



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA
E TECNOLOGIA SUL-RIO-GRANDENSE PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
AMBIENTAIS



CAROLINE DA SILVA RODRIGUES

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE
RESÍDUO DE VINHO DA CULTIVAR BORDÔ: SOLUBILIDADE, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE, DIFUSIVIDADE E RENDIMENTO**

PELOTAS

2021

CAROLINE DA SILVA RODRIGUES

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE
RESÍDUO DE VINHO DA CULTIVAR BORDÔ: SOLUBILIDADE, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE, DIFUSIVIDADE E RENDIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-grandense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Ricardo Peraça Toralles

Coorientador: Ricardo Lemos Sainz

PELOTAS

2021

Ficha Catalográfica

R696e Rodrigues, Caroline da Silva.

Extração sólido-líquido de compostos fenólicos a partir de resíduo de vinho da cultivar bordô: solubilidade, capacidade antioxidante e difusividade e rendimento / Caroline da Silva Rodrigues. – 2021.

130 f. : il. color.

Inclui artigo.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Peraça Toralles.

Dissertação (mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Pelotas, 2021.

1. Extratos fenólicos. 2. Atividade antioxidante. 3. CLAE. 4. Difusão do soluto. 5. Eficiência da extração. 6. Vitis vinífera. I. Toralles, Ricardo Peraça. II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense - IFSul. III. Título.

CDD 628

Catálogo na publicação:
Bibliotecária Glória Acosta Santos CRB 10/1859.
Biblioteca IFSul - Câmpus Pelotas.

CAROLINE DA SILVA RODRIGUES

**EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE
RESÍDUO DE VINHO DA CULTIVAR BORDÔ: SOLUBILIDADE, CAPACIDADE
ANTIOXIDANTE, DIFUSIVIDADE E RENDIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-grandense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Dissertação defendida e aprovada em: 22, dezembro de 2021.

Banca examinadora:

- 1) Examinadora: Dra. Ana Paula do Sacramento Wally
- 2) Examinador: Dra. Roberta da Silva e Silva
- 3) Examinador: Dr. Jander Luis Fernandes Monks
- 4) Presidente: Prof. Dr. Ricardo Peraça Toralles

Ao meu esposo Rodrigo Oliveira, pelo apoio, incentivo e pela paciência ao longo do processo onde demonstrou-se incansável para obtenção deste título. Á meu filho Arthur Rodrigues de Oliveira, que nos dias difíceis foi minha âncora e motivação para continuar. Aos meus pais, sogra e colegas que sempre se colocaram a disposição para cada degrau ser traçado. Sem o apoio de todos não seria possível a realização e finalização deste trabalho. Muito obrigada a todos!

AGRADECIMENTO

Agradeço pela orientação na elaboração deste trabalho, disponibilidade e dedicação que sempre demonstraram os Professores Doutores Ricardo Peraça Toralles, Ricardo Lemos Sainz, Jander Luis Fernandes Monks e Bernando dos Santos Vaz que foi essencial para análise de CLAE.

Ao meu esposo Rodrigo Oliveira, pelo apoio, incentivo e pela paciência ao longo do processo onde demonstrou-se incansável para obtenção deste título.

Á meu filho Arthur Rodrigues de Oliveira, que nos dias difíceis foi minha âncora e motivação para continuar.

Agradeço a minha sogra Mariza Oliveira que sempre se mostrou disponível a todas as dificuldades que enfrentei e sempre me ofereceu apoio, suporte e amizade para alcançar meu objetivo.

Aos colegas que me ajudaram nesta caminhada, nas horas incertas e longas jornadas de laboratório, em especial a Ana Caroline Fernandez pela longa caminhada sempre compartilhada e dividida carga, além das colegas

Izadora Oliveira Piegas e Pâmela Moura Costa.

Ao Instituto Federal Sul Rio Grandense, por proporcionar aos alunos excelentes condições de ensino, para estes se tornarem profissionais competentes.

Aos meus pais, irmãos, e amigos que estiveram presentes durante todo processo, sempre me incentivando e motivando, sem os quais jamais seria possível concluir mais esta jornada.

Por fim aos colegas, que demonstraram sempre disponibilidade e acima de tudo espírito de equipe.

RESUMO

No processo de produção de vinho o resíduo gerado corresponde em cerca de 20% da matéria-prima, que consiste de engaço, bagaço, sementes e borras ricas em compostos bioativos e valor nutricional que podem ser utilizados como complemento de ração animal ou para a adubação do solo. Visando dar um destino mais nobre para esse resíduo, implantaram-se dois experimentos consecutivos. No primeiro experimento foi investigado o efeito de solventes de extração em compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdô, bem como sua atividade antioxidante *in vitro*. Para tal finalidade, implantou-se um planejamento unifatorial – relação solvente e água – com dois solventes (metanol e etanol) combinados na proporção em volume de 0, 50, 75 e 100% de solvente com água, totalizando 8 tratamentos. Nos extratos resultantes, analisaram-se fenóis totais (FT), antocianinas totais (ANT), capacidade antioxidante (CA) e açúcares redutores (AR); o teor de ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol por CLAE. No segundo experimento, a partir do ótimo do experimento 1, objetivou-se obter um extrato fenólico combinando extração contínua seguido de concentração por evaporação, bem como obter informações preliminares de difusão efetiva, eficiência de operação, rendimento de compostos fenólicos e vazões operacionais. Os resultados indicam que a mistura solvente e água, tanto usando etanol como metanol, na proporção de 50 ou 75%, melhora a extração dos compostos fenólicos pelo aumento da solubilidade e, como consequência, facilita a permeabilidade e transferência desses compostos por difusão. Houve forte correlação direta entre a FT, CA e ANT, sendo que dos três compostos identificados por CLAE, o ácido cafeico destacou-se positivamente para atividade antioxidante. Entretanto, os resultados não são conclusivos com relação à natureza química que foi favorecida frente aos oito tratamentos *in vitro*, mas os resultados para AR indicam que estes estão presentes como compostos fenólicos complexos. O processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, com uma relação de alimentação 13 g resíduo por litro da mistura 50 % v/v (etanol/água) a 45 °C, tem uma eficiência superior a 70 %, com rendimento para FT, ANT, CA e RA entre 15,2 e 23,4 %. As massas de solvente e resíduo se conservaram com uma perda global de cerca de 0,14%. O comportamento temporal dos parâmetros FT, ANT, CA e RA indicam que o processo de extração poderia

continuar até cerca de 140 minutos. Os valores de difusividade efetiva encontrados a 45 °C para FT e ANT indicam que as antocianinas migram mais facilmente do que os compostos fenólicos até as zonas exteriores da micela. Finalmente, o processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, nas condições operacionais definidas neste trabalho, é factível com uma eficiência superior a 70%, porém é necessário ampliar alguns estudos propostos nas considerações finais que permitirão esclarecer melhor os três fenômenos envolvidos na extração sólido-líquido e, conseqüentemente, modelar e otimizar o processo de extração proposto.

Palavras-chaves: Extratos fenólicos; atividade antioxidante; CLAE; difusão do soluto; eficiência da extração; *Vitis vinífera*.

ABSTRACT

In the wine production process, the residue generated amounts to about 20% of the raw material, consisting of stem, bagasse, seeds, and lees, which are rich in bioactive compounds and nutritional value that can be used as complement in animal feed or for soil fertilization. Aiming at giving a more noble destination to this residue, two consecutive experiments were implemented. The first experiment investigated the effect of extraction solvents on phenolic compounds of wine residue of the Bôdo cultivar, as well as its *in vitro* antioxidant activity. To that end, a unifactorial design – solvent and water ratio – was implemented with two solvents (methanol and ethanol) combined at proportion, in volume, of 0, 50, 75, and 100% solvent with water, for a total of eight treatments. Analyses were performed for total phenols (TP), total anthocyanins (ANT), antioxidant capacity (AC), and reducing sugars (RS); the contents of gallic acid, caffeic acid, and resveratrol by HPLC. In the second experiment, from the optimal values of experiment 1, the goal was to obtain a phenolic extract combining continuous extraction followed by concentration via evaporation, as well as obtain preliminary information on effective diffusion, operation efficiency, yield of phenolic compounds, and operation flow rates. The results indicate that the solvent and water mixture, whether using ethanol or methanol, at the proportion of 50 or 75%, improves the extraction of the phenolic compounds by increasing the solubility and, consequently, facilitates the permeability and transfer of those compounds through diffusion. A strong direct correlation was found between TP, CA, and ANT, while of the three compounds identified by HPLC, caffeic acid stood out positively for antioxidant activity. However, the results are not conclusive regarding the chemical nature that was favored in face of the eight *in vitro* treatments, but the results for RS indicate that those are present as complex phenolic compounds. The solid-liquid pilot extraction process of phenolic compounds from wine residue of the Bordô cultivar followed by concentration, with a feed rate of 13 g residue per liter of the 50% v/v (ethanol/water) mixture at 45 °C, has efficiency above 70% with yield for TP, ANT, AC, and RS between 15.2 and 23.4%. The masses of solvent and residue were conserved, with global loss of about 0.14%. The temporal behavior of the parameters TP, ANT, CA, and RA indicate the extraction process could continue up until about 140 minutes. The effective diffusivity values found at 45 °C for TP and ANT indicate that anthocyanins migrate more easily than phenolic compounds until the outer zones of the micelle.

Finally, the solid-liquid pilot extraction process of phenolic compounds from wine residue of the Bordô cultivar followed by concentration, under the operational conditions defined in this work, is feasible with efficiency above 70%, however, that requires expanding some studies proposed in the final considerations that will allow to better clarify the three phenomena involved in the solid-liquid extraction and, consequently, modeling and optimizing the extraction process proposed.

Keywords: Phenolic extracts; antioxidant activity; HPLC; solute diffusion; extraction efficiency; *Vitis vinífera*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Colheita manual.Fonte: VinumDay, 2016.....	24
Figura 2. Processo produção de vinho.....	26
Figura 3. Metabolismo dos compostos fenólicos.	31
Figura 4. Alguns exemplos de compostos fenólicos em frutas.....	32
Figura 5. Estruturas químicas do Resveratrol	35
Figura 6. Esquema simplifica da dissolução do açúcar.....	38
Figura 7. Solubilidade do Fenol em água.....	40
Figura 8. Fluxograma simplificado do processo de extração sólido-líquido.	41
Figura 9. Curva de equilíbrio das frações mássicas de soluto	44
Figura 10. Planta piloto de extração contínua sólido-líquido.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviaturas:

AB - Absorbância do branco

AA – Absorbância da amostra

ANT – Antocianinas totais

AR – Açúcares Redutores

CA – Capacidade antioxidante

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência.

CV - Coeficiente de variação

DM – Desidratados e moídos

FD – Fator de diluição

GAE – Ácido gálico equivalente

ΔH – Variação de entalpia

MM – Massa molecular

P.N. – Pinot noir

P. M. – Pinot meunier

pK - Constante ionização

RPM – Rotações por minuto

ΔS – Variação de entropia

T.R – Tempo de retenção

T- Temperatura

TFT – Teor de fenóis totais

TEAC-ABTS - Capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)

TEAC-DPPH - Capacidade antioxidante ao Trolox (2,2-difenil-1-picrilhidrazil, DPPH)

Abreviaturas usadas na análise matemática e estatística:

A – Coeficiente Angular

B – Coeficiente linear da reta

ANOVA – Análise de variância

F – Valor de Fischer

G.L – Graus de Liberdade
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
M.Q - Média Quadrática.
R² - Coeficiente de determinação
S.Q – Soma Quadrática

Siglas do equipamento de extração sólido-líquido:

D1 – Alimentação do sólido
D2 – Alimentação do solvente
D3 – Micela retida
D4 – Retirada do resíduo exaurido
E2 – Aquecimento do solvente
G2 – Bomba de alimentação do solvente
J1 – Parafuso extrator

Abreviaturas do balanço de massa:

GLo – Vazão mássica do solvente kg h^{-1}
L – Massa de solvente na micela retida em gramas
Lo – Mistura solvente alimentada no extrator em gramas
LS –
Mabs – Micela absorvida em gramas
P – Produto ou extrato concentrado em gramas
QLo – vazão volumétrica do solvente L h^{-1}
 ρ – Massa específica do etanol 50% v/v em kg L^{-1}
 ρ_P – Massa específica do concentrado P em kg L^{-1}
Retida1 – massa retida de resíduo no extrator
Retida1 – massa retida de solvente no extrator
So – resíduo de vinho alimentado no extrator em gramas
S – Solvente mais resíduo em D4 em gramas
S1 – Resíduo em D4
S2 – Solvente em D4
SR – Solvente recuperado no evaporador em gramas

VL – Volume da micela retida mais calda em litros

VLo – Volume da mistura solvente alimentado no extrator em litros

VP – Volume de extrato concentrado em mL

Abreviaturas usadas no cálculo da difusividade efetiva:

Apartícula – Área de uma partícula em m^2

Atroca – Área interfacial soluto solvente em m^2

b – Espessura efetiva do filme de solvente em torno da partícula

D – Difusividade efetiva

MassPartícula – massa de uma partícula em $g\ partícula^{-1}$

N – Número de partículas

$\rho_{partícula}$ – massa específica da partícula em $g\ cm^{-3}$

ϕ – Diâmetro da partícula (mm)

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	11
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Justificativa	18
1.2 Objetivos	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Vitivinicultura	19
2.2 Cultivar Bordô	21
2.3 Vinho e seu processo de produção	22
2.4 Resíduos da produção do vinho e sua utilização	27
2.5 Compostos Fenólicos e seu metabolismo	29
2.6 Fatores que afetam sua distribuição e presença	37
2.7 Solubilidade de substância orgânicas	38
2.8 Extração sólido-Líquido	41
3 REFERÊNCIAS	46
4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA E/OU TECNOLÓGICA	61
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
ANEXO I	109
Artigo Publicado	109
ANEXO II	113
Material Suplementar	113
ANEXO III	124

1 INTRODUÇÃO

Em 2019 o Brasil produziu cerca de 1,4 milhões de toneladas de uvas. A região Sul é a maior produtora com quase 60 % da produção nacional (IBGE,2019). Estima-se que 20 % do volume da matéria-prima para a produção de vinhos e sucos de uvas seja o bagaço, parte não aproveitada e que a indústria na maioria das vezes trata como rejeito, desconsiderando o seu potencial para produção de subprodutos (MELLO, 2019). Diante deste cenário torna-se cada vez mais necessário a busca por alternativas adequadas para a destinação dos resíduos vitivinícolas, sendo que a inserção destes em outros produtos podem oferecer benefício à saúde, fato este que vem sendo ignorado (RIBEIRO, 2016; MELLO, 2019).

Para o Rio Grande do Sul o percentual citado é considerado muito expressivo, visto que aproximadamente 90 % da produção de vinho nacional é realizada neste estado. Assim como o vinho, a produção de suco de uva também contribuiu para o aumento da geração de resíduos. Em 2018, por exemplo, somente por empresas do Rio Grande do Sul comercializam-se cerca de 197 milhões de litros desse produto (MELLO, 2019).

Embora sejam citados na literatura trabalhos que discutem ou demonstram ser possível o reaproveitamento do resíduo da uva para diferentes fins, como a produção de cosméticos, alimentos funcionais, medicamentos (ZHU et al., 2015; GLAMPEDAKI; DUTSCHK, 2014) e fertilizantes (FERRER et al., 2001; ARVANITOYANNIS et al., 2008; CARMONA et al., 2012) é crescente o interesse pela avaliação do potencial antioxidante, antiproliferante e antilipidêmico, a partir da extração de compostos fenólicos presentes em extratos de semente, casca e ráquis de uva (KAUR et al., 2008; JIMÉNEZ et al., 2008; SHROTRIYA et al., 2015; SAHPAZIDOU et al., 2014, COLPO et al., 2019).

É crescente também a identificação e quantificação desses compostos (CAPONE et al., 2011; STALMACH et al., 2011). Por exemplo, NATIVIDADE et al. (2013), trabalhado com a identificação de 25 compostos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-CLAE em diferentes sucos de uva do vale São Francisco, identificou e quantificou 25 compostos fenólicos diferentes em sucos de uvas. Porém, ainda não está bem claro a bioatividade individual ou sinérgica desses compostos.

Em uvas e derivados tem-se encontrado diversos trabalhos que determinaram a atividade (ou capacidade) antioxidante em extratos *in vitro* (GONZÁLEZ-PARAMÁS et al., 2004; MAIER et al., 2009; ROCKENBACK et al., 2011; CHENG et al., 2012; FERNANDES et al., 2013; SOUZA et al., 2014; VERGARA-SALINAS et al., 2015; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015). Existem alguns trabalhos relacionando atividade antioxidante individual desses compostos. Por exemplo, Minussi et al. (2003), trabalhando com extratos de vinho branco e tinto, encontraram correlação forte entre o potencial antioxidante e os ácidos gálico e cafeico, mas fraca correlação entre o potencial antioxidante e o resveratrol.

Em relação aos estudos citados, cabe destacar que todos descreveram que utilizaram resíduos (semente e/ou cascas) obtidos a partir da produção de vinho. Com exceção de Rockenback et al. (2011) e de Souza et al. (2014), os quais utilizaram em seus respectivos experimentos o cultivar Isabel e Bordô – os demais autores, de uma maneira geral, avaliaram extratos de resíduos de uvas da espécie *Vitis vinifera* (Carbenet Sauvignon e Merlot, por exemplo).

Ainda sobre os trabalhos mencionados, pode-se verificar que para a extração de compostos fenólicos do resíduo de uva foram, majoritariamente, avaliados: i) uma mistura de solventes, como metanol:água acidificado com HCl (MAIER et al., 2009; ROCKENBACK et al., 2011; SAHPAZIDOU et al., 2014) ou etanol:água (MAIER et al., 2009; CHENG et al., 2012), ou ii) somente água (VERGARA-SALINAS et al., 2015; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015). Em relação à composição de cada mistura, os autores apresentados estudaram diferentes relações, como 3:1 (etanol:água), 1:1 (metanol:água; etanol:água) e 90:9,5:0,5 (metanol:água:HCl).

A solubilidade de compostos químicos orgânicos é um assunto de grande importância no ramo da química e com aplicação em diversas áreas tecnológicas, tais como: materiais, medicamentos e meio ambiente (MARTINS et al., 2013). A influência do solvente ou mistura de solventes na solubilidade é função do tipo predominante de ligação química, estrutura molecular, polaridade e tipos de interações intermoleculares. Tal fato é de suma importância para entender a operação de extração sólido-líquido e seu mecanismo transferência de massa (RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ et al., 2013).

Por último, vale a pena ressaltar que todos os trabalhos mencionados foram realizados em escala “*in vitro*”. Neste trabalho pretende-se obter um extrato fenólico

usando uma planta-piloto contínua para extração sólido-líquido. Tal processo consiste na extração de um constituinte solúvel de um sólido (açúcares e compostos fenólicos) que é chamado, genericamente, de lixiviação. Esta consiste em uma operação unitária de transferência de massa na qual ocorre a separação de um ou mais componentes solúveis de um sólido por meio do contato com um solvente líquido adequado, sem que neste processo ocorra reação química (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995; TODA, SAWANA, RODRIGUES, 2016). Além da solubilidade como fator limitante na fenomenologia de transferência de massa no processo extração sólido-líquido, a difusão e convecção também limitam a taxa de extração (FRANCO, 2007). Tamanho de partícula, solvente, temperatura, pH, agitação e gradiente de concentração afetam esses três fatores e, portanto, a transferência de massa (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995; FILHO, 2015)

A hipótese a ser testada neste trabalho é que o conhecimento do potencial antioxidante obtido a partir de extratos *in vitro* de resíduo de vinho da cultivar Bordô, aliados, ao conhecimento do efeito da relação solvente/água e da identificação de compostos fenólicos majoritários por CLAE, permite obter um extrato fenólico concentrado combinando operações de secagem, extração contínua e evaporação em escala piloto.

1.1 Justificativa

Além dos fatos ambientais expostos relacionados a dar um destino mais nobre para esse resíduo proveniente do processamento do vinho da cultivar Bordô, existem condições favoráveis relacionadas a disponibilidade efetiva de infraestrutura para o desenvolvimento do projeto em questão através do grupo de pesquisa de Controle de Qualidade em Processo Industrial de Alimentos do IFSul Pelotas, que conta com laboratórios e logística de reagentes. Além disso, o trabalho em questão tem conexão com o projeto “Potencial antioxidante de extrato fenólico do resíduo da produção de vinho” devidamente registrado na Propesp (PE6200620/32). Tal fato criou condições favoráveis para o desenvolvimento deste trabalho “Extração sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdô: solubilidade, capacidade antioxidante, difusividade e rendimento”, que entra em um grupo que domina várias etapas da pesquisa em questão.

1.2 Objetivos

Geral

Estudar o processo de extração sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdó, usando uma planta piloto contracorrente contínua.

Específicos

(1) estudar efeito de solventes de extração em compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdó, bem como sua atividade antioxidante *in vitro*;

(2) identificar a presença do ácido gálico, cafeico e resveratrol nos extratos fenólicos por CLAE e sua solubilidade, bem como a correlação desses compostos com atividade antioxidante;

(3) a partir do ótimo no objetivo 1, estudar a variação temporal das características TFT, TAT, CA e AR durante o processo de extração contínua sólido-líquido usando uma planta piloto – Didatech, bem como determinar a difusividade efetiva dos compostos fenólicos.

(4) no objetivo 3, obter um extrato fenólico concentrado combinando extração seguido de concentração por evaporação;

(5) obter informações preliminares a partir da modelagem e estudo da conservação da massa no objetivo 4, como: eficiência de operação, rendimento de compostos fenólicos e vazões operacionais.

As características físicas e químicas a serem avaliadas são: teor de fenóis totais (TFT), teor de antocianinas totais (TAT), capacidade antioxidante (CA), açúcares redutores totais (ART), ácido gálico, ácido caféico, resveratrol e massa específica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Vitivinicultura

Em meados do século XVII colonizadores portugueses iniciaram o cultivo de uvas finas (*Vitis vinifera*), ainda neste tempo foi inserido no cenário do Rio Grande do Sul pelos imigrantes italianos o cultivo de uvas americanas (*Vitis labrusca*), consolidando a prática no país. Atualmente, a produção de uvas e vinhos está concentrada nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste e possui significativa importância socioeconômica (GRANATO *et al.*, 2016).

A uva é uma fruta não climatérica da espécie (*Vitis vinifera* L.) que apresenta baixas taxas de respiração e uma longa vida-de-prateleira, quando armazenadas adequadamente (temperatura 0 °C a 2 °C, e umidade relativa entre 90% e 95%). (GRANATO *et al.*, 2016).

As uvas americanas e híbridas serviram de base para o desenvolvimento do setor no país, sendo destinadas à produção de vinho de mesa, sucos e outros produtos como grappa, vinagre e compotas. As variedades de *Vitis labrusca* representam em torno de 80% das uvas processadas, e as mais cultivadas são as castas de Concord, Bordô e Isabel, que representam 50% da produção nacional.

A produção nacional de uva no Brasil é destinada a uso doméstico e internacional, a safra de 2020 apresentou os seguintes números: em nível nacional área plantada de 74.826 ha, e produção de 1.416,398 toneladas, da qual o Rio Grande do Sul contribuiu com 46.774 ha e em nível nacional temos e produção de 745.356 (MELLO, 2021).

Pelotas registrou a venda de 4,5 toneladas de uva in natura durante a Feira Municipal Uvas de Pelotas, (Prefeitura de Pelotas, 2021) sendo um setor que cresce em produção do fruto e empregos, atualmente a região de Pelotas possui 102 produtores da cultura, sendo 36 famílias mais especializadas, num total de 42 hectares de parreirais. Além das uvas in natura, são produzidos sucos e vinhos (MELLO, 2019).

A cultivar Bordô é originária da América do Norte, e é uma das principais *Vitis labrusca* introduzidas no Rio Grande do Sul. Sua expansão se deu devido a fácil adaptação à variabilidade de condições edafoclimáticas, à boa produtividade, longevidade e relativa rusticidade (HUERTA, 2018).

O consumo da uva e de seus derivados tem sido relacionado com a prevenção de certas doenças, principalmente com doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer. Estes benefícios estão diretamente associados à presença de compostos fenólicos, que possuem alto potencial antioxidante e, portanto, são capazes de evitar a oxidação de substratos biológicos. A uva é a terceira fruta mais cultivada mundialmente, onde o principal interesse no cultivo da uva é a produção de vinho.

A uva é constituída por uma grande diversidade de compostos bioativos com benefício à saúde. A casca, parte externa da fruta, contém principalmente água, fibras, compostos fenólicos e enzimas. Por exemplo, o resveratrol é um composto fenólico

e sua maior concentração encontra-se na casca da uva (PEREIRA JUNIOR et al. 2013). Na casca, também se encontra algumas espécies de microrganismos, como bactérias e leveduras. Por outro lado, a polpa da uva não é uma fonte de fibra como a casca, mas constitui-se de carboidratos, ácidos orgânicos, vitaminas e minerais além dos compostos presentes na casca. E a semente, por sua vez, contém água, lipídios, proteínas, fibras, minerais e compostos fenólicos (SANTOS, 2009).

Aproximadamente 20% do volume da matéria prima para a produção de vinhos é o bagaço (SILVEIRA, 2020), parte não aproveitada e rejeitada pela grande maioria das indústrias, valor expressivo visto a larga produção de uvas e vinhos produzidas no estado do Rio grande do Sul, que concentra 90% da produção de uva e vinho nacional (Embrapa, 2018).

2.2 Cultivar Bordô

O cultivar Bordô (*Vitis labrusca* L.) é conhecido por nomes regionais, 'Bordô' no Rio Grande do Sul e Santa Catarina; 'Terci' no Paraná e 'Folha de Figo' em Minas Gerais. Este cultivar de uva tinta tem importância comercial somente em regiões com inverno definido, apresentando grande dificuldade de desenvolvimento em climas tropicais. Assim, seu cultivo está restrito aos pólos do Sul de Minas Gerais e Norte do Paraná, além dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. É uma cultivar rústica, resistente a doenças fúngicas. A uva apresenta alta concentração de matéria corante, motivo principal de sua significativa difusão. Origina sucos de cor intensa, que, em cortes, servem para a melhoria da cor dos produtos à base de 'Isabel' e de 'Concord' (HASS, 2007).

A cultivar Bordô é originária da América do Norte, e é uma das principais *Vitis labrusca* introduzidas no Rio Grande do Sul em 1839 com o nome de 'Ives'. Sua expansão se deu devido a fácil adaptação à variabilidade de condições edafoclimáticas, à boa produtividade, longevidade e relativa rusticidade (HUERTA, 2018).

A cultivar bordô é altamente utilizada para fabricação de vinhos tintos, sucos e derivados como vinagre e geléias, devido sua precocidade, e pode também ser consumida *in natura*. (RIZZON, 2007).

Embora a cultivar bordô tenha rusticidade, pode apresentar problemas fitossanitários dependentes das condições climáticas do ano agrícola, o que motivaria o emprego de fungicidas no controle de fitopatias (antracnose, oídio e míldio).

Este cultivar apresenta alto teor de matéria corante e essa peculiaridade faz com ela seja muito procurada pelos viticultores, pois permite elevar a intensidade da cor de sucos e vinhos oriundos de cultivares com coloração deficiente. Seu teor de açúcares varia entre 13 °Brix a 16 °Brix, e a acidez total é considerada baixa. (RIZZON, 2007).

2.3 Vinho e seu processo de produção

Segundo a Portaria nº 229, de 25 de outubro de 1988, temos a definição: Vinho é a bebida da fermentação alcoólica do mosto de uva sã, fresca e madura (BRASIL, 2010).

Segundo Instituto da vinha e do vinho em 2018, no cenário mundial o país que mais produziu vinho foi a Itália com 54,80 milhões de litros, seguido de França 49,10 milhões de litros e Espanha 44,40 milhões de litros, o Brasil ficou em 13º lugar com 3,1 milhões de litros. (IVV, 2018).

O Brasil é considerado o quinto maior produtor vitivinícola do Hemisfério Sul, e vem produzindo vinhos desde o começo de sua colonização. Porém, com a chegada de imigrantes italianos em 1875, a atividade produtiva ganhou importância. Grandes investimentos nos últimos anos trouxeram consigo inovações tecnológicas no manejo dos vinhedos.

Hoje, a área de produção vitivinícola no Brasil soma 82 mil hectares (IBRAVIN), divididos principalmente entre seis regiões. São mais de 1,1 mil vinícolas espalhadas pelo país, a maioria instalada em pequenas propriedades (média de 2 hectares de vinhedos por família).

Em 2017 as vendas dos vinhos nacionais, expressaram 11.806.766 litros de vinhos. O estado do Rio Grande do Sul é o que concentra a produção de uvas mais significativa do país, destinada a confecção de vinhos, obtendo na safra do ano de 2017 mais de 750 milhões de kg entre uvas de mesa e vitiviníferas, sendo destinadas para processamento em média de 379 milhões de kg, que culminaram em uma produção aproximada de 303 milhões de litros de vinhos no mesmo ano (SILVEIRA, 2018).

As vinícolas brasileiras representam uma área de produção de 83,7 mil hectares de uvas finas, divididos principalmente nas regiões do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Regiões do Vale do São Francisco, Espírito Santo, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso.

O RS processa 90% da produção nacional de uvas, 750 milhões de quilos da fruta são processadas anualmente no Brasil, distribuídas em 225 variedades, 50% do cultivo destinado à produção de sucos, o estado ainda elabora 90% do vinho brasileiro, 85% do espumante e 90% do suco de uva. Dos vinhos comercializados, 86% são tintos, 13% brancos e 1% rosés .

A cadeia produtiva da uva e do vinho atinge 200 mil pessoas. Os produtos vinícolas brasileiros estão presentes em 59 países e 5 continentes. 90% das exportações são do RS. O setor vitivinícola reúne mais de 110 vinícolas formalizadas e 90% são micro e pequenas empresas, movimentando mais de 9 bilhões por ano. São vendidos por ano no mercado interno 200 milhões de litros de vinho, 20 milhões de espumantes e 120 milhões de litros de suco de uva (MELLO, 2019).

No Rio Grande do Sul iniciou-se a produção de vinhos brasileiros, região onde a colheita da uva ocorria nos meses de janeiro e fevereiro. Mas a partir da década de 1980, na nova fronteira vinícola no Vale do São Francisco, onde o clima quente, aliado a novas tecnologias de cultivo e de irrigação que possibilitam mais de uma safra ao ano, permitindo a produção de vinhos finos também no semiárido (DEBASTIANI *et al.*, 2015).

O processo clássico de produção de vinho tinto consiste principalmente em quatro partes: colheita mecanizada (trituração, desengace e enchimento do tanque), fermentação alcoólica primária e maceração (vatting), drenagem (separação do vinho e bagaço por desengace e prensagem) e fermentação final (fermentação malolática). Além disso, para alcançar um melhor nível de qualidade, algumas outras etapas são aplicadas ao vinho como estabilização, clarificação e maturação (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2006).

O início do processo produtivo do vinho de qualidade se dá pela colheita da uva. Assim, a uva deve ser convenientemente monitorada ao longo da maturação e colhida no momento mais adequado à máxima expressão do seu potencial de qualidade em determinada safra ou região (RIBEIRO, 2016; REGINATO 2015). Por exemplo, colheita for tardia, depois do seu ponto ideal de maturação, dará origem a

um vinho rico em álcool, mas que apresenta baixa acidez (GONÇALVES, 2015). A forma da colheita também influencia na prevenção do potencial, a colheita tradicional demanda um cuidado maior com os frutos (Figura 1) e o volume de uvas acondicionadas não deve ser superior a 20 Kg. Por outro lado, o uso de máquinas diminui os custos, mas pode comprometer o estado das uvas devido aos danos físicos. Tal fato também é frequente no transporte e recepção da uva antes do processamento (VINUMDAY, 2016; FERREIRA, 2010). Os danos físicos em frutos estão fortemente correlacionados com fenômeno do escurecimento enzimática provocados pela PPO e POD e podem alterar cor e sabor dos frutos e derivados (SANTANA et al., 2008; FREITAS et al., 2008).



Figura 1. Colheita manual. Fonte: VinumDay, 2016.

A Figura 2 mostra um diagrama esquemático de um típico processo de produção de vinho tinto proposto por Gench et al. (2017). O sistema produtivo começa com a chegada da uva e finaliza a obtenção do vinho engarrafado após a filtração por membrana. Nesta figura, o sistema dentro deste limite consiste em principalmente doze partes, a saber: (i) a câmara fria, (ii) o britador de condensação, (iii) o tanque refrigerado, (iv) o fermentador aberto, (v) a prensa pneumática, (vi) a fermentação secundária, (vii) a trasfega, (viii) o trocador de calor, (ix) a estabilização a frio, (x) a placa e filtro de quadro, (xi) o envelhecimento em barril, (xii) o filtro de membrana.

Neste sistema, logo após a colheita, as uvas vermelhas (fluxo 1 da Figura 2) vão para a câmara fria para evitar a deterioração das uvas. Após, as uvas são alimentadas ao triturador-desengaçador (fluxo 2), onde as uvas são separadas dos engaços e posteriormente quebradas para permitir a fermentação do suco. Ainda no triturador, os caules são separados (fluxo 16) e são os primeiros resíduos do processo.

A necessidade de retirar o engaço está no seu alto teor de tanino que, em excesso, conferiria sabor adstringente ao vinho e influencia negativamente nos aspectos organolépticos da bebida (FERREIRA et al., 2010; GENC et al. 2017).

Após o esmagamento, o mosto de uva é transferido para o tanque de retenção resfriado (iii) e mantido em 10 °C. Após a conclusão do período de maceração no tanque refrigerado, o mosto (fluxo 4) vai para o fermentador primário aberto (iv) com temperatura controlada. Nesta etapa acontece a eliminação de dióxido de carbono, devido a reação de fermentação, para a atmosfera (fluxo 17). A fermentação primária pode ser tumultuada no início, mas à medida que o açúcar é convertido, ocorre um declínio no crescimento celular devido à exaustão dos açúcares, nutrientes, limitação de CO₂ e luz. (GAVA et al, 2017; GENC et al. 2017). A concentração final de álcool fica entre 11 e 14,5 % (GRAINGER e TATTERSALL, 2008)

A partir daí o fluxo de saída do fermentador primário é dividido em 2 fluxos: fluxo 5 e fluxo 6. O primeiro fluxo (corrente 5) segue para o fermentador secundário (vi), onde a "fermentação malolática" é realizada de 15 a 18 °C. O segundo fluxo (fluxo 6) é alimentado pela prensa pneumática (v). Neste momento, o filtrado (fluxo 7) é bombeado para o fermentador secundário. O material retido no filtro prensa é chamado de bagaço de uva (fluxo 18) e representa o principal subproduto gerado pela indústria do vinho – resíduo (FERREIRA, 2010; GENC et al. 2017).

No processo de fermentação malolática, o suco fermentado (fluxo 8 da Figura 2) segue para a trasfega para a primeira clarificação do vinho (vii). O resíduo separado na estante chamado de borras é representado como fluxo 19. Então, o vinho tinto (fluxo 9) é resfriado a 0oC através do trocador de calor (viii) e vinho resfriado (fluxo 10) vai para o tanque de estabilização a frio para a remoção de depósito cristalino de ácido tartárico (GENC et al. 2017).

O vinho estabilizado (fluxo 11) é reaquecido a 11 °C e a corrente 12 flui através da placa e filtro de quadro (x) para remover quaisquer resíduos restantes (fluxos 20) antes do envelhecimento. O envelhecimento é realizado em barricas de carvalho (xi) por um período que varia de alguns meses até 1–2 anos dependendo da qualidade do vinho desejado (GENC et al. 2017). Também pode ser realizado em tanques inoxidáveis que é ideal para o controle de temperatura por longo prazo e sem oxigênio, por exemplo, no caso vinhos baratos que são engarrafados por encomenda (GRAINGER e TATTERSALL, 2008).

A filtração por membrana (fluxo 14) é aplicada ao vinho tinto envelhecido (fluxo 14) para remover completamente os micro-organismos. Nesta etapa pode ser usado filtros de placa, filtros de membranas e filtros com elemento filtrante. Este, o elemento filtrante é a terra infusória, proveniente de rochas vulcânicas, denominada perlite. As terras diatomáceas são obtidas de algas marinhas calcinadas, que possuem granulometria variável, de 5 a 100 μm . Muito utilizado para se fazer a primeira filtração do vinho (GENC et al. 2017, FERREIRA, 2010).

Finalmente, o vinho filtrado (fluxo 15 da Figura 2) chega ao final do “limite do sistema” e é bombeado para a seção de engarrafamento. Após o processo de acondicionamento do vinho nas garrafas, elas são transportadas para o setor de envelhecimento e empilhadas horizontalmente, para manter a rolha úmida. Nesse local, o vinho passa por uma série de transformações físico-químicas. O seu aroma torna-se mais fino e agradável e sua cor sofre modificações devido às alterações das antocianinas, responsáveis pela coloração vermelha do vinho tinto jovem (GENC et al. 2017, FERREIRA, 2010).

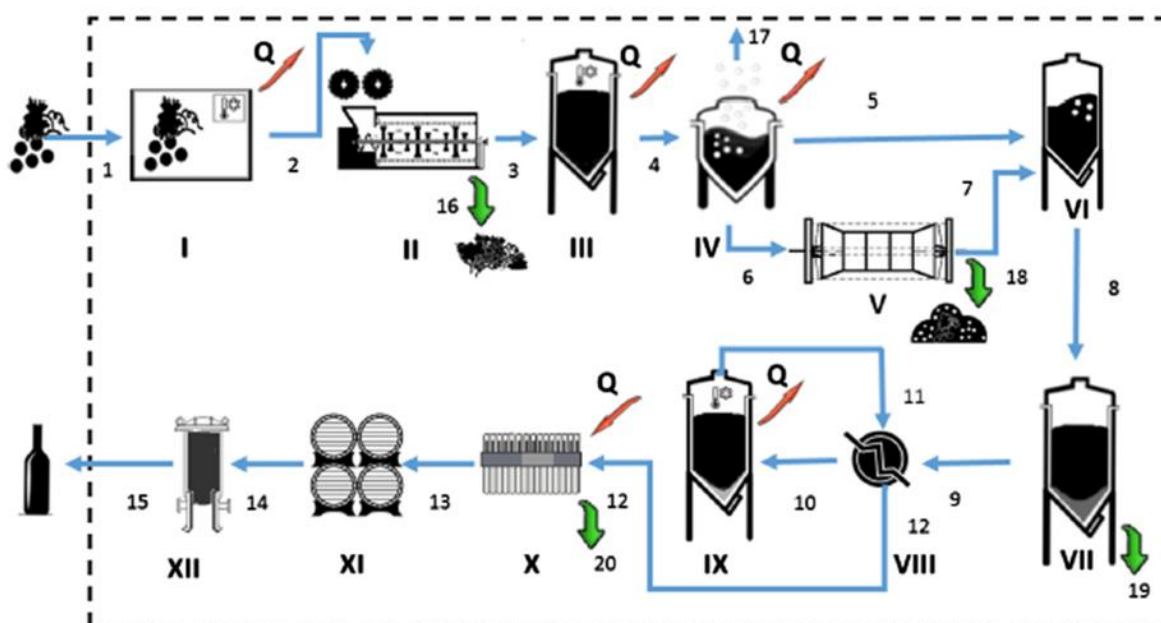


Figura 2. Processo produção de vinho.

Fonte: GENC et al. (2017)

2.4 Resíduos da produção do vinho e sua utilização

Na Figura 2 vimos que o resíduo da produção de uva consiste do engaço, bagaço, semente e borra que são, respectivamente, gerados nos fluxos 16, 18, 19 e 20. O engaço é a parte lenhosa do cacho de uva, constituindo sua estrutura por um conjunto de pedúnculos e ramificações secundárias que confinam os pedicelos, última ramificação do cacho que suporta a baga. O engaço é rico em clorofila, ácidos e taninos. O gosto de engaço é atribuído ao vinho cuja uva foi esmagada com violência e macerada por longo período. Ele é definido como um sabor acre, áspero, adstringente e herbáceo (PROZIL et al., 2013; GENC et al. 2017).

O bagaço de uva industrial é composto pela semente, casca e engaço e os restos da polpa da uva, resultante do esmagamento e pressão sofridos pelas uvas durante o processamento do vinho ou suco, tornando-se um subproduto composto principalmente de cascas, sementes e engaços. Este resíduo pode conter compostos que não foram totalmente extraídos da casca e semente da uva durante o processo de fabricação do vinho, como polifenóis, flavonoides, antocianinas, entre outros compostos (RIBEIRO, 2016).

Muitos deles são ricos em compostos bioativos sendo potenciais fontes naturais dessas substâncias, alguns capazes de combater danos oxidativos causados por radicais livres, como é o caso dos antioxidantes – substâncias de elevado valor comercial. Produzidos como metabólitos secundários de plantas, os antioxidantes possuem larga aplicação nos setores farmacêutico, cosmético, nutricional, além de servirem como aditivos naturais em alimentos, atribuição esta que tem ganhado importância crescente, pois os antioxidantes sintéticos usados pela indústria de alimentos (HUERTA, 2018).

A recuperação de produtos de alto valor agregado a partir de material vegetal de resíduos tem sido uma questão importante, com relevância econômica para as indústrias farmacêutica e de alimentos. A recuperação dos antioxidantes do vinho é de grande importância na área de nutracêuticos. Uvas, vinho e subprodutos da vinificação contêm diversos compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonoides, em elevadas concentrações. A atividade biológica desses resíduos é de grande interesse para a indústria farmacêutica, cosmética e alimentar, não só pela atividade antioxidante, mas por suas propriedades anti-inflamatórias e anticancerígenas (VEDANA, 2008, HUERTA 2018; JARA-PALACIOS et al., 2015).

Os subprodutos originários do processamento do vinho representam um problema de descarte devido ao grande volume gerado pelo mesmo. Estes subprodutos são fontes potenciais de compostos e nutrientes, podendo ser aproveitados para elaboração de novos produtos. Dos subprodutos gerados pela elaboração de vinhos e derivados, o bagaço é o principal subproduto da vinificação, não só pela sua riqueza alcoólica e tartárica, mas também pelo interesse econômico de alguns dos seus componentes físico-químicos e nutricionais (KRUGER et al., 2018, KLINGER et al., 2013).

A composição química do bagaço varia de acordo com a variedade da uva, modo de vinificação, condições climáticas, uma vez que estes fatores influenciam a composição da uva e, conseqüentemente, nos subprodutos gerados. O bagaço de uva possui um alto teor de fibras que pode corresponder até 60% do seu peso seco. Levando em consideração seu alto valor nutricional, aliado a facilidade de obtenção e baixo custo. (HERNANDES, 2014, FERRARI et al., 2010)

O volume de resíduo produzido anualmente, chegando a 16 milhões de toneladas no ano de 2010 (HUERTA, 2018). Assim, como a produção de uva é crescente no Brasil, também é crescente a quantidade de resíduo gerado e a preocupação com sua destinação adequada. O bagaço gerado representa cerca de 20% da produção de vinho em uma planta como descrito na Figura 2, que é número expressivo que vem ganhando destaque na área ambiental devido ao seu elevado potencial de reaproveitamento, tendo em vista a presença de substâncias antioxidantes benéficas a saúde (MELLO, 2019; FERRARI, 2010).

Alguns destinos já vêm sendo oferecidos para tal resíduo de uva. A indústria faz a recuperação deste resíduo através da aplicação para fertilizantes, ingrediente no uso de ração animal e uso como combustível em caldeiras e biogás, porém já existem estudos que mostram que estas práticas podem inibir a germinação de sementes e diminuir a digestibilidade de animais, agravando o problema ambiental. (HUERTA, 2018, OLIVEIRA, 2011). Também, devido a sua elevada quantidade de fibra alimentar, tem sido usado como ingrediente alimentício e conseqüente enriquecimento de produtos, principalmente na área da panificação. (BENDER et al., 2015, OLIVEIRA et al., 2011). Por outro lado, o engaço gerado no processamento do vinho, vem sendo estudado na remoção de poluentes emergentes amplamente encontrados em águas superficiais (PORTINHO, 2016).

2.5 Compostos Fenólicos e seu metabolismo

Os compostos fenólicos constituem umas das principais classes de metabólitos secundários possuindo funções e estruturas diversas. O papel desses compostos na cor principal dos vegetais tem ganhado uma grande atenção nos últimos anos (WINKEL-SHIRLEY, 2001). Os carotenoides, são responsáveis pelas cores do amarelo ao vermelho de frutas, vegetais, fungos e flores. No suco de uva tinto, esses compostos são responsáveis pela cor e adstringência. Também são utilizados comercialmente como corantes alimentícios e são precursores dos compostos do aroma em frutas e vegetais (UENOJO et al., 2007).

Estudos mostram que o consumo de frutas in natura ou na forma de suco, com alto conteúdo desses compostos reduz doenças cardio- e cerebrovasculares, regula o sistema imunológico (ROWE et al., 2011), processos carcinogênicos (KAMENICKOVA et al., 2013; KRIKORIAN et al., 2010; HARWOOD et al. 2007) e protege contra algumas doenças típicas da velhice, tais como, cataratas e degeneração macular (KHACHIK et al., 2002; MILANI et al., 2012). Os efeitos benéficos podem estar relacionados com a atividade antioxidante e a habilidade em combater radicais livres (GIL et al., 2002; SOARES et al. 2002). Além disso, é atribuído a esses compostos ação benéfica a saúde humana, pois regulam a permeabilidade e a resistência dos vasos sanguíneos. Esses compostos são conhecidos comercialmente como propriedade vitamínica P, que na verdade, nem são vitaminas, mas sim um conjunto de bioflavonoides, com propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias. Alguns desses compostos, como os taninos, com propriedades antibióticas importantes (RIZZON, 2007).

Em uvas tintas e derivados, esses compostos são responsáveis pela cor, amargor e adstringência. A catequina, por exemplo, é um tanino envolvido com amargor e adstringência e está presente também em frutas vermelhas e chá verde. Por outro lado, a cor da casca da uva pode conter até 25 pigmentos distintos, dependendo da variedade. Prevaecem nesses pigmentos uma mistura complexa de antocianinas e ácidos fenólicos (ALMEIDA, 2017; NATIVIDADE et al., 2013).

A síntese dos pigmentos naturais é derivada do metabolismo das plantas, os quais são divididos em metabólitos primários e secundários, dependendo da via metabólica responsável pela sua síntese. Os metabólitos primários possuem função estrutural, plástica, de armazenamento de energia e são precursores dos metabólitos

secundários enquanto estes, produtos secundários ou produtos naturais, aparentemente não possuem relação com o crescimento e desenvolvimento da planta (FUMAGALI et al., 2008; FILHO e CASTRO, 2019).

Os metabólitos secundários têm origem no processo de conversão da energia luminosa em energia química, permitindo que a planta responda aos diferentes fatores ambientais. Também são precursores desses metabólitos a respiração e a síntese de proteínas (ALMIEDA, 2017). Os compostos fenólicos são metabólitos secundários derivados de intermediários do metabolismo da glicose (Figura 3). De modo geral, esse monossacarídeo é convertido a ácido pirúvico através da via glicolítica, podendo adentrar: (a) via respiração anaeróbica; (b) fermentação e (c) respiração aeróbica (Figura 3 a, b e c), gerando diversos intermediários que participam da síntese dos compostos fenólicos (UENOJO et al. 2007; WINKEL-SHIRLEY, 2001; TORALLES e KUHN, 2013).

Na via glicolítica (Figura 3), após a transformação da glicose e glicose 6-fosfato na primeira etapa da glicólise, a glicose 6-fosfato é irreversivelmente transformada em ribulose-5-fosfato pela enzima glucose-6-fosfato desidrogenase. Por um lado, a conversão em ribulose-5-fosfato produz fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH) e, por outro, a via das pentoses fosfato, juntamente com o fosfoenolpiruvato sintetizado pela glicólise, origina eritrose-4-fosfato, que canalizado através a via do shiquimato sintetiza fenilalanina (Figura 3). Esta por sua é precursora do ácido cinâmico e cumárico que são precursores dos compostos fenólicos (RANDHIR et al., 2004; FERNANDES, 2013).

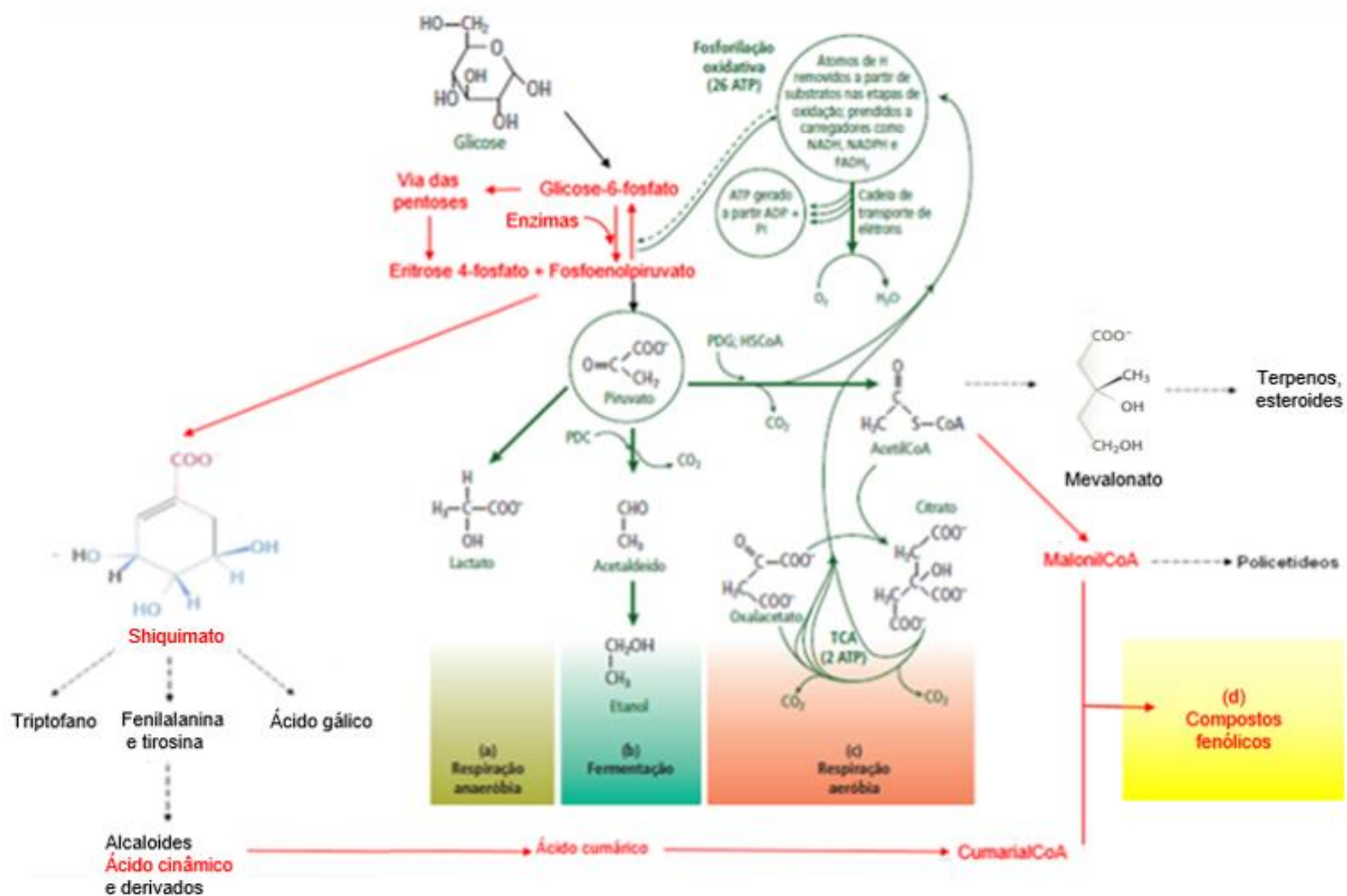


Figura 3. Metabolismo dos compostos fenólicos. Fonte: adaptado de Toralles e Kuhn (2013).

De modo geral, frutas e derivados contêm diferentes tipos de compostos fenólicos, incluindo derivados do ácido hidroxicinâmico, flavan-3-óis, flavonóides e antocianinas (NATIVIDADE et al., 2013; ANTOLOVICH et al., 2000). Alguns desses compostos estão representados na Figura 4.

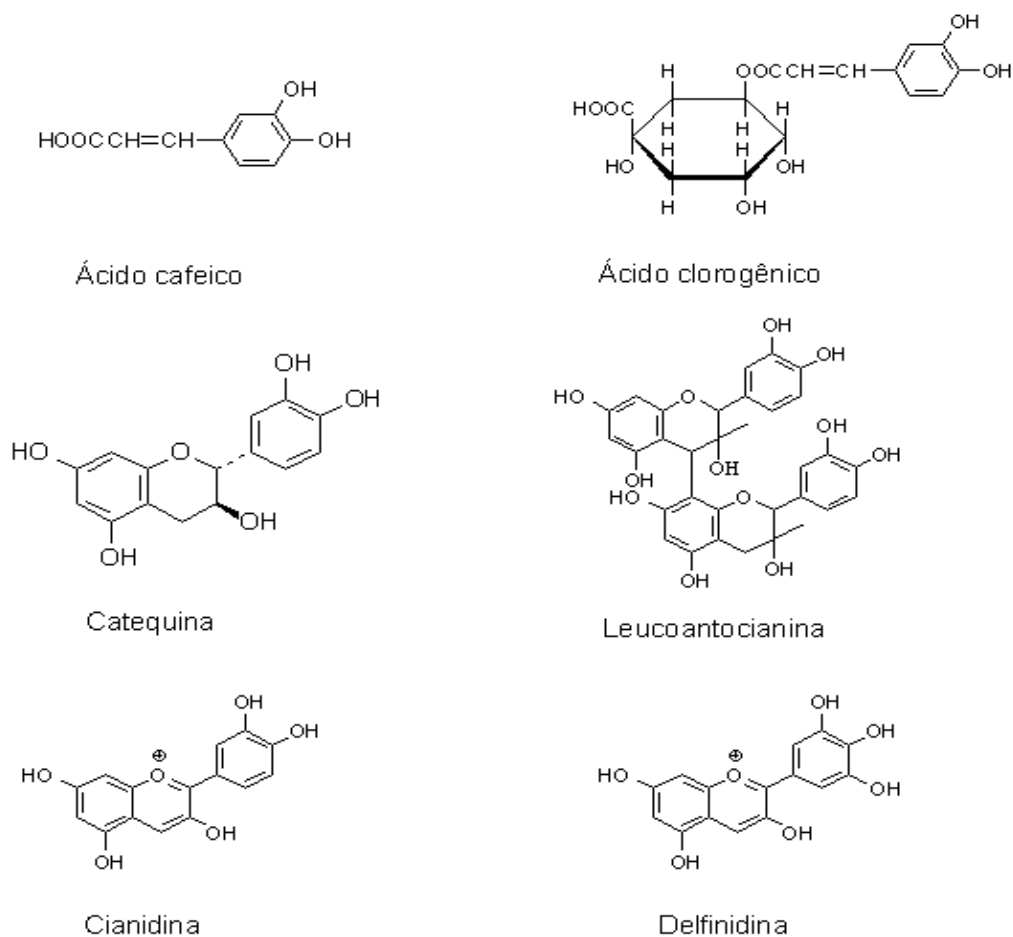


Figura 4. Alguns exemplos de compostos fenólicos encontrados em frutas.
Fonte: (Toralles, 2005).

Na Figura 4, vimos algumas classes de compostos fenólicos, porém uma abundante e diversificada quantidade de compostos fenólicos pode ser encontrada em uvas e derivados. De modo geral, os compostos fenólicos estão presentes nos tecidos das sementes de uvas (5 a 8%), na casca dos frutos (1 a 2%), no engaço (1 a 4%) e nos caules e ramos. Também estão presentes nos derivados da uva, de 0,1 a 0,3% em vinho tinto (AMERINE; OUGH, 1987). Geralmente, estes metabólitos possuem funções de defesa da planta ao ataque de fungos, bactérias, herbívoros e contra danos mecânicos. Alguns compostos fenólicos são responsáveis pela coloração de flores e frutos, variando sua cor do azul ao vermelho (Winkel-Shirley, 2001).

As sementes são compostas majoritariamente pelas proantocianidinas, responsáveis pela sua adstringência, catequinas e epicatequinas, e em menores quantidades pelo ácido gálico, e resveratrol. (HERNANDES, 2014).

O bagaço da uva é caracterizado pelo elevado conteúdo fenólico, por causa da baixa extração durante a vinificação, pois, mesmo após o contato com a fermentação do vinho, o bagaço de uva continua com elevado conteúdo de fenóis, com potencial atividade antioxidante. (FERREIRA et al., 2010).

Natividade et al. (2013), trabalhando com a identificação e quantificação de compostos fenólicos e suco de uva por CLAE, encontraram 25 compostos, sendo majoritários as antocianinas: cianidina 3-glicose, a delphinidina 3-glicose, a malvidina 3,5-di-glicose e 3-glicose, pelargoidina 3-o-glicose, todas com uma concentração maior do que 5 mg mL⁻¹. O ácido caféico também apareceu com uma concentração superior a 5 mg mL⁻¹. A classe dos flavonoides todos com concentração abaixo de 5 mg mL⁻¹ para sucos de uva obtidos a partir de videiras do vale do São Francisco.

Na classe dos ácidos fenólicos presentes em uvas, destaca-se o caféico e clorogênico (Figura 4). Estes estão em maior concentração nos tecidos da polpa da uva (80 - 85%), sendo que as concentrações destes compostos diminuem com o amadurecimento do fruto, havendo variações consideráveis na proporção desses compostos entre cultivares, bem como pela variabilidade de estruturas químicas encontradas (LEE; JAWORSKI, 1989).

As antocianinas fazem parte do grupo dos flavonoides, que apresentam como características o núcleo básico flavílio, o qual consiste de dois anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos, que são condensados por um oxigênio. Possuindo

assim, uma estrutura química adequada para a ação antioxidante, sendo capaz de doar elétrons ou átomos de hidrogênio para radicais livres. As cascas das uvas são constituídas principalmente por antocianinas, que dão a elas cores características, também se encontram presentes, a rutina, a quercetina, o resveratrol, os flavonóis e os ácidos fenólicos (JACQUES, 2011). Além disso, são altamente instáveis e suscetíveis à degradação química, que pode levar a perda de cor e de bioatividade. Os principais fatores que afetam a sua degradação englobam luz, temperatura, pH, oxigênio, enzimas e interações, sendo que baixos pHs (2,5 – 4) promovem uma melhor estabilidade (TRIPOLI et al., 2007; WEBER; LARSEN, 2017; LUNA-VITAL et al., 2018).

No contexto farmacológico, as antocianinas são de significativa importância como agentes antioxidantes, captadores de radicais livres, quelantes de metais e inibidores da peroxidação de lipídios. Estudos epidemiológicos mostraram um decréscimo da mortalidade devido a doenças coronárias em diversas populações humanas que consomem em sua dieta alimentos contendo flavonóides, tais como o vinho tinto, a cebola, o chá preto e a maçã vermelha. Isto é explicado, em parte, pela inibição da oxidação da fração LDL do colesterol e pela redução da agregação plaquetária determinada pela ação dos flavonóides (COOK; SAMMAN, 1996).

O resveratrol, que é um composto não flavonóide, também desempenha várias propriedades biológicas. Este composto fenólico, que é da classe dos estilbenos, é encontrado, principalmente, na casca e nas sementes das uvas vermelhas ou pretas, tais como: *Vitis vinifera*, *V. labrusca* e *V. muscadine* que são usadas na fabricação de vinhos e outros derivados como os sucos. Também é encontrado em concentração menor na videira, na raiz, sementes e talos, porém a concentração maior está na película das uvas, que contém 50 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (WATERHOUSE, 1995).

O trans-Resveratrol (trans-3,4',5-triidroxiestilbeno) é uma fitoalexina presente em algumas espécies vegetais, como amendoins e uvas. Este composto quando sintetizado do pela videira e tem sua maior concentração na película da uva sendo liberado durante o processo de maceração e fermentação (GOLDBERG, 1995), e cuja amplitude de concentração nos vinhos é significativa podendo variar de 0,2 a 32 mg L^{-1} (FRÉMONT, 2000; SGAMBATO et al., 2001). Nas uvas, está presente tanto na forma cis-Resveratrol (cis-3,5,4'- trihidroxiestilbeno) como trans-Resveratrol (trans-

3,5,4'-trihidroxiestilbeno) (Figura 5), sendo que a radiação UV favorece a formação do isômero cis (RODRÍGUEZ-DELGADO et al., 2002).

Além da forma trans e cis também podem ser encontrados na forma glicosilada (NIKFARDJAM et al., 2006). Os glicosídeos encontram-se nos vinhos em concentrações muito próximas às das formas livres (ABRIL et al., 2005). Os isômeros cis, os trans-glicosilados e cis-glicosilados são fisiologicamente tão importantes quanto os isômeros trans. Quanto à síntese, há estudos que indicam que a alta concentração do fungo *Botrytis cinerea* na videira pode levar à diminuição de Resveratrol no grão de uva. Isso porque *B. cinerea* gera uma enzima chamada lacase (estilbeno oxidase), que oxida o Resveratrol em outros compostos estilbênicos. O maior metabólito formado durante este processo de degradação é uma molécula de Resveratrol deidrodímero, que pode ser responsável pela auto-intoxicação dos fungos (NIKFARDJAM et al., 2006).

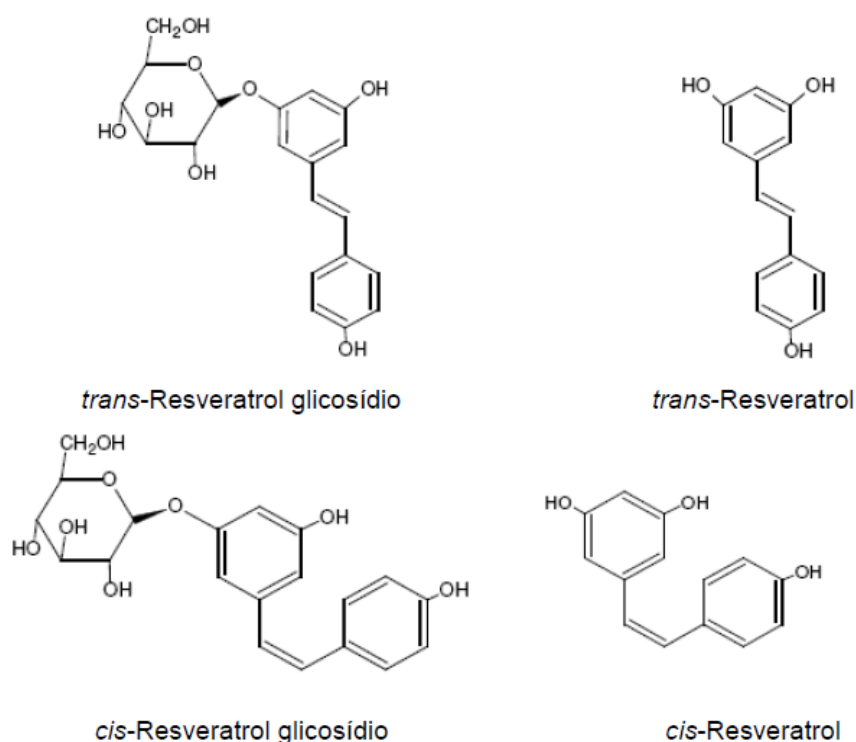


Figura 5. Estruturas químicas do Resveratrol, Resveratrol glicosídico e seus isômeros. FONTE: Romero-Pérez et al., (1999).

Os compostos fenólicos são classificados como antioxidantes não-enzimáticos e redutores, cuja função é transferir átomos de hidrogênio, como o ácido ascórbico

(RIBEIRO, 2016). Mesmo em baixa concentração em relação ao substrato oxidável, são capazes de inibir ou retardar substancialmente a oxidação daquele substrato (KAUR et al., 2008). Parâmetros físico-químicos como: Teores de antocianinas, fenóis totais, taninos e ácido ascórbico são frequentemente estudados sua correlação com capacidade antioxidante de frutas (POZZAN et al. 2012; CANTILLANO et al., 2012; GUEDES et al., 2017). Silva et al. (2011), avaliando a capacidade antioxidante em frutas produzidas na região sul do RS, além de demonstrarem tal fato, também demonstraram que os métodos TEAC-ABTS e TEAC-DPPH são equivalentes para avaliar a capacidade antioxidante.

A maior parte dos compostos fenólicos são solúveis em água e compostos orgânicos devido ao fato de não se encontrarem no estado livre na natureza, mas sob a forma de ésteres ou de heterosídeos. Além disso, possuem, em geral, características ácidas, podendo ser isolados através de sua solubilidade em soluções fracamente básicas como, por exemplo, em solução de carbonato de sódio (MONTEIRO et al., 2005).

Nos processos de solubilização de solutos polares em água, a ligação de hidrogênio entre soluto e solvente é um fator determinante na solubilidade e a regra geral "o semelhante dissolve o semelhante" deve ser usada com cuidado. Assim, o etanol (C_2H_5OH) mistura-se com água em todas as proporções enquanto o cloreto de etila (C_2H_5Cl), que possui quase o mesmo momento dipolar, é praticamente insolúvel em água. Dessa forma, a maior parte dos haloalcanos tendem a ser pouco solúveis em água e mais solúveis em solventes de baixa polaridade.

Por outro lado, um maior número de grupos OH em uma cadeia carbônica implica no incremento das ligações de hidrogênio entre o soluto e a água, aumentando a solubilidade. Assim, a alta solubilidade da sacarose e de outros açúcares em água é resultado do maior número de ligações de hidrogênio do tipo soluto-solvente.

Os fenóis insolúveis em água dissolvem-se em solução aquosa de hidróxido de sódio, mas (exceto alguns nitrofenóis) não se dissolvem em solução aquosa de bicarbonato de sódio devido a sua menor acidez ($pK_a \sim 10$) quando comparada com os ácidos carboxílicos (Figura 13b). Já os álcoois insolúveis em água, por serem menos ácidos ($pK_a \sim 16$), não se dissolvem em solução aquosa de bicarbonato de sódio nem de hidróxido de sódio (MARTINS et al, 2013).

2.6 Fatores que afetam a distribuição e presença dos compostos fenólicos

A presença e distribuição dos compostos fenólicos nos vegetais dependem de fatores como ordem e família do vegetal, bem como da variação das espécies, condições edafoclimáticas, stress metabólico, entre outras. Por exemplo, o acesso à luminosidade, especialmente de raios ultravioleta, favorece a formação dos flavonóides. Assim, plantas cultivadas em estufas, onde os raios ultravioletas são bloqueados, o conteúdo de flavonoides é reduzido. Por outro lado, locais de cultivo com alta irradiação solar favorecem a formação desses compostos, por exemplo, os vegetais que crescem na Espanha ou na África do Sul são apontados como contendo de 4 a 5 vezes mais flavonóides que os que crescem no Reino Unido (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004; TOURRE et al. 2011).

Em uvas, a composição é definida pela interação entre clima, solo, cultivar (variedade e porta-enxerto) e práticas culturais que, associados, definem o "terroir" de uma determinada região vinícola (LEEUWEN et al., 2004; ZSÓFI et al., 2009). A temperatura do ar é um dos principais fatores edafoclimáticos para cultura da videira, que afeta a fisiologia da videira e a qualidade das uvas. Em condições térmicas elevadas, a concentração de açúcar aumenta e a de ácido diminui simultaneamente. Os vinhos elaborados nestas condições apresentam maiores teores de álcool, baixa acidez e valores de pH elevados, afetando negativamente a intensidade e qualidade do aroma, cor e longevidade (TEIXEIRA et al., 2012). Luciano et al., trabalhando com as condições meteorológicas e tipo de solo na composição da uva 'Cabernet Sauvignon', conseguiram demonstrar esses efeitos nas características físico-químicas da uva, com exceção dos compostos fenólicos. Por outro lado, em pêssegos, Toralles *et al.* (2008) observaram que as condições climáticas favoráveis na pré-colheita podem estar relacionadas com o aumento da acidez titulável, sólidos solúveis, fenóis totais e firmeza. De modo geral, esse aumento foi observado na safra 2003/2004 que teve baixo índice pluviométrico, menores temperaturas e alta irradiação solar em relação à safra anterior, afetando principalmente fenóis totais.

Além da influência nas características físico-químicas, o frio influencia no número de safras por ano para cultura da videira. Nas regiões de clima temperado, devido a ocorrência de temperaturas baixas durante o outono-inverno, existe a possibilidade de uma safra, enquanto que nas regiões tropicais mais de uma (RICCE et al., 2013). O acúmulo de temperatura em graus-dia é um índice muito empregado

para a determinação do ciclo da videira e a escolha da mais adequada por região climática. Por exemplo, a Niágara Rosada exige 1.550 graus-dia (PEDRO JÚNIOR et al., 1994), enquanto Itália e Rubi necessitam em torno de 1.990 graus-dia (BOLIANI; PEREIRA, 1996).

2.7 Solubilidade de substância orgânicas

A solubilidade de compostos químicos orgânicos é um assunto de extrema importância no mundo da química e com aplicação em diversas áreas tecnológicas, como materiais, medicamentos e meio ambiente (MARTINS et al., 2019).

Na química orgânica, os compostos fenólicos são uma classe de compostos químicos que apresentam um grupo hidroxilo ou mais ligado diretamente a um grupo hidrocarboneto aromático (Figura 5). O mais simples é a classe de fenol, que também é chamado ácido carbólico. Os compostos fenólicos são classificados como fenóis simples ou polifenóis, com base no número de unidades de fenol na molécula. No grupo dos polifenóis estão todos compostos discutidos no item 2.5 e sua solubilidade segue a teoria da solubilidade dos compostos orgânicos (HUUSKONEN, 2000).

Aqui, discutiremos inicialmente a solubilidade dessas espécies em termos, tipo predominante de ligação química, estrutura molecular, polaridade e tipos de interação intermolecular. Tal fato é de suma importância para entender a operação de extração sólido líquido e seu mecanismo transferência de massa (RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2012).

Com relação a estrutura molecular, a solubilidade de um soluto em um solvente está diretamente relacionada com a polaridade das ligações e das espécies químicas presentes na estrutura de uma molécula. Van der Waals foi o primeiro a mostrar que a solubilidade é dependente das forças de atração intermoleculares (MARTINS et al., 2013).

Essas forças de atração são classificadas em três tipos que variam conforme a intensidade: a Ligação de Hidrogênio (forte intensidade), Dipolo Permanente ou dipolo-dipolo (média intensidade) e Dipolo Induzido ou Forças de London (fraca intensidade). A relação entre força intermolecular e solubilidade é que para que um soluto se dissolva num solvente, a nova interação precisa ser mais intensa do que as já existentes. Sendo assim, geralmente solutos polares se dissolvem em solventes também polares, enquanto os solutos apolares em solventes apolares, porém não vale como regra porque tem que ser termodinamicamente viável. Por exemplo, no

processo de dissolução da sacarose pela água existe interações de hidrogênio entre as moléculas que, em questão de intensidade, são as mais fortes quando comparadas com as demais interações, como mostra Figura 6 (QUINTEL e HULLIGER, 1999, MARTINS et al., 2013).

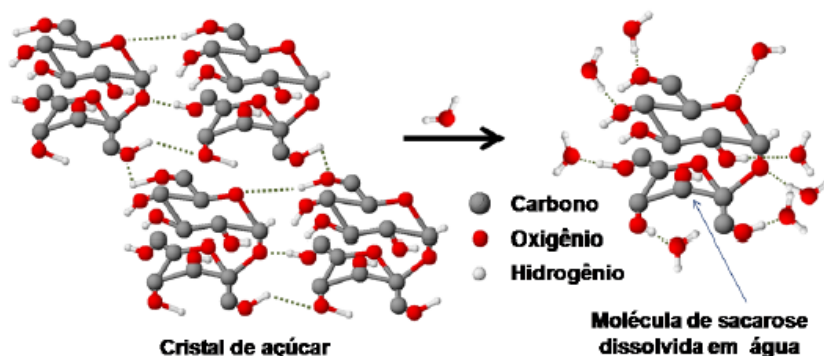


Figura 6. Esquema simplificado da dissolução do açúcar. Fonte: Martins et al., 2013.

Sob o aspecto termodinâmico, a dissolução de um sólido ou de um líquido em outro líquido é um processo que requer energia necessária para vencer as atrações existentes entre as moléculas que constituem o soluto, bem como vencer as forças existentes entre as próprias moléculas do solvente. Ou seja, as forças de atração entre as moléculas do soluto e do solvente devem ser intensas o suficiente para compensar o rompimento das forças de atração entre as moléculas do soluto e entre as moléculas do solvente. Portanto, o processo de dissolução de qualquer espécie é explicado de maneira adequada através da análise da energia que surge do estabelecimento de novas interações entre soluto e solvente, além dos fatores relacionados à variação de entropia (ΔS), ou seja, no processo de dissolução é favorecido quando o valor do ΔS é negativo, zero ou fracamente positiva. Por outro lado, se a variação de entalpia (ΔH) for muito positiva, a ΔS não será suficiente para resultar uma variação de energia livre (ΔG) menor que zero, sendo o processo de dissolução não espontâneo (PRAUSNITZ et al., 1999).

Como vimos no item 2.5, as antocianinas são derivadas de sais flavílicos, solúveis em água, que na natureza estão associados a moléculas de açúcar. Portanto parte da sua dissolução segue a Figura 6, enquanto a outra parte segue a solubilidade dos fenóis em água (Figura 7). A ligação de hidrogênio entre fenol e a água explica a

solubilidade desses compostos, porém os fenóis têm uma solubilidade limitada em água devido ao número elevado de átomos de C no anel (MARTINS et al., 2013).

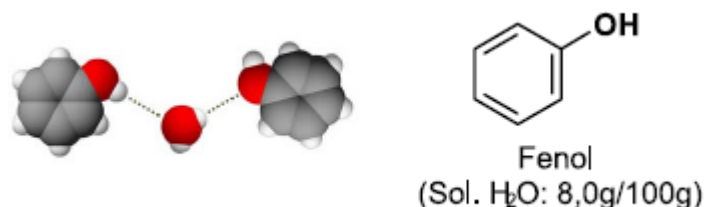


Figura 7. Solubilidade do Fenol em água.

Os compostos fenólicos são polifenóis que seguem a solubilidade dos fenóis em água, porém uma mistura de solvente, como metanol e água acidificado com HCl ou etanol e água, ambos acidificados com HCl, pode favorecer a extração desses compostos frente ao uso somente da água na dissolução desses compostos (MAIER et al., 2009; ROCKENBACK et al., 2011; VERGARA; SALINAS et al., 2015). Sahpazidou et al. (2014), trabalhando com extratos fenólicos de uva in vitro com atividade anticarcinogênica, citam a utilização do sistema metanol e água acidificado na proporção (MeOH)/H₂O/1.0 N HCl (90:9.5:0.5 v/v). Entretanto, grande parte dos autores que trabalham com extratos fenólicos acidificados não se preocuparam em estudar o efeito da relação pH versus solvente e água. Porém, a teoria diz que em pH baixo, o equilíbrio do grupo fenólico fique totalmente protonado e mais solúvel em solventes menos polares. É claro, que depende da colaboração dos grupos funcionais próximos ao grupo fenol envolvido na questão que podem estar retirando ou doando elétrons. Tal fato pode alterar o pK do fenol em questão e sua solubilidade.

Devido à complexidade da extração desses compostos, alguns trabalhos se dividem em dois grupos: solúveis em água e insolúveis. Por exemplo, LOU et al. (2014), trabalhando com extratos de compostos fenólicos solúveis e insolúveis de Calamondin, observaram que a extração aquosa a frio beneficiou o ácido caféico e flavonóides, enquanto a extração a quente o ácido ferúlico, o ácido p-cumárico e o ácido gálico.

2.8 Extração sólido-Líquido

É uma operação unitária que está relacionada à extração de um constituinte solúvel de um sólido por meio de um solvente. Também conhecida por **lixiviação**, é um dos métodos de separação mais usados na indústria. Porém a eficiência do processo de extração é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Existem duas técnicas de extração: contínua ou descontínua. Se a substância for mais solúvel no solvente orgânico do que na água recorre-se ao método descontínuo, caso contrário utiliza-se o método contínuo. A escolha do solvente é feita a partir da facilidade de dissolução da substância em que se pode isolar o soluto extraído. Caso seja necessária energia (aquecimento) pode-se utilizar uma técnica na qual é utilizado solvente em ebulição (PEZZINI, 2017).

Na operação normal de extração verificam-se três etapas principais (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995): 1. Dissolução do constituinte solúvel; 2. Separação da solução do resíduo sólido insolúvel; 3. Lavagem do resíduo sólido, a fim de remover substâncias solúveis indesejáveis, ou, ainda, para obter a maior quantidade possível de substância solúvel. Após o contato, é necessária a separação do solvente seguida de purificação do soluto, recuperando o solvente utilizado. Chama-se de “micela retida” a solução do solvente com o soluto de interesse, e “micela absorvida” a mesma solução, que se mantém junto ao sólido inerte. Ao final do processo tem-se o que é apresentado na Figura 8 em forma de fluxograma.



Figura 8. Fluxograma simplificado do processo de extração sólido-líquido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É considerada uma técnica fácil e de baixo custo. As condições do processo são responsáveis pela eficiência da extração dos compostos de interesse e por isso, é de extrema importância o estudo de parâmetros como temperatura, razão sólido/líquido, tamanho de partícula e tempo e contato (RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2012).

Também conhecida por lixiviação, a extração está relacionada à extração de um constituinte solúvel de um sólido por meio de um solvente. O processo pode ser usado para a produção de uma solução concentrada de um material sólido valioso, ou para remover um sólido insolúvel, como um pigmento, de um material solúvel com o qual está contaminado (BART; PILZ, 2011).

O método utilizado para a extração é determinado pela proporção do constituinte solúvel presente, sua distribuição no sólido, a natureza do sólido e o tamanho das partículas. Se o soluto for uniformemente disperso no sólido, o material próximo à superfície será dissolvido primeiro, deixando uma estrutura porosa no resíduo sólido. O solvente terá então que penetrar nesta camada externa antes que possa atingir mais soluto, e o processo se tornará progressivamente mais difícil e a taxa de extração diminuirá. Se o soluto formar uma proporção muito alta do sólido, a estrutura porosa pode se quebrar quase imediatamente para dar um depósito fino de resíduo insolúvel e o acesso do solvente ao soluto não será impedido (RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2012).

Durante as etapas da extração sólido-líquido, principalmente na primeira, observa-se três fenômenos consecutivos de transferência de massa entre as fases. Primeiramente, a mudança de fase do soluto conforme ele se dissolve no solvente, em segundo lugar, sua difusão através do solvente nos poros do sólido para o exterior da partícula e, em terceiro lugar, a transferência de o soluto da solução em contato com as partículas para o volume principal da solução. Qualquer um desses três processos pode ser responsável por limitar a taxa de extração, embora o primeiro processo geralmente ocorre tão rapidamente que tem um efeito insignificante na taxa geral (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995; FRANCO et al. 2007).

Em alguns casos, o material solúvel é distribuído em pequenas bolsas isoladas em um material impermeável ao solvente, como ouro disperso na rocha, por exemplo. Em tais casos, o material é triturado de modo que todo o material solúvel seja exposto ao solvente. Se o sólido tiver uma estrutura celular, a taxa de extração

será geralmente comparativamente baixa porque as paredes das células fornecem uma resistência adicional. Na extração do açúcar da beterraba, as paredes celulares desempenham a importante função de impedir a extração de constituintes indesejáveis de peso molecular relativamente alto, e a beterraba deve, portanto, ser preparada em tiras longas de modo que uma proporção relativamente pequena das células seja rompida. Na extração do óleo das sementes, o soluto é ele próprio líquido (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995; KAJIHARA et al., 2013).

A seleção do equipamento para um processo de extração é influenciada pelos fatores responsáveis por limitar a taxa de extração. Assim, se a difusão do soluto através da estrutura porosa dos sólidos residuais é o fator de controle, o material deve ser de tamanho pequeno de forma que a distância que o soluto tem que percorrer seja pequena. Por outro lado, se a difusão do soluto da superfície das partículas para o volume da solução for o fator de controle, um alto grau de agitação do fluido é necessário. Existem fatores importantes a serem considerados, tais como: tamanho de partícula, solvente, temperatura, pH, agitação e gradiente de concentração (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995, FILHO, 2015)

Com relação a influência do tamanho da partícula na taxa de extração, quanto menor o tamanho, maior é a área interfacial entre o sólido e o líquido e, portanto, maior é a taxa de transferência do material e menor é a distância que o soluto deve se difundir dentro do sólido. Porém a superfície pode não ser usada de forma tão eficaz com um material muito fino se a circulação do líquido for impedida e a separação das partículas do líquido e a drenagem do resíduo sólido forem dificultadas. É geralmente desejável que a faixa de tamanho de partícula seja pequena, de modo que cada partícula requeira aproximadamente o mesmo tempo para extração. Por outro lado, partículas muito finas devem ser evitadas porque podem entupir os interstícios das partículas maiores e, assim, impedir o fluxo do solvente (FILHO, 2015).

O solvente escolhido deve ter boa seletividade e sua viscosidade deve ser suficientemente baixa para circular livremente. Geralmente, um solvente relativamente puro será usado inicialmente, embora à medida que a extração prossegue a concentração de soluto aumentará e a taxa de extração diminuirá progressivamente, primeiro porque o gradiente de concentração será reduzido e, em segundo lugar, porque a solução geralmente se tornará mais viscosa (FILHO, 2015).

A solubilidade do material que está sendo extraído aumentará com a temperatura para dar uma taxa de extração mais alta. Também tem influência na constante de equilíbrio. Tal fato é exemplificado na Figura 9 para extração sólido-líquido de favas de baunilha em três diferentes temperaturas usando como solvente uma mistura de 60% etanol-água. As frações mássicas do soluto X_β e X_γ são respectivamente, na fase sólida e na fase solvente para uma constante de equilíbrio de 0,86. Além disso, o coeficiente de difusão também aumenta com o aumento da temperatura e, com isso, aumenta o coeficiente de transferência e, conseqüentemente, a taxa de extração. Em alguns casos, o limite superior de temperatura é determinado por considerações secundárias, como, por exemplo, a necessidade de evitar a ação de enzimas durante a extração do açúcar (FILHO, 2015). Já o pH dependente da do sistema de extração sólido líquido, por exemplo, BRUNICHE-OLSEN (1969), demonstrou baixa influência na extração do açúcar da cana, mas pode influenciar na inversão da sacarose. Por outro lado, os compostos fenólicos são fortemente dependentes em seu processo de extração como foi comentado no item solubilidade.

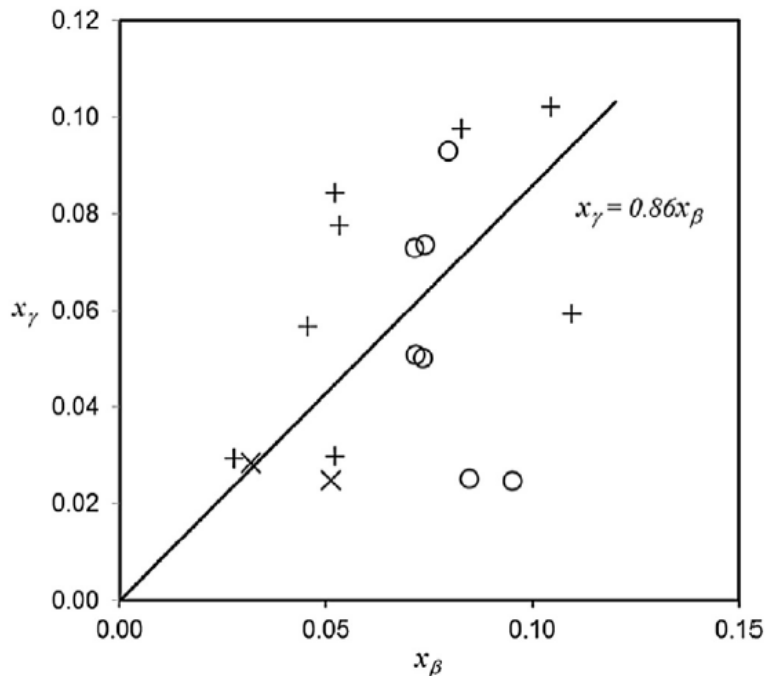


Figura 9. Curva de equilíbrio das frações mássicas de soluto durante uma extração utilizando solvente 60% etanol-água. Pontos experimentais (o) 30 °C, (x) 40 °C e (+) 50 °C (CASTILLO-SANTOS et al., 2017).

Com relação a agitação do fluido durante o processo de extração aumenta a difusão de redemoinhos e, portanto, a transferência de material da superfície das partículas para a maior parte da solução. A agitação de suspensões de partículas finas evita a sedimentação e é feito um uso mais eficaz da superfície interfacial.

O gradiente de concentração é um fator importante durante o processo de extração e surge em função da maneira como o solvente é alimentado. Ao alimentar solvente em sólidos concorrentes, há o contato entre as fases até o momento de equilíbrio entre a quantidade de soluto presente em ambas. Como o interesse é retirar a maior parcela possível deste, a solução é alimentá-los em contracorrente de forma que o solvente com baixa concentração de soluto sempre entre em contato com a matéria-prima recém-alimentada, assim mantendo elevado o gradiente de concentração (LAMUSSE, 1980). Extratores industriais bem conhecidos como o Bollman e Rotocel funcionam em contracorrente (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995).

Normalmente, o processo de extração ocorre de forma descontínua. O tipo de equipamento utilizado dependerá da natureza do sólido e de sua granulometria. A principal diferença entre sólidos grosseiros e finos é que os primeiros têm velocidades de sedimentação mais elevadas, separando-se facilmente da fase líquida, ao passo que partículas finas permanecem junto ao líquido especialmente se ao sistema não for fornecida a agitação necessária. Conforme já mencionado, a velocidade de extração será uma função da velocidade relativa entre sólido e líquido. Em algumas instalações, o sólido está fixo e o líquido flui através do leito de partículas; em outras, o sólido e o líquido se deslocam em contracorrente. Para o caso do deslocamento sólido-líquido em contracorrente, existem extratores contínuos capazes de realizar este processo. Uma planta-piloto pode fornecer, em menor escala, os dados de uma operação de extração necessários ao estudo de um processamento industrial. A Figura 10 mostra uma planta-piloto de extração contínua onde a alimentação do sólido acontece em D1, parafuso de alimentação do sólido. O solvente é alimentado em D2. Em E2, aquecimento do solvente que pode ser controlado através do painel de controle. Com relação às demais condições e siglas da Figura 10 se tem: (D3) micela retida; (D4) retirada do resíduo exaurido; (G1) bomba de alimentação do solvente à 2 rpm; (J1) parafuso extrator. A calda é o solvente em contato com o resíduo no fim da rosca (DIDATECH, 2018).



Figura 10. Planta piloto de extração contínua sólido-líquido.

3 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. F. L. S. **Estudo das Vias Metabólicas das plantas na síntese de pigmentos naturais**. 2017. 61 f. Dissertação (Ciências Farmacêuticas) – Universidade Fernando Pessoa, 2015.

AMERINE, M.A., OUGH, C.S. **Methods for the analysis of musts and wine**. New York: John Wiley and Sons, 1987.

ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P.; ROBARDS, K.; RYAN, D. Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. **Analyst**, v. 125, p. 989–1009, 2000.

ARVANITOYANNIS, I.S; LADAS, D.; MAVROMATIS, A. Wine Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste. In: ARVANITOYANNIS, I.S. Waste Management for the Food Industries. 1a ed, EUA: Elsevier, 2008. p. 413-452.
BART, H. J.; PILZ, S. Industrial Scale Natural Products Extraction. 1. ed. Germany: Wiley-VCH, 2011. 296 p.

BENDER, A. B. B. Fibra alimentar a partir de casca de uva: desenvolvimento e incorporação em bolos tipo muffin. 2015. Universidade Federal de Santa Maria. Dissertação (Ciência e tecnologia de alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

BOLIANI, A. C., PEREIRA, F. M. Avaliação fenológica de videiras (*Vitis vinifera* L.) cultivares Itália e Rubi, submetidas à poda de renovação na região oeste do estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 18, n. 2, p. 193-200, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria no 259** de 31 de maio de 2010. Estabelece a complementação dos padrões de identidade e qualidade do vinho e derivados da uva e do vinho. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta> > Acesso em: 20 nov. 2012.

BRUNICHE-OLSEN, H. Diffusion of beet and cane. Sugar technology. Review, 1969.
CANTILLANO R. F. F.; ÁVILA, J. M. M.; PERALBA, M. C. R.; PIZZOLATO, T. M.; TORALLES, R. P. Actividad antioxidante, compuestos fenólicos y ácido ascórbico de frutillas en dos sistemas de producción. 2012. **Horticultura Brasileira** 30 (4): 620-626. <https://doi.org/10.1590/S0102-05362012000400010>.

CASTILLO-SANTOS, K. A.; RUIZ-LOPEZ, I. I.; B, G.C. RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C. A.; CARRILLO-AHUMADA, J. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. **Journal of Food Engineering**, Mexico v.192, p. 36-44. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.020> 0260-8774

CHENG, V. J.; BEKHIT, A. E. A.; MCCONNELL, M.; MROS, S.; ZHAO, J.. Effect of extraction solvent, waste fraction and grape variety on the antimicrobial and antioxidant activities of extracts from wine residue from cool climate. **Food Chemistry**, v.134, p.474-482, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.103>.

COOK, N. C.; SAMMAN, S. Flavonoids—Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources, **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 7, n. 2, p. 66-76, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(95\)00168-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(95)00168-9).

DEBASTIANI, G. LEITE, A.C. JUNIOR, C. A. W.; BOELHOUWER, D. I. B. Cultura da uva, produção e comercialização de vinhos no brasil: origem, realidades e desafios. *Revista Cesumar Ciências Humanas e Sociais Aplicadas*, v.20, n.2, p. 471-485, jul./dez. 2015.

DEGÁSPARI, C. H. WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. Antioxidants properties of phenolic compounds. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DIDATECH – Equipamentos para ensino prático

FERNANDES, L.; CASAL, S.; CRUZ, R.; PEREIRA, J. A.; RAMALHOSA, E.. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. **Food Research International**, v. 50, p.161-166, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.039>.

FERRARI, V. **A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos**, 2010, 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Econômicas) Universidade de Caxias do Sul.

FERREIRA, E. T. D.; ROSINA, C. D.; MOCHIUTTI, F. G. Processo de produção do vinho fino tinto. In: IV Encontro de Engenharia de Produção Agroindustrial, 2010, Campo Mourão – Paraná. **Anais eletrônicos...**Campo Mourão: UTFPR, 2010. Disponível em: <http://www.fecilcam.br/anais/iv_eepa/data/uploads/5-engenharia-do-produto/5-02-com-nomes.pdf>. Acesso em 18 de fevereiro de 2020.

FILHO, A. C. A. C. **Extração sólido-líquido a quente de lipídios de alimentos industrializados**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas - campus avançado de Poços de Caldas, MG 2015.

FILHO, A. C. P.; CASTRO S. C. F. S. Identificação das classes de metabólitos secundários em extratos etanólicos foliares de *Campomanesia adamantium*, *Dimorphandra mollis*, *Hymenaea stigonocarpa*, *Kielmeyera lathrophytum* e *Solanum lycocarpum*. **Macapá**, v. 9, n. 1, p. 89-101, 2019. [https://doi: 10.18468/estcien.2019v9n1.p89-101](https://doi.org/10.18468/estcien.2019v9n1.p89-101).

FRANCO, D., SINEIRO, J., PINELO, M., NÚÑEZ, M.J., 2007. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**. Food Eng. 79, 150 e 157. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.01.047.

FREITAS, A. A.; FRANCELIN, M. F.; HIRATA, G. F.; CLEMENTE, E.; SCHMIDT, F. L. Atividades das enzimas peroxidase (POD) e polifenoloxidase (PPO) nas uvas das cultivares benitaka e rubi e em seus sucos e geleias. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 172-177, 2008.

FRÉMONT, L. Biological effects of resveratrol. **Life Sciences**, v. 66, n. 8, p. 663-673, 2000. DOI:10.1016 / s0024-3205 (99) 00410-5. 8

FUMAGALI, E.; GONÇALVES, R. A. C.; MACHADO, M. F. P. S.; VIDOTI, G. J.; OLIVEIRA, A. J. B. Produção de metabólitos secundários em cultura de células e tecidos de plantas: O exemplo dos gêneros *Tabernaemontana* e *Aspidosperma*. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18, n. 4, p. 627-641, 2008.

GAVA, A.; FICAGNA, E.; ROSSATO, S. B. Características fermentativas de leveduras comerciais em mosto de uva. **Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos**, v. 3, n. 1, p. 1 – 9, 2017.

GENC, M.; GENC, S.; GOKSUNGUR, Y. (2017). Exergy analysis of wine production: Red wine production process as a case study. **Applied Thermal Engineering**, v.117 p.511-521, 2017.

GIL, M. I.; TOMAS-BARBERAN, F. A.; HESS-PIERCE, B.; KADER, A. A. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n. 17, p.4976-4982, 2002.

GLAMPEDAKI, P.; DUTSCHK, V. Stability studies of cosmetic emulsions prepared from natural products such as wine, grape seed oil and mastic resin. Colloids and Surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v.460, p.306-311, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.048>.

GOLDBERG D.M.; KARUMANCHIRI A.; NG, E.; YAN, J.; DIAMANDIS, E.P.; SOLEAS, G. J. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, v. 43, p. 1245-1250, 1995.

GONÇALVES, F. **A mágica da colheita** - Escrivinhos. [s. l.], 2015. Disponível em: <http://www.escrivinhos.com.br/2015/04/a-magica-da-colheita.html>. Acesso em: 25 maio. 2020.

GONZÁLEZ-CENTENO, M.R; COMAS-SERRA, F.; FEMNIA, 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-PARAMÁS, A.M.; ESTEBAN-RUANO, S.; SANTOS-BUELGA, C.; PASCUAL-TERESA, S.; RIVAS-GONZALO, J.C. Flavanol Content and Antioxidant Activity in Winery Byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.234-238, 2004.

GUEDES, M. N. S.; PIO, R.; MARO, L. A. C.; LAGE, F. F.; PATT-ABREU, C. M.; SACZK, A. A. Antioxidant activity and total phenol content of blackberries cultivated in a highland tropical climate. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 39, n. 1, p. 43-48, Jan.Mar., 2017. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v39i1.28413>

GRAINGER, K.; TATTERSALL, H. **Food Industry Briefing Series** - Wine production: vine to bottle. UK: Blackwell Publishing, 2005. 149 p.

GRANATO, D.; MAGALHÃES CARRAPEIRO, M.; FOGLIANO, V.; van RUTH, S. M. Effects of geographical origin, varietal and farming system on the chemical composition and functional properties of purple grape juices: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v.52, p.31-48, 2016.

HAAS, L. I. R. **Caracterização e Estudo de Compostos em Sucos e Blends de Uvas Americanas Produzidas em Pelotas-RS. 2007.** 97f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-R, 2007.

HARWOOD, M.; DANIELEWSKA-NIKIEL, B.; BORZELLECA, J. F.; FLAMM, G. W.; WILLIAMS, G. M.; LINES, T. C. A critical review of the data related to the safety of quercetin and lack of evidence of in vivo toxicity, including lack of genotoxic/carcinogenic properties. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, p. 2179–2205, 2007.

HERNANDES, J. V. **Elaboração de farinha de uva a partir de subproduto da indústria vitivinícola: qualidade nutricional e de compostos bioativos.** UNIPAMPA, 2014. 37 f. Monografia (Processos Agroindústrias) – Universidade Federal do Pampa. Bagé, 2014.

HUERTA, M. M. **Bagaço de uva: aproveitamento, avaliação e aplicação em pré-mistura para bolo.** UFSM, 2018. 86 f. Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Ciências Rural, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2018.

HUUSKONEN, J. Estimation of Aqueous Solubility for a Diverse Set of Organic Compounds Based on Molecular Topology. **Journal for Chemical Information and Computer Scientists.** v. 40, p. 773 - 777. 2000. DOI <https://doi.org/10.1021/ci9901338>

IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588#resultado>> Acesso em 23 de Outubro de 2019.

IBRAVIN. **Instituto Brasileiro do Vinho**. Disponível em: < www.ibravin.com.br > Acesso em: 21 de novembro de 2012.

IVV- Instituto da vinha e do vinho. **Evolução da Produção Mundial de Vinho**, 2018. Disponível em: <<https://www.ivv.gov.pt/np4/6953.html>> Acesso em 28 de Outubro de 2020.

JARA PALACIOS, M. J.; HERNANZ, D.; ESCUDERO-GILETE, M.L.; HEREDIA, F.J. Antioxidant potential of White grape pomaces: Phenolic composition and antioxidant capacity measured by spectrophotometric and cyclic voltammetry methods. **Food Research International**. v. 66, p. 150-157, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.009>

JACQUES, A. C. ZAMBIAZI, R. C. Z. Fitoquímicos em amora-preta (Rubus spp). Semina: **Ciências Agrárias**, v. 32, n. 1, p. 245-260, 2011.

JIMÉNEZ, J P.; SERRANO, J.; TOBERNETO, M.; ARRANZ, S. M. D.; DÍAZ-RUBIRO, M. E.; GARCÍA-DIZ, L.; GOÑI, I.; SAURA-CALIXTO, F.. Effects of grape antioxidant dietary fiber in cardiovascular disease risk factors. **Nutrition**. v. 24, p. 646-653. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2008.03.012>.

KAJIHARA, V. Y.; SAKAMOTO, M. S. C.; MENEZES, M. L.; PEREIRA, N. C. Extração de óleo de semente de uva da variedade bordô por soxhle. VIII encontro internacional de produção científica. 2013 Cesumar Paraná. **Anais eletrônicos**. Marigá, Paraná.2013.

KAMENICKOVA, A.; Anzenbacherova, E.; Pavek, P.; Soshilovd, A. A.; Denison, M. S.; Zapletalova, M.; Anzenbachere, P.; Dvoraka, Z. Effects of anthocyanins on the AhR–CYP1A1 signaling pathway in human hepatocytes and human cancer cell lines. **Toxicology Letters**, v. 221, p. 1-8, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.05.007>.

KAUR, M; MANDAIR, R.; AGARWAY, R.; AGARWAY, R. Grape seed extract induces cell cycle arrest and apoptosis in human colon carcinoma cells. *Nutrition and Cancer*, v.60, p.2-11, 2008. <https://doi.org/10.1080/01635580802381295>

KHACHIK, F.; CARVALLHO, L.; BERNSTEIN, P. S.; MUIR, G. J.; ZHAO, D. Y.; KATZ, D. Y. Chemistry, distribution, and metabolism of tomato carotenoids and their impact on human health. **Experimental Biology and Medicine**, v. 227, n. 10, p. 845-851, 2002. <http://doi: 10.1177/153537020222701002>.

KLINGER, A. C. K.; TOLEDO, G. S. P. Leila P. S.; MASCHKE, F.; CHIMAINSKI, M, SIQUEIRA, L. Bagaço de uva como ingrediente alternativo no arraçoamento de coelhos em crescimento Grape marc as alternative ingredient in feeding of growing rabbits. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.43, n.9, p.1654-1659, set, 2013.

KRIKORIAN, R.; NASH, T. A.; SHIDLER, M. D.; SHUKITT-HALE, B.; JOSEPH, J. A. Concord grape juice supplementation improves memory function in older adults with mild cognitive impairment. **British Journal of Nutrition**, v. 103, n. 5, p. 730-734, Dec. 2010. <http://doi: 10.1017/S0007114509992364>.

KRUGER, J. F.; SIMONAGGIO, D.; KIST, N. L.; BÖCKEL W. J. Caracterização físico-química de farinha de resíduos da indústria do vinho da serra gaúcha. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 35, n. 3, p. 471-484, set./dez. 2018.

LAMUSSE, J. P. Pratical Aspectd of Cane Diffusion; Sugar **Tecnology Reviews**, n.7, p. 197-253,1980.

LEE, C. Y.; JAWORSKI, A. Major phenolic compounds in ripening white grapes. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, n. 1, p. 43-46, 1989.

LEEUWEN, C. V.; FRIANT, P.; CHONÉ, X.; TREGOAT, O. Influence of climate, soil, and cultivar on terroir. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.55, p.207-217, 2004.

LOU, S. N.; LIN, Y. S.; HSU, Y. S.; CHIU, E. M.; HO, C. T.. Soluble and insoluble phenolic compounds and antioxidant activity of immature calamondin affected by solvents and heat treatment. **Food Chemistry**. v.161 p.246-253, 2014.DOI:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.009>

LUNA-VITAL, D.; CORTEZ, R.; ONGKOWIJOYO, P.; MEJIA, E.G. Protection of color and chemical degradation of anthocyanin from purple corn (*Zea mays* L.) by zinc ions and alginate through chemical interaction in a beverage model. **Food Research International**, v. 105, p. 169-177. 2018.

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

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B.. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 124J8-1255, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>

MELLO, L. M. R. DE. Vitivinicultura brasileira: panorama 2018. 2019. (**Comunicado Técnico 210**). Bento Gonçalves, Embrapa, p. 12, 2019.

MILANI, L. I. G.; TERRA, N. N.; FRIES, L. L. M.; CICHOSKI, A. J.; REZER, A. P. S.; BACKES, A. M.; PARODIA, C. G. Atividade antioxidante e antimicrobiana in vitro de extratos de caqui (*Diospyros kaki* L.) cultivar Rama Forte. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 118-124, 2012.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. TANINOS: UMA ABORDAGEM DA QUÍMICA À ECOLOGIA. **Química Nova**. v. 28, p. 892-896. 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500029>

NATIVIDADE, M. M. P.; CORRÊA, L. C.; SOUZA, S. V. C.; PEREIRA, G. E.; LIMA, C. O.. Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. **Microchemical Journal**, v.110, p. 665-674, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.08.010>

NIKFARDJAM, M. S. P.; LÁSZLÓ, G.; DIETRICH, H. Resveratrol-derivatives and antioxidative capacity in wines made from botrytized grapes. **Food Chemistry**, v. 96, p.74-79, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.058>.

OLIVEIRA, R. M. C. (2011). **Valorização do Bagaço de uva: Avaliação da potencialidade de produção de Biogás**. 2011 Dissertação Bioquímica. Universidade de Beira Interior, Ciências, Covilhã, v1, 2011.

PEDRO JÚNIOR, M. J.; SENTELHAS, P. C.; MARTINS, F. P. Previsão agrometeorológica da data de colheita para a videira 'Niágara Rosada'. **Bragantia**, Campinas, v.53, n.1, p.113-9, 1994.

PEZZINI, V. **Produção de extratos enriquecidos com flavonóides a partir de co-produtos da elaboração de suco de uva**. 2017. Dissertação de mestrado em Biotecnologia. Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2017.

PEREIRA JÚNIOR, E.S.; MEDEIROS, N. S.; DANI, C.; FUNCHAL, C. Suco de uva: fonte de compostos bioativos com benefício à saúde. **Nutrição Brasil**, v. 12, n. 3, mai/jun, 2013.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção**. 2016. 102 f. Dissertação (Engenharia Química) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

POZZAN, M. S. V.; BRAGA, G. C.; SALIBE, A. B. Teores de antocianinas, fenóis totais, taninos e ácido ascórbico em uva 'bordô' sobre diferentes porta-enxertos. **Revista Ceres**, v. 59, n.5, p. 701-708, 2012

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

PROZIL, S.; MENDES, J. A., EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C.. Caracterização química e estrutural do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica. **Milenium**, v. 44, p. 23-40, 2013.

QUINTEL, A.; HULLIGER, J. A theoretical base for optimising intermolecular interactions driving polarity formation in channel-type host–guest materials. **Chemical Physics Letters**. v. 31, p. 567 – 571. 1999. DOI 10.1016/s0009-2614(99)01003-9.

RANDHIR, R.; LIN, Y-T.; SHETTY, K. Stimulation of phenolics, antioxidant and antimicrobial activities in dark germinated mung bean sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. **Process Biochemistry**, v. 39, n. , p. 637-646, 2004.

REGINATO, C. E. R. **O impacto do transporte da uva sobre a composição química e o perfil sensorial de vinhos finos produzidos no Estado do Rio Grande do Sul**. 2015. 146 f. Tese (Engenharia de Produção – Sistemas de Transporte) – Departamento em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2015.

RIBEIRO, L. F. **Avaliação dos compostos bioativos e atividade antioxidante in vitro e in vivo em bagaços de uvas (Vitis vinifera e Vitis labrusca)**. 2016. 125 f. Tese (Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2017.

RIBÉREAU-GAYON, P., GLORIES, Y.; MAUJEAN, A.; DUBOURDIEU, D. **Handbook of Enology Volume 2: The chemistry of wine stabilisation and treatments**. 2^a edition. England: John Wiley, 2006, 451 p.

RICCE, W. S.; CARAMORI, P. H.; ROBERTO, S. R. Potencial climático para a produção de uvas em sistema de dupla poda anual no estado do Paraná. *Bragantia* v. 72, n. 4, p. 408-415, 2013.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H., BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes**. 5ª edição. Oxford: ButterWorth Heinemann, 2002. 837 p.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J. **Suco de uva**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. 45 p.

ROCKENBACK, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI, V.; GENOVESE, M. I.; GONÇALVES, E. S. S.; FETT, R.. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 174-179, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.137>

RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A.; GONZÁLES, G.; PÉREZ-TRUJILLO, J. P.; GARCÍA-MONTELONGO, F. J. Trans-resveratrol in wines from the Canary Islands (Spain). Analysis by high performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v.76, p.371-375, 2002.

RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C. ARMANDO, V. G; ESINOZA-PÉREZ, D. J.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; ROBLES-OLVERA, V. J. GARCIA-ALVARADO, M. A.. Mass Transfer during Vanilla Pods Solid-Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. **Food Bioprocess Technology**, v. 6, n. 10, p. 2640-2650, out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0975-6>

ROMERO-PÉREZ, A. I; IBERN-GÓMEZ, M.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; TORRE-BORONAT, M. C. Piceid, the major resveratrol derivative in grape juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1533-1536, 1999.

ROWE, C. A.; NANTZ, M. P.; NIEVES JR., C.; WEST, R. L.; PERCIVAL, S. S. Regular consumption of concord grape juice benefits human immunity. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 1/2, p. 69-78, Jan. 2011. <https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0055>.

SAHPAZIDOU, D.; GEROMICHALOS, G. D.; STAGOS, D.; APOSTOLOU, A.; HAROUTOUNIAN, S. A.; TSATSAKIS, A. M; TZANAKAKIS, G. N; HAYES, A. W;

KOURETAS, D.. Anticarcinogenic activity of polyphenolic extracts from grape stems against breast, colon, renal and thyroid cancer cells. **Toxicology Letters**, v. 230, p.218-224, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf8024979>.

SANTANA, M. T. A.; SIQUEIRA, H. H.; LACERDA, R. JR.; LIMA, L. C. O. Physical chemistry and enzymatic characterization of grape Patricia cultivated in Primavera do Leste. **Ciência e agrotecnologia**, v. 32, n. 1, p. 186-190, jan./fev., 2008.

SANTOS, L. P. **Caracterização química e avaliação da propriedade antioxidante de diferentes variedades de uva**. Maringá 2009. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, 2009.

SGAMBATO, A.; ARDITO, R.; FARAGLIA, B.; BONINSEGNA, A.; WOLF, F. I.; CITTADINI, A. Resveratrol, a natural phenolic compound, inhibits cell proliferation and prevents oxidative DNA damage. **Mutation Research**. v.496, p.171-180,2001. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(01\)0023k2-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(01)0023k2-7)

SHROTRIYA, S.; TYAGI, A.; DEEP, G.; ORLICKY, D. J.; WISELL, J.; WANG, X-J; SCLAFANI, R. A.; AGARWAL, R.; AGARWAL, C.. Grape Seed Extract and Resveratrol Prevent 4-Nitroquinoline 1-Oxide Induced Oral Tumorigenesis in Mice by Modulating AMPK Activation and Associated Biological Responses. **Molecular Carcinogenesis**, v. 54, p. 291–300, 2015.DOI: <https://doi.org/10.1002/mc.22099>.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOUZA, V.B.; FUJITA, A.; THOMAZINI, M.; SILVA, E.R.; LUCON, J.F.; GENOVESE, M.F.; FAVARO-TRINDADE, C. S.. Functional properties and stability of spray-dried pigments from Bordô grape (*Vitis labrusca*) winemaking pomace. **Food Chemistry**, v.164, p.380-386, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.049>.

SILVA, R. S.; VENDRUSCOLO, J. L.; TORALLES R. P. Avaliação da capacidade antioxidante em frutas produzidas na região sul do rs. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.17, n.3-4, p.392-400, jul-set, 2011.

TEIXEIRA, A. H. C.; GIULIANO, J. T.; ANGELOTTI, P. F. Delimitação da aptidão agroclimática para videira sob irrigação no Nordeste Brasileiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 2012. v.16, n.4, p.399 – 407, 2012 DOI: 10.1590/S1415-43662012000400010.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 1-10, 2016.

TOURRE, Y. M., ROUSSEAN, D. Western European climate, and Pinot noir grape harvest dates in Burgundy, France, since the 17th century. **CLIMATE RESEARCH**. Vol. 46: 243–253, 2011. DOI:10.3354/cr00991

TORALLES, R. P.; KUHN, C. R. **Bioquímica e análise de alimentos: técnico de agroindústria**. Pelotas; IFSUL, 2013. 244 p.

TORALLES, R. P. **Purê de pêssego [Prunus pérsica (L) Bastsch]: escurecimento e seu controle, comportamento reológico e sensorial**. 2005. 175 f. Tese (Ciência – Área de concentração: Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, 2005.

TORALLES, R.; VENDRUSCOLO, JOÃO L.; MALGARIM, B.; CANTILHANO, R. F.; SCHUNEMANN, A. P. P.; ANTUNES, P. L. Características físicas e químicas de cultivares brasileiras de pêssegos em duas safras. **Current Agricultural Science and Technology**. v. 14, p.327 – 338. 2008.

TRIPOLI, E.; GUARDIA, M.; GIAMMANCO, S.; MAJO, D.D.; GIAMMANCO, M. Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. **Food Chemistry**. v. 107, p. 466-479. 2007.

UENOJO, M.; MARÓSTICA, M. R. JR.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 616-622, 2007.

VEDANA, M. I. S. **Efeito do processamento na atividade antioxidante da uva**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Alimentos) Universidade Federal do Paraná (UFPR), Paraná, 2008.

VERGARA-SALINAS, J. R.; VERGARA, M.; ALTAMIRANO, C.; GONZALEZ, A.; PEREZ-CORREA, J. R.. Characterization of pressurized hot water extracts of grape pomace: Chemical and biological antioxidant activity. **Food Chemistry**, v.171, p.62-69, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.094>.

VINUMDAY. **Como é feito o vinho?** - VinumDay. [s. l.], 2016. Disponível em: <http://blog.vinumday.com.br/como-e-feito-o-vinho/>. Acesso em: 25 maio. 2020.

WATERHOUSE; A. L. Wine and heart disease. **Chemistry & Industry**, p. 338-341. 1995.

WEBER, F.; LARSEN, L.R. Influence of fruit juice processing on anthocyanin stability. **Food Research international**. v. 100, p. 354-365. 2017

WINKEL-SHIRLEY, B. Flavonoid biosynthesis. A colorful model for genetics, biochemistry, cell biology, and biotechnology. **Plant Physiology**, v. 126, p. 485–493, 2001.

ZSÓFI, Z.; GÁL, L.; SZILÁGYI, Z.; SZUCS, E.; MARSCHALL, M.; NAGY, Z.; BÁLO, B. Use of stomatal conductance and pre-dawn water potential to classify terroir for the grape variety Kékfrankos. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v.15, p.36-47, 2009. DOI: 10.1111/j.1755-0238.2008.00036.x.

4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA E/OU TECNOLÓGICA

Parte da produção intitulada “Extração sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdô: solubilidade, capacidade antioxidante, difusividade e rendimento” foi apresentada e aprovada na Revista Ibero-Americana de Ciência Ambientais (RICA V12 N05 2021) e seu resumo já pode ser apreciado na página: <https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/5451> ou no Anexo I. A revista RICA é B1 na área de ciências ambientais que é uma das áreas de concentração do nosso programa. Dos 5 objetivos propostos nesta dissertação, o artigo publicado na RICA contempla dois primeiros.

Os outros 3 objetivos estão sendo preparados para um segundo artigo, onde o seu título provisório será: “Obtenção de extrato fenólico concentrado de resíduo de vinho da cultivar Bordô em escala piloto”.

Os resultados desses dois artigos estão em total conexão com o tema desta dissertação, bem como com o projeto registrado na Propesp:

PE“6200620/032: Potencial antioxidante de extrato fenólico do resíduo da produção de vinho.

Também parte dos resultados foram apresentados em congresso regional:

Otimização do processo de extração de compostos antioxidantes do resíduo da produção de vinho. In: XIV JIC - Jornada de Iniciação Científica, 2021, Pelotas (Anexo I).

A seguir apresento todos os resultados em um único documento:

EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE COMPOSTOS FENÓLICOS A PARTIR DE RESÍDUO DE VINHO DA CULTIVAR BORDÔ: SOLUBILIDADE, CAPACIDADE ANTIOXIDANTE, DIFUSIVIDADE E RENDIMENTO

RESUMO

No processo de produção de vinho o resíduo gerado corresponde em cerca de 20% da matéria-prima, que consiste de engaço, bagaço, sementes e borras ricas em compostos bioativos e valor nutricional que podem ser utilizados como complemento de ração animal ou para a adubação do solo. Visando dar um destino mais nobre para esse resíduo, implantaram-se dois experimentos consecutivos. No primeiro experimento foi investigado o efeito de solventes de extração em compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdô, bem como sua atividade antioxidante *in vitro*. Para tal finalidade, implantou-se um planejamento unifatorial – relação solvente e água – com dois solventes (metanol e etanol) combinados na proporção em volume de 0, 50, 75 e 100% de solvente com água, totalizando 8 tratamentos. Nos extratos resultantes, analisaram-se fenóis totais (FT), antocianinas totais (ANT), capacidade antioxidante (CA) e açúcares redutores (AR); o teor de ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol por CLAE. No segundo experimento, a partir do ótimo do experimento 1, objetivou-se obter um extrato fenólico combinando extração contínua seguido de concentração por evaporação, bem como obter informações preliminares de difusão efetiva, eficiência de operação, rendimento de compostos fenólicos e vazões operacionais. Os resultados indicam que a mistura solvente e água, tanto usando etanol como metanol, na proporção de 50 ou 75%, melhora a extração dos compostos fenólicos pelo aumento da solubilidade e, como consequência, facilita a permeabilidade e transferência desses compostos por difusão. Houve forte correlação direta entre a FT, CA e ANT, sendo que dos três compostos identificados por CLAE, o ácido cafeico destacou-se positivamente para atividade antioxidante. Entretanto, os resultados não são conclusivos com relação à natureza química que foi favorecida frente aos oito tratamentos *in vitro*, mas os resultados para AR indicam que estes estão presentes como compostos fenólicos complexos. O processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, com uma relação de alimentação 13 g resíduo por litro da mistura 50 % v/v (etanol/água) a 45 oC, tem uma eficiência superior a 70 %, com rendimento

para FT, ANT, CA e RA entre 15,2 e 23,4 %. As massas de solvente e resíduo se conservaram com uma perda global de cerca de 0,14%. O comportamento temporal dos parâmetros FT, ANT, CA e RA indicam que o processo de extração poderia continuar até cerca de 140 minutos. Os valores de difusividade efetiva encontrados a 45 °C para FT e ANT indicam que as antocianinas migram mais facilmente do que os compostos fenólicos até as zonas exteriores da micela. Finalmente, o processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, nas condições operacionais definidas neste trabalho, é factível com uma eficiência superior a 70%, porém é necessário ampliar alguns estudos propostos nas considerações finais que permitirão esclarecer melhor os três fenômenos envolvidos na extração sólido-líquido e, conseqüentemente, modelar e otimizar o processo de extração proposto.

Palavras-chaves: Extratos fenólicos; atividade antioxidante; CLAE; difusão do soluto; eficiência da extração; *Vitis vinífera*.

ABSTRACT

In the wine production process, the residue generated amounts to about 20% of the raw material, consisting of stem, bagasse, seeds, and lees, which are rich in bioactive compounds and nutritional value that can be used as complement in animal feed or for soil fertilization. Aiming at giving a more noble destination to this residue, two consecutive experiments were implemented. The first experiment investigated the effect of extraction solvents on phenolic compounds of wine residue of the Bôdo cultivar, as well as its *in vitro* antioxidant activity. To that end, a unifactorial design – solvent and water ratio – was implemented with two solvents (methanol and ethanol) combined at proportion, in volume, of 0, 50, 75, and 100% solvent with water, for a total of eight treatments. Analyses were performed for total phenols (TP), total anthocyanins (ANT), antioxidant capacity (AC), and reducing sugars (RS); the contents of gallic acid, caffeic acid, and resveratrol by HPLC. In the second experiment, from the optimal values of experiment 1, the goal was to obtain a phenolic extract combining continuous extraction followed by concentration via evaporation, as well as obtain preliminary information on effective diffusion, operation efficiency, yield of phenolic compounds, and operation flow rates. The results indicate that the solvent and water mixture, whether using ethanol or methanol, at the proportion of 50 or 75%, improves

the extraction of the phenolic compounds by increasing the solubility and, consequently, facilitates the permeability and transfer of those compounds through diffusion. A strong direct correlation was found between TP, CA, and ANT, while of the three compounds identified by HPLC, caffeic acid stood out positively for antioxidant activity. However, the results are not conclusive regarding the chemical nature that was favored in face of the eight *in vitro* treatments, but the results for RS indicate that those are present as complex phenolic compounds. The solid-liquid pilot extraction process of phenolic compounds from wine residue of the Bordô cultivar followed by concentration, with a feed rate of 13 g residue per liter of the 50% v/v (ethanol/water) mixture at 45 °C, has efficiency above 70% with yield for TP, ANT, AC, and RS between 15.2 and 23.4%. The masses of solvent and residue were conserved, with global loss of about 0.14%. The temporal behavior of the parameters TP, ANT, CA, and RA indicate the extraction process could continue up until about 140 minutes. The effective diffusivity values found at 45 °C for TP and ANT indicate that anthocyanins migrate more easily than phenolic compounds until the outer zones of the micelle. Finally, the solid-liquid pilot extraction process of phenolic compounds from wine residue of the Bordô cultivar followed by concentration, under the operational conditions defined in this work, is feasible with efficiency above 70%, however, that requires expanding some studies proposed in the final considerations that will allow to better clarify the three phenomena involved in the solid-liquid extraction and, consequently, modeling and optimizing the extraction process proposed.

Keywords: Phenolic extracts; antioxidant activity; HPLC; solute diffusion; extraction efficiency; *Vitis vinífera*.

INTRODUÇÃO

Em 2019 o Brasil produziu cerca de 1,4 milhões de toneladas de uvas. A região Sul é a maior produtora com quase 60 % da produção nacional (IBGE,2019). Estima-se que 20 % do volume da matéria-prima para a produção de vinhos e sucos de uvas seja o bagaço, parte não aproveitada e que a indústria na maioria das vezes trata como rejeito, desconsiderando o seu potencial para produção de subprodutos (MELLO, 2019). Diante deste cenário torna-se cada vez mais necessário a busca por alternativas adequadas para a destinação dos resíduos vitivinícolas, sendo que a

inserção destes em outros produtos podem oferecer benefício à saúde, fato este que vem sendo ignorado (RIBEIRO, 2016; MELLO, 2019).

Para o Rio Grande do Sul o percentual citado é considerado muito expressivo, visto que aproximadamente 90 % da produção de vinho nacional é realizada neste estado. Assim como o vinho, a produção de suco de uva também contribuiu para o aumento da geração de resíduos. Em 2018, por exemplo, somente por empresas do Rio Grande do Sul comercializam-se cerca de 197 milhões de litros desse produto (MELLO, 2018).

Embora sejam citados na literatura trabalhos que discutem ou demonstram ser possível o reaproveitamento do resíduo da uva para diferentes fins, como a produção de cosméticos, alimentos funcionais, medicamentos (ZHU et al., 2015; GLAMPEDAKI; DUTSCHK, 2014) e fertilizantes (FERRER et al., 2001; ARVANITOYANNIS et al., 2008; CARMONA et al., 2012) é crescente o interesse pela avaliação do potencial antioxidante, antiproliferante e antilipidêmico, a partir da extração de compostos fenólicos presentes em extratos de semente, casca e ráquis de uva (KAUR et al., 2008; JIMÉNEZ et al., 2008; SHROTRIYA et al., 2015; SAHPAZIDOU et al., 2014, COLPO et al., 2019).

É crescente também a identificação e quantificação desses compostos (CAPONE et al., 2011; STALMACH et al., 2011). Por exemplo, NATIVIDADE et al. (2013), trabalhando com a identificação de 25 compostos por Cromatografia líquida de Alta Eficiência-CLAE em diferentes sucos de uva do vale São Francisco, identificou e quantificou 25 compostos fenólicos diferentes em sucos de uvas. Porém, ainda não está bem claro a bioatividade individual ou sinérgica desses compostos.

Em uvas e derivados tem-se encontrado diversos trabalhos que determinaram a atividade (ou capacidade) antioxidante em extratos *in vitro* (GONZÁLEZ-PARAMÁS et al., 2004; MAIER et al., 2009; ROCKENBACK et al., 2011; CHENG et al., 2012; FERNANDES et al., 2013; SOUZA et al., 2014; VERGARA-SALINAS et al., 2015; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015). Existem alguns trabalhos relacionando atividade antioxidante individual desses compostos. Por exemplo, Minussi et al. (2003), trabalhando com extratos de vinho branco e tinto, encontraram correlação forte entre o potencial antioxidante e os ácidos gálico e cafeico, mas fraca correlação entre o potencial antioxidante e o resveratrol.

Em relação aos estudos citados, cabe destacar que todos descreveram que utilizaram resíduos (semente e/ou cascas) obtidos a partir da produção de vinho. Com exceção de Rockenback et al. (2011) e de Souza et al. (2014), os quais utilizaram em seus respectivos experimentos o cultivar Isabel e Bordô – os demais autores, de uma maneira geral, avaliaram extratos de resíduos de uvas da espécie *Vitis vinifera* (Carbenet Sauvignon e Merlot, por exemplo).

Ainda sobre os trabalhos mencionados, pode-se verificar que para a extração de compostos fenólicos do resíduo de uva foram, majoritariamente, avaliados: i) uma mistura de solventes, como metanol:água acidificado com HCl (MAIER et al., 2009; ROCKENBACK et al., 2011; SAHPAZIDOU et al., 2014) ou etanol:água (MAIER et al., 2009; CHENG et al., 2012), ou ii) somente água (VERGARA-SALINAS et al., 2015; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015). Em relação à composição de cada mistura, os autores apresentados estudaram diferentes relações, como 3:1 (etanol:água), 1:1 (metanol:água; etanol:água) e 90:9,5:0,5 (metanol:água:HCl).

A solubilidade de compostos químicos orgânicos é um assunto de grande importância no ramo da química e com aplicação em diversas áreas tecnológicas, tais como: materiais, medicamentos e meio ambiente (MARTINS et al., 2013). A influência do solvente ou mistura de solventes na solubilidade é função do tipo predominante de ligação química, estrutura molecular, polaridade e tipos de interações intermoleculares. Tal fato é de suma importância para entender a operação de extração sólido-líquido e seu mecanismo transferência de massa (RODRÍGUEZ-JIMENES et al., 2013).

A extração sólido-líquido é chamada, genericamente, de lixiviação que consiste em uma operação unitária de transferência de massa na qual ocorre a separação de um ou mais componentes solúveis de um sólido por meio do contato com um solvente líquido adequado, sem que neste processo ocorra reação química (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995; TODA, SAWANA, RODRIGUES, 2016). Além da solubilidade como fator limitante na fenomenologia de transferência de massa no processo extração sólido-líquido, a difusão e convecção também limitam a taxa de extração (FRANCO, 2007). Tamanho de partícula, solvente, temperatura, pH, agitação e gradiente de concentração afetam esses três fatores e, portanto, a transferência de massa (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 1995, FILHO, 2015)

Neste estudo, objetivou-se investigar:

- (1) estudar efeito de solventes de extração em compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdó, bem como sua atividade antioxidante *in vitro*;
- (2) identificar a presença do ácido gálico, cafeico e resveratrol nos extratos fenólicos por CLAE e sua solubilidade, bem como a correlação desses compostos com atividade antioxidante;
- (3) a partir do ótimo no objetivo 1, estudar a variação temporal das características TFT, TAT, AA e ART durante o processo de extração contínua sólido-líquido usando uma planta piloto – Didatech.
- (4) no objetivo 3, obter um extrato fenólico concentrado combinando extração seguido de concentração por evaporação;
- (5) obter informações preliminares a partir da modelagem e estudo da conservação da massa no objetivo 4, como: eficiência de operação, rendimento de compostos fenólicos e vazões operacionais.

As características físicas e químicas a serem avaliadas são: teor de fenóis totais (TFT), teor de antocianinas totais (TAT), capacidade antioxidante (CA), açúcares redutores (AR), ácido gálico, ácido cafeico, resveratrol e massa específica.

METODOLOGIA

Matéria-prima

A matéria-prima foi resíduo de vinho tinto da cultivar Bôrdó foram doados pelo grupo de pesquisas VINHO NA TALHA - IFSul câmpus Pelotas, da safra 2018/2019. Os resíduos foram armazenados em congelador a -80 °C em ultra freezer INDREL® IULT 335D no laboratório de Bioquímica do IFSul câmpus Pelotas até o momento da realização das análises (Figura S1 – Anexo II).

Preparo da amostra

As amostras foram previamente liofilizadas em liofilizador de bancada (Modelo L101 LIOTOP) durante 24 horas. Após este processo as amostras foram trituradas e peneiradas em peneiras de 20 mesh. Em seguida, foram armazenados em frascos âmbar a -20 °C até o momento das análises. Após, as amostras foram secas em estufa a 80 °C (515-C, Fanen) por 10 minutos para inativar as enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático (Figura S2 – Anexo II). Deixou-se resfriar em dessecador, seguido por desidratação em estufa com circulação de ar (Modelo TE-394/2, Tecnal®,

Piracicaba, Brasil) a 50 °C durante 24 horas. A espessura da amostra foi de 0,5 cm e a velocidade do ar de 0,78 m s⁻¹. Após a desidratação as amostras foram trituradas em moinho de facas (QUIMIS Modelo Q298A21) e tamisadas em peneiras de 20 mesh. Em seguida, foram armazenadas em frascos âmbar a -20 °C até o momento das análises. Os resíduos desidratados e moídos com circulação de ar apresentaram aproximadamente 8 % de umidade em base úmida e doravante foram chamados de 'resíduo-DM'. Este foi utilizado como material de extração nos experimentos 1 e 2.

Plano experimental geral

A pesquisa consta de 2 experimentos consecutivos como mostra o plano experimental geral para solução do problema proposto (Figura 1). No primeiro experimento, estudou-se o efeito da concentração e tipo de solvente na extração de TFT, ANT, CA e AR do resíduo de vinho da cultivar Bordô. Com esse estudo se conseguiu definir a melhor relação solvente orgânico (metanol e/ou etanol)/água para extração desses compostos.

No segundo experimento, a partir do ótimo no experimento 1, obteve-se um extrato fenólico concentrado combinando extração sólido-líquido e evaporação, bem como uma avaliação temporal desses compostos durante a extração.

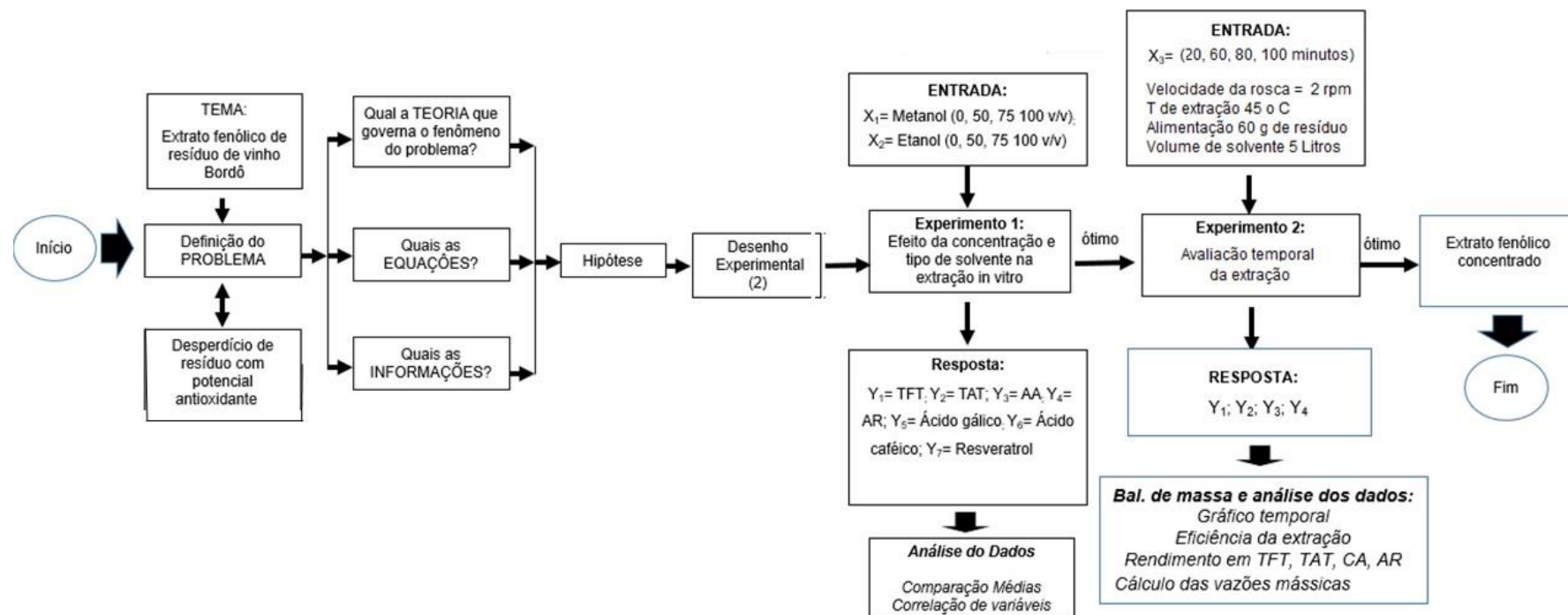


Figura 1. Plano experimental geral para solução do problema.

Efeito da relação solvente e água na extração in vitro

Para analisar o efeito da relação solvente e água no teor de fenóis totais, antocianinas, capacidade antioxidante e teor de açúcares redutores, um planejamento unifatorial – relação solvente e água – com dois solventes (metanol e etanol) combinados na proporção em volume de 0, 50, 75 e 100 % v/v de solvente com água, totalizando 8 tratamentos (Tabela 1). Cada tratamento foi feito em triplica da unidade experimental (resíduo-DM), sendo que os tratamentos 1 e 5 são tratamentos iguais usados como controle de ocorrência do erro do tipo I. Em um béquer, juntou-se 5,000 gramas de resíduo-DM de vinho Bordô e 50,0 mL da mistura de solventes como descrito na Tabela 1.

A mistura de solvente foi previamente acidificada a pH 1,5. O conteúdo do béquer foi transferido para um frasco de erlenmeyer e conduzido em agitação orbital (Quimis-Q816M22) a 50 rpm, 30 °C durante 2 horas (Figura S3 – Anexo II). Posteriormente, foi centrifugado por 10 minutos e 3200 rpm. O extrato obtido de resíduo desidratado e moído foi doravante chamado de 'extrato-RDM' e foram armazenados em frascos Falcon a -20 °C até o momento das análises para fenóis totais, antocianinas, capacidade antioxidante e análise cromatográfica CLAE.

Tabela 1. Planejamento experimental para o sistema solvente: água.

Tratamento	Solventes	%v/v
1	Metanol e água	0
2	Metanol e água	50
3	Metanol e água	75
4	Metanol e água	100
5	Etanol e água	0
6	Etanol e água	50
7	Etanol e água	75
8	Etanol e água	100

Fenóis Totais

O teor de fenóis totais (TFT) foi determinado segundo a metodologia adaptada de SINGLETON & ROSSI (1965), com determinação colorimétrica utilizando o reagente Folin-Ciocalteu a 725 nm. Para cada extrato uma alíquota de 1mL foi recolhida em um balão volumétrico de 100 mL, no qual adicionou-se 60 mL de água deionizada e 5 mL de Folin-Ciocalteu. Após, deixou-se o meio reacional em repouso por 8 minutos e 20 mL de carbonato de sódio a 20 % p/v foi adicionado. Completou-se o volume com água deionizada (Figura S4 – Anexo II). Após 2 horas, uma alíquota do meio reacional foi retirada para medir a absorbância em 725 nm, utilizando um espectrofotômetro AJX-1000 UV/VIS. A concentração de fenóis totais foi determinada através da Equação 1:

$$TFT = \frac{A * MM * 10^5}{\epsilon * C} \quad (1)$$

onde A é absorbância, MM é massa molecular do ácido gálico (188,14g/mol), ϵ é absorvidade molar e C é o caminho ótico 1 cm. Os resultados expressos em mg de ácido gálico por litro de extrato, através da construção de uma curva de calibração para ácido gálico.

Antocianinas

O teor de antocianinas totais (TAT) do extrato foi determinado pelo método de LEES e FRANCIS (1972). Para cada extrato uma alíquota de 1 mL foi recolhida em um béquer de 100 mL, no qual adicionou-se 25,0 mL de etanol pH de 1,0. A mistura permaneceu sob agitação por 1 hora e logo após, filtrou-se com papel Whatman no 26 e transferido para balão volumétrico de 50,0 mL, completando o volume com etanol pH 1,0. Uma alíquota da mistura foi retirada para medida da absorbância em 520 nm, utilizando um espectrofotômetro AJX-1000 UV/VIS. A concentração de antocianinas totais foi determinada através da Equação 2:

$$ANT = \frac{A * FD}{98,2} \quad (2)$$

onde A é a absorbância e FD é o fator de diluição. Os resultados expressos em mg.100 g⁻¹.

Capacidade Antioxidante

A capacidade antioxidante relativa foi determinada segundo o método de OZGEN (2006) em termos de capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) em 2,2-difenil-1-picrilhidrasil (DPPH). Alíquotas de 20 µl dos extratos (item 3.3) foram adicionados a 3 mL da solução do radical livre DPPH a 100 µM. Após 30 minutos, fez-se a leitura da absorbância a 515 nm para DPPH, utilizando um espectrofotômetro AJX-1000 UV/VIS. Os valores encontrados foram calculados de acordo com a Equação 3:

$$CA = \frac{(A_E - A_A)}{\varepsilon} \times \frac{V}{m} \times FD \quad (3)$$

onde AE é a absorbância do branco, AA é a absorbância da amostra, V é o volume de centrifugado em mL, m é a massa de amostra em g, ε é absortividade molar do Trolox em DPPH e FD é o fator de diluição. Os resultados expressos em mg por litro de extrato, através da construção de uma curva padrão Trolox em DPPH.

Açúcares Redutores

Os açúcares redutores foram determinados pelo método colorimétrico da glicose usando 1 mL 3,5-dinitrosalicílico (DNS, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Alemanha), 1 mL de extrato (item 3.3) e 1 mL de água, seguido de banho-maria fervente (JProlab Modelo 8370) por 5 minutos. No branco, foi utilizada água destilada no lugar do meio de cultura. Todas as medidas foram conduzidas em triplicatas. A transmitância resultante dessa reação foi medida a 490 nm, utilizando um espectrofotômetro AJX-1000 UV/VIS. A massa de glicose no meio reativo, foi determinada através da curva padrão de glicose Equação 4:

$$AR = \frac{(AA - AB)}{A} \times V \times F \quad (4)$$

onde AB é a absorbância do branco, AA é a absorbância da amostra, A é a constante de proporcionalidade de 1,72274; V é o volume final do meio reativo, em mL, e F é o fator de diluição. Os limites de detecção e quantificação são iguais a 32,5 mg L⁻¹ e 108,44 mg L⁻¹ respectivamente (FERREIRA, 2016).

Quantificação de ácido gálico, cafeico e resveratrol por CLAE

A análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência foi realizada em um cromatógrafo da marca Agilent Technologies, detector de arranjos de diodos (DAD),

com varredura entre 140-800 nm, usando uma coluna de separação analítica Zorbax C₁₈ (3,9 cm x 150 mm x 4 µm). O eluente de escolha foi acetonitrila Merck grau HPLC e água ultrapura (20:80) ajustando-se o pH 2,5 com ácido acético p.a Merck. A injeção da amostra foi de 20 µL a 35 °C com fluxo de 0,5 mL min⁻¹. A quantificação foi feita por padronização externa, com os padrões gálico, cafeico e resveratrol da marca Sigma, usando curva de calibração (Tabela 8 - Resultados). As soluções estoque foram 2.500, 2.000 e 1.000 µg mL⁻¹ dos padrões gálico, cafeico e resveratrol, respectivamente. Os compostos fenólicos foram identificados comparando os tempos de retenção dos padrões e através de informações obtidas dos espectros de absorção no UV-visível em comprimento de onda de 250 a 320 nm. O teor dos compostos fenólicos foi expresso em µg mL⁻¹ de extrato.

Extração contínua sólido-líquido e concentração

O estudo da extração contínua sólido-líquido usando uma planta piloto com extrator “tipo parafuso” (Figura 2) foi conduzida nas melhores condições do estudo do efeito da relação solvente e água na extração in vitro (experimento 1).

Para cada 60 g ‘resíduo-DM’ adicionados em D1, funil de alimentação do parafuso de alimentação do sólido, adicionou-se 5,0 L da mistura etanol com água 50% v/v em D2 (reservatório da mistura solvente em Figura 2). O processo de extração foi acompanhado durante um período de 100 minutos, temperatura do solvente (E2) de 45°C, bomba de alimentação do solvente (G1) 2,6 L h⁻¹ e 2 rpm velocidade da rosca extratora (J1).

Com relação às demais condições e siglas da Figura 2 se tem: (D3) micela retida; (D4) retirada do resíduo exaurido. A calda é o solvente em contato com o resíduo no fim da rosca (Figura S5 – Anexo 2).

As amostras de extratos foram colhidas na calda e no tanque de micela retida para os tempos de 20, 40, 60, 80 e 100 minutos. Após, os extratos foram armazenados em frascos Falcon a -20 °C até o momento das análises para fenóis totais, antocianinas, capacidade antioxidante e açúcares redutores.

O total de micela retida obtida em D3 mais calda foram concentrados por evaporação em um evaporador rotativo modelo Fisaton 802 (Figura S6 – Anexo II). O extrato concentrado (P) e o solvente recuperado (SR) foram armazenados respectivamente, -20 °C e 6 °C.

A eficiência da extração foi calculada através da equação:

$$Eficiência = \frac{P}{S_o} 100 \quad (5)$$

onde P é a quantidade de extrato concentrado em gramas e S_o é quantidade de resíduo alimentado.

O rendimento para o teor de fenóis totais foi:

$$RFT = \frac{P \cdot \frac{FT_P}{\rho_P}}{S_o \cdot FT_{S_o} \cdot (\frac{50}{5})} 100 \quad (6)$$

onde FT_P e FT_{S_o} são os teores de fenóis totais no produto concentrado e no resíduo alimentado no extrator em mg GAE L⁻¹), ρ_P é a massa específica do produto em mg mL⁻¹ e S_o é a massa de resíduo de vinho alimentada do extrator, 60 gramas. A relação 5/50 é a relação massa-volume explicada no item “Efeito da relação solvente e água na extração in vitro”.

Para ANT, CA e AR, o rendimento foi calculado usando a equação 6, mas trocando as concentrações.

A conservação da massa no extrator foi calculada através da equação:

$$M_{abs} = S + Retida \quad (7)$$

onde S é o resíduo de vinho mais solvente que sai (D4) e ‘Retida’ refere-se ao resíduo de vinho mais solvente retidos dentro do extrator.

$$Conservação_{Extrator} = S_o + L_o - M_{abs} - L \quad (8)$$

onde S_o é o resíduo de vinho alimentado em D1, L_o é a mistura solvente alimentada no extrator e L é a micela retida (D3), todas as massas em gramas alimentadas continuamente durante 100 minutos. A micela absorvida é composta de resíduo exaurido e solvente e a micela retida é composto de solvente rico de composto fenólicos mais açúcares redutores.

A conservação da massa no evaporador rotativo foi calculada através da equação:

$$Conservação_{Evaporador} = L - SR - Produto \quad (9)$$

As perdas de solvente e resíduo no processo combinado foram calculadas pelas seguintes equações:

$$PerdaSolventeExtração = L_o - L - Retida2 - S2 \quad (10)$$

$$PerdaResíduoExtração = S_o - S1 - Retida1 \quad (11)$$

$$PerdaSolventeEvaporação = L - SR - Produto \quad (12)$$

onde S1 é a massa de resíduo em D4, S2 é a massa de solvente em D4, SR solvente recuperado no evaporador, Retida 1 é massa de resíduo retida dentro do extrator, Retida 2 é a massa de solvente retida dentro do extrator.



Figura 2. Planta piloto de extração contínua sólido-líquido

Cálculo do coeficiente de difusão efetiva

Os coeficientes de difusão efetiva foram determinados a partir das inclinações das curvas de extração sólido-líquido de acordo com equação 13:

$$\log \log \left(\frac{C}{C_o} \right) = - \frac{D \cdot A}{2,303 \cdot b \cdot V} t \quad (13)$$

onde D é o coeficiente de difusão efetiva ($m^2 s^{-1}$), b é a espessura efetiva do filme de solvente (m); V é o volume total de solução em m^3 ; A é a área interfacial do sólido-líquido em m^2 ; C_o é a concentração inicial de FT no extrato (mg/L) em $t=0$ minutos que é o valor de FT encontrado no experimento 1; C é a concentração de FT ao longo do tempo 't' em minutos. Para ANT foi utilizada a mesma modelagem.

Foi adotado uma geometria esférica da partícula e sua massa foi calculada através da equação 14:

$$MassParticula = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\phi}{200} \right)^3 \rho_{particula} \quad (14)$$

onde ϕ é o diâmetro da partícula (mm) e $\rho_{particula}$ é massa específica da partícula em g cm⁻³.

O número de partículas foi calculado através da equação:

$$N = \frac{So}{MassParticula} \quad (15)$$

A área de uma partícula foi calcula através de:

$$A_{particula} = \pi \left(\frac{\phi}{2000} \right)^2 \quad (16)$$

A área interfacial do sólido com líquido de troca de soluto:

$$A = N \cdot A_{particula} \quad (17)$$

Caracterização físico-química do extrato concentrado

As propriedades físicas e químicas foram determinadas com três repetições para TFT, ANT, CA e AR que foram analisadas como descrito anteriormente.

Potencial hidrogeniônico (pH), utilizando uma proporção de 1:10, foi preparada uma solução com 20 mL de água destilada e 2 gramas de amostra em um bécker. Após homogeneização a suspensão foi deixada em repouso por um período de 30 minutos. Esta solução foi filtrada em um papel filtro contendo algodão. Posteriormente mediu-se o pH da solução aquosa em potenciômetro digital, previamente calibrado com as soluções padrões.

A massa específica do extrato concentrado foi determinada através da equação:

$$\rho = \frac{P}{V_P} \quad (13)$$

onde P é a massa obtida de extrato concentrado, em gramas. V é o volume de extrato concentrado em mL.

Análise Estatística

O software Statistica 13.4 (STATSOFT EUA) foi utilizado para calcular os coeficientes de regressão linear, o coeficiente de determinação e a análise de variância (ANOVA), bem como para gerar os gráficos em duas e três dimensões. Os intervalos de confiança dos coeficientes foram calculados multiplicando-se o erro padrão por t_{n-2} , ajustado aos graus de liberdade ($p = 0,05$). A comparação de médias foi feita pelo teste de Tukey. O balanço de massa foi realizado com auxílio do software Mathcad 14.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva Padrão para determinação de fenóis totais

Na Figura 3 tem-se uma curva de calibração típica para determinação de fenóis totais com coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9815$). A constante de proporcionalidade (A) entre a absorbância e a concentração de fenóis totais e coeficiente linear da reta (B) foram calculadas por regressão linear. O valor de A (coeficiente angular) foi significativo ($p \leq 0,01$) e com intervalo de confiança de $0,001445 \pm 0,000198 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O valor de B é $0,007511 \pm 0,052207 \text{ mg L}^{-1}$. Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) iguais a 76,69204 e 255,6401 mg L^{-1} . A absorvidade molar para fenóis foi de $27280 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. SILVA et al. (2011), usando o mesmo método de SINGLETON e ROSSI (1965), obteve uma curva semelhante com uma absorvidade molar igual a $20.500 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

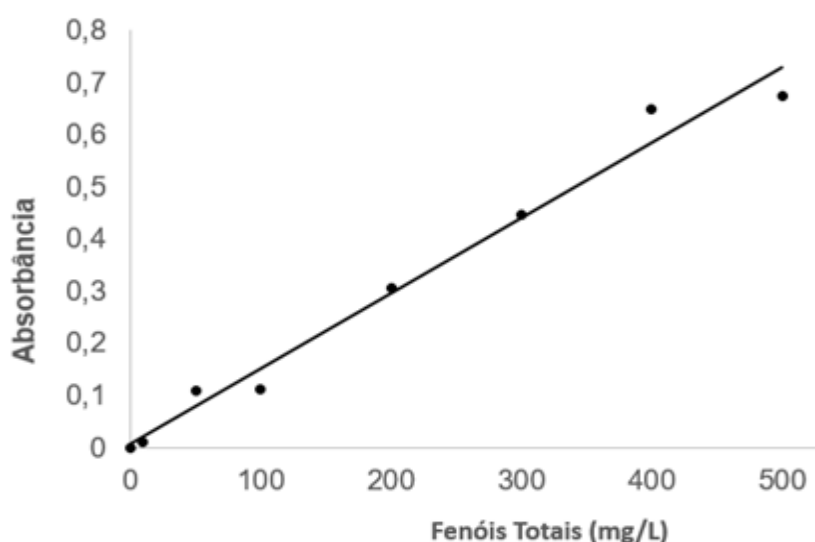


Figura 3. Curva padrão de fenóis totais.

Tabela 3. Parâmetros para curva padrão de Fenóis totais

Coeficientes	Valores ^a
A (angular)	0,001445± 0,000198 **
B (linear)	0,007511± 0,052207 ^{NS}
R ²	0,98
LD	76,69204 mg.L ⁻¹
LQ	255,6401 mg.L ⁻¹

^a valor ± intervalo de confiança a p=0,05. **Significativo (p<0,01). ^{NS} Não significativo.

A análise de variância (ANOVA) da curva padrão de fenóis totais é mostrada na Tabela 4. Como o valor do $F_{\text{Calculado}}$ é maior que o F_{Tabelado} , pode-se dizer que o modelo é preditivo. Assim, considerando que o coeficiente linear não foi significativo, pode-se afirmar que a curva padrão fenóis totais segue a Lei de Lambert-Beer e pode ser calculada pela Equação 1 descrita na Metodologia.

Tabela 4. Análise de Variância da curva padrão fenóis totais

Efeito	S.Q	G.L	M.Q	$F_{\text{Calculado}}$
Regressão	0,518686	1	0,518686	317,6414
Resíduo	0,009798	6	0,001633	
Total	0,528483			

$F_{\text{Tabelado}} (1,6) = 13,75$ a 1%

Curva Padrão para Capacidade Antioxidante

A curva padrão de capacidade antioxidante encontra-se na Figura 4. A constante de proporcionalidade (A) entre a absorbância e a concentração de fenóis e o coeficiente linear da reta (B) também foram calculadas por regressão linear (Tabela 5). O valor de A (coeficiente angular) foi significativo (p<0,01) e com intervalo de confiança de 0,00074±0,00007. O valor de B é -0,01084±0,03938. Os Limites de

Deteção (LD) e Quantificação (LQ) iguais a 69,692 e 232,307 mg L⁻¹ (Tabela 5). A absorvidade molar para capacidade antioxidante foi de 186 L mol⁻¹ cm⁻¹. SILVA et al. (2011), usando o mesmo método de OZGEN (2006), obteve uma curva semelhante com uma absorvidade molar igual a 188 L mol⁻¹ cm⁻¹.

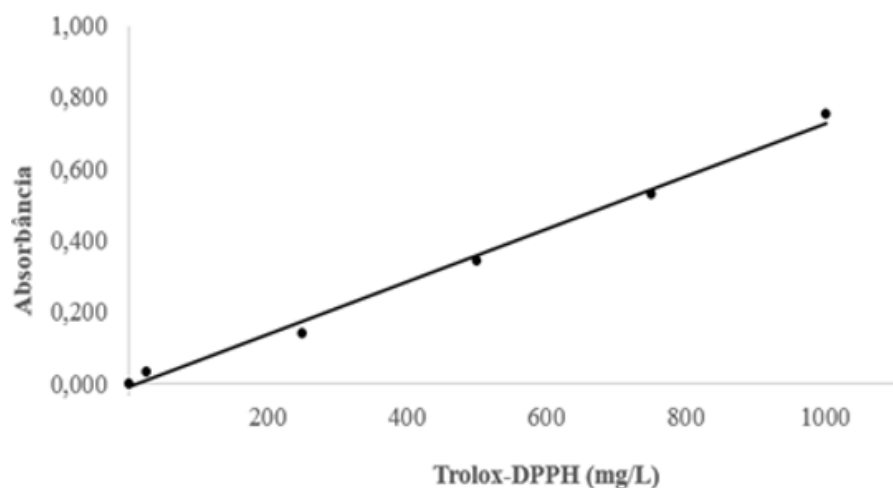


Figura 4. Curva Padrão de Capacidade Antioxidante

Tabela 5. Parâmetros para Capacidade Antioxidante

Coeficientes	Valores
A (angular)	0,000737 ± 0,00009 **
B (linear)	-0,070839 ± 0,04760 ^{NS}
R ²	0,99
LD	69,692 mg L ⁻¹
LQ	232,307 mg.L ⁻¹

^a valor ± intervalo de confiança a p=0,05. **Significativo (p<0,01).^{NS}Não significativo

A análise de variância (ANOVA) da curva padrão de capacidade antioxidante é mostrada na Tabela 6. Como o valor do F_{Calculado} é maior que o F_{Tabelado}, pode-se dizer que o modelo é preditivo. Assim, considerando que o coeficiente linear não foi significativo, pode-se afirmar que a curva da capacidade antioxidante também segue a Lei de Lambert-Beer e pode ser calculada pela equação 3.

Tabela 6. Análise de variância da curva padrão capacidade antioxidante.

Efeito	S.Q	G.L	M.Q	FCaculado
Regressão	0,443038	1	0,443038	581,1595
Resíduo	0,003049	4	0,000762	
Total	0,446087			

$F_{\text{Tabelado}} (1,4) = 21,20$ a 1%

Efeito da relação solvente e água na extração *in vitro*

Na Tabela 7 encontram-se listados os resultados para os teores de antocianinas, fenóis totais, capacidade antioxidante relativa (TEAC-DPPH) e açúcares redutores para o efeito da relação solvente e água na extração *in vitro*.

Para fenóis totais os ensaios 2 (1.000,259 mg GAE L⁻¹), 3 (1.085,603 mg GAE L⁻¹), 4 (895,201 mg GAE L⁻¹), 6 (1.016,602 mg GAE L⁻¹) e 7 (953,567 mg GAE L⁻¹) foram significativamente superiores aos demais tratamentos ($p \leq 0,05$). Também se observou esse comportamento para ANT e CA (Figura 5). Tal fato indica que a mistura dos solventes em água, tanto 50% em volume como 75% volume, melhorou a solubilidade dos compostos fenólicos, independente do solvente na mistura ser metanol ou etanol.

CHENG et. al. (2012), comparando três misturas solvente e água a 50% (v/v), na extração de compostos fenólicos de resíduo de uva das cultivares *Pinot Noir* (PN) e *Pinot Meunir* (PM) na temperatura ambiente, encontraram para PN 148,4 mg GAE por grama extrato e para PM 77,5 mg GAE por grama extrato, ambos valores para mistura acetona e água 50%, que foi superior tanto mistura etanol e água como a mistura acetona e água a 50%. Para capacidade antioxidante, observaram o mesmo comportamento, mas não mediram antocianinas totais. Outros autores têm demonstrado a importância da relação solvente orgânico e água na extração, bem como o tipo de solvente (BABBAR et al., 2011; NEGRO et al., 2003; VENKATESAN et al., 2019).

Tabela 7. Fenóis totais (TFT), antocianinas totais (ANT) e capacidade antioxidante (CA) e açúcares redutores foram obtidos usando diferentes relações de solvente com água 25 °C.

Tratamento	Solventes	Proporções	TFT (mg GAE L ⁻¹)	ANT (mg 100 g ⁻¹)	CA (mg L ⁻¹)	AR (g L ⁻¹)
1	Metanol	0	385,473 b	137,8140 b	382,381 b	1,06 b
2	Metanol	50	1.000,259 a	533,2654 a	989,048 a	2,13 a
3	Metanol	75	1.085,603 a	603,1908 a	1.140,476 a	2,02 a
4	Metanol	100	895,201 a	529,1921 a	957,619 a	0,47 b
5	Etanol	0	316,991 b	100,8147 b	288,095 b	1,44 b
6	Etanol	50	1.016,602 a	422,9464 a	880,952 a	2,28 a
7	Etanol	75	953,567 a	448,7441 a	857,143 a	2,28 a
8	Etanol	100	309,209 b	118,4657 b	402,619 b	2,15 a

*Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Os coeficientes de variação experimental ficaram entre 10 e 20%. Os oito tratamentos foram repetidos em triplicata (Tabela S1 - Anexo 2).

Por outro lado, os tratamentos 1 e 5, somente água como solvente de extração, usados como controle do erro do tipo I, não apresentaram diferença entre si por Tukey ($p \leq 0,05$) e tiveram resultados inferiores para TFT, ANT e CA in vitro (Tabela 7 e Figura 5). O tratamento 8, somente etanol como solvente de extração, também é inferior para TFT, ANT e CA. Bucić-Kojić et al. (2009), estudando a influência da temperatura e da mistura etanol e água na extração de compostos fenólicos de semente de uva da cultivar Frankovka, também observaram os menores valores para TFT para água pura (TFT= 30.87 mg g⁻¹), seguido de etanol puro (TFT= 94,44 mg g⁻¹). Assim como neste trabalho, os referidos autores encontraram maior teor de fenóis totais para mistura 50% em volume de etanol a 80 °C, TFT igual a 129.59 mg g⁻¹. Para teor de antocianinas e atividade antioxidante, também. Quanto ao efeito da temperatura, para mistura 50% etanol e água, o valor de TFT a 80 °C praticamente dobrou quando comparado com a temperatura 25°C (TFT= 70,77 mg g⁻¹).

Para teor de açúcares redutores, observou-se comportamento semelhante aos resultados encontrados para TFT, ANT e CA, ou seja, os tratamentos 2 (2,13 g.L⁻¹), 3 (2,02 g.L⁻¹), 6 (2,28 g.L⁻¹) e 7 (2,28 g.L⁻¹) foram significativamente superiores aos demais ($p \leq 0,05$). A exceção foi o tratamento 4, 100 % de metanol, que foi significativamente superior para TFT, ANT e CA, mas não para o AR. O tratamento 8, 100% etanol, ficou no mesmo nível de significância dos tratamentos 2, 3, 6 e 7. Por outro lado, observou-se um baixo teor de AR nos tratamentos 1 e 5, que é 100% água. Isto provavelmente ocorreu porque parte dos açúcares redutores está combinado com as antocianidinas para formar a antocianina mesmo após a extração a temperatura ambiente. Normalmente, a glicose livre é mais solúvel em água do que em etanol e suas misturas (ALVES et al. 2007). Por outro lado, as antocianidinas sozinhas são pouco solúveis em água e bastante solúvel em etanol e suas misturas, observado nos estudos de Bucić-Kojić et al. (2009). Assim, considerando que parte dos açúcares redutores estão combinados na forma de antocianinas, os dois efeitos estão contribuindo no valor de AR no tratamento 8, somente etanol.

Segundo Jayaprakasha et al. (2001), a presença de água melhora a permeabilidade do tecido celular e, portanto, permite uma melhor massa de transferência por difusão, porém muitos autores relatam que a água, quando utilizada como único solvente, indica resultados inferiores para TFT, ANT e CA (Cacace e Mazza 2003; Bucić-Kojić et al. 2009; Ćujić et al. 2016). Além do provável efeito

sinérgico ainda não bem documentado na literatura, a melhor explicação para esse fato é que a água recupera os compostos bioativos solúveis em água na miríade de compostos fenólicos presentes em tecidos vegetais. Outro fato importante é se o composto fenólico encontra-se livre ou não no tecido vegetal ou após a extração, por exemplo, LOU et al. (2014) encontrou para p-cumárico TFT de 355 mg GAE.100 g⁻¹ após um pré-aquecimento antes da extração, sendo que o p-cumárico na forma solúvel contribuiu com 24,2% do valor total de TFT e o p-cumárico na forma insolúvel 63,8%. A forma solúvel foi testada em água quente e acetato de etila como solventes extratores.

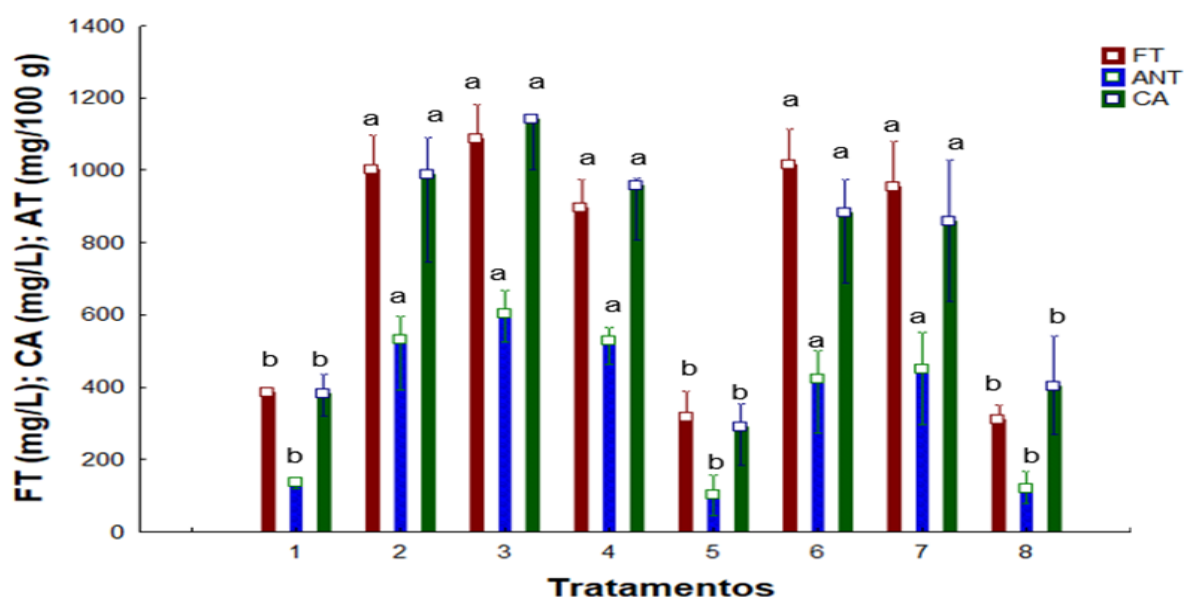


Figura 5. Efeito da relação solvente/água na extração in vitro em termos de teor de fenóis totais (TFT), teor de antocianinas totais (TAT) e capacidade antioxidante (CA). Os tratamentos 1 até 4 é para relação metanol e água (0, 50, 75 e 100% v/v) e os tratamento 5 até 8 é para relação etanol e água (0, 50, 75 e 100% v/v), todos a 25 °C.

Correlação entre TFT, ANT e AR com capacidade antioxidante

Os coeficientes de correlação calculados para fenóis totais versus capacidade antioxidante e antocianinas totais versus capacidade antioxidante para os oito tratamentos in vitro são mostrados nas Figuras 6 e 7. Tanto TFT ($r=0,95496$) como ANT ($r=0,98455$) mantiveram uma correlação forte e positiva com CA. Resultados semelhantes foram encontrados por CHENG et al. (2012) para resíduo de uva. Outros

autores têm demonstrado essa correlação para outras frutas, vegetais e seus resíduos (CANTILLANO et al. 2012; XU et al., 2009; PASKO et al., 2009).

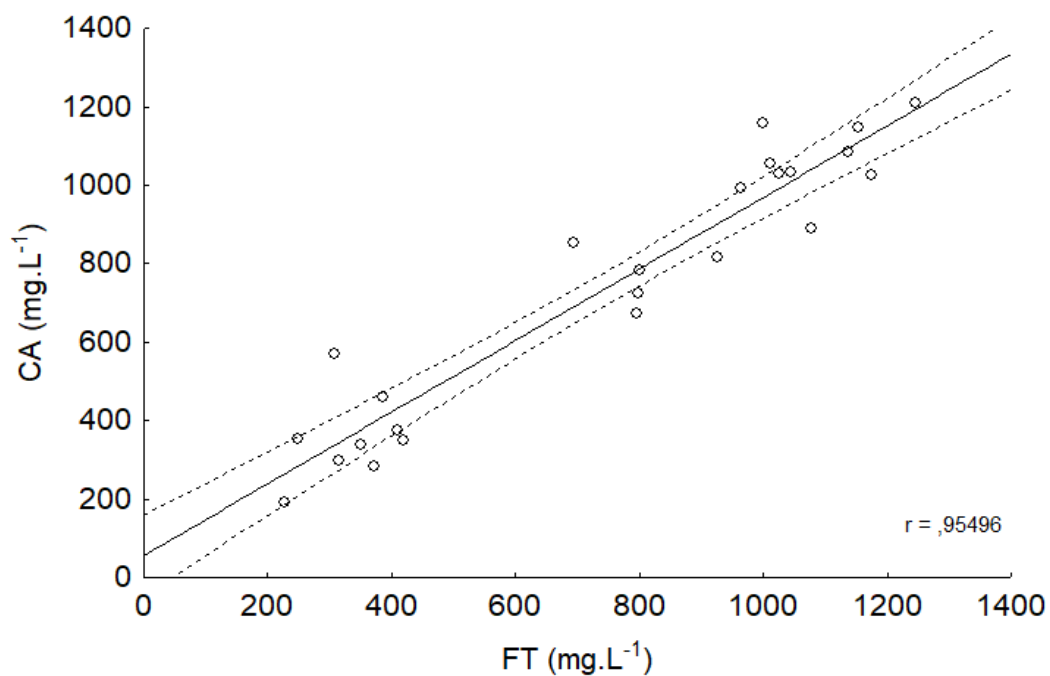


Figura 6. Correlação entre CA e TFT para os extratos in vitro.

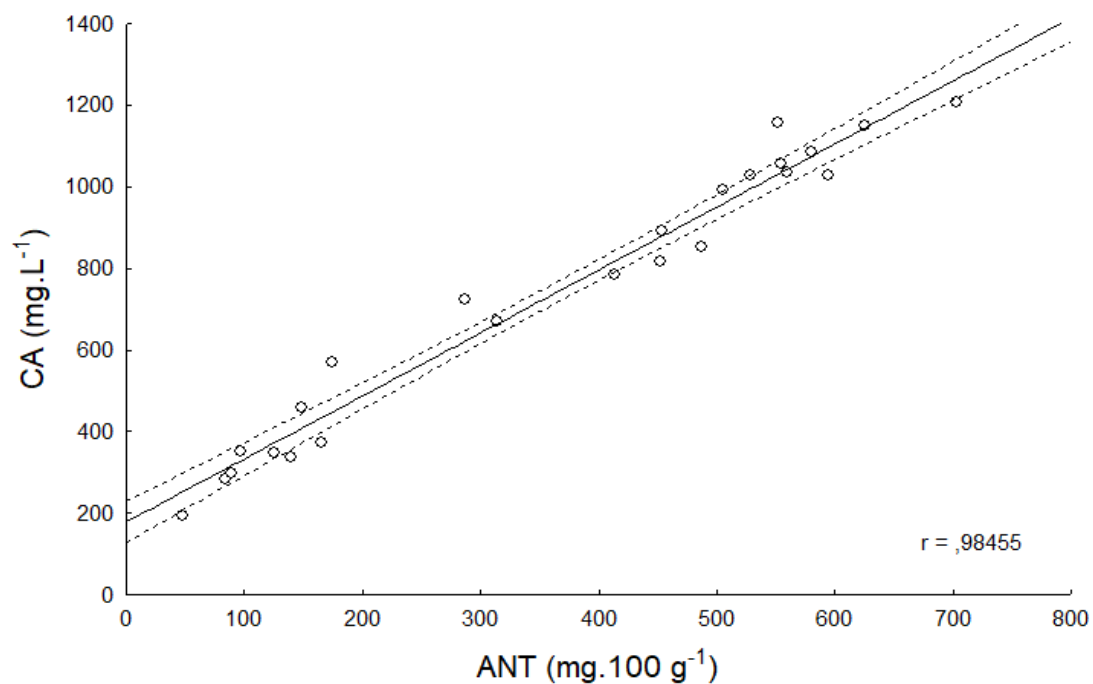


Figura 7. Correlação entre CA e ANT para os extratos in vitro.

Quantificação de ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol por CLAE

Na Tabela 8 tem-se os parâmetros, os limites de detecção, quantificação e a análise estatística das curvas de calibração do ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol. Todas as curvas de calibração mostraram-se preditivas decorrente de $F_{\text{Calculado}}$ bem superior ao F_{Tabelado} .

Tabela 8. Parâmetros para curva padrão de Fenóis Totais

Coeficientes	Valores ^a		
	Ácido gálico ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Ácido cafeico ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Resveratrol ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
A (angular)	100,8 \pm 116,4 **	90,1 \pm 1,35 **	179,7 \pm 3.70**
B (linear)	-388,1 \pm 3,83 **	48,6 \pm 41,0 **	69,0 \pm 112,1 ^{NS}
R ²	0,98	0,99	0,99
LD	4,04	1,59	2,18
LQ	12,2	4,82	6,61
$F_{\text{calculado}}$	3046,7	19620,21	10433,28
F_{tabelado} (1,16)	8,53	8,53	8,53

^a valor \pm intervalo de confiança a $p=0,05$. **Significativo ($p\leq 0,01$). ^{NS} Não significativo.

O espectro cromatograma obtido para soluções de ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol e seus respectivos tempos de retenção estão na Figura 8.

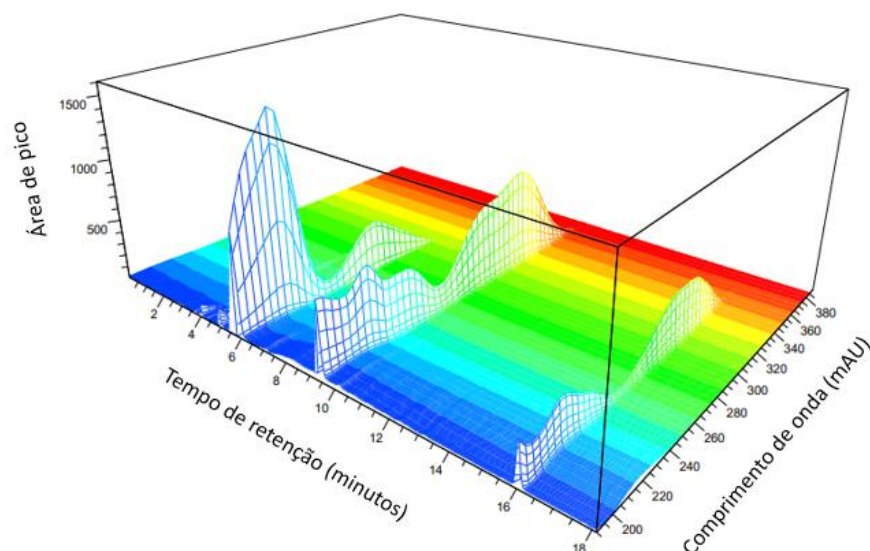


Figura 8: Espectro cromatograma dos compostos fenólico e seus respectivos tempos de retenção (TR): ácido gálico (TR= 6,012 minutos, 200 nm); ácido cafeico (TR= 8,468 minutos, 320 nm) e resveratrol (16,015 minutos, 320 nm).

Na Tabela 9 tem-se o estudo do efeito da relação solvente e água na extração *in vitro* do ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol determinados por CLAE. Para o ácido gálico, os tratamentos 1 ($30,3 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e 5 ($38,3 \mu\text{g.mL}^{-1}$), somente água como solvente, foram significativamente superiores aos demais tratamentos ($p \leq 0,05$). LOU et al. (2014) demonstraram a boa solubilidade desse ácido em água e acetato de etila.

Os tratamentos 3 ($37,8 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e 4 ($37,3 \mu\text{g.mL}^{-1}$) foram significativamente superior para ácido cafeico ($p \leq 0,05$), seguido dos tratamentos 2 ($29,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$), 6 ($27,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e 7 ($29,10 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Tal fato indica que o ácido cafeico teve um comportamento semelhante aos resultados para TFT, ANT e CA, ou seja, os maiores valores absolutos para ácido cafeico foram encontrados para as misturas 50 e 75% v/v, tanto para metanol como etanol, sendo que o metanol puro se mostrou melhor que o etanol puro e água pura para extração de ácido cafeico. Para extrato (75 % v/v de etanol) de resíduo prensado semente de uva cultivar Lemberger, MAIER et al. 2009 encontraram $127,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de ácido gálico e $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ácido cafeico

Tabela 9. Ácido gálico, ácido cafeico, resveratrol que foram obtidos usando diferentes relações solvente e água a 25 °C.

Tratament o	Solventes	Proporções	Ácido gálico ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Ácido cafeico ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Resveratrol ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
1	Metanol	0	30,3 b	1,88 d	0,0 e
2	Metanol	50	19,6 c	29,5 b	0,0 e
3	Metanol	75	13,7 d	37,8 a	0,189 c
4	Metanol	100	0,0 e	37,3 a	0,289 a
5	Etanol	0	38,3 a	2,04 d	0,0 e
6	Etanol	50	0,0 e	27,2 b	0,0 e
7	Etanol	75	0,0 e	29,1 b	0,234 b
8	Etanol	100	0,0 e	5,34 c	0,133 d

*Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Os coeficientes de variação experimental ficaram entre 10 e 20%. Todos menores que LD para o teor de resveratrol. Os oito tratamentos foram repetidos em triplicata (Tabela S1 – Anexo 2).

Todos os valores encontrados para resveratrol ficaram abaixo do limite de detecção LD, que é a mais baixa concentração de analito que pode ser detectado de forma confiável e distinto de zero; porém o tratamento 4, somente metanol, foi onde observou-se o maior valor para resveratrol. NATIVIDADE et al. (2013), trabalhado com a identificação de 25 compostos por CLAE em diferentes sucos de uva do vale São Francisco, identificou e quantificou esses compostos em sucos de uvas. Os valores para ácido gálico ficaram entre 1,92 e 5,42 mg L^{-1} ; do ácido cafeico entre 0,14 e 3,90 mg L^{-1} e do resveratrol entre 0,05 e 0,67 mg L^{-1} .

Os coeficientes de correlação calculados para ácido cafeico versus fenóis totais e ácido cafeico versus capacidade antioxidante estão as Figuras 9 e 10. Tanto TFT

($r=0,89404$) como CA ($r=0,91995$) mantiveram uma correlação forte e positiva com ácido cafeico. ANT versus ácido cafeico também, $r=0,92451$. Tanto o ácido gálico como o resveratrol mostraram correlação fraca com TFT, ANT e CA, $r < 0,5$. MINUSSI et al. (2013), trabalhando com extratos de vinho branco e tinto, encontraram correlação forte para ácido gálico e cafeico, mas baixa para resveratrol.

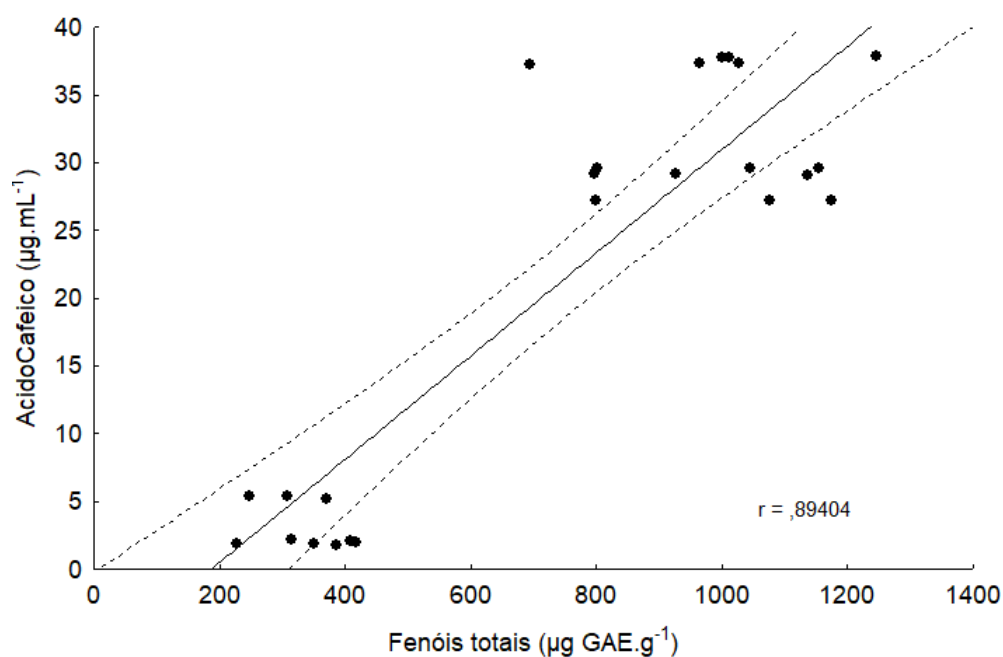


Figura 9. Correlação entre ácido cafeico e fenóis totais.

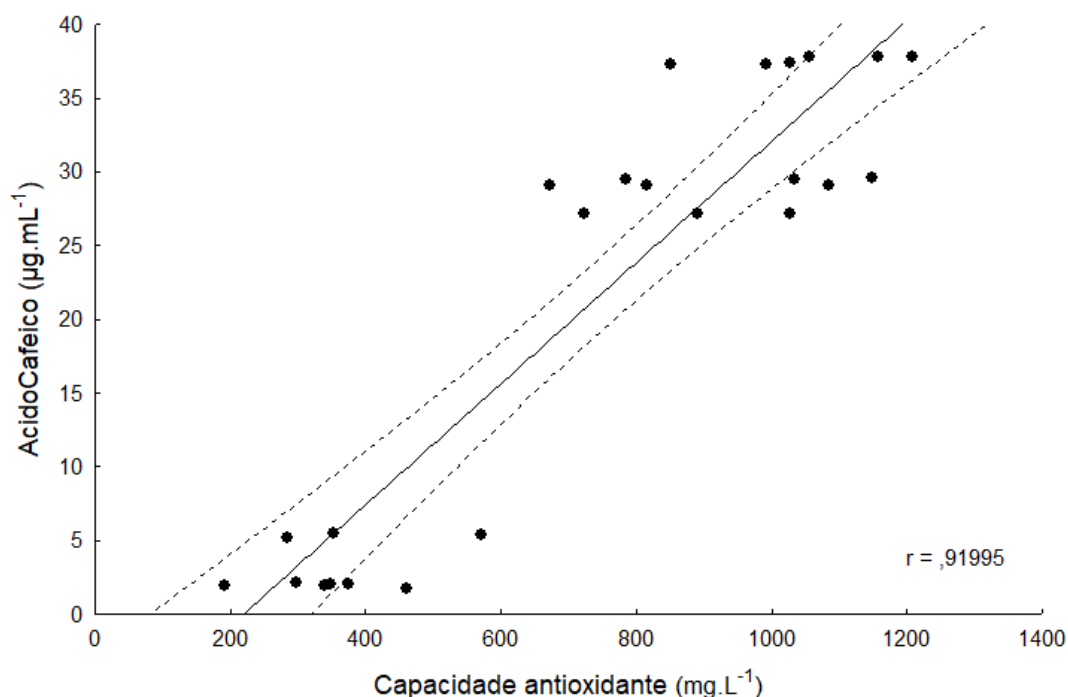


Figura 10. Correlação entre ácido cafeico e capacidade antioxidante.

Extração sólido-líquido na planta piloto

Os resultados de TFT ($\mu\text{g/mL}$ GAE), TAT ($\text{mg}/100\text{ g}$), CA ($\mu\text{mol}/\text{g}$ TE) e AR (g/L) para a calda e a micela retida (D3) para 20, 40, 60, 80 e 100 minutos estão expressos nas Figuras 11 (a) até (d). Para a micela retida, só tivemos amostras colhidas para os tempos de 80 e 120 minutos. Tal fato acontece porque a calda precisa atingir uma altura hidrostática para transbordar para o tanque da micela retida.

As Figuras 11 (a) até (c) mostram um declínio do teor de fenóis totais, de antocianinas totais e da atividade antioxidante na calda e um aumento desses na micela. Na calda, a diminuição das concentrações de FT, ANT e CA ao longo do tempo pode ser devido à baixa relação de alimentação de 13 g L^{-1} (resíduo/solvente) que provoca uma diluição temporal dos compostos fenólicos. Tal fato pode ser a melhor explicação e deveria ser testado. Por outro lado, na micela retida houve um enriquecimento devido ao acúmulo.

A Figura 11 (d), no entanto, apresenta um aumento temporal no teor de AR tanto na calda quanto na micela. Esse comportamento pode estar associado a fase determinante ser a dissolução lenta dos AR que retarda a sua difusão. Recentemente, Isadora et al. (2018), trabalhando com as mesmas condições operacionais deste

trabalho, encontrou perfil de extração semelhante aos apresentados na Figura 11, mas observaram um maior teor de açúcares redutores durante a extração. Tal fato pode ser porque o teor de açúcares redutores no extrato de resíduo de suco de uva é cerca de duas vezes maior do que no resíduo de vinho da cultivar Bordô.

As quatro situações apresentadas na Figura 11 indicam que a extração ainda não atingiu o equilíbrio e poderia prosseguir para um tempo superior a 100 minutos. Por extração gráfica, o equilíbrio seria atingido entre 120 e 140 minutos para TFT, ANT, CA e AR.

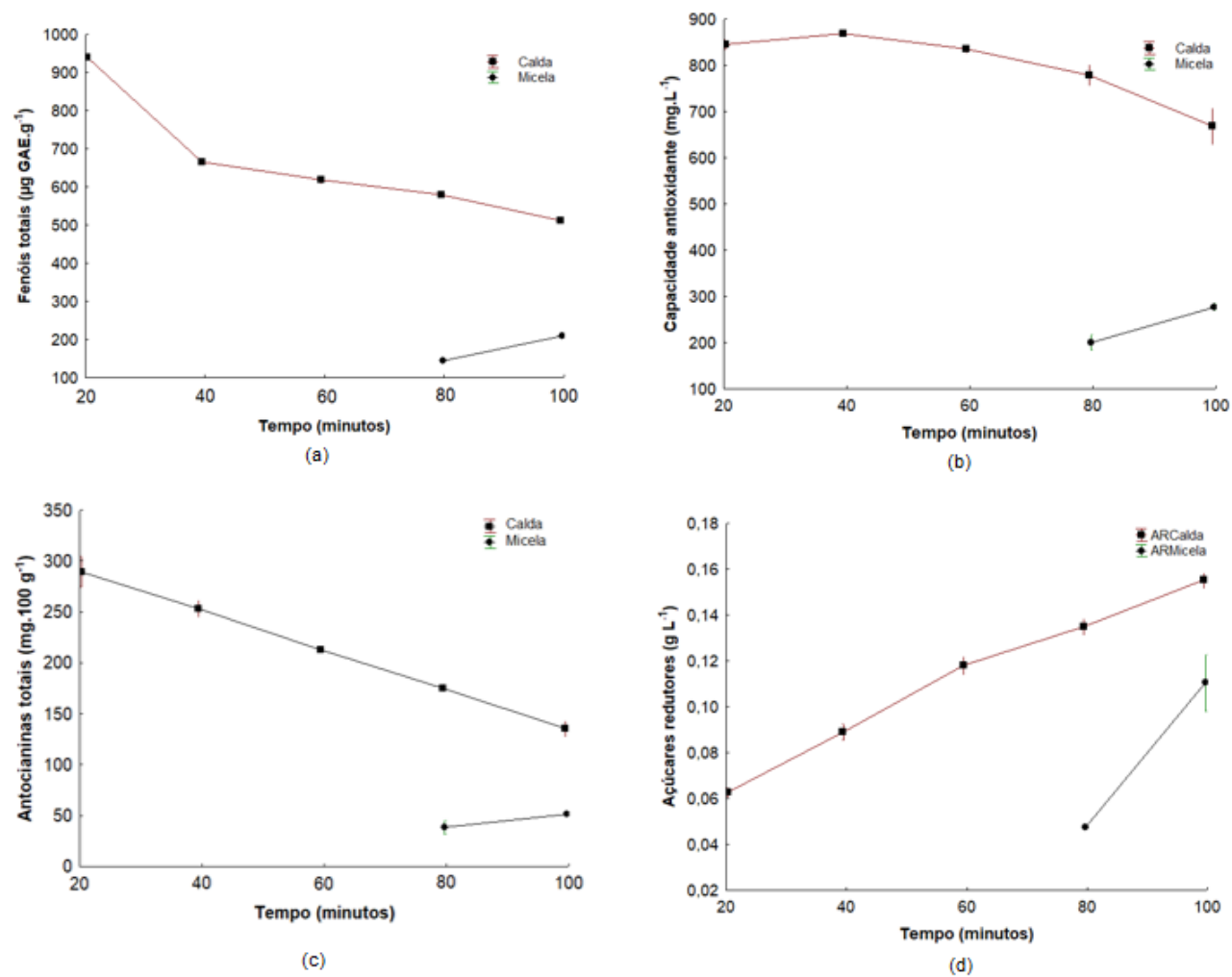


Figura 11. Teor de fenóis totais (a), capacidade antioxidante (b), antocianinas totais (c) e açúcares redutores (d) nas frações calda e micela (Tabela S2 – Anexo 2).

A Figura 12 é representação logarítmica da curva temporal de extração para FT e ANT. A análise de variância (ANOVA) das duas equações indicam que o modelo logaritmo se ajustou aos dados experimentais e é preditivo (Tabela 10).

Tabela 10. Parâmetros das equações logarítmicas para FT e ANT.

	FT	ANT
A (angular)	-0,003 ± 0,0012 **	-0,00437 ± 0,00064 **
B (linear)	1,997 ± 0,071 **	1,982667 ± 0,03907 **
R ²	0,93	0,99
F _{calculado}	50,9	354,24
F _{tabelado} (1,4)	7,71	7,71

^a valor ± intervalo de confiança a p=0,05. **Significativo (p<0,01). ^{ns} Não significativo.

A difusividade efetiva foi calculada a partir da inclinação da reta (Figura 12) e usando as equações 13 até 17 propostas em materiais e métodos. Os valores encontrados foram de $0,20 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para FT e para ANT foi de $0,29 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ambos a 45°C usando a mistura etanol-água 50% v/v. Também se determinou a massa específica experimental da farinha de resíduo de uva da cultivar Bordô, $\rho = 0,5106 \pm 0,0172 \text{ g mL}^{-1}$ (Figura S7 - Anexo 2). Esse valor foi necessário ser determinado porque entra no cálculo da massa da partícula, Equação 14.

Os valores encontrados para difusividade efetiva indicam que as antocianinas migram mais facilmente do que os compostos fenólicos até as zonas exteriores da micela. KARACABEY; MAZZA (2008), trabalhando com extração sólido-líquido de resveratrol e outros compostos fenólicos a partir de uva moída, a difusividade efetiva variou de 3,1 até $26,6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ com a mudança das condições de extração, também observaram que a difusividade aumenta com aumento da temperatura. Para compostos fenólicos de semente de uva, Bucić-Kojić et al. 2013 também mostram a dependência da difusividade com a temperatura; publicaram um $D = 0,42 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 40°C e $1,46 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 80 °C. Castillo-Santos et al. (2017) encontraram para vanila, que é um aldeído fenólico, valores de difusividade efetiva na faixa 1,22 até $2,43 \cdot 10^{-11}$

$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e medidos entre 30 e 50 °C. Tal fato mostra que o tamanho da molécula e os grupos fenólicos envolvidos podem facilitar a difusão.

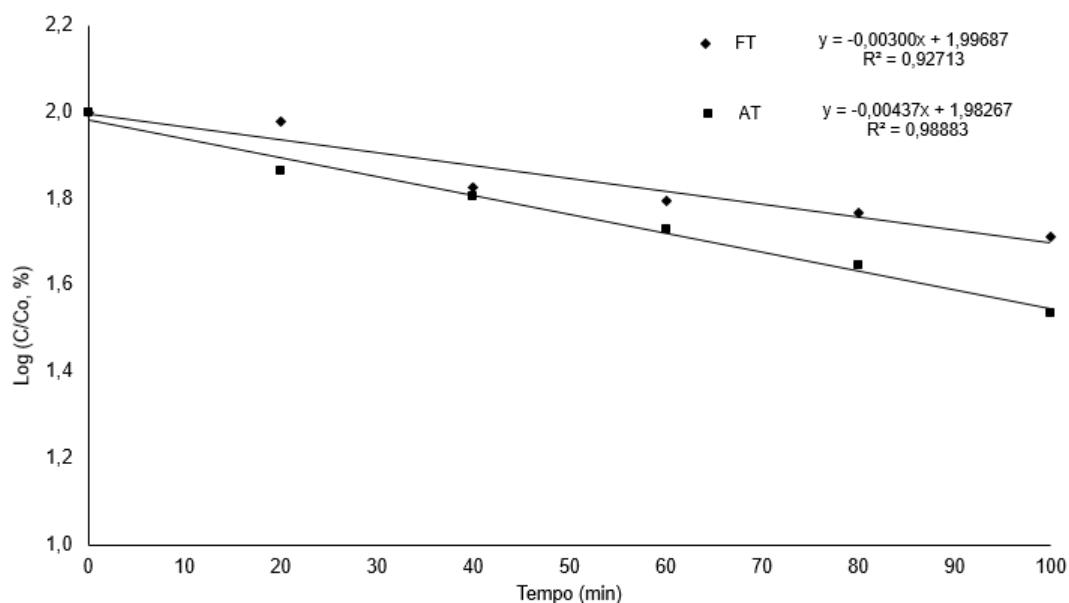


Figura 12. Representação logarítmica da curva temporal de extração para FT e ANT a 45°C na calda (Tabela S2 – Anexo 2).

Na Tabela 10 tem-se as características físicas e químicas do extrato concentrado de resíduo de vinho da cultivar Bordô (Figura S8- Anexo 2). Para 43,24 gramas de extrato concentrado (produto), a eficiência da extração foi de 72,1 %, considerando 60,00 gramas de resíduo de uva alimentado no extrator (S_0).

Para o teor de fenóis totais, o rendimento pode ser calculado comparando-se os resultados obtidos *in vitro* ($1.016,602 \text{ mg L}^{-1}$, Tabela 4) com a do extrato concentrado ($3961,2 \text{ mg L}^{-1}$, Tabela 10) e usando a Equação 6. Assim, obteve-se um rendimento de cerca de 23,4 %. Usando o mesmo procedimento, o rendimento em antocianinas, capacidade antioxidante e açúcares redutores foram 16,4 %, 15,2 % e 22,4 %, respectivamente.

O pH do extrato concentrado foi de 3,10 (Tabela 11). Na literatura pertinente não encontramos valor de pH para extrato concentrado de resíduo da cultivar bordô, porém Malgarin et al. (2006) cita 3,10 e 3,13 para 4 dias e 7 dias de maceração industrial, respectivamente.

Tabela 11. Características físicas e químicas do extrato concentrado

Características	Unidade	Valores
TFT	(mg GAE L ⁻¹)	3961,2 ± 4,79
ANT	(mg 100 g ⁻¹)	1152,7 ± 20,9
CA	(mg L ⁻¹)	2228,9 ± 3,42
AR	(g L ⁻¹)	8,49 ± 0,06
Massa específica	mg mL ⁻¹	1,198
Massa	gramas	43,24
pH		3,10 ± 0,10

A Tabela 11 indica que o nosso extrato fenólico concentrado apresenta alto poder antioxidante e, assim, enorme aplicação na área de alimentos e cosmética (ANDREO; JORGE, 2006). Por exemplo, Domingos (2014) propõe a utilização de extratos fenólicos de bagaço de uva na farinha de trigo utilizada no processamento de pães, onde apresentou melhorias nas características desejadas para a panificação, evidenciadas pelo aumento da força do glúten e da absorção de água, apresentando uma farinha com maior tolerância a força mecânica (stress). Lima et al. (2020) propõe utilização do extrato fenólico encapsulados e resíduo seco de suco de uva na farinha utilizada na elaboração de Cookies, a preservação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante foi melhor com a utilização do resíduo na farinha do que o extrato fenólico. Por outro lado, Pasquali et al. (2019) propõem a utilização de extratos secos liofilizados no desenvolvimento de cosméticos preventivo do envelhecimento, principalmente devido a atividade antioxidante comprovada *in vitro*. Também observaram características positivas na elaboração de cosméticos de higroscopia e solubilidade. Zardo (2018), trabalhando com a obtenção de extratos fenólicos obtidos a partir da torta da semente de girassol, demonstrou duas aplicações: redutor da oxidação lipídica e inibidor de esporos na germinação de fungos.

O balanço de massa para processo combinado de extração sólido-líquido e evaporação encontra-se resumidamente na Figura 13. O programa desenvolvido para realização do balanço de massa encontra-se no anexo 1. Através do estudo da conservação da massa no extrator foi possível verificar que a massa se conservou

com perda de 2,76 g de resíduo mais solvente. Deste total, 98 % foi solvente perdido e 2 % de resíduo. No evaporador recuperou-se 3759,54 gramas da mistura solvente 50 % em volume, com uma perda de 2,62 gramas. A perda global do processo combinado, em massa, representou cerca de 0,14% do resíduo mais o solvente alimentado.

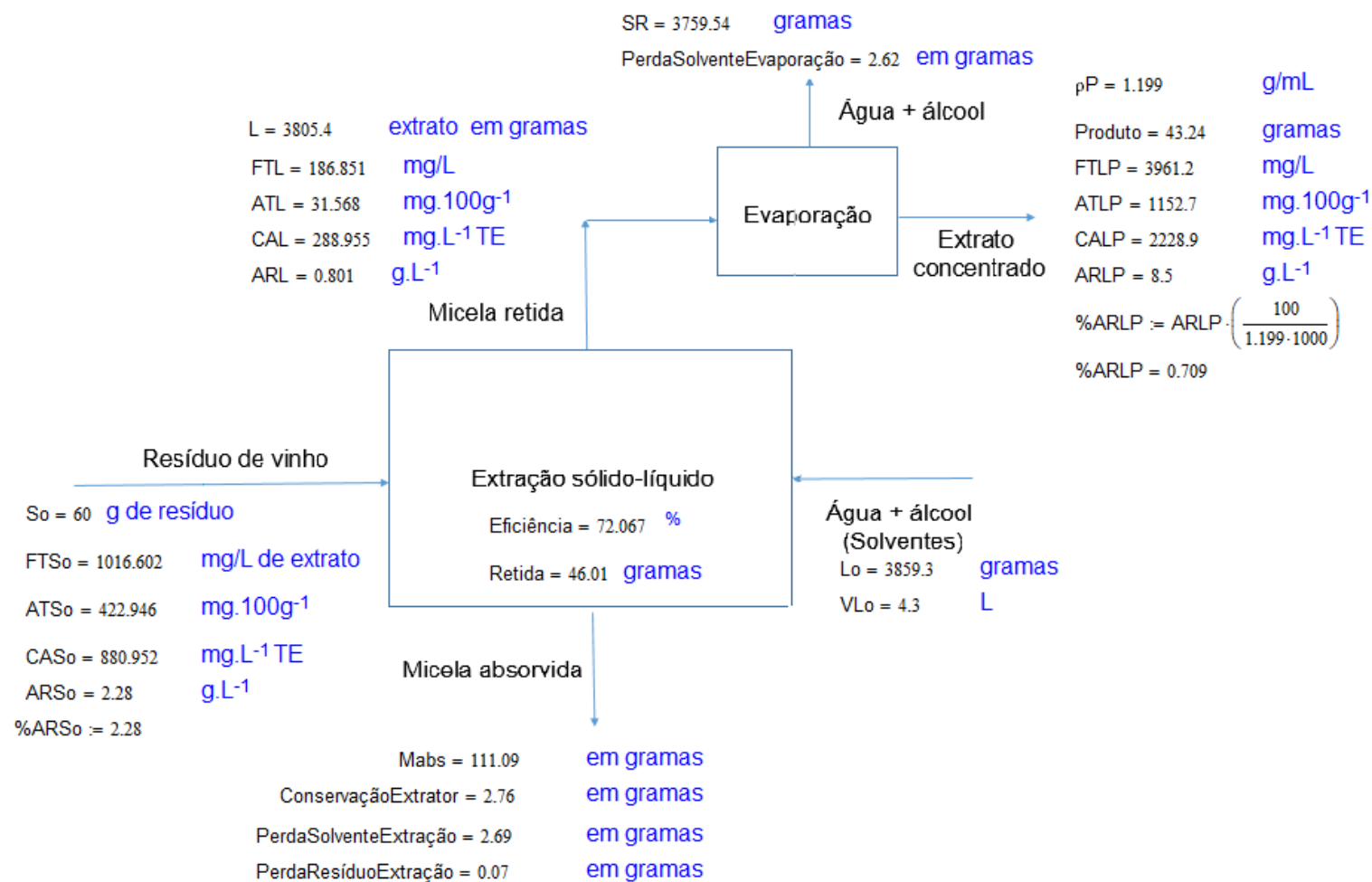


Figura 13. Balanço de massa para o processo combinado de extração seguido de evaporação.

CONCLUSÕES

Para os oito tratamentos, em que se estudou o efeito da relação solvente e água na extração de compostos fenólicos e açúcares redutores em resíduo de uva da cultivar Bôrdô *in vitro*, destacou-se positivamente as relações 50 e 75 % v/v de solvente, tanto para metanol como etanol, em relação TFT, TAT, CA e AR. Além disso, o metanol puro mostrou-se superior como solvente frente a água pura e o etanol puro, exceção para valor de AR. Já o etanol puro mostrou-se positivo para AR, mas a água pura não. A melhor explicação para esse fato é que parte desse açúcar está na forma glicosilada com as antocianidinas.

Houve alta correlação direta entre a FT, CA e ANT, sendo que dos três compostos identificados por HPLC, o ácido cafeico destacou-se positivamente para atividade antioxidante. O Resveratrol teve uma correlação moderada e o ácido gálico a contribuição é inversa.

As curvas de calibrações para FT e CA seguiram a Lei de Lambert-Beer, sendo que a relação entre absorção versus FT e absorção versus CA são lineares e crescentes com absortividade molar de $27280 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e 186, respectivamente. As curvas de calibração para o ácido gálico, cafeico e resveratrol também tiveram comportamento linear e crescente.

Os resultados indicam que a mistura solvente e água, tanto usando etanol como metanol, na proporção de 50 ou 75 %, melhora a extração dos compostos fenólicos pelo aumento da solubilidade nestas proporções e, como consequência, facilita a permeabilidade e transferência desses compostos por difusão. Porém, os resultados deste trabalho não são conclusivos em relação à natureza química que foi favorecida frente aos oito tratamentos *in vitro*, mas os resultados para AR indicam que os compostos fenólicos estão na forma complexa.

O processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, com uma relação de alimentação 13 g resíduo por litro da mistura 50 % v/v (etanol/água) a 45 °C, tem uma eficiência superior a 70 %, com rendimento para FT, ANT, CA e RA entre 15,2 e 23,4 %. As massas de solvente e resíduo se conservaram com uma perda global de cerca de 0,14%.

O comportamento temporal dos parâmetros FT, ANT, CA e RA indicam que o processo de extração poderia continuar até cerca de 140 minutos para uma relação de alimentação de 13 g L⁻¹, mas devido ao evidente decréscimo temporal de FT, ANT e CA seria necessário testar o aumento dessa relação. Os valores de difusividade efetiva encontrados a 45 °C para FT e ANT indicam que as antocianinas migram mais facilmente do que os compostos fenólicos até as zonas exteriores da micela.

Finalmente, o processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração, nas condições operacionais definidas neste trabalho, é factível e o extrato fenólico obtido encontra uma possível aplicação na indústria cosmética e de alimentos, porém é necessário ampliar alguns estudos propostos nas considerações finais que permitirão esclarecer melhor os três fenômenos envolvidos na extração sólido-líquido e, conseqüentemente, modelar e otimizar o processo de extração proposto, bem como a utilização do extrato concentrado obtido.

REFERÊNCIAS

ALVES, L. A.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; GIULIRTTE, M. Solubility of D-Glucose in water and ethanol/water mixtures. **Journal of Chemical & Engineering**, v. 52, p. 2166-2170, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/je700177n>

ARVANITOYANNIS, I. S; LADAS, D.; MAVROMATIS. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 475-487, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.01111.x>

BABBAR, N.; OBEROI, H. S.; UPPAI, D. S.; PATIL, R. T. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. **Food Research International**, v. 44, n.1, p. 391-396, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.001>

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; JAKOBEK, L.; SERUGA, M. Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract. **Food Science &**

Technology, v.44, p. 394-2401, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01876.x>.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; SOVOVÁ, H.; PLANINIĆ, M.; SREĆKO, T. Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model. **Food Chemistry**. v. 136, p. 1136 – 1140. 2013. DOI <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.087>

CACACE, J.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 4, p. 379-389, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00497-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00497-1).

CANTILLANO, R. F. F.; ÁVILA, J. M. M.; PERALBA M. C. R.; PIZZOLATO T. M.; TORALLES, R. P. Actividad antioxidante, compuestos fenólicos y ácido ascórbico de frutillas en dos sistemas de producción. **Horticultura Brasileira**. v. 30, n.4, p. 620-626, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-05362012000400010>

CARMONA, E.; MORENO, M. T; AVILÉS, M.; ORDOVÁS, J. Use of grape marc compost as substrate for vegetable seedlings. **Scientia Horticulturae**, v. 137, p. 69-74, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2012.01.023>.

CASTILLO-SANTOS, K. A.; RUIZ-LOPEZ, I. I.; B, G.C. RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C. A.; CARRILLO-AHUMADA, J. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. *Journal of Food Engineering*, México, v. 192, p. 36-44. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.020> 0260-8774

CAPONE, D. L.; PARDON, K. H.; CORDENTE, A. G.; JEFFERY, D. W. Identification and quantitation of 3-S-cysteinylglycinehexan-1-ol (Cysgly-3-MH) in Sauvignon blanc grape juice by HPLC–MS/MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 20, p. 11204–11210, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf202543z>.

CHENG, V. J.; BEKHIT, A. E. A.; MCCONNELL, M.; MROS, S.; ZHAO, J. Effect of extraction solvent, waste fraction and grape variety on the antimicrobial and antioxidant activities of extracts from wine residue from cool climate. **Food Chemistry**, v.134, p.474-482, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.103>.

COLPO, A. Z. C.; ZAGO, A. C.; SILVA, J. C.; BRAGANÇA, G. C. M. BORTOLONI, V. M. S. Atividade antioxidante da farinha de couve manteiga e seu efeito nos parâmetros bioquímicos em *Drosophila Melanogaster*. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 2, n. 4, p. 2796–2801, 2019. DOI: 10.34119 / bjhrv2n4-048.

ĆUJIĆ, N.; ŠAVIKIN, K.; JANKOVIĆ, T.; PLJEVLJAKUŠIĆ, D.; ZDUNIĆ, G.; IBRIĆ, S. Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique. **Food Chemistry**, v. 194, p. 135-142, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.008>.

FERNANDES, L.; CASAL, S.; CRUZ, R.; PEREIRA, J. A.; RAMALHOSA, E. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidant properties. **Food Research International**, v. 50, p.161-166, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.09.039>.

FERREIRA, M. V. **Produção de invertase isoladas de levedura de pêssago: Identificação de leveduras, extração otimizada e caracterização cinética das invertases livre e imobilizadas**. 2015. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

FERRER, J.; PÁEZ, G.; MÁRMOL, Z.; RAMONES, E.; CHANDLER, C.; MARÍN, M.; FERRER, A. Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. **Bioresource Technology**, v.70, p.39-44, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00076-6).

FILHO, A. C. A. C. **Extração sólido-líquido a quente de lipídios de alimentos industrializados**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química.

Universidade Federal de Alfenas - campus avançado de Poços de Caldas, MG 2015.

FRANCO, D., SINEIRO, J., PINELO, M., NÚÑEZ, M.J., 2007. Ethanolic extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetic studies. **Journal of Food Engineering**. Food Eng. 79, 150 e 157. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.01.047

GLAMPEDAKI, P.; DUTSCHK, V. Stability studies of cosmetic emulsions prepared from natural products such as wine, grape seed oil and mastic resin. Colloids and Surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v.460, p.306-311, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.048>

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R; COMAS-SERRA, F.; FEMNIA, 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.027>

GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; ESTEBAN-RUANO, S.; SANTOS-BUELGA, C.; PASCUAL-TERESA, S.; RIVAS-GONZALO, J. C. Flavanol Content and Antioxidant Activity in Winery Byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.234-238, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf0348727>

IBGE. Indicadores IBGE: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro, 2019.

ISADORA, O. P.; COSTA, P. M.; JANSEN, E. T.; KUHN, C. R.; NEITZEL, L. H. TORALLES, R. P. Estudo do processo de extração de compostos fenólicos do resíduo de suco de uva utilizando uma planta piloto de extração contínua sólido-líquido. XXVII Congresso de iniciação científica (CIC). 2018. UFPEL, Pelotas. **Anais**. Pelotas, Rio Grande do Sul. 2018.

JIMÉNEZ, J. P.; SERRANO, J.; TOBERNETO, M.; ARRANZ, S. M. D.; DÍAZ-RUBIRO, M. E.; GARCÍA-DIZ, L.; GOÑI, I.; SAURA-CALIXTO, F. Effects of grape antioxidant dietary fiber in cardiovascular disease risk factors. **Nutrition**, v. 24, p. 646-653. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2008.03.012>.

JAYAPRAKASHA, G. K.; SINGH, R. P.; & SAKARIAH, K. K. Antioxidant activities of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. **Food Chemistry**, v.73, p. 285–290, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00298-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00298-3).

KARACABEY, E.; MAZZA, G. Optimization of Solid-Liquid Extraction of Resveratrol and Other Phenolic Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*). **Journal of Agricultural and food chemistry**, v.56, p.6318-6325, 2008. <https://doi.org/10.1021/jf800687b>

KAUR, M.; MANDAIR, R.; AGARWAY, R.; AGARWAY, R. Grape seed extract induces cell cycle arrest and apoptosis in human colon carcinoma cells. **Nutrition and Cancer**, v.60, p.2-11, 2008. <https://doi.org/10.1080/01635580802381295>

LEES, D. H.; FRANCIS, F. J. Standardization of pigment analyses in cranberries. **Hort Science**, v.7, n.1, p.83-84, 1972. DOI: 10.12691 / jfnr-4-2-3.

LIMA, D.; A. FERREIRA, E.; T.; T. J, F. LIMA, M. S. Encapsulamento de compostos fenólicos do bagaço da uva e sua utilização na produção de biscoitos tipo cookie. XV Jornada de iniciação. VIII – Jornada de iniciação a docência –JID. 2020. **Anais eletrônicos**. Petrolina – PE. Disponível em: <https://periodicos.ifsertao-pe.edu.br/ojs2/index.php/jince/article/view/1212>.

LOU, S. N.; LIN, Y. S.; HSU, Y. S.; CHIU, E. M.; HO, C. T. Soluble and insoluble phenolic compounds and antioxidant activity of immature calamondin affected by

solvents and heat treatment. **Food Chemistry**. v.161 p.246-253, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.009>.

MALGARIN, M.B.; TIBOLA, C. S.; FERRI, V. C.; ZAICOVSKI, C. B.; MANFROI, V. Características de qualidade do vinho Bordô' elaborado com diferentes processos de vinificação e períodos de maceração. **Acta Scientiarum Technology**, v. 28, n. 2, p. 199-204, 2006.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 124J8-1255, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>.

MAIER, T.; SCHIEBER, A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 112, p.551-559, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.005>.

MELLO, L. M. R. DE. Vitivinicultura brasileira: panorama 2018. 2019. (**Comunicado Técnico 210**). Bento Gonçalves, Embrapa, p. 12, 2019.

MELLO, L. M. R. DE. Vitivinicultura brasileira: panorama 2020. 2021. (**Comunicado Técnico 223**). Bento Gonçalves, Embrapa, p. 18, 2021.

MINUSSI, R. C., ROSSI, M.; BOLOGNA, L.; CORDI, L.; ROTILIO, D; PASTIRE, G. M.; DURÁN, N. Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines. *Food Chemistry*, v. 82, p. 409-416, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1590/fst.07818>

NATIVIDADE, M. M. P.; CORRÊA, L. C; SOUZA, S. V. C.; PEREIRA, G. E.; LIMA, C. O. Simultaneous analysis of 25 phenolic compounds in grape juice for HPLC: Method validation and characterization of São Francisco Valley samples. **Microchemical Journal**, v.110, p. 665-674, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.08.010>

NEGRO, C., TOMMASI, L., MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology**, v.87, p. 41–44, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00202-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00202-X)

OZGEN, M., REESE, R. N.; TULIO, A. Z.; SCHEERENS, J. C.; MILLER, A. R. Modified 2,2-azinobis- 3-ethylbonzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) method to measure antioxidant capacity of selected small fruits and comparison to ferric reducing antioxidant power (FRAP) and 2,2'-diphenyl-1- picrylhydrazyl (DPPH) methods. *Journal of Agricultural. Food Chemistry*, v.54, p.1151-1157, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf051960d>.

JULIANA PASQUALI, J.; PRIGOL, C.; RIGO, C. G.; ROMAN, J. Determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante de *vitis vinifera* e *vitis labrusca*, e desenvolvimento de cosmético preventivo do envelhecimento. VI Congresso internacional em saúde CISAúde. 2019. **Anais eletrônicos**. Campus da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI), na cidade de Ijuí, Rio Grande do Sul, Brasil. 2019. Disponível em: <https://www.publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/conintsau/article/view/11338>.

PASKO, P.; BARTÓN, H.; ZAGRODZKI, P.; GORINSTEIN, S.; ZACHWIEJA, Z. Anthocyanins, total polyphenols and antioxidant activity in amaranth and quinoa seeds and sprouts during their growth. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 994-998, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.01.037>

Prefeitura de Pelotas. **Feira Municipal Uvas de Pelotas registra 4,5 toneladas vendidas**. Disponível em: <<https://www.pelotas.com.br/noticia/feira-municipal-uvas-de-pelotas-registra-45-toneladas-vendidas>> Acesso em 30 de Dezembro de 2021.

RIBEIRO, L. F. **Avaliação dos compostos bioativos e atividade antioxidante in vitro e in vivo em bagaços de uvas (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*)**. Tese de

Doutorado (Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2016.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H., BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering Volume 2**: Particle Technology and Separation Processes. 5ª edição. Oxford: ButterWorth Heinemann, 2002. 837 p.

ROCKENBACK, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI, V.; GENOVESE, M. I.; GONÇALVES, E. S. S.; FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry** v. 127, n. 1, p. 174-179, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.137>

RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C. ARMANDO, V. G; ESINOZA-PÉREZ, D. J.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; ROBLES-OLVERA, V. J. GARCIA-ALVARADO, M. A. Mass Transfer during Vanilla Pods Solid-Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. **Food Bioprocess Technology**, Mexico, v. 6, n. 10, p. 2640-2650, out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0975-6>

SAHPAZIDOU, D.; GEROMICHALOS, G. D.; STAGOS, D.; APOSTOLOU, A.; HAROUTOUNIAN, S. A.; TSATSAKIS, A. M; TZANAKAKIS, G. N; HAYES, A. W; KOURETAS, D. Anticarcinogenic activity of polyphenolic extracts from grape stems against breast, colon, renal and thyroid cancer cells. **Toxicology Letters**, v. 230, p.218-224, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf8024979>.

SHROTRIYA, S.; TYAGI, A.; DEEP, G.; ORLICKY, D. J.; WISELL, J.; WANG, X-J; SCLAFANI, R. A.; AGARWAL, R.; AGARWAL, C. Grape Seed Extract and Resveratrol Prevent 4-Nitroquinoline 1-Oxide Induced Oral Tumorigenesis in Mice by Modulating AMPK Activation and Associated Biological Responses. **Molecular Carcinogenesis**, v. 54, p. 291–300, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/mc.22099>.

SILVA, R. S.; VENDRUSCOLO, J. L.; TORALLES R. P. Avaliação da capacidade antioxidante em frutas produzidas na região sul do RS. **Revista Brasileira Agrociência**, Pelotas, v.17, n.3-4, p.392-400, jul-set, 2011.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J. A.. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**. v. 16, p.144-158, 1965.

SOUZA, V.B.; FUJITA, A.; THOMAZINI, M.; SILVA, E.R.; LUCON, J.F.; GENOVESE, M.F.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Functional properties and stability of spray-dried pigments from Bordo grape (*Vitis labrusca*) winemaking pomace. **Food Chemistry**, v.164, p.380-386, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.049>.

STALMACH, A.; EDWARDS, C. A.; WIGHTMAN, J. D.; Crozier, A.. Identification of (poly) phenolic compounds in concord grape juice and their metabolites in human plasma and urine after juice consumption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 9512-9522, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf2015039>.

TODA, T. A.; SAWADA, M. M.; RODRIGUES, C. E. C. Kinetics of soybean oil extraction using ethanol as solvent: Experimental data and modeling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 1-10, 2016.

VENKATESAN, T.; CHOI, Y. W.; KIM, Y. K. Impact of different extraction solvents on phenolic content and antioxidant potential of *Pinus densiflora* bark extract. **BioMed Hindawi**. 2019. DOI: 10.1155/2019/3520675.

VERGARA-SALINAS, J. R.; VERGARA, M.; ALTAMIRANO, C.; GONZALEZ, A.; PEREZ-CORREA, J. R. Characterization of pressurized hot water extracts of grape pomace: Chemical and biological antioxidant activity. **Food Chemistry**, v.171, p.62-69, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.094>.

XU, B. CHANG, S. K. C. Total Phenolic Acid, Anthocyanin, Flavan-3-ol, and Flavonol Profiles and Antioxidant Properties of Pinto and Black Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) as Affected by thermal Processing. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, p. 4754-4764. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf900695s>.

ZHU, F.; DU, B.; ZHENG, L; LI, J. Advance on the bioactivity and potential applications of dietary fibre from grape pomace. *Food Chemistry*, v. 186, p. 207-212, In Press, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.057>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo objetivou estudar o processo de extração sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdô, usando uma planta piloto contracorrente contínua, bem como determinar a eficiência e o rendimento do processo combinando extração e concentração para obtenção do extrato.

Os resultados do experimento 1 indica que as misturas 50% e 75% v/v de etanol é a mais indica para extração industrial de compostos fenólicos decorrente de uma maior concentração FT e ANT nos tratamentos 6 e 7, com superior capacidade antioxidante e considerando a toxicidade do metanol. Além disso, dos três compostos identificados por CLAE, o ácido cafeico é o mais solúvel nas misturas 50 e 75% e tem correlação direta com FT e CA.

Os resultados do experimento 2, nas condições operacionais definidas nesse trabalho, indicam que o processo de extração piloto sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô seguido de concentração é factível com uma eficiência superior a 70%, mas o estudo temporal indica que é possível aumentar o tempo de extração com possível melhora no rendimento para FT, ANT, CA e RA. Outros fatores que podem ser estudados na melhora do rendimento serão descritos em sugestões.

A partir dos resultados dos experimentos 1 e 2, sugerem-se trabalhos futuros que respondam as seguintes questões:

(1) identificar outros compostos fenólicos por CLAE nas amostras de extratos *in vitro* (experimento 1) e no concentrado (experimento 2) que estão armazenados - 20 °C no laboratório Bioquímica Aplicada.

(2) estudar o efeito da temperatura, tamanho de partícula e velocidade do parafuso extrator no processo de extração sólido-líquido.

(3) estudar a viabilidade do aproveitamento do resíduo de vinho exaurido como farinha para produção de cookies, bem como sua estabilidade.

(4) caracterizar a composição centesimal da farinha e concentrado obtido.

(5) estudar a atividade antilipídêmica e antifúngica nos extratos do item 1

Os itens (1) e (2) ajudariam a melhorar o entendimento da solubilidade e, portanto, os fenômenos de dissolução, difusão e convecção.

ANEXO I

Artigo Publicado



Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais

Arquivos

Notícias

Treinamento

Sobre ▼

[Início](#) / [Arquivos](#) / v. 12 n. 5 (2021): Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais - Mai 2021 /
Química Agrícola e Ambiental

SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS FENÓLICOS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM EXTRATOS OBTIDOS DE RESÍDUO DE UVA DE VINHO DA CULTIVAR BÔRDO

Caroline da Silva Rodrigues

IFSul

Izadora Oliveira Piegas

IFSul

Pâmela Moura Costa

IFSul

Bernardo dos Santos Vaz

IFSul

Jander Luis Fernandes Monks

IFSul

Ricardo Lemos Sainz

IFSul

Ricardo Peraça Toralles

IFSul

Palavras-chave: Extratos fenólicos; capacidade antioxidante; solubilidade; CLAE; Vitis vinífera.

companhia brasileira



de produção científica

**NÚMERO/VOLUME EM
PRÉVIA DE EDIÇÃO**

Publicado
2021-03-28

Resumo

No processo de produção de vinho o resíduo gerado corresponde em cerca de 20% da matéria-prima, que consiste de engaço, bagaço, sementes e borras ricas em compostos bioativos e valor nutricional que podem ser utilizados como complemento de ração animal ou para a adubação do solo. Visando dar um destino mais nobre para esse resíduo, objetivou-se investigar o efeito de solventes de extração em compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bôrdó, bem como sua atividade antioxidante *in vitro*. Para tal finalidade, implantou-se um planejamento unifatorial – relação solvente e água – com dois solventes (metanol e etanol) combinados na proporção em volume de 0, 50, 75 e 100% de solvente com água, totalizando 8 tratamentos. As análises foram fenóis totais (FT), antocianinas totais (ANT), capacidade antioxidante (CA) e açúcares redutores (AR). Foram quantificados também o teor de ácido gálico, ácido cafeico e resveratrol por CLAE. Os resultados indicam que a mistura solvente e água, tanto usando etanol como metanol, na proporção de 50 ou 75%, melhora a solubilidade dos compostos fenólicos presentes em resíduo de uva da cultivar Bôrdó e, como consequência, facilita a permeabilidade e transferência desses compostos por difusão. Houve forte correlação direta entre a FT, CA e ANT, sendo que dos três compostos identificados por CLAE, o ácido cafeico destacou-se positivamente para atividade antioxidante. Entretanto, os resultados não são conclusivos com relação a natureza química que foi favorecida frente aos oito tratamentos *in vitro*, mas os resultados para AR indicam que estes estão presentes como compostos fenólicos complexos.

Downloads

Não há dados estatísticos.

Edição

v. 12 n. 5 (2021): Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais - Mai 2021

Seção

Química Agrícola e Ambiental



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

A CBPC - Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ:

11.221.422/0001-03) detém os direitos materiais dos trabalhos publicados. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação desta empresa e/ou seus parceiros. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.

Otimização do processo de extração de compostos antioxidantes do resíduo da produção de vinho

Edição: XIV - 2021

ID: 1475

Participantes:

- [BOLISTA] - Daniel da Rosa Couto | danielcoto.pl210@academico.ifsul.edu.br
- [ORIENTADOR] - Jander Luis Fernandes Monks | jandermonks@ifsul.edu.br
- [VOLUNTARIO] - Ricardo Peraça Toralles | toralles@pelotas.ifsul.edu.br
- [VOLUNTARIO] - Caroline da Silva Rodrigues | teccaroline@gmail.com
- [VOLUNTARIO] - Bernardo dos Santos Vaz | bernardovaz@ifsul.edu.br

Número de Registro: PE6200620/032

Campus: Pelotas

Nível: Ensino Superior

Área: Ciências Agrárias

Temática: Multidisciplinar

Resumo

No processo de produção de vinho, uma grande quantidade de resíduo é gerada, o que representa cerca de 20 % da matéria-prima. Esse resíduo consiste em engaço, bagaço, sementes e borras sendo rico em compostos bioativos e de alto valor nutricional, podendo ser utilizado como complemento de ração animal ou para a adubação do solo. Visando dar um destino mais nobre para esse resíduo, estudou-se o efeito da relação do tipo de solvente para extração de compostos fenólicos de resíduo de vinho da cultivar Bordô. O ótimo desse estudo, em um segundo momento, permitirá obter um extrato concentrado usando uma planta de extração contínua combinado com evaporação. Para analisar esse efeito implantou-se um planejamento unifatorial – relação solvente e água – com dois solventes (metanol e etanol) combinados na proporção em volume de 0, 50, 75 e 100 % v/v de solvente com água, totalizando 8 tratamentos. As análises foram fenóis totais (TFT), antocianinas totais (ANT) e capacidade antioxidante (CA). Os resultados indicam que a mistura solvente e água, tanto usando etanol como metanol, na proporção de 50 ou 75 %, apresentam alto potencial antioxidante. Além disso,

ANEXO II

Material Suplementar

Figuras e Tabelas de Dados Experimentais



Figura S1 – Típica amostra de resíduo de vinho tinto da cultivar Bordô safra 2017.



Figura S2 – Secagem das amostras de resíduo em estufa de circulação forçada Fanen 515 ° C.



Figura S3 – Extração orbital in vitro.



Figura S4 – Análise de teor de fenóis totais.



Figura S5 – Solvente em contato com resíduo na calda.



Figura S6 – Concentração da calda mais micela retida.

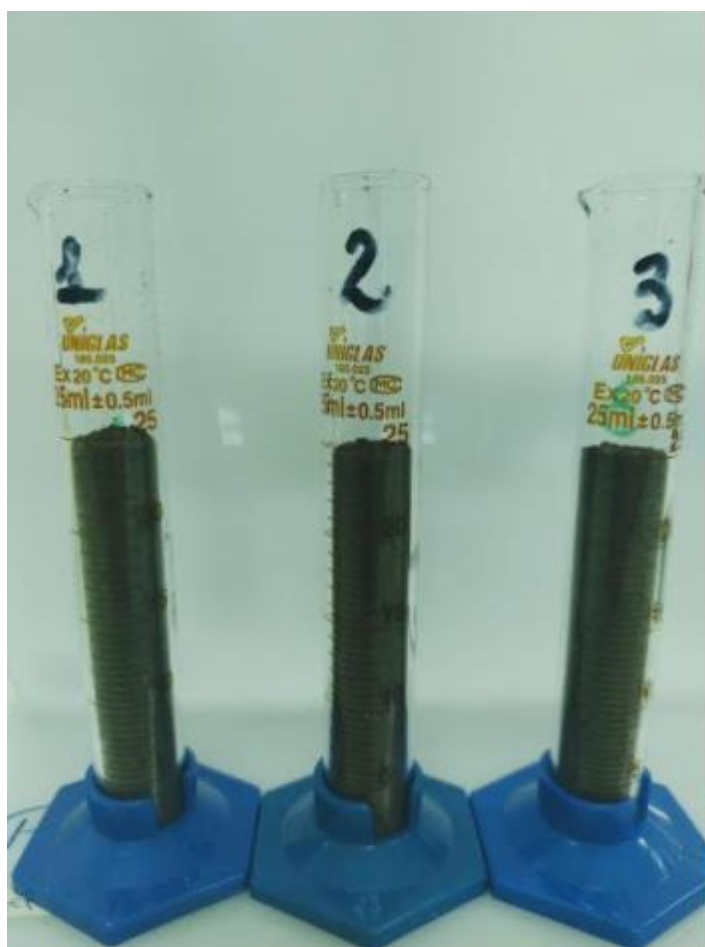


Figura S7 – Determinação da massa específica da farinha de resíduo de uva cultivar Bordô (20 mesh).



Figura S8 – Concentração da calda mais micela retida.

Tabela S1 – Dados experimentais do experimento 1 (Extração *in vitro*)

1 Solvente	2 Tratamentos	3 Repetição	4 ART(g/L)	5 FT(mg/L)	6 ANT(mg/100g)	7 CA (mg/L)	8 AcidoGalico (microg/L)	9 AcidoCafeico (microg/L)	10 Reveratrol (microg/L)
Matanol	1	1	1,44852071	385,992218	148,676171	460	30,7827417	1,73706576	0
Matanol	2	1	2,03786982	1154,86381	626,272912	1148,57143	19,4057861	29,5400337	0
Matanol	3	1	2,21538462	1245,9144	703,665988	1208,57143	13,4347031	37,8308907	0,18918317
Matanol	4	1	0,65325444	1026,45914	594,704684	1028,57143	0	37,3631368	0,28933897
Etanol	5	1	1,39171598	227,237354	47,8615071	192,857143	38,2887015	1,90221201	0
Etanol	6	1	2,05207101	798,44358	287,169043	724,285714	0	27,1892815	0
Etanol	7	1	1,92426036	796,88716	313,645621	671,428571	0	29,127028	0,23369686
Etanol	8	1	1,68639053	371,206226	83,503055	283,571429	0	5,22545986	0,13354106
Matanol	1	2	0,83786982	418,677043	125,254582	348,571429	30,9604647	1,98611995	0
Matanol	2	2	2,14792899	1044,35798	560,081466	1034,28571	19,7139428	29,5280286	0
Matanol	3	2	1,90295858	999,22179	551,934827	1157,14286	13,8113165	37,7410376	0,18924635
Matanol	4	2	0,38698225	694,163424	486,761711	851,428571	0	37,2776757	0,2894356
Etanol	5	2	1,00473373	314,396887	89,6130346	297,142857	38,3803708	2,14971555	0
Etanol	6	2	2,38224852	1077,0428	453,156823	891,428571	0	27,199349	0
Etanol	7	2	2,47810651	926,848249	452,138493	815,714286	0	29,1189009	0,23377491
Etanol	8	2	2,3964497	248,249027	96,7413442	352,857143	0	5,44175936	0,13358566
Matanol	1	3	0,90177515	351,750973	139,511202	338,571429	30,8648524	1,91578972	0
Matanol	2	3	2,19408284	801,55642	413,441955	784,285714	19,6149949	29,5236502	0
Matanol	3	3	1,95266272	1011,67315	553,971487	1055,71429	13,7106179	37,7563261	0,18903592
Matanol	4	3	0,38343195	964,980545	506,10998	992,857143	0	37,2918546	0,28911376
Etanol	5	3	1,03668639	409,338521	164,96945	374,285714	38,2869592	2,07977706	0
Etanol	6	3	2,4	1174,31907	528,513238	1027,14286	0	27,1893944	0
Etanol	7	3	2,43550296	1136,96498	580,448065	1084,28571	0	29,1135428	0,23351496
Etanol	8	3	2,35739645	308,171206	175,152749	571,428571	0	5,379704	0,13343712

Tabela S2 – Dados experimentais do experimento 2 (extração planta piloto)

1 t (minutos)	2 ARCalda	3 ARMicela	4 FTCalda	5 FTMicela	6 ANTCalda	7 ANTMicela	8 AACalda	9 AAMicela
20	0,063551		940,48443		295,315682		846,6757	
40	0,089771		665,0519		254,582485		868,3853	
60	0,116345		615,22491		213,849287		835,8209	
80	0,136187	0,047961	577,16263	146,7128	174,13442	40,7331976	789,6879	192,672999
100	0,156737	0,114928	510,0346	208,99654	138,492872	51,9348269	656,7164	274,084125
20	0,062488		941,17647		290,224033		841,2483	
40	0,089771		665,74394		255,600815		869,7422	
60	0,119179		622,14533		212,830957		833,1072	
80	0,13477	0,047607	579,9308	145,32872	175,152749	35,6415479	776,1194	203,527815
100	0,154611	0,111384	511,41869	211,76471	132,382892	52,9531568	662,1438	279,511533
20	0,062134		939,79239		283,095723		848,0326	
40	0,087291		664,35986		249,490835		869,7422	
60	0,118825		617,30104		211,812627		839,8915	
80	0,133352	0,046898	579,23875	143,94464	176,171079	39,7148676	772,0488	204,884668
100	0,154257	0,105042	511,41869	209,68858	135,437882	50,9164969	686,5672	278,154681

ANEXO III

Modelagem do Balanço de Massa e Difusividade

Extração contínua de compostos fenólicos de resíduo de uva

Parâmetros experimentais:

ρ := 0.8975	massa específica do etanol 50/50 a 40°C em kg L ⁻¹
ρ_P := 1.198592	massa específica de P em kg L ⁻¹
VL := 4.240	volume de micela retida + calda em L
VLo := 4.3	volume de mistura solvente alimentado L
Produto := 43.24	concentrado de extrato de resíduo vinho em gramas
So := 60	g de resíduo
S_{Av} := 65.08	massa solvente mais resíduo em D4
S1 := 31.73	massa resíduo em D4
S2 := 33.35	massa solvente em D4
SR := 3759.54	solvente recuperado no evaporador em gramas
Retida1 := 28.2	massa retida de resíduo no extrator
Retida2 := 17.81	massa retida de solvente no extrator

Cálculo do solvente alimentado (Lo) em gramas:

$$L_o := VLo \cdot \rho \cdot 1000$$

$$L_o = 3.859 \times 10^3 \quad \text{gramas}$$

Cálculo da micela retida + calda (L) em gramas:

$$L_{\text{Av}} := VL \cdot \rho \cdot 1000$$

$$L = 3805.4 \quad \text{gramas}$$

Cálculo da vazão do solvente alimentado (Lo):

$$QL_o := \frac{VLo \cdot 60}{100}$$

$$QL_o = 2.6 \quad \text{em L/h}$$

$$GL_o := QL_o \cdot \rho$$

$$GL_o = 2.316 \quad \text{em kg/h}$$

Composição do Resíduo (So)

FTSo := 1016.602	mg L ⁻¹
ATSo := 422.9464	mg 100g ⁻¹
CASo := 880.952	mg L ⁻¹
ARSo := 2.28	g L ⁻¹

Composição da micela retida mais calda (L):

FTL :=	186.851	mg/L
ATL :=	31.568	mg.100g ⁻¹
CAL :=	288.955	mg.L ⁻¹ TE
ARL :=	0.801	g.L ⁻¹

Composição do concentrado (P)

FTLP :=	3961.2	mg/L
ATLP :=	1152.7	mg.100g ⁻¹
CALP :=	2228.9	mg.L ⁻¹ TE
ARLP :=	8.5	g.L ⁻¹

Eficiência

$$\text{Eficiência} := \frac{\text{Produto} \cdot 100}{S_o}$$

$$\text{Eficiência} = 72.067 \%$$

Rendimento em fenóis:

$$\text{RFT} := \frac{\text{Produto} \cdot \frac{\text{FTLP}}{\rho P} \cdot 100}{\text{FTSo} \cdot S_o \cdot \left(\frac{50}{5}\right)} \quad \text{RFT} = 23.428 \%$$

Rendimento em antocianinas:

$$\text{RAT} := \frac{\text{Produto} \cdot \frac{\text{ATLP}}{\rho P} \cdot 100}{\text{ATSo} \cdot S_o \cdot \left(\frac{50}{5}\right)} \quad \text{RAT} = 16.387 \%$$

Rendimento em capacidade antioxidante:

$$\text{RCA} := \frac{\text{Produto} \cdot \frac{\text{CALP}}{\rho P} \cdot 100}{\text{CASo} \cdot S_o \cdot \left(\frac{50}{5}\right)} \quad \text{RCA} = 15.213 \%$$

Rendimento em açúcar redutor:

$$RAR := \frac{\text{Produto} \cdot \frac{ARLP}{\rho P} \cdot 100}{ARSo \cdot So \cdot \left(\frac{50}{5}\right)} \quad RAR = 22.415 \quad \%$$

Conservação da massa e perdas (em gramas):

$$\text{Retida} := \text{Retida1} + \text{Retida2}$$

massa retida dentro do extrator

$$\text{Mabs} := S + \text{Retida}$$

micela absorvida

$$\text{ConservaçãoExtrator} := So + Lo - \text{Mabs} - L$$

$$\text{ConservaçãoEvaporador} := L - SR - \text{Produto}$$

$$\text{PerdaSolventeExtração} := Lo - L - \text{Retida2} - S2$$

perda de solvente na extração

$$\text{PerdaResíduoExtração} := So - S1 - \text{Retida1}$$

perda de resíduo na extração

$$\text{PerdaSolventeEvaporação} := L - SR - \text{Produto}$$

perda de solvente na evaporação

Cáculo da difusividade

Parâmetros experimentais:

$$\phi := 0.841 \quad \text{diâmetro da partícula (mm)}$$

$$\rho_{\text{particula}} := \frac{600}{1000} \quad \text{gramas/cm}^3$$

$$\text{Inclinação1} := \frac{6.9}{1000} \quad \text{FT}$$

$$\text{Inclinação2} := \frac{1.01}{100} \quad \text{ANT}$$

Cáculo da massa de uma partícula esférica:

$$\text{MassParticula} := \left(\frac{4}{3}\right) \cdot 3.1416 \cdot \left(\frac{\phi}{2000}\right)^3 \cdot \rho_{\text{particula}}$$

$$\text{MassParticula} = 1.869 \times 10^{-7} \quad \text{gramas/particula}$$

Número de partículas esféricas:

$$N_{\text{av}} := \frac{60}{\text{MassParticula}}$$

$$N = 3.211 \times 10^8$$

Area de uma partícula:

$$A_{\text{particula}} := 3.1416 \cdot \left(\frac{\phi}{2000}\right)^2$$

$$A_{\text{particula}} = 5.555 \times 10^{-7} \quad \text{m}^2$$

Area de troca:

$$A_{\text{troca}} := N \cdot A_{\text{particula}}$$

$$A_{\text{troca}} = 178.339 \quad \text{m}^2$$

Cáculo da difusividade:

$$D1 := (\text{Inclinação1}) \cdot \left(\frac{0.84}{1000}\right) \cdot \left(\frac{1}{60}\right) \cdot \left(\frac{4.24}{1000}\right) \cdot \left(\frac{1}{A_{\text{troca}}}\right)$$

$$D1 = 2.296 \times 10^{-12} \quad \text{m}^2/\text{s para FT}$$

$$D2 := (\text{Inclinação2}) \cdot \left(\frac{0.84}{1000} \right) \left(\frac{1}{60} \right) \left(\frac{4.24}{1000} \right) \left(\frac{1}{\text{Atroca}} \right)$$

$$D2 = 3.361 \times 10^{-12} \quad \text{m}^2/\text{s para ANT}$$