | 1,508 | 4,002 | 5,840 |

Observa-se na Figura 5.2 que o rendimento de extrato obtido para a pressão de 100 bar aumentou em relação ao obtido na mesma condição de pressão, porém utilizando somente CO₂ como solvente. Este fato indica que nesta condição são obtidos preferencialmente compostos polares. O mesmo não foi observado para as demais condições de pressão, levando-se a observar que os extratos são preferencialmente apolares. A condição mais sensível à polaridade do solvente foi à 150 bar, onde ocorreu uma redução de 78,50% (m/m) em relação à massa de extrato obtida com CO₂ como solvente. Para pressões mais elevadas, devido ao aumento da densidade do solvente utilizado, a seletividade não é observada, somente o elevado potencial de solubilidade.

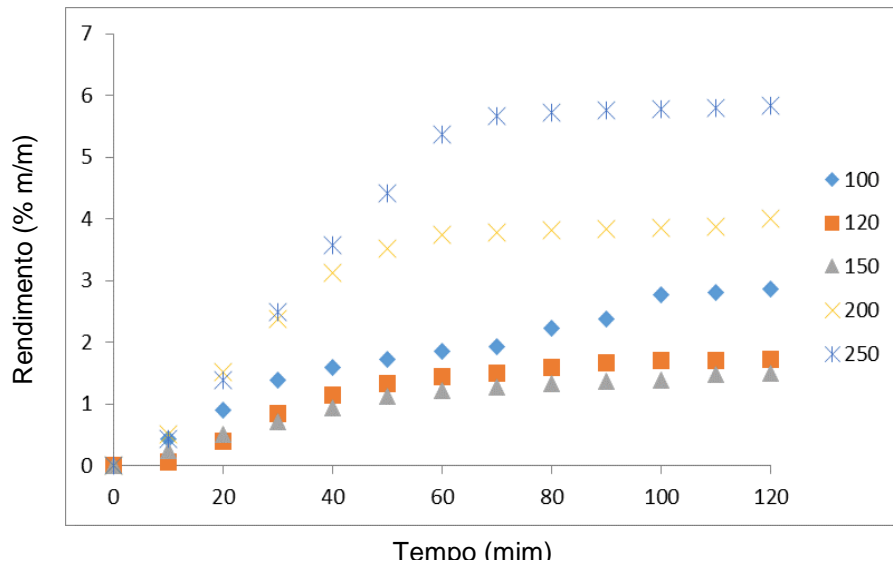


Figura 5.2 - Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de SUMs *versus* tempo de extração, na temperatura de 35° C, usando como solvente CO₂ + H₂O, nas pressões de (◆) P = 100 bar; (■) P = 120 bar; (▲) P = 150 bar; (×) P = 200 bar; (*) P = 250 bar.

5.4. Obtenção de extratos do resíduo da produção vinícola (cascas e galhos do cacho)

Em sequência aos estudos experimentais, foram realizados ensaios de extração, tendo como matéria prima os resíduos (cascas e galhos dos cachos). Assim como nos experimentos para as sementes de uva, nesta etapa são utilizados solventes com polaridades diferentes, CO₂ e CO₂ + H₂O. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Rendimento de extrato de RCGUs obtido, na temperatura de 35° C, em três condições de pressão e usando CO₂ e CO₂ + H₂O como solventes.

| t(min) | Rendimento de Extrato (% m/m) | | | | | |
|--------|-------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------|-------------|-------------|
| | CO ₂ | | | CO ₂ + H ₂ O | | |
| | P = 150 bar | P = 200 bar | P = 250 bar | P = 150 bar | P = 200 bar | P = 250 bar |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0,175 | 0,227 | 0,049 | 0,05 | 0,061 | 0,077 |
| 20 | 0,342 | 0,425 | 0,123 | 0,183 | 0,184 | 0,234 |
| 30 | 0,435 | 0,552 | 0,155 | 0,272 | 0,304 | 0,378 |
| 40 | 0,494 | 0,598 | 0,219 | 0,346 | 0,393 | 0,481 |
| 50 | 0,544 | 0,639 | 0,332 | 0,398 | 0,437 | 0,537 |
| 60 | 0,577 | 0,669 | 0,362 | 0,463 | 0,463 | 0,587 |
| 70 | 0,601 | 0,723 | 0,412 | 0,513 | 0,475 | 0,61 |
| 80 | 0,661 | 0,74 | 0,473 | 0,566 | 0,481 | 0,631 |
| 90 | 0,699 | 0,756 | 0,494 | 0,621 | 0,484 | 0,65 |

Continuação da Tabela 5.5

| | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 | 0,714 | 0,776 | 0,506 | 0,636 | 0,493 | 0,663 |
| 110 | 0,767 | 0,819 | 0,506 | 0,647 | 0,532 | 0,686 |
| 120 | 0,776 | 0,87 | 0,511 | 0,657 | 0,533 | 0,712 |
| 130 | 0,776 | 0,869 | 0,511 | 0,657 | 0,533 | 0,712 |
| 140 | 0,780 | 0,878 | 0,508 | 0,657 | 0,533 | 0,712 |
| 150 | 0,784 | 0,883 | 0,514 | - | - | - |
| 160 | 0,784 | 0,883 | 0,514 | - | - | - |
| 170 | 0,784 | 0,883 | 0,514 | - | - | - |

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.3 é possível observar que o rendimento de extrato é significativamente menor em relação aos dados para as sementes de uva (Figura 5.1), principalmente, na condição de maior pressão, quando se utilizou somente CO₂ como solvente. Outro fator que merece atenção, em relação aos resultados, é que o uso de um solvente polar (Figura 5.4) incrementa o rendimento somente na condição de maior pressão, neste caso para 250 bar.

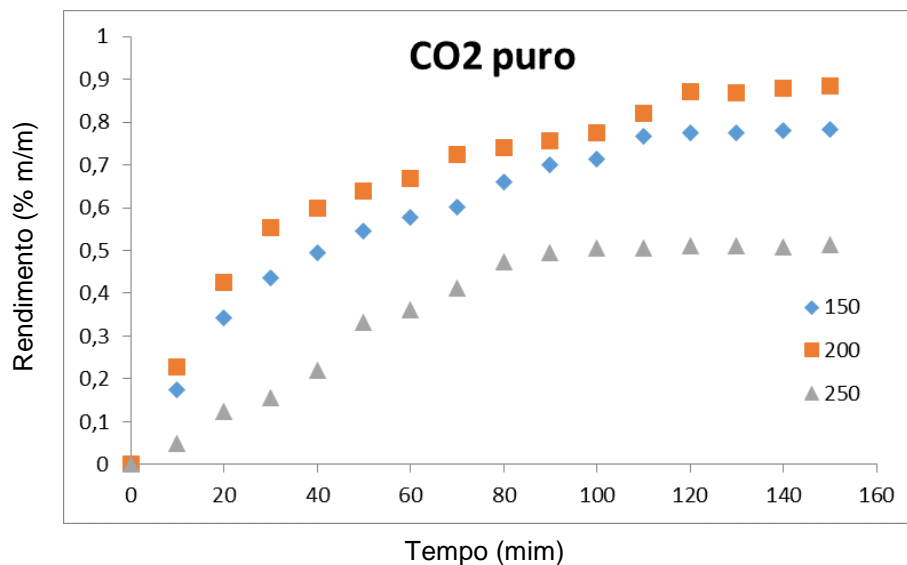


Figura 5.3 - Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de RCGUs versus tempo de extração na temperatura de 35° C, usando como solvente CO₂, nas pressões de (♦) P = 150 bar; (■) P = 200 bar; (▲) P = 250 bar.

Observa-se que na condição de 200 bar/35°C o uso de CO₂ extraiu uma maior quantidade em relação ao uso de CO₂ + H₂O, conseqüentemente isto significa que esta condição pode ser seletiva para compostos apolares, enquanto a condição 250 bar/35°C pode ser seletiva para compostos polares.

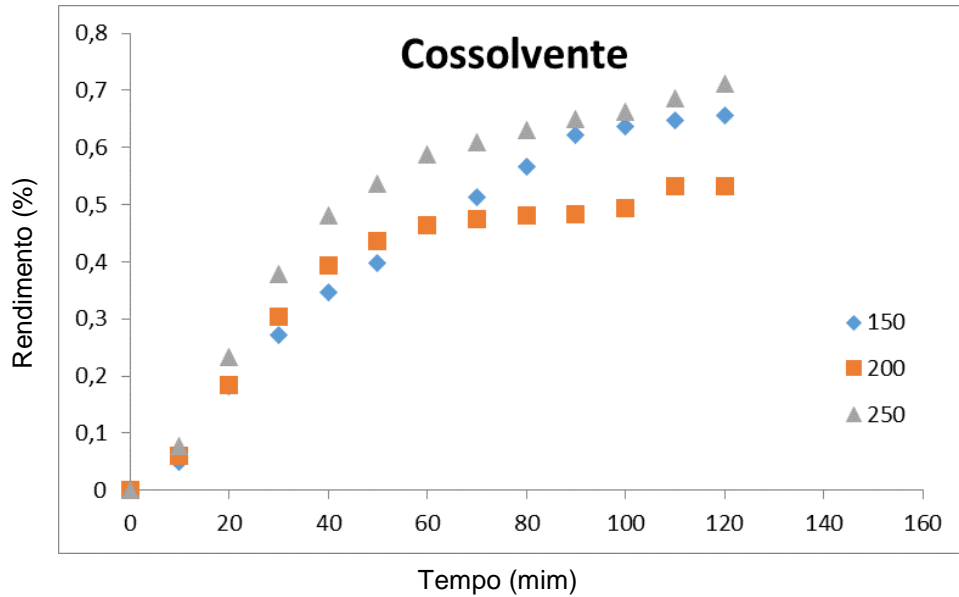


Figura 5.4 - Dados experimentais relativos ao rendimento de extrato de RCGUs versus tempo de extração na temperatura de 35° C, usando como solvente CO₂ + H₂O, nas pressões de (♦) P = 150 bar; (■) P = 200 bar; (▲) P = 250 bar.

5.5. Atividade Antioxidante

Em relação à atividade antioxidante dos extratos de SUMs, os resultados atenderam às expectativas, isto é, os extratos supercríticos apresentaram atividade antioxidante conforme é possível observar na Tabela 5.6. Estes corroboram a observação previamente apresentada em relação ao uso de cossolvente polar para a seletividade do processo de extração supercrítica, pois os extratos obtidos com CO₂ + H₂O, apresentam um EC₅₀ significativamente menor que os obtidos para os extratos resultantes do uso somente de CO₂. Este fato permite supor que os extratos polares apresentam alta concentração de polifenóis, visto que é reconhecido por estudos de Farías-Campomanes et al. (2013) que estes componentes altamente antioxidantes e se encontram nas sementes de uva.

Tabela 5.6 - Resultados da atividade antioxidante expressa em EC₅₀ para os extratos supercríticos de SUMs obtidos com CO₂ e CO₂ + H₂O (matéria prima previamente processada) como solvente, utilizando a metodologia do DPPH.

| Pressão (bar) | EC ₅₀ (g/L) | |
|------------------|------------------------|------------------------------------|
| | CO ₂ | CO ₂ + H ₂ O |
| 100 | 32,76 | 19,31 |
| 120 | 29,79 | 27,43 |
| 150 | 40,06 | 16,29 |

Continuação da Tabela 5.6

| | | |
|-----|-------|-------|
| 200 | 46,77 | 18,12 |
| 250 | 41,16 | 13,85 |

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7, verifica-se que o poder antioxidante dos extratos dos resíduos é superior ao encontrado para os extratos de semente. Entre os fatos que podem estar diretamente associados a este resultado cita-se alta concentração de compostos polifenólicos na casca da uva e bagaço de uva, já verificados nos estudos de Melo et al. (2011), outro fator que está associado e este resultado é a seletividade do fluido de extração supercrítica.

Tabela 5.7 - Resultados da atividade antioxidante expressa em EC_{50} para os extratos supercríticos dos RCGUs obtidos com CO_2 e $CO_2 + H_2O$ como solvente, utilizando a metodologia do DPPH.

| Pressão (bar) | EC_{50} (g/L) | |
|------------------|-----------------|---------------|
| | CO_2 | $CO_2 + H_2O$ |
| 150 | 1,07 | 0,72 |
| 200 | 1,02 | 0,85 |
| 250 | 0,64 | 0,75 |

Os extratos obtidos com o uso de solvente polar apresentaram maior potencial antioxidante em relação aos extratos obtidos com CO_2 , resultado similar ao que ocorreu com os extratos de semente e uva. Sugere-se o mesmo tipo de justificativa, isto é, uma maior concentração de polifenóis.

5.6. Modelagem matemática

A equação do modelo proposto no estudo (Eq. 4.6) foi inserida no *software* Excel[®], no qual, foram tabelados os valores de massa de extrato obtido *versus* tempo, e foi estimado o valor da massa retirada em um tempo infinito em função do máximo de extrato do experimento. Em seguida, foram calculados os respectivos valores dos termos da equação, sendo, otimizados por meio de uma função objetivo para minimização do erro entre os valores experimentais e os calculados. Então, foram plotadas as curvas de rendimento para o modelo matemático proposto, de extratos de SUMs na Figura 5.5 e de RCGUs na Figura 5.6.

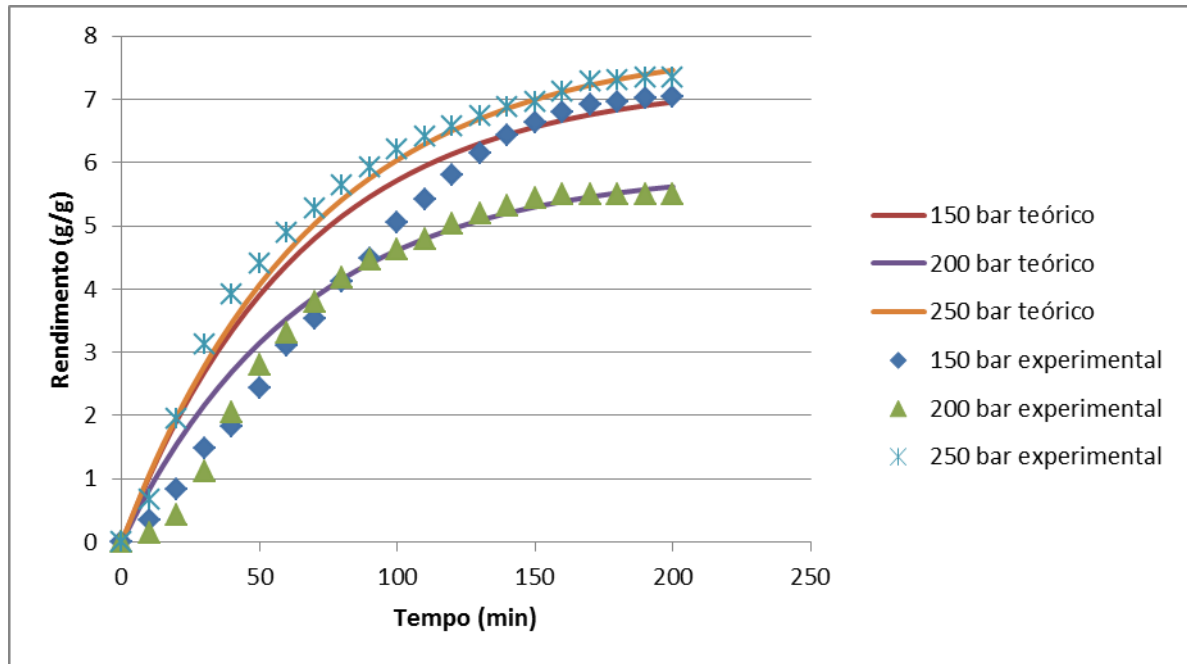


Figura 5.5 – Curvas de rendimento teóricas (modelo matemático) e experimentais da extração de SUMs com CO₂, na temperatura de 35° C e pressões de (♦) P = 150 bar; (▲) P = 200 bar; (x) P = 250 bar.

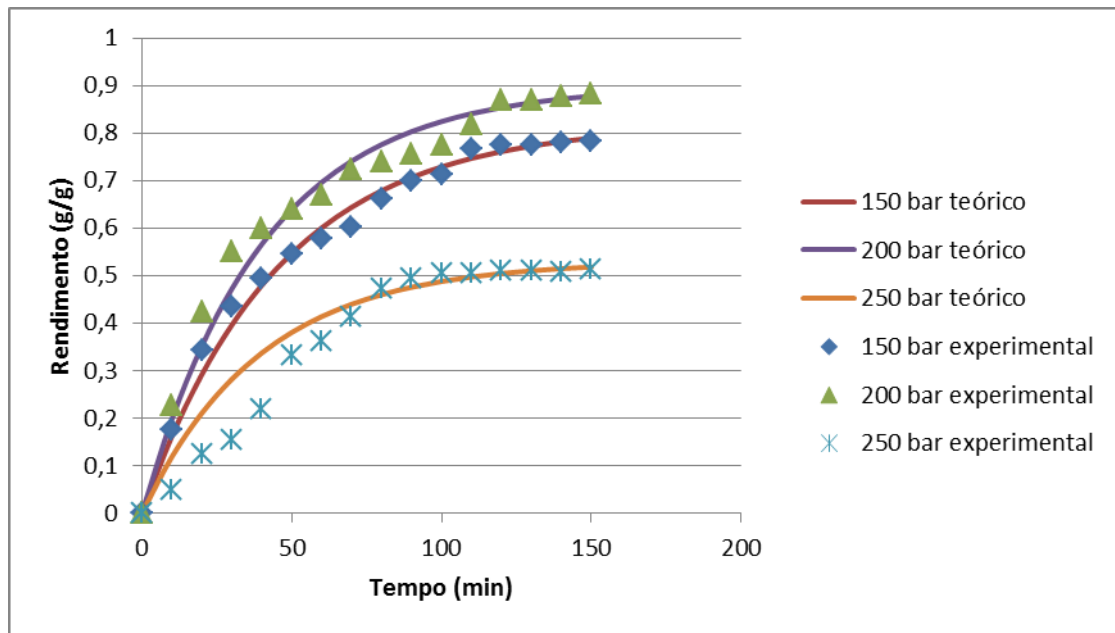


Figura 5.6 – Curvas de rendimento teóricas (modelo matemático) e experimentais da extração de RCGUs com CO₂, na temperatura de 35° C e pressões de (♦) P = 150 bar; (▲) P = 200 bar; (x) P = 250 bar.

Por fim, foi calculado o coeficiente de difusividade, conforme Tabela 5.8, para as pressões de 150, 200 e 250 bar, na temperatura de 35° C.

Tabela 5.8 Pressão e Coeficiente de Difusão correspondente para a condição de extração, calculados a partir da modelo proposto no estudo.

| Pressão (bar) | Coeficiente de Difusão (m²/min) |
|----------------------|---|
| SUMs | |
| 150 | 1,081E-09 |
| 200 | 1,077E-09 |
| 250 | 1,022E-09 |
| RCGUs | |
| 150 | 4,747E-10 |
| 200 | 4,577E-10 |
| 250 | 3,888E-10 |

Observa-se que os valores calculados do coeficiente de difusão seguem grandezas semelhantes às encontradas para cada tipo de amostra (VARGAS et al., 2006), sendo observado que nos RCGUs o coeficiente apresentou valor inferior ao calculado para as extrações com as SUMs. Este fato pode estar associado à estrutura do material sólido. Também foi observado que tanto para SUMs como para RCGUs que quanto maior a pressão da extração, menores foram os valores do coeficiente de difusão encontrado.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo foi possível concluir que resíduos sólidos da indústria vinícola possuem grande potencial como matéria prima para produção de extratos com atividade antioxidante, isto é, através do uso do processo de extração com fluidos supercríticos foi possível obter compostos com forte ação redutora.

Em relação atividade antioxidante e polaridade dos extratos, os resultados indicaram que os compostos obtidos com a utilização do cossolvente H₂O adicionado ao CO₂ apresentaram maior poder antioxidante do que extratos obtidos somente com uso de solvente CO₂. Também se observou que os extratos oriundos dos RCGUs são mais antioxidantes que os extratos de SUMs, o que está de acordo com os estudos realizados por Farías-Campomanes *et al.* (2013).

Os estudos comprovam que a polaridade do solvente utilizado na extração supercrítica influencia diretamente no rendimento final do extrato obtido, tanto em rendimento de compostos quanto na sua composição química, isto é, o processo de extração com uso de solvente polar é mais seletivo a obtenção de compostos de mesma característica. Então, o processo é seletivo para moléculas polares ou apolares conforme as condições de processo e a polaridade dos solventes. Destacaram-se neste sentido as extrações a partir das SUMs nas pressões de 250 bar e de 120 bar, usando CO₂ + H₂O (solvente polar) e CO₂ (solvente apolar) respectivamente. Para o caso dos extratos de RCGUs a 250 bar, obtidos com e sem cossolvente.

O modelo matemático proposto para o estudo demonstrou-se adequado e com boa adesão aos dados experimentais, sendo possível concluir que esta é uma

ferramenta passível de utilização para migração de uma escala experimental para uma escala industrial. Os valores calculados dos coeficientes de difusão para cada condição de extração demonstram grandezas condizentes com dados de bibliografia para as espécies vegetais. Na condição de melhor rendimento de extrato, ou seja, SUMs na pressão de 250 bar o coeficiente de difusão calculado foi de $1,022E-09$ m²/min.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, L. T.; Mota, R. V.; Lajolo, F. M.; Genovese, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2007.

ADIL, I. H.; Cetin, H. I.; Yener, M. E.; Bayindirli, A. Subcritical (carbon dioxide + ethanol) extraction of polyphenols from apple and peach pomaces, and determination of the antioxidant activities of the extracts. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 55-63, 2007.

ANVISA (Agência Nacional da Vigilância Sanitária) - Valores de Referência: RDC Nº482, de 23/09/1999, – Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm>. Acesso em 20 de Abril de 2014.

ARAÚJO, M. P. M. **Serviço de limpeza urbana à luz da lei de saneamento básico**: regulação jurídica e concessão da disposição final do lixo. Belo Horizonte: Fórum, 2008.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: 2004. **Resíduos sólidos**: Classificação. 2004.

BARTLE, K.D.; Clifford, A.A.; Hawthorne, S.B.; Langenfeld, J.J.; Miller, D.J.; Robinson, R. A Model for Dynamic Extraction Using a Supercritical Fluid. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 3, p. 143-149, 1990.

BRAND-WILLIAMS, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel- Wissenschaft & Technologie**, London, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRASIL, Lei nº 9.638 de 31 de Agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=313>>. Acesso em 18 de Julho de 2014.

BRUN, G. W. **Processo de produção de Erva-Mate descafeinada e de Micro/Nanopartículas de cafeína usando dióxido de carbono supercrítico**. Porto Alegre. 2012. 118p. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia - PGETEMA, PUCRS, Brasil.

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

CAETANO, C. B.; Calian, V.; Gonzaga, L. V.; Kuskoski, E. M.; Fett, R. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 29, n. 1, p. 93-102, 2008.

CASSEL, E.; Vargas, R.M.F. **A Tecnologia Limpa na Extração de Tanino Vegetal, III Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre, Brasil (2002).

CASSEL, E.; Equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas contendo hidrocarbonetos e dióxido de carbono. Rio de Janeiro. 1998. 184 p. Tese

(Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, COPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W. Supercritical extraction of essential oil from *ilex paraguariensis* leaves. **Natural Product Communications**, v. 3(3), p. 373-378, 2008.

CASSEL, E.; Vargas, R. M. F.; Brun, G. W. Processos de extração supercrítica aplicados a produtos naturais. In: Eduardo Cassel; Leandro Machado Rocha. (Org.). **Fundamentos de Tecnologia de Productos Fitoterapêuticos**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.

CASSEL, E.; Vargas, R.M.F.; Almeida, D. E.; Cogoi, L.; Ferraro, G.; Filip, R., Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil. **J Food Eng**, 100, 656-661, 2010.

CASSEL, E., Vargas, R., Martinez, N., Lorenzo, D., Dellacassa, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Ind. Crop. Prod.** 29,171–176, 2009.

CATALUÑA, E. V. **As uvas e os vinhos**. 3ª ed. São Paulo: Globo, 1991. 215 p.

CHAPRA, S. C., Canale, R. P. **Métodos numéricos para engenharia**. McGraw Hill – Brasil, 2011.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Secon edition. Great Britain: Oxford University Press. 1975. 412 p.

CUVELIER, M. E.; Richard, H.; Berset, C. Comparison of the antioxidant activity of some acid phenols: structure-activity relationship. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry, Benkyoku**, v.59, p.324-325,1992.

ESPIN, J.C.; Soler-Rivas, C.; Wichers; H. J.; García-Viguera, C.. Anthocyanin-based natural colorants: A new source of antiradical activity for foodstuff. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.48, p.1588- 1592, 2000.

EMBRAPA UVA E VINHO – Disponível em:<<http://www.cnpuv.embrapa.br/>>. Acesso em 28 de Março de 2014.

FARÍAS-CAPOMANES, A. M.; Rostagno, M. A.; Meireles; M. A. A. Production of polyphenol extracts from grape seed bagasse using supercritical fluids: Yied, extract composition and economic evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 77. p. 70-78. 2013.

FOUST, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C.W.; Maus, L.; Anderson, L. B. **Principles of Unit Operations**. 2ª Ed. New York: Wiley & Sons, 1980.

GASPAR, F.; Lu, T.; Santos, R.; Al-Duri, B. Modelling the Extraction of Essential Oils with Compressed Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, 2003, p. 247-260.

HALLIWELL, B.; Gutteridge, J. M. C. Free Radicals in Biology and Medicine. **Oxford University Press**, Fourth Edition, 2007, p. 268 – 340.

HUMPHREY, J. L .; Keller II, G. E. **Separation process technology**. McGraw-Hill: New York. 1997. 408 p.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home>>. Acesso em 28 de Março de 2014.

IBRAVIN – Instituto Brasileiro do Vinho – Safra 2014 fecha em mais de 600 milhões de quilos de uva. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/noticias/161-safra-2014-fecha-em-mais-de-600-milhoes-de-quilos-de-uva>>. Acesso em 21 de julho de 2014.

KIM, D.-O.; Lee, K. W.; Lee, H. J.; Lee, C. Y. Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolics phytochemicals. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Washington. v. 50, p. 3713-3717, 2002.

KRINSKY, N.I. The biological properties of carotenoids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1003-1010, 1994.

LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p.167-198, 2003.

LAMBOURNE, R.; Strivens, T. A. Paint and surface coatings: theory and practice. In: **Particle size and size measurement**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999.

LANÇAS, F.M.; Galhiane, M. S.; Rissato, S. R.; Clifford, P. J. Supercritical fluid methods and protocols, London: Human Press. 2000, p. 1375-1381.

MAILLARD, M.N.; SOUM, M. H.; BOIVIA, P.; BERSET, C. Antioxidant activity of barley and malt: relationship with phenolic content. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, London, v. 3, p. 238-244,1996.

MEIRELES, M. A. A.; Zahedi, G.; Hatami, T. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 23–31, 2009.

MELO, S. P. **Composição Química e Atividade Biológica de Resíduos Agroindustriais**. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2010.101 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – Disponível em:
<<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/uva>>. Acessado em: 25 de Julho de 2014.

MUNICÍPIO DE BENTO GONÇALVES, RS. Historia da uva e do vinho. DE PARIS, A. Disponível em <<http://www.bentogoncalves.rs.gov.br/a-cidade/historia-da-uva-e-do-vinho>>. Acesso em: 21/07/2014.

ÖZISIK, M. N. **Heat Conduction**. Second edition. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1993. 356 p.

PASSOS, C. P.; Silva, R. M.; Da Silva, F. A.; Coimbra, M. A.; Silva, C. M. Enhancement of the supercritical fluid extraction of grape seed oil by using enzymatically pré-treated seed. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, p. 225-229, 2009.

PASSOS, C. P.; Silva, R. M.; Da Silva, F. A.; Coimbra, M. A.; Silva, C. M. Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera L.*) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 634-640, 2010.

PERINI, Vinícola Ltda., Caxias do Sul, Brasil, 2014.

PINELO, M.; et al. Interaction among phenolics in food fortification: negative synergism on antioxidant capacity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, p.1177-1180, 2004.

REVERCHON, E.; Donsì, G.; Osséo, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2721-2726, 1993.

REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. **AIChE Journal**, 42: 1765, 1996.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10(1), p. 01, 1997.

RUBILAR, M.; PINELO, M.; SHENE, C.; SINEIRO, J.; NUÑEZ, M.J.; Separation and HPLC-MS identification of phenolic antioxidants from agricultural residues: almond hulls and grape pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, v. 55, p.10101-10109, 2007. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0721996>>. Acesso em 25 Abril de 2014.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. **Comunicado técnico - metodologia científica**: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Fortaleza-CE: Embrapa, Junho, 2007. 4 p.

SALGIN, U.; Salgi, S.; Takaç, S. The enantioselective hydrolysis of racemic naproxen methyl ester in supercritical CO₂ using *Candida rugosa* lipase. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 310-316, 2007.

SCOPEL, R. S. **Incorporação de modelos termodinâmicos na modelagem matemática de processos de extração supercrítica**. Porto Alegre, 2013. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia - PGETEMA, PUCRS, Brasil.

SOUSA, E. M. B. D.; CHIAVONE-FILHO, O.; MORENO, M. T.; SILVA, D. N.; MARQUES, M. O. M., MEIRELES, M. A. A. Experimental Results for the Extraction of Essential Oil From *Lippia sidoides* Cham. using Pressurized Carbon Dioxide, **Brazilian J. Chem. Eng.** v. 19(2), p. 229 -241, 2002.

SOVOVÁ, H. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49(3), p. 409, 1994.

SOVOVÁ, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 35-52, 2005.

TAYLOR, L.T., **Supercritical Fluid Extraction**. John Wiley & Sons, INC., New York, 1996. 181 p.

VARGAS R.M.F., Cassel E., Gomes G.M.F., Longhi L.G.S., Serafini L.A. and Santos, A.C.A. The carqueja essential oil supercritical extraction: experiments and modeling. **BJChE**, v. 23, p. 375-382 (2006).

YILMAZ, E. E.; Ozvural, E. B.; Vural, H. Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis vinifera*) using supercritical dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 55, p. 924-928. 2011.