



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**ANGELA MARÍA FARÍAS CAMPOMANES**

**Recuperação de compostos bioativos via extração supercrítica e  
convencional dos resíduos de uva provenientes do  
processamento do pisco**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

**Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles  
ORIENTADORA**

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por Angela María Farías Campomanes, aprovada pela comissão julgadora em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ e orientada pelo Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Angela de Almeida Meireles.

---

**Assinatura do Orientador**

**Campinas, 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

F225r Farias Campomanes, Angela María, 1985-  
Recuperação de compostos bioativos via extração  
supercrítica e convencional dos resíduos de uva  
provenientes do processamento de pisco / Angela María  
Farias Campomanes. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Extração supercrítica. 2. Cosolvente. 3. Pisco.  
4. Resíduos. 5. Vitis vinífera. I. Meireles, Maria Angela  
de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Recovery of bioactive compounds by supercritical and  
conventional extraction from grape wastes of pisco industry

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Supercritical fluid extraction

Co-solvent

Pisco

Wastes

Vitis vinifera

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Maria Angela de Almeida Meireles [Orientador]

Juliana Martin do Prado

Renata Valeriano Tonon

Data da defesa: 22/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

## **Banca Examinadora**

---

**Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles**  
**DEA-FEA/UNICAMP**  
**Orientadora**

---

**Dra. Juliana Martin do Prado**  
**FEA/UNICAMP**  
**Membro**

---

**Dra. Carmen Lucia Queiroga**  
**CPQBA/UNICAMP**  
**Membro**

---

**Dra. Renata Valeriano Tonon**  
**EMBRAPA**  
**Suplente**

---

**Dr. Fernando Antônio Cabral**  
**DEA-FEA/UNICAMP**  
**Suplente**



*Aos meus pais Angel e Carola  
pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.*

*Aos meus irmãos Ernesto, Ana Paula e Gonzalo,  
pelo companheirismo, compreensão e amor que nos une.*

*Ao meu querido companheiro Mario Enrique  
pelo amor, paciência, dedicação e por me fazer tão feliz.*

*A minha querida Mami Hilda (in memoriam),  
Pelo amor, conselhos sábios e confiança depositada em mim.  
Embora, eu não possa te ver sei que você esta muito feliz.  
Saudades mãezinha.*



## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a todos, que de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:*

*À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Angela de Almeida Meireles, por ter me acolhido no programa de mestrado, pelos ensinamentos, aconselhamento e apoio brindado para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico, e pela confiança depositada em mim.*

*Aos professores membros da banca examinadora pela disponibilidade e atenção dispensada ao trabalho, bem como pelas valiosas contribuições.*

*Aos professores do Mestrado em Engenharia de Alimentos, em especial à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Miriam Dupas Hubinger pela sua disponibilidade para me colaborar no âmbito acadêmico e na busca de novas oportunidades.*

*Ao técnico Ari, pelo auxílio no laboratório e a todos que compõem o Grupo LASEFI pelos treinamentos, discussões e apoio. Em especial, aos meus amigos Carolina e Rodrigo pelos ensinamentos, amizade e confiança.*

*Aos meus pais por ter me mostrado a importância da educação na vida das pessoas e pelo apoio e incentivo incondicionais necessários para a conclusão desta etapa na minha vida.*

*Aos meus irmãos Ernesto, Ana Paula e Gonzalo por confiar e acreditar em mim.*

*A meu querido Mario pela sua constante colaboração, dedicação e compreensão no decorrer deste trabalho. Sou-lhe eternamente grata pela sua paciência, amizade e amor.*

*Ao CNPq pelo financiamento de meu aperfeiçoamento.*



*“Quando alguém encontra seu caminho, precisa ter coragem suficiente para dar passos errados. As decepções, as derrotas, o desânimo são ferramentas que Deus utiliza para mostrar a estrada”.*

*Paulo Coelho*

*“A glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia. É a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você”.*

*Ralph Waldo Emerson*



# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AUTOR: Angela Maria Farias Campomanes

TÍTULO: Recuperação de compostos bioativos via extração supercrítica e convencional dos resíduos de uva provenientes do processamento do pisco

ORIENTADORA: Dr.<sup>a</sup> Maria Angela de Almeida Meireles

---

## RESUMO

O crescente aparecimento de doenças degenerativas tem motivado a busca de alimentos com benefícios específicos à saúde. Os resíduos do processamento da uva (*Vitis vinifera*) têm demonstrado ser uma fonte importante de flavonóides, ácidos fenólicos e estilbenos, os quais são amplamente conhecidos pela sua atividade antioxidante. A extração supercrítica com adição de cosolvente, geralmente etanol, mostra-se a técnica mais adequada para a recuperação de compostos fenólicos uma vez que a extração é seletiva e o extrato obtido é isento de solventes orgânicos, muitas vezes tóxicos. Neste trabalho, estudou-se a recuperação de compostos fenólicos a partir de resíduos da produção de pisco (bagaço de uva e borra) por três métodos de extração: leito agitado, sistema soxhlet e extração supercrítica. O etanol foi utilizado como solvente nas extrações convencionais e como cosolvente na extração supercrítica. Curvas globais de extração (OECs) foram construídas para o bagaço de uva e borra a 40 °C e pressões de 20 e 35 MPa, e foram ajustadas a um *spline* de três retas. O tempo de processo ( $t_p$ ) e outros parâmetros cinéticos da extração foram estimados. A composição dos extratos foi analisada por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Através do *software* SuperPro Design® foi estimado o custo de manufatura (COM) para o processo de extração supercrítica em escala industrial. Os maiores rendimentos de extração foram obtidos com etanol em sistema soxhlet, sendo  $10,4 \pm 0,5$  % para o bagaço de uva e  $27,6 \pm 0,4$  % para a borra. A extração com etanol em leito agitado apresentou rendimentos de  $8,2 \pm 0,2$  % e  $16,8 \pm 0,2$  %, para o bagaço de uva e a borra, respectivamente. A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol apresentou os rendimentos mais baixos de extração ( $5,30 \pm 0,03$  % para o bagaço de uva e  $10,3 \pm 0,2$  %

para a borra), sendo que a condição mais favorável foi 20 MPa e 40 °C. Através da análise por CLAE foi possível determinar a presença de ácidos fenólicos (ácido gálico, protocatecuico, p-hidroxibenzoico e vanílico) e quercetina em extratos de bagaço de uva, sendo a sua concentração maior em extratos obtidos a 20 MPa. Para o processo de extração supercrítica de bagaço de uva, o menor COM foi observado para a condição de 35 MPa , 40 °C e 20 minutos de extração. Extratos de bagaço de uva ricos em compostos fenólicos foram obtidos na condição de 20 MPa, 40 °C e 20 minutos de extração e seu COM variou de US\$ 168/ kg extrato a US\$ 36/ kg extrato quando utilizados extratores de 0,005 a 0,5 m<sup>3</sup> de capacidade, respectivamente. Para o processo de extração supercrítica de borra, o menor COM foi observado para a condição de 20 MPa, 40 °C e 120 minutos de extração. Nessa condição, o COM mostrou pouca variação (de US\$ 364/ kg extrato a US\$ 274/kg extrato) quando a capacidade dos extratores foi aumentada (de 0,005 a 0,05 m<sup>3</sup>), devido principalmente, ao custo elevado da matéria-prima (CRM).

Palavras chaves: extração supercrítica, cosolvente, pisco, resíduos, *Vitis vinifera*.

# MASTER THESIS

AUTHOR: Angela María Farías Campomanes

TITLE: Recovery of bioactive compounds by supercritical and conventional extraction from grape wastes of pisco industry.

MAJOR PROFESSOR: Dr.<sup>a</sup> Maria Angela de Almeida Meireles

---

## ABSTRACT

The increasing incidence of degenerative diseases has motivated the research on foods with specific health benefits. The grape (*Vitis vinifera*) processing wastes have demonstrated to be an important source of flavonoids, phenolic acids and stilbenes, which are widely known for their antioxidant activity. The supercritical extraction with co-solvent, usually ethanol, has been the most adequate extraction method for the phenolic compounds recovery, since the extraction is selective and the extract does not present organic solvents traces, often toxic. In this work, the recovery of phenolic compounds from Pisco production wastes was studied (grape bagasse and lees) by three extraction methods: agitated bed, Soxhlet and supercritical extraction. Ethanol was used as solvent in conventional extraction methods and as co-solvent in supercritical extraction. Overall extraction curves (OECs) were made to grape bagasse and lees at 40 °C and 20 and 35 MPa, and were fitted to a spline of three straight lines. The process time ( $t_p$ ) and others extraction kinetic parameters were estimated. SuperPro Design® software was used to estimating the manufacturing cost (COM) of the supercritical extraction process at industrial scale. The extracts composition was analyzed by thin layer chromatography (TLC) and high performance liquid chromatography (HPLC). High yields values were obtained by soxhlet extraction, they were  $10,4 \pm 0,5$  % to grape bagasse and  $27,6 \pm 0,4$  % to lees. The extraction yields for agitated bed extraction were  $8,2 \pm 0,2$  % and  $16,8 \pm 0,2$  % to grape bagasse and lees, respectively. The CO<sub>2</sub> supercritical + ethanol extraction showed the lowest extraction yields,  $5,30 \pm 0,03$  % to grape bagasse and  $10,3 \pm 0,2$ % to lees, and the most favorable condition was 20 MPa and 40 °C. The presence, in grape bagasse extracts, of some phenolic acids (gallic, protocatecuic, p-hidroxibenzoic and

vanillic acid) and quercetin was possible to determine by high performance liquid chromatography analysis. The phenolic compounds concentration was higher in extracts obtained at 20 MPa.

For the supercritical extraction process of grape bagasse, the lowest COM was observed for the condition of 35 MPa, 40 °C and 20 min of extraction time. Grape bagasse extracts rich in phenolic compounds were obtained in the condition of 20 MPa, 40 °C and 20 minutes of extraction time and its estimated COM varied from US\$ 168/ kg of extract to US\$ 36/ kg of extract, when the extractor capacity was 0,005 and 0,5 m<sup>3</sup>, respectively. For the supercritical extraction process of lees, the lowest estimated COM was observed for the condition of 20 MPa, 40 °C and 120 minutes of extraction time. In this condition, the COM, along scale-up study, showed little variation (from US\$ 364/kg of extract to US\$ 274/ kg of extract) when the extractors capacity were increased (from 0,005 to 0,5 m<sup>3</sup>), mainly due to high raw material cost (CRM).

Keywords: supercritical extraction, co-solvent, pisco, wastes , *Vitis vinifera*.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 3.1 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE PISCO .....	11
FIGURA 3.2 - PARTES DA UVA .....	12
FIGURA 3.3 – DIAGRAMA DE PRESSÃO E TEMPERATURA SUPERCRÍTICA PARA DIÓXIDO DE CARBONO.....	19
FIGURA 3.4 – CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO APRESENTANDO AS TRÊS REGIÕES DISTINTAS DA EXTRAÇÃO.....	21
FIGURA 4.1- RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE PISCO (A) BAGAÇO DE UVA E (B) BORRA APÓS A SECAGEM NO INDDA ( <i>INSTITUTO DE DESARROLLO AGROINDUSTRIAL</i> ), LIMA - PERU. ....	25
FIGURA 4.2 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS EXTRATOS POR LEITO AGITADO. ....	31
FIGURA 4.3 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS EXTRATOS POR SISTEMA SOXHLET. ....	33
FIGURA 4.4 – UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA SFE_I .....	34
FIGURA 4.5 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE SFE_I [PRADO, 2010].....	35
FIGURA 4.6 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS EXTRATOS VIA SFE. ....	38
FIGURA 5.1 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS. ....	49
FIGURA 5.2 - CINÉTICA DE EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO DOS ENSAIOS PRELIMINARES. ....	52
FIGURA 5.3 - CINÉTICA DE EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO PARA AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA E BORRA.....	53
FIGURA 5.4 - TEMPERATURA ATINGIDA PARA CADA NÍVEL DE AQUECIMENTO INDICANDO O MOMENTO NO QUAL FOI OBSERVADO REFLUXO ( $\Delta$ 3,5; $\diamond$ 4; $\circ$ 4,5; $\square$ 5).....	54
FIGURA 5.5 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO NO RENDIMENTO DE EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA E BORRA, OBTIDOS POR EXTRAÇÃO A BAIXA PRESSÃO EM APARELHO SOXHLET. ....	57
FIGURA 5.6 – CURVA CINÉTICA PILOTO OBTIDA PARA BAGAÇO DE UVA A 30 MPA E 40°C .....	60
FIGURA 5.7 - CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO OBTIDA A 20 MPA E 40 °C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ) PARA BAGAÇO DE UVA. ....	61
FIGURA 5.8 - CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO OBTIDA PARA CINÉTICA A 35 MPA E 40 °C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ) PARA BAGAÇO DE UVA.....	62
FIGURA 5.9 – CURVAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM COSOLVENTE DE AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA A 20 E 35 MPA A 40°C. ....	63
FIGURA 5.10 - CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO OBTIDA PELA CINÉTICA A 20 MPA E 40 °C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ) PARA BORRA. ....	65
FIGURA 5.11 - CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO OBTIDA A 35 MPA E 40 °C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO ENTRE SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ) PARA BORRA. ....	66
FIGURA 5.12 – CURVAS CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM COSOLVENTE (10% ETANOL) DE AMOSTRA DE BORRA OBTIDAS A 20 E 35 MPA A 40°C.....	67
FIGURA 5.13 – AJUSTE DE TRÊS RETAS À CURVA DE EXTRAÇÃO OBTIDA PARA O BAGAÇO DE UVA A 20 MPA E 40°C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ). ....	67
FIGURA 5.14 – AJUSTE DE TRÊS RETAS À CURVA DE EXTRAÇÃO OBTIDA PELA CINÉTICA PARA BAGAÇO DE UVA A 35 MPA E 40°C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ). ....	69
FIGURA 5.15 – AJUSTE DE TRÊS RETAS À CURVA DE EXTRAÇÃO OBTIDA PELA CINÉTICA PARA BORRA A 20 MPA E 40°C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ). ....	70
FIGURA 5.16 – AJUSTE DE TRÊS RETAS À CURVA DE EXTRAÇÃO OBTIDA PELA CINÉTICA PARA BORRA A 35 MPA E 40°C (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE ALIMENTAÇÃO ( $S_{(CO_2)}/F$ ). ....	71
FIGURA 5.17 –FLAVONÓIDES SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA E BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A BAIXA PRESÃO EM LEITO AGITADO, FM1. ....	73

FIGURA 5.18 – COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA E BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A BAIXA PRESÃO EM LEITO AGITADO, FM3. ....	74
FIGURA 5.19 – POLIFENÓIS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET DURANTE 120, 150 E 180 MINUTOS DE EXTRAÇÃO. (A) FM1, (B) FM3 E (C) FM4. ....	75
FIGURA 5.20 – POLIFENÓIS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET DURANTE 120 E 180 MINUTOS DE EXTRAÇÃO. (A) FM1, (B) FM3 E (C) FM4. ....	76
FIGURA 5.21 – FLAVONÓIDES SOB LUZ (A) UV A 366NM (B) 254NM E (C) SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO NP, DE EXTRATO DE BORRA (BO) E BAGAÇO DE UVA (BU) OBTIDOS COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET DURANTE 120 MINUTOS DE EXTRAÇÃO. ELUIÇÃO COM FM1. ....	77
FIGURA 5.22 – COMPOSTOS FENÓLICOS EM (A) UV 366NM (B) 254NM (C) NO VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO NP, DE EXTRATO DE BORRA (BO) E BAGAÇO DE UVA (BU) OBTIDOS COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET DURANTE 120 MINUTOS DE EXTRAÇÃO, FM3. ....	78
FIGURA 5.23 – COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	79
FIGURA 5.24 – COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (DPPH). EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	79
FIGURA 5.25 – COMPOSTOS OBSERVADOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (AS). EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	80
FIGURA 5.26– ANÁLISE POR CCD SOB LUZ UV A 254NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS VIA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM COSOLVENTE A 35 MPA E 40 °C, FM2. ....	81
FIGURA 5.27- COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM2. ....	81
FIGURA 5.28 - COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (DPPH). EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3. ....	81
FIGURA 5.29 – COMPOSTOS OBSERVADOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (AS). EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3. ....	82
FIGURA 5.30- ANÁLISE POR CCD SOB LUZ UV A 254NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM2. ....	82
FIGURA 5.31 - COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICOS E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	83
FIGURA 5.32 - CROMATOFOLHAS SOB LUZ VISÍVEL SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	83
FIGURA 5.33 - COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (DPPH). EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	84
FIGURA 5.34 – COMPOSTOS OBSERVADOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (AS). EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C, FM3. ....	84
FIGURA 5.35 – COMPOSTOS QUE ABSORVEM LUZ UV A 254NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM2. ....	85
FIGURA 5.36 - COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ UV A 366NM SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3. ....	85
FIGURA 5.37 - CROMATOFOLHAS SOB LUZ VISÍVEL SEM TRATAMENTO QUÍMICO. EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3. ....	85
FIGURA 5.38 - COMPOSTOS FENÓLICOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (DPPH). EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3. ....	86

FIGURA 5.39- COMPOSTOS OBSERVADOS SOB LUZ VISÍVEL COM TRATAMENTO QUÍMICO (AS). EXTRATOS DE BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C, FM3.....	86
FIGURA 5.40- CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A 20 E 35 MPA (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO (S <sub>(CO2)</sub> /F). .....	88
FIGURA 5.41 - CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PROTOCATECUICO NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A 20 MPA (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO (S <sub>(CO2)</sub> /F). .....	89
FIGURA 5.42 - CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO P-HIDROXIBENZOICO NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A 20 E 35 MPA (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO (S <sub>(CO2)</sub> /F). .....	89
FIGURA 5.43 - CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO VANÍLICO NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A 20 E 35 MPA (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO (S <sub>(CO2)</sub> /F). .....	90
FIGURA 5.44- CONCENTRAÇÃO DE QUERCETINA HIDRATADA NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA OBTIDOS A 20 MPA (A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E (B) EM FUNÇÃO DA RAZÃO SOLVENTE (CO <sub>2</sub> ) ALIMENTAÇÃO (S <sub>(CO2)</sub> /F). .....	91
FIGURA 5.45 – CURVA DE EXTRAÇÃO E COM DE EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO. ....	92
FIGURA 5.46 – CURVA DE EXTRAÇÃO E COM DE EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO. ....	93
FIGURA 5.47 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO AO LONGO DA OEC NA CONDIÇÃO DE 20 MPA E 40 °C. ....	94
FIGURA 5.48 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO AO LONGO DA OEC NA CONDIÇÃO DE 35 MPA E 40 °C. ....	94
FIGURA 5.49 – CURVA DE EXTRAÇÃO E COM DE EXTRATO DE BORRA OBTIDO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 20 MPA E 40 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO.....	95
FIGURA 5.50 – CURVA DE EXTRAÇÃO E COM DE EXTRATO DE BORRA OBTIDO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL A 35 MPA E 40 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO.....	96
FIGURA 5.51 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BORRA OBTIDO AO LONGO DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO NA CONDIÇÃO DE 20 MPA E 40 °C. ....	97
FIGURA 5.52 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BORRA OBTIDO AO LONGO DA CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO NA CONDIÇÃO DE 35 MPA E 40 °C. ....	97
FIGURA 5.53 - COMPARAÇÃO DO COM DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO A 20 E 35 MPA POR TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA EM EQUIPAMENTOS DE DIFERENTE CAPACIDADE. ....	98
FIGURA 5.54 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO NA CONDIÇÃO DE 20 MPA E 40 °C EM EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE DIFERENTES CAPACIDADES.....	99
FIGURA 5.55 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA OBTIDO NA CONDIÇÃO DE 35 MPA E 40 °C EM EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE DIFERENTES CAPACIDADES.....	99
FIGURA 5.56 - COMPARAÇÃO DO COM DO EXTRATO DE BORRA OBTIDO A 20 E 35 MPA POR TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA EM EQUIPAMENTOS DE DIFERENTE CAPACIDADE. ....	100
FIGURA 5.57 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BORRA OBTIDO NA CONDIÇÃO DE 20 MPA E 40 °C EM EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE DIFERENTES CAPACIDADES.....	101
FIGURA 5.58 - DISTRIBUIÇÃO DOS CUSTOS QUE COMPÕEM O CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE BORRA OBTIDO NA CONDIÇÃO DE 35 MPA E 40 °C EM EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE DIFERENTES CAPACIDADES.....	101
FIGURA 8.1 – CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO. ....	139
FIGURA 8.2 - CURVA PADRÃO DE QUERCETINA HIDRATADA. ....	139
FIGURA 8.3 - CURVA PADRÃO DE RESVERATROL.....	140



## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - PARÂMETROS OPERACIONAIS ADOTADOS PARA A DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE RENDIMENTO GLOBAL (IRG) PARA BAGAÇO DE UVA. ....	37
TABELA 4.2 - FASES MÓVEIS E REVELADORES UTILIZADOS NAS ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD). ...	42
TABELA 4.3 – DADOS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA A ESTIMATIVA DO COM PELO SOFTWARE SUPERPRO DESIGNER® PARA EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA E BORRA. ....	45
TABELA 4.4 – DADOS DOS EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E NUMERO DE OPERADORES UTILIZADOS NO ESTUDO. ...	46
TABELA 4.5 – PARÂMETROS DO PROCESSO UTILIZADOS PARA A ESTIMATIVA DO COM E AUMENTO DE ESCALA PELO SOFTWARE SUPERPRO DESIGNER® PARA EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA. ....	46
TABELA 4.6 - PARÂMETROS DO PROCESSO UTILIZADOS PARA A ESTIMATIVA DO COM E AUMENTO DE ESCALA PELO SOFTWARE SUPERPRO DESIGNER® PARA EXTRATOS DE BORRA. ....	47
TABELA 5.1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE BAGAÇO DE UVA E BORRA. ....	50
TABELA 5.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS PRELIMINARES DE EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO DE AMOSTRAS DE BAGAÇO DE UVA. ....	51
TABELA 5.3 - DADOS DE EXTRAÇÃO COLETADOS DURANTE O ENSAIO PRELIMINAR REFERENTE AO NÍVEL DE AQUECIMENTO. ....	55
TABELA 5.4 - PARÂMETROS DA EXTRAÇÃO SOXHLET PARA OS NÍVEIS DE AQUECIMENTO 4; 4,5 E 5. ....	56
TABELA 5.5 – RENDIMENTO GLOBAL ( $X_0$ ) COM UTILIZAÇÃO DE COSOLVENTE PARA AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA A 40 °C . ....	58
TABELA 5.6 – PARÂMETROS DA CINÉTICA PILOTO DE EXTRAÇÃO COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO + COSOLVENTE PARA AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA. ....	59
TABELA 5.7 – DADOS DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO CINÉTICO DE AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA A 20 MPA E 40 °C. ....	61
TABELA 5.8 – DADOS DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO CINÉTICO DE AMOSTRA DE BAGAÇO DE UVA A 35 MPA E 40 °C. ....	62
TABELA 5.9 - DADOS DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO CINÉTICO DE AMOSTRA DE BORRA A 20 MPA E 40 °C. ....	64
TABELA 5.10 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO CINÉTICO DE AMOSTRA DE BORRA A 35 MPA E 40 °C. ....	66
TABELA 5.11 - PARÂMETROS CINÉTICOS DO TEMPO DE PROCESSO ( $T_p$ ) OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE AO SPLINE COM TRÊS RETAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO A 20 MPA E 40 °C DE AMOSTRA DE BAGAÇO E UVA. ....	68
TABELA 5.12 - PARÂMETROS CINÉTICOS DO TEMPO DE PROCESSO ( $T_p$ ) OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE AO SPLINE COM TRÊS RETAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO A 35 MPA E 40 °C DE AMOSTRA DE BAGAÇO E UVA. ....	69
TABELA 5.13 - PARÂMETROS CINÉTICOS DO TEMPO DE PROCESSO ( $T_p$ ) OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE AO SPLINE COM TRÊS RETAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO A 20 MPA E 40 °C DE AMOSTRA DE BORRA. ....	70
TABELA 5.14 - PARÂMETROS CINÉTICOS DO TEMPO DE PROCESSO ( $T_p$ ) OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTE AO SPLINE COM TRÊS RETAS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO A 35 MPA E 40 °C DE AMOSTRA DE BORRA. ....	71
TABELA 5.15 – SOLUÇÕES DE AMOSTRAS DE EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA E BORRA OBTIDOS A BAIXA PRESSÃO EM LEITO AGITADO UTILIZADAS NA ANÁLISE POR CCD. ....	72
TABELA 5.16 – TEMPOS DE RETENÇÃO ( $T_R$ ) E COMPRIMENTOS DE ONDA ( $\lambda_{MAX}$ ) DOS COMPOSTOS FENÓLICOS ANALISADOS NOS EXTRATOS DE BAGAÇO DE UVA E BORRA OBTIDOS COM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO E ETANOL. ....	87
TABELA 8.1 – DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BAGAÇO DE UVA A 20 MPA E 40°C – 1ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	115
TABELA 8.2 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BAGAÇO DE UVA A 20 MPA E 40°C – 2ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	116
TABELA 8.3 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BAGAÇO DE UVA A 35 MPA E 40°C – 1ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	117
TABELA 8.4 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BAGAÇO DE UVA A 35 MPA E 40°C – 2ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	118
TABELA 8.5 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BORRA A 20 MPA E 40°C – 1ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	119

TABELA 8.6 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BORRA A 20 MPA E 40°C – 2ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	120
TABELA 8.7 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BORRA A 35 MPA E 40°C – 1ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	121
TABELA 8.8 - DADOS DO ENSAIO CINÉTICO DE BORRA A 35 MPA E 40°C – 2ª EXPERIMENTAÇÃO. ....	122
TABELA 8.9 – DADOS CONSIDERADOS PARA BAGAÇO DE UVA A 20 MPA E 40°C (1ª E 2ª EXP.).....	141
TABELA 8.10 - DADOS CONSIDERADOS PARA BAGAÇO DE UVA A 35 MPA E 40°C (2ª EXP).....	142
TABELA 8.11 - DADOS CONSIDERADOS PARA BORRA A 20 MPA E 40°C (1ª E 2ª EXP).....	143
TABELA 8.12 - DADOS CONSIDERADOS PARA BORRA A 35 MPA E 40°C (2ª EXP).....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1. AACEI = Association for Advancement of Cost Engineering International.
2. AS = Anisaldeído sulfúrico
3. B1 = Bomba de CO<sub>2</sub>
4. B2 = Bomba de Cosolvente
5. CA = Coluna de Adsorção
6. CCD = Cromatografia em Camada Delgada
7. CER = *Constant Extraction Rate*
8. CLAE = Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
9. COL = *Cost of operational labor*
10. COM = Custo de Manufatura
11. CRM = *Cost of raw material*
12. CUT = *Cost of utilities*
13. CWT = *Cost of waste treatment*
14. DC = *Diffusion Controlled*
15. DPPH = 2,2- diphenyl – 1- picrylhydrazyl
16. ESC = Extração com Fluido Supercrítico
17. E = Extrato
18. FC = Frasco de Coleta
19. FCI = *Fixed cost of investment*
20. FER = *Falling Extraction Rate*
21. FI = Filtro
22. GAE = *Galic Acid Equivalent*
23. GRAS = *Generally Recognized as Safe*
24. INDDA = *Instituto de desarrollo agroindustrial*
25. IRG = Isoterma de Rendimento Global
26. L = Frasco Limpeza
27. LE = Leito de Extração
28. M = Manômetros
29. MI = Misturador
30. NP = 2-aminoetil-difenilborinato
31. OEC = *Overall Extraction Curves*

- 32. QE = *Hydrated Quercetin Equivalent*
- 33. R1 = Reservatório de CO<sub>2</sub>
- 34. R2 = Reservatório de Cosolvente
- 35. RE = *Resveratrol Equivalent*
- 36. T = Termopares
- 37. TV = Totalizador de Vazão
- 38. V1 = Válvulas de Bloqueio
- 39. V2 = Válvula de Retenção
- 40. V3 = Válvula Micrométrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

1.  $M_{extrato}$  = Massa de extrato
2.  $M_{amostra}$  = Massa de amostra
3.  $S_{(CO_2)}/F$  = razão entre massa de  $CO_2$  e massa de alimentação da matéria-prima
4.  $S_{(EtOH)}/F$  = razão entre massa de etanol e massa de alimentação da matéria-prima
5.  $t_p$  = Tempo de processo
6.  $M_p$  = Taxa de transferência de massa estimada para o tempo de processo
7.  $Y_p$  = Razão mássica de extrato na saída do leito estimada para o tempo de processo
8.  $R_p$  = Rendimento no tempo de processo
9.  $t_{CER}$  = Tempo de duração do período CER
10.  $t_{FER}$  = Tempo de duração do período FER
11.  $M_{CER}$  = Taxa de transferência de massa do período CER
12.  $Y_{CER}$  = Razão mássica de extrato na saída do leito no período CER
13.  $R_{CER}$  = Rendimento do período CER
14.  $d_m$  = Diâmetro médio
15.  $d_{mg}$  = Diâmetro médio geométrico
16.  $d_r$  = Densidade real
17.  $d_a$  = Densidade aparente
18.  $M_{exp}$  = Massa amostra utilizada no experimento
19.  $v$  = Volumem da célula
20.  $\varepsilon$  = Porosidade
21.  $M_1$  = Massa inicial
22.  $M_2$  = Massa final
23. FM1, FM2, FM3 e FM4 = Fases Móveis
24.  $\rho_{EtOH}$  = Densidade do etanol
25.  $X_0$  = Rendimento global
26.  $Q_{CO_2}$  = Vazão mássica de dióxido de carbono
27.  $Q_{EtOH}$  = Vazão mássica de etanol
28.  $\lambda_{max}$  = Comprimento de onda máximo
29.  $t_R$  = Tempo de retenção
30.  $E^{ac}$  = Extrato acumulado
31.  $CO_2^{ac}$  = Dióxido de carbono acumulado
32. Rend = Rendimento

33.  $\text{Rend}^{\text{ac}}$  = Rendimento acumulado

34.  $\text{Rend}^{\text{m}}$  = Rendimento médio

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO.....</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b>2</b>	<b><u>OBJETIVOS.....</u></b>	<b><u>5</u></b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b><u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u></b>	<b><u>7</u></b>
<b>3.1</b>	<b>UVA, PISCO E SUBPRODUTOS .....</b>	<b>7</b>
3.1.1	UVINA.....	8
3.1.2	PISCO.....	8
3.1.3	BAGAÇO.....	12
3.1.4	BORRAS .....	15
<b>3.2</b>	<b>MÉTODOS DE EXTRAÇÃO.....</b>	<b>16</b>
3.2.1	EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO .....	17
3.2.2	EXTRAÇÃO EM SISTEMA SOXHLET.....	18
3.2.3	EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	18
3.2.3.1	Curva Global de Extração (OEC = <i>Overall Extraction Curve</i> ) .....	21
<b>3.3</b>	<b>ANÁLISE DE CUSTOS.....</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b><u>MATERIAL E MÉTODOS.....</u></b>	<b><u>25</u></b>
<b>4.1</b>	<b>OBTENÇÃO E PRÉ-PROCESSAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA .....</b>	<b>25</b>
4.1.1	BAGAÇO DE UVA .....	25
4.1.2	BORRAS .....	26
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....</b>	<b>26</b>
4.2.1	DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP) .....	26
4.2.2	DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS .....	27
4.2.3	DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO GEOMÉTRICO DE PARTÍCULAS .....	27
4.2.4	DENSIDADE REAL E APARENTE.....	27
4.2.5	POROSIDADE.....	28
4.2.6	DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA DE SOLVENTE A UTILIZAR NA EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO .....	28
4.2.7	DETERMINAÇÃO DE UMIDADE.....	29
4.2.8	DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS .....	29
<b>4.3</b>	<b>DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE .....</b>	<b>29</b>

<b>4.4</b>	<b>MÉTODOS DE EXTRAÇÃO .....</b>	<b>30</b>
4.4.1	EXTRAÇÃO COM ETANOL EM LEITO AGITADO.....	30
4.4.2	EXTRAÇÃO COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET.....	31
4.4.3	EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO .....	33
4.4.3.1	Unidade de extração supercrítica .....	33
4.4.3.2	Procedimento Operacional .....	34
4.4.3.3	Preparo do Leito de Extração.....	36
4.4.4	RENDIMENTO GLOBAL .....	37
4.4.5	CINÉTICA DE EXTRAÇÃO.....	39
4.4.5.1	Parâmetros cinéticos.....	39
4.4.5.2	Cálculo dos parâmetros cinéticos .....	40
<b>4.5</b>	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS.....</b>	<b>40</b>
4.5.1	CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD).....	40
4.5.2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	43
<b>4.6</b>	<b>ANÁLISE DE CUSTO E AUMENTO DE ESCALA.....</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u></b>	<b><u>49</u></b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2</b>	<b>DENSIDADE DO SOLVENTE .....</b>	<b>50</b>
<b>5.3</b>	<b>EXTRAÇÃO COM ETANOL EM LEITO AGITADO .....</b>	<b>51</b>
5.3.1	TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES.....	51
5.3.2	OBTENÇÃO DOS DADOS DE EXTRAÇÃO.....	52
<b>5.4</b>	<b>EXTRAÇÃO COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET .....</b>	<b>53</b>
5.4.1	TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES.....	53
5.4.2	EXTRAÇÃO .....	57
<b>5.5</b>	<b>EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO .....</b>	<b>58</b>
5.5.1	TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES.....	58
5.5.2	ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL (IRG) .....	58
5.5.3	CINÉTICA DE EXTRAÇÃO PILOTO.....	59
5.5.4	CÁLCULOS CINÉTICOS.....	67
<b>5.6</b>	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS.....</b>	<b>72</b>
5.6.1	CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD) .....	72
5.6.1.1	Extratos obtidos com etanol em Leito agitado .....	72
5.6.1.2	Extratos obtidos com etanol em sistema soxhlet .....	74
5.6.1.3	Extratos obtidos por extração supercrítica com cosolvente.....	78
5.6.2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	86
<b>5.7</b>	<b>ANÁLISE DE CUSTOS .....</b>	<b>91</b>
5.7.1	CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO .....	91
5.7.2	AUMENTO DE ESCALA .....	97

<b>6</b>	<b><u>CONCLUSÕES .....</u></b>	<b><u>103</u></b>
<b>7</b>	<b><u>REFERÊNCIAS .....</u></b>	<b><u>107</u></b>
<b>8</b>	<b><u>ANEXOS .....</u></b>	<b><u>115</u></b>

# 1 INTRODUÇÃO

Apesar de toda a riqueza vegetal e do potencial para o aproveitamento de resíduos da agroindústria que tem o Peru, ainda são poucos os investimentos e as tecnologias capazes de agregar valor a esses subprodutos. Não obstante, a exigência do governo peruano para o tratamento dos resíduos gerados pelas indústrias de alimentos aumenta a importância e a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o reaproveitamento desses subprodutos, ao mesmo tempo em que sejam ambientalmente amigáveis e garantam a qualidade dos produtos.

Por outro lado, o crescente aparecimento de doenças crônicas degenerativas que enfrenta o mundo inteiro, aumenta a preocupação do consumidor com o uso e ingestão de alimentos seguros. Neste sentido, o uso de extratos vegetais que apresentem características funcionais (benefícios fisiológicos específicos devido à presença de substâncias bioativas) com alto grau de pureza (uma vez que substâncias sintéticas, muitas vezes, são suspeitas de causar efeitos maléficos à saúde) tem despertado o interesse de instituições e empresas envolvidas na formulação de alimentos e/ou produtos com efeitos benéficos para a saúde.

Resíduos que poderiam apresentar alto valor comercial e que até hoje não se tem pesquisado, são gerados na indústria de pisco. O isolamento de substâncias bioativas a partir destes resíduos apresenta uma alternativa de aproveitamento, o que pode resultar em novas alternativas empresariais, além de minimizar o impacto ambiental causado pelo seu acúmulo.

São inúmeros os alimentos que podem ser considerados funcionais, os quais são caracterizados por reduzir o risco de doenças cardiovasculares, a incidência de câncer entre outros, através principalmente das substâncias antioxidantes presentes nos mesmos. A uva é uma das frutas de maior produção mundial e quando comparada a outras frutas e vegetais é uma das maiores fontes de compostos fenólicos tais como antocianinas, flavonóides e resveratrol, conhecidos por auxiliar na melhora do metabolismo e prevenir problemas de saúde.

Os principais subprodutos do processamento de pisco são separados durante as etapas de esmagamento e/ou prensagem, fermentação e destilação, e apenas pequenas quantidades desses subprodutos são valorizados ou reaproveitados. Diversos estudos realizados em resíduos gerados após a vinificação mostraram que componentes antioxidantes, naturalmente presentes nas uvas, permanecem no bagaço após a vinificação com propriedades funcionais inalteradas, em diferentes concentrações, dependendo do processo de fabricação e da variedade de uva. A maior parte do resíduo produzido na indústria de pisco é usada para ração animal ou adubo, enquanto que o restante é simplesmente descartado; sendo assim, pesquisas que permitam sua utilização para obtenção de compostos bioativos podem representar um ganho econômico significativo.

Entre os compostos de maior importância que podem estar presentes nos resíduos de uva utilizada na produção de pisco destaca-se o resveratrol, cujo consumo regular está relacionado à redução do risco de incidência de doenças cardíacas, modulação do metabolismo lipídico, ação quimiopreventiva e anticancerígena, ação antioxidante, anticoagulante, antiinflamatória, entre outras.

O pisco é a aguardente de uva peruana obtida exclusivamente pela destilação de mostos frescos de “uvas pisqueras” (variedades da espécie *Vitis vinifera*) recentemente fermentados, incolor ou ligeiramente âmbar e com conteúdo médio de álcool de 42º, livre de agentes artificiais que não são próprios da matéria-prima (PERÚ - INDECOPI, 2006). Alguns aditivos químicos tais como enzimas e clarificantes, são comumente utilizados na produção de vinho por conferir características organolépticas positivas, no entanto, estudos demonstraram que seu uso reduz os níveis da composição fenólica e atividade antioxidante.

A produção de pisco no Peru tem aumentado desde 2002, mostrando um incremento acumulado de 174% até 2009. Em 2009 e 2010 a produção de pisco foi de 6,67 e 9,07 milhões de litros, respectivamente; enquanto que as exportações desta bebida somaram US\$ 2 milhões no último ano. Países como Estados Unidos, Chile, Espanha, Colômbia e Equador são os principais destinos da exportação.

Para produzir 1 litro de pisco são necessários 7 kg de uva e os resíduos produzidos são em proporção similares aos resíduos da vinificação (14 a 25%).

A qualidade e composição dos extratos vegetais estão relacionadas com a técnica de extração utilizada. Alguns processos convencionais de extração empregam temperaturas elevadas, o que pode causar a destruição de compostos termo sensíveis; precisam de períodos longos de extração, possuem baixa seletividade, utilizam grande quantidade de solventes, muitas vezes tóxicos e de difícil separação. No entanto, uma técnica mais recente que permite a obtenção de extratos livres de solvente residual, sem degradação térmica, com fácil controle da seletividade do processo para um grupo específico de compostos, amigável ao meio ambiente, que não apresenta riscos para a saúde humana, além de garantir um extrato mais puro em relação a outras metodologias é a extração com fluidos supercríticos (ESC). O uso de fluidos supercríticos para a obtenção de extratos vegetais apresenta-se como uma boa opção para agregar valor aos subprodutos da indústria de pisco.

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar a extração supercrítica (ESC) de compostos bioativos a partir de bagaço de uva e borra, ambos os resíduos produzidos na indústria de pisco, empregando CO<sub>2</sub> supercrítico com adição de etanol; confrontar os resultados de rendimento global da extração supercrítica com os obtidos por extração convencional (soxhlet e leito agitado), determinar os parâmetros cinéticos de extração para a condição mais favorável e determinar o custo de manufatura que envolve o processo.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudo das melhores condições de processo de extração supercrítica de compostos bioativos a partir de bagaço de uva e borra, resíduos da indústria de pisco, com dióxido de carbono supercrítico e etanol, através da determinação dos parâmetros cinéticos de processo e da caracterização química dos extratos obtidos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterização físico-química das matérias-primas;
- Comparação dos resultados da extração supercrítica com os de extração convencional (Soxhlet e leito agitado), em termos de rendimento global e composição de extrato;
- Construção da curva global de extração para cada matéria-prima;
- Cálculo dos parâmetros cinéticos dos processos;
- Caracterização dos extratos em termos de flavonóides, compostos fenólicos e atividade antioxidante através de cromatografia em camada delgada (CCD);
- Caracterização química dos extratos de bagaço de uva e borra por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Determinação do custo de manufatura (COM) para os diferentes processos
- Estudo do aumento de escala.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 UVA, PISCO E SUBPRODUTOS

A viticultura é uma atividade economicamente importante em um mundo globalizado. Assim, em 2009, a área destinada ao cultivo de uva no mundo foi superior a 7,5 milhões de hectares destacando-se a Itália com a maior produção (8.242.500 toneladas de uva), após China e os Estados Unidos [FAO, 2009]. Neste cenário, a viticultura peruana ocupou, em 2009, o 43º lugar em área cultivada (15.600 hectares) e o 33º lugar em produção de uva (264.517 toneladas) [FAO, 2009].

A informação mais recente com relação à produção de uva no Peru é proporcionada pelo Ministério de Agricultura do Peru - MINAG e corresponde a 2008. Segundo o informe elaborado por esta instituição nesse período, as principais zonas produtoras de uva foram Ica (56%), Lima (26%), Arequipa (11%), Tacna (4%) e Moquegua (3%) as quais em conjunto representaram 24% (14,7 mil hectares) do total da superfície cultivada no país. Note-se que a maior produção de uva é atribuída à região de Ica, isto devido, principalmente, às condições agronômicas favoráveis para este cultivo, o uso de tecnologia e a maior capacidade de gestão empresarial. Entre as principais atividades desenvolvidas aparecem a produção de pisco e vinho com 49% e 15%, respectivamente [MINAG, 2008].

A uva da espécie *Vitis vinifera* L. tem grande importância na economia mundial, principalmente devido ao seu uso como matéria-prima para a fabricação de vinhos e outros derivados. A espécie *Vitis vinifera* L. foi introduzida no Peru pelos espanhóis no século XVI e foi cultivada por várias civilizações posteriores durante centenas de anos o que originou dezenas de variedades, as denominadas castas, através de seleção artificial [HUERTAS-VALLEJOS, 2004].

Hoje, muitas variedades são conhecidas pela produção de vinhos brancos como é o caso de Chenin Blanc, Chardonay, Sauvignon Blanc e Muscat de Alejandria; e pela produção de vinhos tintos como é o caso de Malbec, Carbenet Sauvignon, Merlot, Petit Sirah, Tanat e Petit vardot. No entanto, as variedades que apresentam melhores

características na produção de pisco são Itália, Moscatel, Albilla, Torontel, Quebranta, Negra Criolla e Uvina; sendo que neste trabalho foram utilizadas amostras de bagaço e borra do cultivar Uvina.

### **3.1.1 UVINA**

A Uvina possui bagas de forma redonda, achatadas, pequenas e de cor azul escuro; e cresce em racimos de forma cônica, tamanho médio e compacto; sendo a época de colheita em março [PROPISCO, 2011].

Inicialmente a Uvina não era considerada da espécie *Vitis vinifera* L., mas era uma variedade aceita para a elaboração de pisco, até obter os resultados do estudo ampelográfico realizado pela OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho) que indicaria a espécie à que pertenceria. Hoje a OIV reconhece a Uvina como uma cepa híbrida, isto é uma mistura das espécies *Vitis vinifera* L. e *Vitis aestivalis* M. – cinerea E; e apesar de, a Uvina não ser totalmente da espécie *Vitis vinifera*, é considerada uma “uva pisquera” quando é cultivada nos distritos de Lunahuana, Pacarán e Zúñiga, os quais pertencem ao vale de Cañete – Lima [INDECOPI, 2011].

A Uvina vem sendo utilizada na produção de pisco há mais de 70 anos. Os piscos produzidos a partir dessa uva são agradáveis e bem estruturados. Esta uva possui pouco mais aroma que a variedade Quebranta, mas não apresenta perfume muito marcado. Os catadores de pisco definem o pisco obtido de variedade Uvina como agradável, com característica herbácea e ligeiramente mais adstringente que o obtido da variedade Quebranta [PROPISCO, 2011].

### **3.1.2 PISCO**

A produção de pisco remonta a fins do século XVI, no vale de Pisco, quando a produção era artesanal e apenas para fins comemorativos. Atualmente, com o aumento da demanda do pisco, o número de adegas cadastradas tem sido incrementado rapidamente. Contudo, a maioria destas adegas ainda pertence a produtores artesanais, mas, existem também grandes indústrias pisqueras que são as responsáveis pela exportação deste produto [HUERTAS-VALLEJOS, 2004].

Assim, a indústria pisquera tem se tornado uma atividade importante para a sustentabilidade de pequenas propriedades e, nos últimos anos tem se tornado também importante na geração de emprego. Por este motivo, foi necessária a padronização do processo produtivo, a fim de manter os parâmetros de qualidade e aspectos tradicionais de produção. O Estado peruano, através do Decreto Supremo N° 001-91-ICTI/IND promulgado em 1999, reconheceu oficialmente o termo “pisco” como denominação de origem peruana. Mais tarde, em 2002, através do *Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual*- INDECOPI (Instituto Nacional de Defesa da Concorrência e da Proteção da Propriedade Intelectual), estabeleceu-se a Norma Técnica Peruana- NTP 211:011, a qual rege o processo de produção e institui as especificações do produto final [CONSEJO REGULADOR DE LA DENOMINACIÓN DE ORIGEM PISCO, 2011; INDECOPI, 2006].

A NTP 211:011 define “pisco” como o aguardente de uva peruana obtido exclusivamente pela destilação de mostos frescos de “uvas pisqueras” recentemente fermentadas, utilizando métodos que mantenham o princípio tradicional de qualidade estabelecido nas zonas de produção reconhecidas, livre de agentes artificiais que não são típicos da matéria-prima. É uma bebida alcoólica incolor ou ligeiramente âmbar com teor médio de álcool de 42°. Esta bebida tem uma particularidade que a distingue de outros aguardentes: não é retificado; ou seja, não utiliza nenhum outro produto para atingir o teor alcoólico desejado [INDECOPI, 2006].

O pisco é elaborado exclusivamente utilizando variedades de uva da espécie *Vitis vinifera* L. comumente denominadas “uvas pisqueras”. As “uvas pisqueras” são cultivadas em Lima, Ica, Arequipa e vales de Tacna, as quais são zonas de produção reconhecidas. Estas são classificadas em aromáticas e não aromáticas. Entre as uvas que passam ao produto seus aromas e sabores (aromáticas) estão presentes as variedades Itália, Moscatel, Albilla e Torontel, enquanto as uvas não aromáticas pertencem as variedades Quebranta, Negra Criolla e Uvina [INDECOPI, 2006].

Existem três tipos de pisco que se distinguem pelo tipo de uvas utilizadas e pelo grau de fermentação ao qual o mosto é submetido [INDECOPI, 2006]:

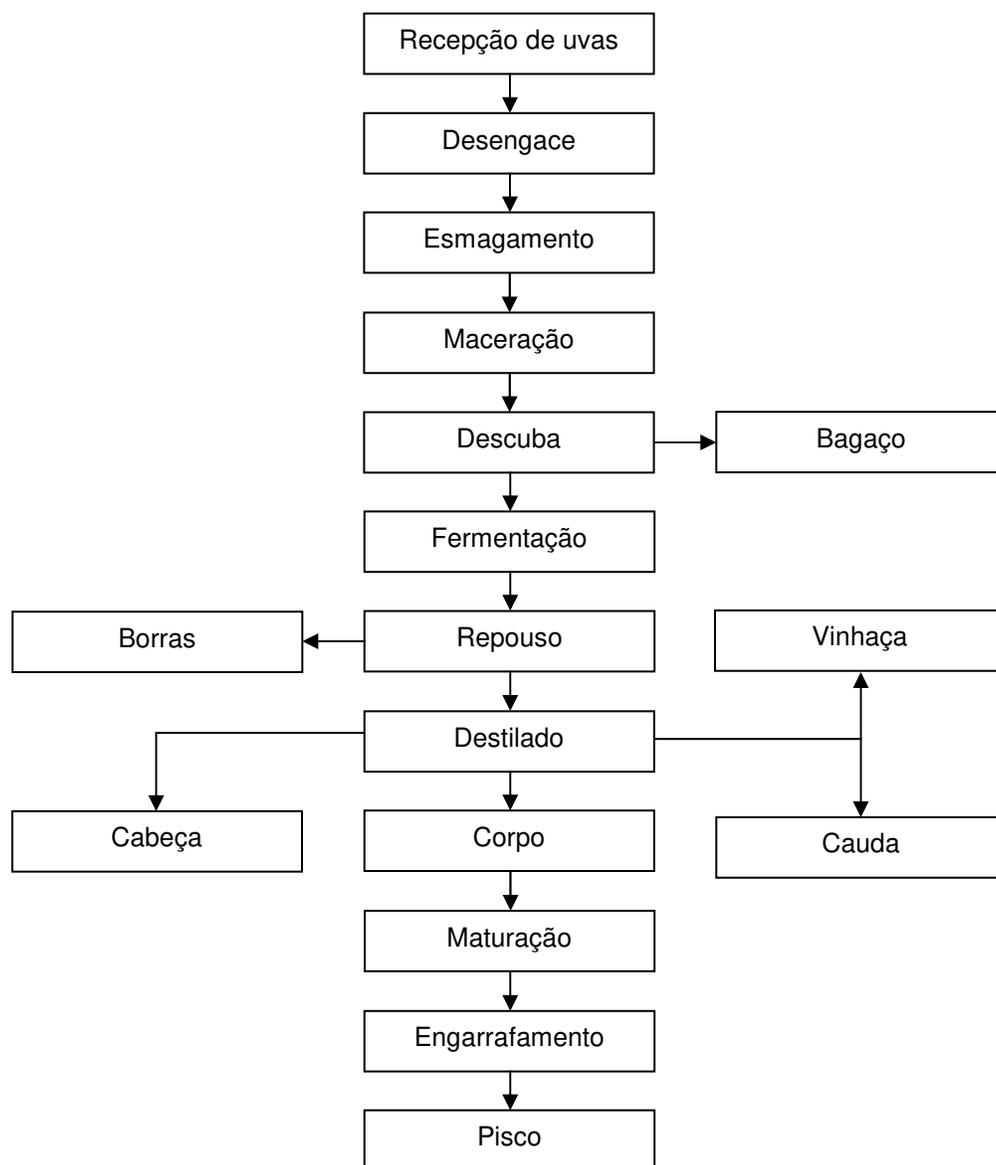
- a. **Pisco puro:** obtido de uma única casta de “uvas pisqueras”; pode ser obtido de uvas aromáticas ou não aromáticas.
- b. **Pisco mosto verde:** obtido da destilação de mostos frescos de “uvas pisqueras” submetidos a fermentação interrompida.
- c. **Pisco acholado:** obtido da mistura de diversas castas de “uvas pisqueras”, antes da fermentação ou após a destilação.

Segundo CALIENES [2007] para produzir um litro de pisco são necessários entre 6 e 7 kg de uva. O autor também afirma que o processo produtivo de pisco pode ser dividido em sete etapas: poda, colheita ou vindima, esmagamento, fermentação, destilação, maturação ou envelhecimento, e engarrafamento, como mostrado na Figura 3.1.

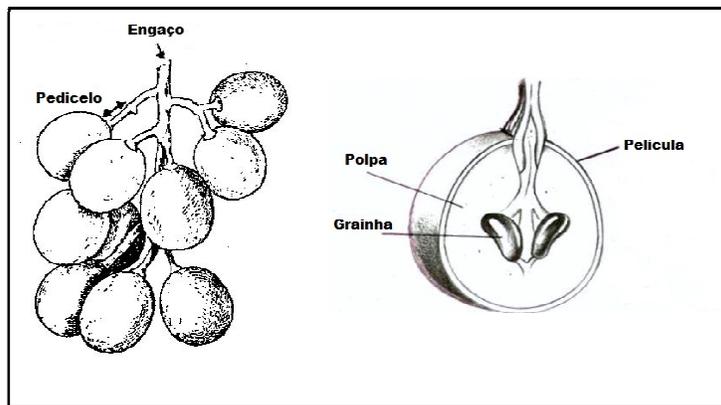
A produção de pisco começa em março de cada ano com a coleta, inteiramente manual, de uvas cuidadosamente selecionadas, procedentes dos vinhedos da costa do Peru. O esmagamento e desengace das uvas consistem no rompimento dos bagos para extrair o sumo evitando o esmagamento das grainhas e na remoção do engaço (Figura 3.2). O desengace é uma etapa essencial na obtenção do mosto fermentado para a produção de pisco [JORNAL OFICIAL DA UNIÃO EUROPEIA, 2011].

A seguir, o mosto é transferido às cubas de maceração. A fim de obter uma profundidade aromática no produto de base na cuba, a película das uvas é macerada com o mosto, tendo a maceração uma duração variável consoante com as características da casta. Ao processo de maceração segue-se a fase tradicionalmente conhecida por “desencubagem”, que consiste na separação da parte sólida do mosto, ou seja, o bagaço (película e grainhas), do líquido (sumo das uvas fermentado), permitindo a conclusão da fermentação. Nesta etapa é obtido o bagaço de uva ou também denominado resíduo da descuba. A fermentação é realizada em contentores que, atualmente, podem ser cubas de fermentação de cimento, nos grandes centros de produção, ou grandes vasilhas tradicionais de barro ou pequenos jarros de cerâmica, nos centros de produção menores. A fermentação pode ser efetuada sem maceração ou com maceração parcial ou completa do bagaço de uvas, consoante o tipo de Pisco a produzir [JORNAL OFICIAL DA UNIÃO EUROPEIA, 2011].

Posteriormente, e somente em alguns casos, após a fermentação é realizado um repouso do mosto fermentado a fim de diminuir o teor de partículas sólidas em suspensão, evitando sua degradação durante a destilação. Os sedimentos obtidos são denominados borras [JORNAL OFICIAL DA UNIÃO EUROPEIA, 2011].



**Figura 3.1** - Fluxograma simplificado do processo de elaboração de pisco



**Figura 3.2 - Partes da uva**

O Pisco caracteriza-se por ser obtido através de destilação direta e descontínua, com separação da “cabeça e cauda” a fim de selecionar apenas a coluna central do produto, designado por “corpo” ou “coração”. O mosto é aquecido em alambiques de dimensões pequenas ou normais, ou em alambiques aquecidos, de cobre ou estanho. A maturação ou envelhecimento é realizado através da conservação da aguardente em recipientes adequados durante três meses antes de ser engarrafada. Finalmente é realizado o engarrafamento do produto com prévia filtração a fim de eliminar as partículas em suspensão, utilizando-se para este efeito filtros de acabamento [JOURNAL OFICIAL DA UNIÃO EUROPEIA, 2011].

A produção de pisco no Peru, desde 2002 até 2009, apresentou um incremento anual acumulado equivalente a 174%. Segundo o Ministério de Produção do Peru a produção de pisco durante 2009 e 2010, foi 6,67 e 9,07 milhões de litros, respectivamente. Por outro lado, as exportações desta bebida somaram US\$ 2 milhões no último ano, sendo Estados Unidos, Chile, Espanha, Colômbia e Equador, alguns dos principais destinos da exportação [PRODUCE, 2010; ESAN, 2011; EL COMERCIO, 2011].

### **3.1.3 BAGAÇO**

São vários os subprodutos da indústria pisquera, como o bagaço, engaço, borra e vinhaça. O bagaço é o principal subproduto desta indústria, por ser o de maior volume em comparação aos demais resíduos gerados, pela sua riqueza alcoólica e tartárica e

também pelo interesse econômico de alguns dos seus componentes físicos [FERREIRA, 2010].

O bagaço de uva é o produto resultante da prensagem de uvas frescas, fermentado ou não, constituído pelas partes sólidas da uva, tais como sementes, cascas e ainda certa quantidade de engaço e pelo mosto que as embebe [SILVA, 2003].

O bagaço de uva representa 12 a 15% em peso da matéria-prima inicial, do qual aproximadamente 60 a 70% é água [SILVA, 2003]. Segundo o autor, apenas 16% do mosto de uva destilado é transformado em pisco, motivo pelo qual são necessários 7 a 8 kg de uva para produzir um litro de pisco. Assim, em 2010, quando foram produzidos 9,07 milhões de litros de pisco, foi necessário o uso de 63,5 mil toneladas de uva, das quais foram obtidos aproximadamente 54 a 56 milhões de litros de mosto, gerando aproximadamente 8 a 10 toneladas de bagaço de uva.

Não se dispõe de estatísticas em relação ao uso dos resíduos produzidos por esta atividade, mas, é conhecido pelos produtores que uma pequena parte deste resíduo é destinada para a produção de bebidas alcoólicas de qualidade inferior, e, a maior parte é desperdiçada ou utilizada para adubação do solo e complemento de ração animal por se tratar de uma fonte de fibras e proteínas.

Porém, o uso freqüente desse resíduo para a adubação de solo é desaconselhável devido à lenta biodegradabilidade das sementes de uva, devido a uma alta concentração de substâncias antibacterianas que aumentam a resistência à degradação biológica o que não propicia a conversão total da matéria orgânica de uma safra para outra [BUSTAMANTE et al., 2008]. Por outro lado, o bagaço não deve ser oferecido puro aos animais em função da quantidade elevada de fibras, precisa ser triturado e servido com produtos complementares (limitado a 30% do total do alimento), o que torna inviável seu consumo em grande escala [OLIVEIRA, 2010; JIM e KELLY, 2009; LAFKA et al., 2007].

Sendo assim, a recuperação de compostos antioxidantes a partir dos descartes contínuos da indústria do pisco poderia representar uma alternativa importante para a manutenção do equilíbrio do meio ambiente sempre que os processos para sua separação e obtenção sejam adequados; visto que, para esta indústria, as grandes

quantidades de resíduos gerados apresentam sérios problemas de armazenagem, de transformação ou de eliminação em termos ecológicos e econômicos.

Inúmeras pesquisas propõem a recuperação de compostos bioativos a partir de subprodutos da industrialização da uva que, por sua composição, têm grande utilidade na indústria farmacêutica, cosmética e de alimentos, podendo ser utilizados como aditivos para proteger e/ou enriquecer outros produtos [YILMAZ e TOLEDO, 2006; XU et al., 2010b; PASSOS et al., 2010; MENDES e DE ARAUJO, 2006].

YILMAZ e TOLEDO [2006] relatam que o bagaço de uva possui flavonóides (catequinas, epicatequinas, procianidinas e antocianinas), ácidos fenólicos (ácido gálico e elágico) e estilbenos (resveratrol e picéide) com elevada atividade antioxidante, capazes de prevenir danos por oxidação nos tecidos. No entanto, a composição química dos bagaços varia entre limites bastante afastados, segundo o tipo de bagaço, a natureza das castas de que provém, a técnica de elaboração, as condições atmosféricas que presidem à vegetação da vinha, as quais têm uma influência marcada na composição das uvas, os sistemas de condução da vinha e o estado sanitário das uvas no momento da vindima, influenciando também a composição dos seus subprodutos [FAMUYIWA e OUGH, 1982].

O bagaço de uva é constituído principalmente por água (cerca de 60 a 70%), mosto e borras em menor proporção, sendo este dependente da prensagem; alcoóis, principalmente etanol, também metanol, glicerol e alcoóis superiores; aldeídos, ésteres, ácidos voláteis, polifenóis e taninos, proteínas, celulose, pectinas, sais minerais e resíduos de açúcar também estão presentes no bagaço de uva [SILVA, 2003]. Em um estudo realizado pelo grupo de pesquisa de *Subproductos Agrícolas* da Universidade de Cádiz concluiu-se que a parte seca do bagaço é composta por 15% de lipídeos, 10% de proteínas e 65% de fibra alimentar.

A pele da uva constitui cerca de 40 a 50% do peso do bagaço fresco e geralmente apresenta na sua composição química teores de umidade inferiores a 13%, proteína superior a 11%, celulose inferior a 22% e em menor quantidade matérias minerais, gordura, taninos entre outros [SILVA, 2003]. Os compostos predominantes na pele da uva são as antocianinas [KAMMERER e CARLE, 2008] e as antocianidinas, as quais possuem propriedade antioxidante, entre elas inibição da lipoperoxidação e atividade

antimutagênica [SOUQUET et al., 1996]. Por outro lado, o resveratrol, antioxidante que também se encontra distribuído na casca e é produzido em resposta à infecção por fungos ou por outros fatores abióticos, protege contra a aterosclerose, doenças cardíacas e câncer [CASAZZA et al., 2010].

O engaço, por sua vez, presente em pequena quantidade, por não ser totalmente eliminado durante o desengace (3,5 a 4,5% do bagaço), contem um teor aproximado de 50% de umidade e na matéria seca predomina a celulose (30 -40%) e a lenhina e, em menor quantidade matéria tartárica. Possui grande quantidade de polifenóis, especialmente compostos tânicos, que apresentam alto potencial nutracêutico e farmacológico, mas que podem conferir alta adstringência ao vinho se em excesso [SILVA, 2003; DE CAMPOS et al., 2008].

As sementes da uva são ricas em compostos fenólicos que contribuem no aumento da atividade antioxidante dos extratos. No entanto, as cascas possuem atividade antioxidante similar à observada em extratos de sementes [XU et al., 2010a; NEGRO et al., 2003; YILMAZ e TOLEDO, 2006].

A semente, que representa 20-25% do peso do bagaço úmido, possui umidade de 7 - 9% e contem aproximadamente 40% de fibra, 16% de óleo, 11% de proteínas, 7% de compostos fenólicos complexos (taninos), açúcares, sais minerais, etc [CAMPOS, 2008]. Aproximadamente 60% dos polifenóis presentes na uva são encontrados nas sementes, sendo os componentes majoritários flavan-3-óis, catequinas e epicatequinas [GARCIA-MERINO et al., 2006]. O óleo de sementes de uva é rico em ácidos graxos insaturados (ácido linoléico), tocoferol na forma de alfa-tocoferol e taninos, o que o torna mais resistente à peroxidação [DALMOLIN et al., 2010; PRADO et al., 2012]. Pela sua riqueza em óleo essencial, é o subproduto mais explorado por indústrias químicas, cosméticas e farmacêuticas [GRAPESEED OIL, 2012]

#### **3.1.4 BORRAS**

Outro subproduto da indústria pisquera que é produzido em grandes quantidades são as borras, também conhecidas como lias. As borras são obtidas durante o trasfego ou filtração do mosto, o qual é realizado depois de concluída a fermentação do mesmo e são formadas, principalmente, por restos de leveduras, tartaratos e materiais de alto peso

molecular presentes inicialmente no mosto e que precipitam com o aumento do teor de álcool do mesmo [SILVA, 2003].

A quantidade de borras produzidas depende de vários fatores, os inerentes à própria constituição das castas, estado de maturação e estado higiênico dos bagos, a fatores climáticos e as técnicas de operação adotadas [SILVA, 2003]. Devido à intervenção de todos estes fatores é impossível estabelecer um valor preciso para o rendimento em borras. Contudo, segundo dados da indústria, a quantidade de borras pode variar de 1 a 5 kg por cada hectolitro de mosto obtido; isto é, aproximadamente entre 13 a 31 kg de borras podem ser obtidas por cada hectolitro de pisco produzido [UNIVERSIDADE DE CÁDIZ, 1998; SILVA, 2003].

Atualmente, as borras produzidas na indústria pisquera são descartadas devido a sua recuperação complexa. Não obstante, borras obtidas da vinificação são utilizadas para a obtenção de álcool vínico, extração de tartarato de cálcio, a partir do qual se obtém ácido tartárico; e após este processo as borras podem ser utilizadas como fertilizante. Podem ainda ser aproveitadas para a extração de leveduras, matéria corante, e também para alimentação animal; no entanto, o valor nutritivo baixo das leveduras inviabiliza seu uso. [SILVA, 2003].

As borras possuem aproximadamente 12% de ácido tartárico, 20% de proteínas, 25% de fibra alimentar, 10% de açúcares livres e pigmentos e 4% de lipídeos [UNIVERSIDADE DE CÁDIZ, 1998].

### **3.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO**

Durante muito tempo diversas técnicas que visam à recuperação de substâncias bioativas a partir de fontes vegetais têm sido desenvolvidas. Os métodos tradicionais de extração empregados na recuperação de compostos bioativos a partir de subprodutos da industrialização da uva, tal como a extração sólido-líquido, possuem vários inconvenientes, pois são trabalhosos, precisam de longos tempos de extração, possuem baixa seletividade e empregam grandes quantidades de solventes, muitas vezes tóxicos e de difícil separação [Bernardo-Gil et al., 2002].

Hoje, métodos de extração menos nocivos ao meio ambiente, que não apresentam riscos à saúde humana, que garantam uma qualidade de vida melhor e que superam os inconvenientes acima mencionados, estão sendo estudados. Assim, a tecnologia supercrítica está entre os mais promissores. A escolha do método de extração é em função da composição do extrato desejada, sendo que este pode ser rico em flavonóides, flavan-3-óis, antocianinas, proantocianidinas, resveratrol, etc e apresentar atividade antioxidante.

### **3.2.1 EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO**

A extração sólido-líquido é o método mais amplamente utilizado para a obtenção de compostos bioativos e em alguns casos é realizado apenas para fins comparativos. Fatores tais como razão sólido:solvente, tempo de extração, temperatura, tipo de solvente e processos adicionais como agitação, ultra-som, etc são algumas das condições que devem ser levadas em consideração durante o processo de extração.

CASSAZA et al. [2010] estudaram a extração sólido-líquido de compostos fenólicos de resíduo de uva a 25 °C sob agitação mecânica durante 19 horas empregando como solventes metanol e etanol. O extrato obtido a partir das sementes de uva se mostrou mais rico em polifenóis totais, flavonóides totais e o-difenóis totais comparado ao extrato obtido da pele da uva. Por outro lado, NEGRO et al. [2003] utilizando etanol acidificado como solvente, concluíram que a semente de uva possui maior concentração de fenóis, flavonóides, taninos condensados e proantocianidinas comparada com a pele de uva. Porém, na pele foram encontradas antocianinas agliconas e glicosiladas que não foram encontradas na semente.

YILMAZ e TOLEDO [2006] recomendam o uso de misturas de solventes para a extração de fenóis. Extratos obtidos com misturas como metanol:água:ácido clorídrico (70:29:1) e metanol:água:ácido acético (70:29:1) apresentaram maior rendimento de fenóis, flavonóides, flavan-3-óis e antocianinas do que os extratos obtidos com apenas um solvente. Porém, extratos obtidos com solução aquosa de etanol e etanol acidificado apresentaram rendimentos muito próximos para os mesmos grupos de compostos [BUJIC-KOJIC et al., 2007 e NEGRO et al., 2003].

Por outro lado, LAFKA et al. [2007] relatam que extratos com etanol puro apresentam uma pequena diferença no rendimento de fenóis totais comparados aos extratos obtidos com etanol:água (1:1) e metanol, não obstante, extratos etanólicos apresentam maior atividade antioxidante.

Desta forma, o etanol torna-se o solvente mais apropriado uma vez que produz extratos ricos em compostos fenólicos e com elevado poder antioxidante além de ser considerado um solvente GRAS (*Generally Recognized as Safe*).

### **3.2.2 EXTRAÇÃO EM SISTEMA SOXHLET**

A extração soxhlet utiliza o refluxo de solvente em um processo intermitente. O solvente é inicialmente aquecido e o vapor gerado pelo aquecimento é condensado. O solvente na forma líquida cai no cilindro confeccionado de papel de filtro, no qual se encontra a amostra, e lentamente enche-o. A solubilização das substâncias a serem extraídas da amostra ocorre até se preencher totalmente cilindro. Logo, a mistura solvente + extrato é sifonada para o balão onde o solvente encontrava-se inicialmente. O processo se reinicia até que a extração seja completa.

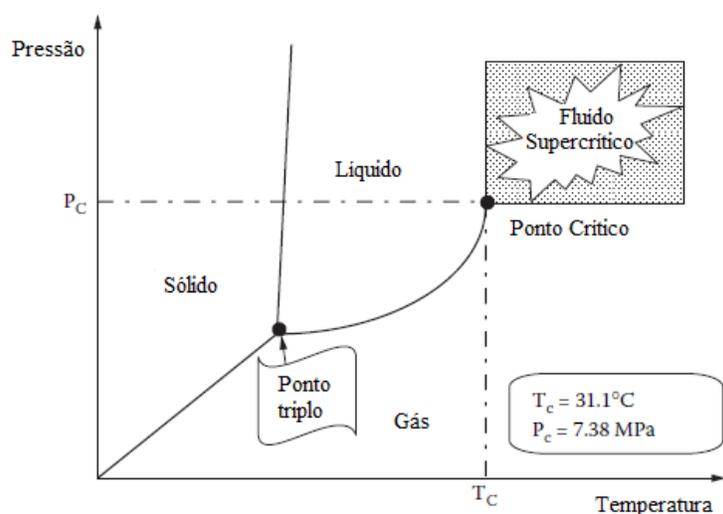
A extração em sistema soxhlet também é utilizada para a extração de compostos fenólicos, mas apresenta maior aplicação na obtenção de óleo a partir das sementes de uva. XU et al. (2010b) determinaram que 60% do óleo da semente é encontrado no embrião e endosperma, enquanto 90% dos compostos fenólicos são encontrados no tegumento da semente. ALEKSOVSKI et al. [1998] reportaram que o rendimento da extração de compostos fenólicos com etanol em sistema soxhlet é menor ao obtido por extração em leito agitado, porém a atividade antioxidante parece não ser afetada pelas temperaturas elevadas de extração.

### **3.2.3 EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

A extração com fluidos supercríticos é uma técnica de separação que utiliza as propriedades do solvente dos fluidos próximos ao ponto crítico termodinâmico (Figura 3.3). Destaca-se por representar uma tecnologia de extração viável que atende os requisitos de qualidade e segurança do alimento. As propriedades físicas dos fluidos

supercríticos tais como a densidade, difusividade, viscosidade e constante dielétrica podem ser controladas variando as condições operacionais de pressão e temperatura.

Diversos fluidos supercríticos ( $\text{CO}_2$ , etano, propano, butano, pentano, água, etc) são usados no processo de extração supercrítica. BRUNNER [2005] recomenda o uso de  $\text{CO}_2$  uma vez que apresenta propriedades favoráveis (inerte, não inflamável, não corrosivo, de baixo custo, de alta disponibilidade, inodoro, insípido, amigável ao ambiente e possui classificação GRAS) e a facilidade para mudar sua seletividade com adição de solventes como etanol ou outros solventes polares [SHI et al., 2006].



**Figura 3.3** – Diagrama de pressão e temperatura supercrítica para dióxido de carbono.

Por essa razão essa técnica vem se desenvolvendo e ganhando espaço continuamente em processos industriais nas últimas décadas.

Muitas pesquisas focadas no estudo da extração de compostos fenólicos a partir de sementes e pele da uva com uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico e cosolvente foram desenvolvidas.

CASSAS et al. [2010] obtiveram um rendimento de extração de 2,2% com uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico e 5% de etanol a  $55^\circ\text{C}$  e 40 MPa. Porém, um rendimento de extração maior (9,2%) foi reportado por CAMPOS et al. [2008] quando utilizaram 15% de etanol a  $40^\circ\text{C}$  e 15 MPa. Os extratos obtidos com etanol como cosolvente apresentam maior

potencial antioxidante comparado aos extratos obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico puro [CAMPOS et al., 2008].

O resveratrol é um dos compostos mais importantes presentes na uva, cujos benefícios à saúde já foram mencionados. CASSAS et al. [2010] concluíram que o teor de resveratrol foi maior na pele do que nas sementes de uva para todas as condições de extração estudadas, sendo que o uso de 5 % de etanol, 35 °C e 40 MPa foi a condição que reportou maior rendimento (21,3 mg/ g extrato).

A extração com fluidos supercríticos também é aplicada à recuperação de óleo de semente de uva. ALEKSOVSKI et al. [1998] utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico puro na condição de 40 °C, 28 MPa e S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F de 20, obtiveram apenas 7 % de rendimento, equivalente a 60% do óleo total contido na semente. Por outro lado, PASOS et al. [2010], utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico puro na condição de 40 °C, 22 MPa e S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F de 43, obtiveram um rendimento de 11,5%. O teor de lipídeos na semente de uva varia de acordo com a variedade, portanto, neste caso não é possível afirmar que o aumento do rendimento da extração é somente responsabilidade da razão massa de solvente (CO<sub>2</sub>): massa de alimentação (S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F) utilizada. No estudo realizado por PASSOS et al. [2010] determinou-se que não existia diferença na composição dos ácidos graxos nos extratos de uva obtidos a 40 °C e 20 MPa e os extratos obtidos a 50 °C na mesma pressão. Porém, a atividade antioxidante apresentada pelos extratos obtidos a 50 °C foi maior.

Os solventes supercríticos também são utilizados para agregar valor aos extratos obtidos por outros métodos de extração menos eficientes. LOULI et al [2004], utilizaram a tecnologia supercrítica para tornar os extratos de resíduos de uva obtidos com acetato de etila por extração sólido-líquido, extratos inodoros, mais claros e com maior atividade antioxidante. Assim, forneceram extratos com maior poder antioxidante apropriados para o uso na indústria de alimentos.

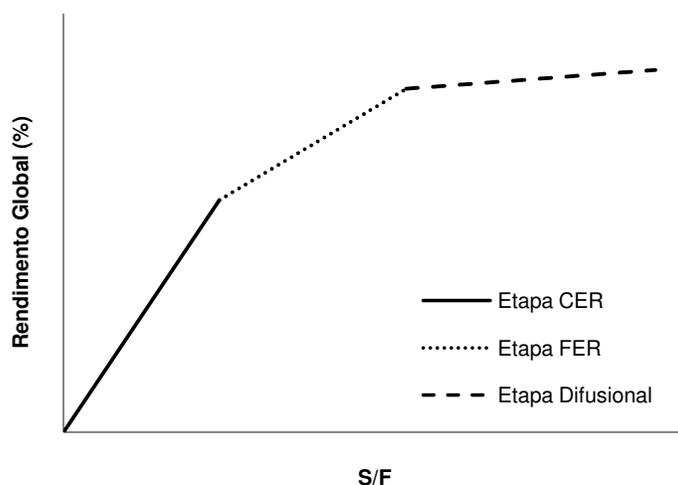
De forma geral, a extração com fluidos supercríticos é adequada para a recuperação de compostos sensíveis e/ou que não podem ser extraídos por métodos convencionais. O uso de CO<sub>2</sub> supercrítico oferece mais vantagens em relação à qualidade do óleo extraído e eficiência do processo. O uso de modificadores ou cosolventes como o

etanol, aumentam o teor de compostos fenólicos nos extratos incrementando a atividade antioxidante dos mesmos.

### 3.2.3.1 Curva Global de Extração (OEC = *Overall Extraction Curve*)

A curva global de extração (OEC) descreve o comportamento de uma extração e é obtida pela massa total de extrato em função do tempo de extração, mantida constante a vazão do solvente [BRAGA, 2005].

De acordo com QUISPE-CONDORI [2005], uma OEC apresenta três fases distintas como ilustrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4** – Curva global de extração apresentando as três regiões distintas da extração.

- Período de taxa constante de extração (CER = *Constant Extraction Rate*), onde a retirada de extrato da superfície externa da partícula ocorre a uma velocidade aproximadamente constante, por um fenômeno de convecção. Essa etapa geralmente corresponde à cerca de 50 % a 90 % do rendimento total da extração;
- Período de taxa de extração decrescente (FER = *Falling Extraction Rate*), quando a resistência à transferência de massa aumenta incluindo, além do efeito convectivo na fase fluída, o efeito difusional na fase sólida devido ao esgotamento do extrato em sua superfície. No final desta etapa e dependendo da matéria-prima a extração atinge mais de 70 % do rendimento da extração;

- Período de taxa de extração controlada pela difusão (DC = Diffusion Controlled), onde a taxa de transferência de massa é controlada principalmente pelo fenômeno difusivo na parte interna da partícula sólida.

Segundo MEIRELES [2008] uma OEC pode ser descrita por ajuste de retas. A massa de extrato ou rendimento pode ser obtida a partir da Equação 3.1 para o ajuste de duas retas e da Equação 3.2 para o ajuste de três retas.

$$m_{ext} = (b_0 - C_1 b_2) + (b_1 + b_2)t \quad (3.1)$$

$$m_{ext} = (b_0 - C_1 b_2 - C_2 b_3) + (b_1 + b_2 + b_3)t \quad (3.2)$$

Onde  $b_i$  e  $C_i$ : parâmetros do modelo;  $C_1$ : intersecção da primeira reta com a segunda reta;  $C_2$ : intersecção da segunda reta com a terceira reta;  $m_{ext}$ : massa de extrato (ou rendimento);  $t$ : tempo.

A intersecção entre as duas primeiras retas determina o término do período de taxa constante ( $t_{CER}$ ) e a intersecção entre a segunda e terceira reta determina o final do período de taxa decrescente ( $t_{FER}$ ), onde a partir de onde inicia-se o período de extração controlado pela difusão.

O estudo das OECs ajuda a definir os parâmetros cinéticos do processo:  $t_{CER}$  (duração do período CER);  $M_{CER}$  (taxa de transferência de massa do período CER);  $Y_{CER}$  (razão mássica de extrato na saída do leito no período CER) e  $R_{CER}$  (rendimento do período CER), auxiliando o desenvolvimento e aumento de escala de processos de extração supercrítica [MOURA et al., 2005]

### 3.3 ANÁLISE DE CUSTOS

De acordo com ROSA & MEIRELES [2005], a tecnologia supercrítica não era amplamente difundida, fato decorrente, principalmente, ao alto custo de investimento relacionado a este tipo de instalação. No entanto, estudos de custos de manufatura realizados por ROSA & MEIRELES [2005], PEREIRA e MEIRELES [2007], PEREIRA et al. [2007], LEAL [2008], PRADO [2009, 2010], PRADO et al. [2009a, 2009b, 2010], VEGGI [2009] e NAVARRO-DÍAZ et al. [2009] mostraram que quando todos os custo envolvidos

no processo são considerados, a tecnologia supercrítica se torna extremamente competitiva com as demais.

A análise de custos tem por finalidade avaliar a viabilidade de implantação de um projeto levando em consideração em seus cálculos fatores conhecidos pelo avaliador e estimando fatores variáveis ou desconhecidos [PRADO, 2009].

Segundo a AACEI (*Association for the Advancement of cost Engineering International*), a estimativa de custo é estabelecida em cinco classes, sendo uma estimativa de Classe 5 a de mais baixo nível de definição do projeto, e a estimativa de Classe 1 é a mais próxima à definição total do projeto. As Classes de estimativa de custo e as características que as distinguem são detalhadas por LEAL [2008].

O custo de manufatura (COM) proposto por TURTON et al. [1998] é influenciado por vários fatores que podem ser agrupados em três categorias de custos: custos diretos, custos fixos e despesas gerais [PRADO, 2009].

O custo direto leva em consideração os custos que dependem diretamente da produção tais como os custos de matéria-prima, utilidades, custo operacional, entre outros. O custo fixo não depende diretamente da produção e ocorre mesmo quando a produção é interrompida, entre estes figuram a depreciação, impostos, seguros, etc. A despesa geral é o adicional que a planta necessita para a manutenção do negócio tais como o custo administrativo, despesa com venda, pesquisa e desenvolvimento [LEAL, 2008].

A metodologia de TURTON et al. [1998] define o COM como a soma balanceada de cinco fatores: investimento (FCI = *fixed cost of investment*), custo de matéria-prima (CRM = *cost of raw material*), custo de mão de obra (COL = *cost of operational labor*), custo de utilidades (CUT = *cost of utilities*) e custo de tratamento de resíduos (CWT = *cost of waste treatment*).

Na estimativa do custo de investimento fixo (FCI), é considerada a unidade de extração supercrítica como um todo, pois, esta é adquirida juntamente com as bombas, os separadores, linhas de tubulação, etc. O custo de matéria-prima (CRM) inclui o custo de transporte e pré-processamento da matéria-prima. Na estimativa do custo de mão de obra

(COL) é considerado que o processo de extração supercrítica é totalmente automatizado, portanto não se faz necessário uma grande quantidade de mão de obra envolvida no processo. No custo de utilidades (CUT) é considerada a energia envolvida no processo nas etapas de condensação, aquecimento, separação e transporte de solvente. Por último, o custo de tratamento de resíduos (CWT) refere-se às correntes de saída do processo de extração supercrítica. Assim, por se tratar de um resíduo proveniente do processo de extração supercrítica não apresenta contaminação. Portanto o CWT pode ser considerado como inexistente na estimativa do COM [PRADO, 2009].

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO E PRÉ-PROCESSAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Os resíduos do processamento de pisco, apresentados na Figura 4.1, foram cedidos pela empresa Bodega y Viñedos Candela S.A., dedicada à produção de vinho e pisco situada em Lima, Peru. Tanto o bagaço de uva quanto a borra correspondem à variedade *Uvina* da espécie *Vitis vinifera* e são provenientes da vindima de 2010.



**Figura 4.1-** Resíduo do processamento de pisco (a) Bagaço de uva e (b) borra após a secagem no INDDA (*Instituto de Desarrollo Agroindustrial*), Lima - Peru.

#### 4.1.1 BAGAÇO DE UVA

O bagaço de uva, obtido a partir da descubagem depois da maceração, foi coletado e colocado em bandejas, onde foi espalhado e exposto à luz solar a fim de se promover a secagem parcial. Em seguida, foi armazenado em sacos de papel protegidos da luz. Estas etapas foram realizadas pelo produtor. A umidade inicial e final dos resíduos não foi determinada.

O bagaço de uva foi transportado ao INDDA, Lima - Peru, onde foi realizada a secagem a 60°C com ar fluidizado até atingir massa constante. A matéria-prima foi armazenada em sacos plásticos de cor escura e foram transportadas para Campinas, SP e empregadas nos ensaios.

#### **4.1.2 BORRAS**

As borras foram obtidas durante o trasfego ou filtração do mosto, o qual é realizado depois de concluída a fermentação. Obtido o resíduo, este foi armazenado em tanques plásticos de cor escura com capacidade de 50 litros.

A massa de consistência densa foi liofilizada no INDDA, Lima – Peru, com a finalidade de obter um resíduo sólido com suas propriedades inalteradas. Após a liofilização, a matéria-prima foi armazenada em sacos plásticos de cor escura e mantida em freezer doméstico até seu transporte e posterior uso.

#### **4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA**

A fim de diferenciar a matéria-prima nas condições iniciais da matéria-prima utilizada nos experimentos, serão estabelecidos termos que facilitarão o entendimento. Será utilizado o termo “matéria-prima” para se referir ao bagaço de uva ou borra secos, inteiro e nas condições iniciais de recebimento da indústria; e o termo “amostra” será utilizado para se referir ao bagaço de uva ou borra secos, moídos quando for o caso e, com tamanho de partícula entre 0,18 e 1 mm.

##### **4.2.1 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS (DTP)**

Com a finalidade de proporcionar um maior contato soluto/solvente, aumentando assim a transferência de massa, o bagaço de uva seco foi moído em moinho de facas (Marconi, modelo MA340, Piracicaba, SP). A distribuição do tamanho de partícula para as duas matérias-primas foi determinada mediante a peneiragem de massas de 50 g de matéria-prima. Para isto, foi utilizado um jogo de peneiras da série Tyler (W.S. Tyler, EUA) com aberturas de meshes 16 (1,00 mm), 24 (0,71 mm), 32 (0,50 mm), 48 (0,30 mm), 80 (0,18 mm), 100 (0,149 mm) e 200 (0,074 mm) com agitação mecânica em um agitador magnético (Marconi, MA420, Piracicaba, SP), durante 15 minutos com agitação no nível 5. As massas retidas nas peneiras foram pesadas em uma balança semi-analítica (Marte 2000 ± 0.01, modelo AS, São Paulo, SP), imediatamente acondicionadas em sacos plásticos de cor escura e mantidas em freezer doméstico (Metalfrio, modelo DA 420, São Paulo, SP) a -10 °C. Para os ensaios de extração foram utilizadas as massas com tamanho de partícula entre 0,18 e 1 mm.

#### 4.2.2 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS

O diâmetro médio de partícula foi calculado para ambas as matérias-primas e para as amostras utilizadas nos experimentos. Para a determinação do diâmetro médio de partículas utilizou-se a metodologia do diâmetro médio de Sauter [FIORI et al., 2008] conforme a Equação 4.1.

$$d_m = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \times d_i^3}{\sum_{i=1}^n m_i \times d_i^2} \quad (4.1)$$

Onde:  $d_m$  = diâmetro médio (mm),  $m_i$  = massa de material retida na  $i$ -ésima peneira (g);  $d_i$  = abertura nominal da  $i$ -ésima peneira (mm).

#### 4.2.3 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO GEOMÉTRICO DE PARTÍCULAS

O diâmetro médio geométrico de partícula foi determinado através do cálculo proposto pela ASAE Standards [1998] de acordo com a Equação 4.2. Este cálculo também foi realizado tanto para as matérias-primas quanto para as amostras de resíduo do processamento de pisco.

$$d_{mg} = \log^{-1} \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad (4.2)$$

Onde,  $\bar{d}_i : (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$ ,  $d_i$ : abertura nominal da  $i$ -ésima peneira (mm),  $d_{i+1}$ : abertura nominal da peneira  $i+1$ (mm),  $w_i$ : massa do material retido na  $i$ -ésima peneira (g).

#### 4.2.4 DENSIDADE REAL E APARENTE

A determinação da densidade real ( $d_r$ ) das partículas foi efetuada através da técnica de picnometria com gás Hélio utilizando densímetro (Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340 V1.02, EUA). A análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp. A densidade aparente ( $d_a$ ) foi calculada através da massa de

amostra utilizada nos experimentos e o volume da célula extratora ( $\text{kg/m}^3$ ) conforme a Equação 4.3.

$$d_a = \frac{M_{exp}}{v} \quad (4.3)$$

Onde,  $M_{exp}$ : massa de amostra utilizada nos experimentos;  $v$ : volume da célula extratora e  $d_a$ : densidade aparente.

#### 4.2.5 POROSIDADE

A porosidade total do leito e das partículas foi calculada utilizando a densidade real das partículas e a densidade aparente do leito de acordo com a Equação 4.4.

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (4.4)$$

Onde:  $d_r$ : densidade real das partículas,  $d_a$ : densidade aparente do leito e  $\varepsilon$ : porosidade do leito+partículas.

#### 4.2.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE MÍNIMA DE SOLVENTE A UTILIZAR NA EXTRAÇÃO EM LEITO AGITADO

A determinação da quantidade mínima de solvente a utilizar no processo de extração em leito agitado foi realizada com o intuito de minimizar o tempo de concentração do extrato, reduzindo uma possível parcial degradação dos extratos por efeito da temperatura.

A determinação da quantidade mínima de solvente foi calculada a partir da observação da formação da primeira gota (ou seja, surgimento da fase líquida) de extrato aquoso. Foram utilizadas placas de petri, as quais foram pesadas e taradas. Em seguida, foram depositadas amostras de bagaço de uva e borras em placas de petri diferentes e as massas anotadas (M1). Posteriormente, e de modo uniforme, o solvente foi adicionado lentamente com auxílio de uma pipeta por toda a matéria-prima. Adicionou-se solvente até a formação da primeira gota e a massa final (matéria-prima+solvente) foi anotada (M2). A

massa total de solvente adicionado foi calculada pela diferença entre M1 e M2. A determinação foi feita em triplicata e os resultados foram expressos em g de solvente/ g de amostra.

#### **4.2.7 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE**

A umidade foi determinada segundo o método gravimétrico [AOAC 1997; método 931.04], baseado na remoção da água por aquecimento a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  em estufa (Tecnal, modelo TE 395-1, São Paulo, SP). Dois gramas de amostras foram colocados em cadinhos previamente tarados permanecendo em estufa por até 24 horas. Posteriormente os cadinhos contendo as amostras foram resfriados à temperatura ambiente, em dessecador, tendo sua massa novamente determinada. A determinação foi feita em triplicata.

#### **4.2.8 DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS**

Os lipídios totais foram determinados com extração da fração etérea por fluxo não contínuo, utilizando éter de petróleo como solvente sob refluxo em aparelho de Soxhlet [AOAC, 1997; método 963.15].

#### **4.3 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DO SOLVENTE**

O solvente e cosolvente utilizado na extração a baixa pressão e extração supercrítica, foi o álcool etílico a 96% de pureza. Foi preparado a partir da diluição de álcool etílico a 99.5% PA ACS (ECIBRA, lote: 19.074, Santo Amaro, SP) e água destilada.

A densidade do álcool etílico 96% foi determinada através da relação massa/volume do mesmo (Equação 4.5). Para isto, foram pesados balões volumétricos com capacidade de  $5\text{ cm}^3$  cuja capacidade foi conferida previamente. Em seguida, completou-se à marca com álcool etílico e pesou-se novamente. A massa do solvente foi calculada por diferença de massas. A determinação foi feita a  $21^{\circ}\text{C}$ .

$$\rho_{ETOH} = \frac{m}{v} \quad (4.5)$$

Onde,  $\rho_{ETOH}$ : densidade do solvente ( $\text{kg/m}^3$ ),  $m$ : massa do solvente (kg) e  $v$ : volume do solvente ( $\text{m}^3$ ).

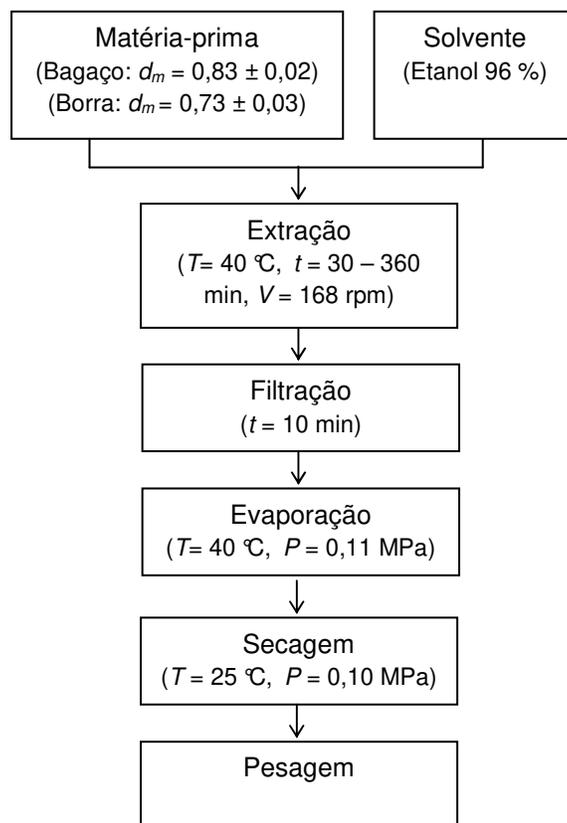
#### 4.4 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Foram utilizados processos de extração a baixa pressão pelos métodos Soxhlet e leite agitado, a fim de comparar os resultados de rendimento e composição de extrato com os obtidos na extração supercrítica.

##### 4.4.1 EXTRAÇÃO COM ETANOL EM LEITO AGITADO

Para as extrações em leite agitado a razão sólido para solvente (m/m) utilizada foi 1:10. Foram colocados em torno de 3 g de amostra e 30 g de solvente em erlenmeyers de  $250 \text{ cm}^3$ . Os erlenmeyers foram tampados com parafilme e colocados numa Incubadora Agitadora (Marconi, modelo MA 420, Piracicaba, SP) a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e 168 rpm durante 6 horas. Em intervalos de 30 minutos, as amostras foram retiradas da incubadora e os extratos foram coletados por filtração com uso de papel de filtro Qualy (JProlab, Cód. 3006-5, Curitiba, Paraná). Utilizou-se 10 minutos no processo de filtração. A evaporação parcial do solvente foi realizada com auxílio de rota evaporador (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) com bomba de vácuo (Heildoph Instruments, modelo Rotovac Control, Viertrieb, Alemanha) a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,11 MPa. Após a evaporação foi necessária a secagem em dessecador em condições ambientes ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,10 MPa) protegido da luz para evitar a degradação do extrato até atingirem massa constante. O rendimento global ( $X_0$ ) foi calculado relacionando a massa total de extrato ( $M_{extrato}$ ) e a massa de alimentação em base seca ( $M_{amostra}$ ), de acordo com a Equação 4.6. O fluxograma do processo de obtenção dos extratos por leite agitado é mostrado na Figura 4.2, onde  $d_m$  é diâmetro médio das partículas,  $T$  é temperatura,  $P$  é pressão,  $t$  é tempo e  $V$  é velocidade de rotação.

$$X_0 = \left( \frac{M_{extrato}}{M_{amostra}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$



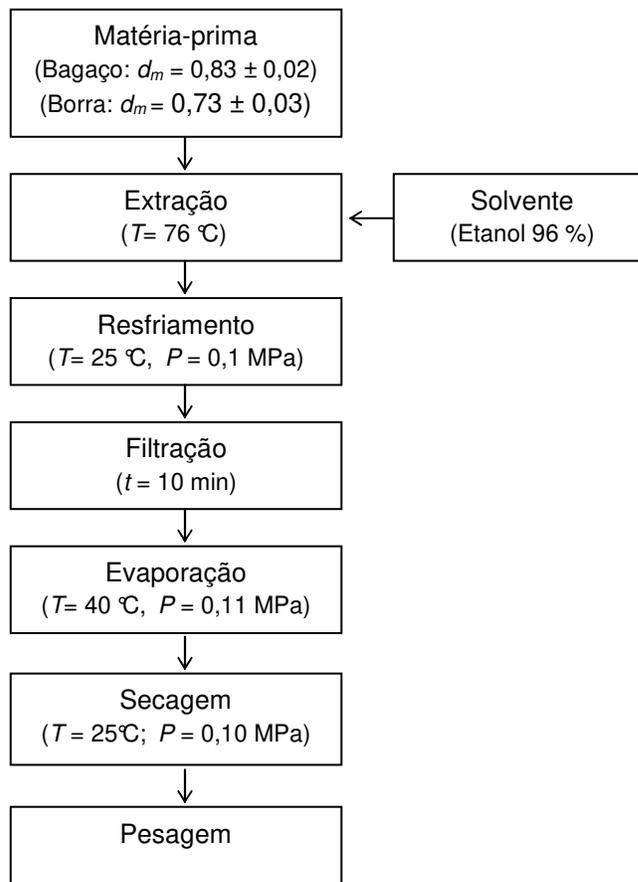
**Figura 4.2** – Fluxograma do processo de obtenção dos extratos por leito agitado.

#### 4.4.2 EXTRAÇÃO COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET

A extração no sistema de tipo Soxhlet foi realizada utilizando álcool etílico 96% como solvente e cerca de oito gramas de amostra.

Foram realizados ensaios preliminares a fim de fixar os parâmetros: tempo de extração e nível de aquecimento. Foram utilizadas amostras de bagaço de uva com tamanho de partícula entre 0,18 e 1 mm e amostras de borra com partículas menores do que 0,18 mm; selecionou-se estas partículas de borra tendo em vista a pequena quantidade desta matéria-prima para a realização dos ensaios. Já para os ensaios finais foram utilizadas amostras de bagaço de uva com tamanho de partícula médio igual a  $0,83 \pm 0,02$  mm e, no caso da borra,  $0,73 \pm 0,03$  mm.

Foram confeccionados cartuchos com papel filtro Qualy (JProlab, Cód. 3006-5, Curitiba, Paraná) e no seu interior foi colocada a amostra. A razão sólido: solvente empregada foi 1:20. Foram depositados 200 cm<sup>3</sup> de solvente em balão com capacidade de 250 cm<sup>3</sup>, colocado na manta aquecedora com controlador de voltagem (Fisaton, modelo 102, São Paulo, SP). O nível de aquecimento foi determinado sob o critério da obtenção de refluxos em intervalos de tempo espaçados e o tempo de extração foi determinado a partir da composição do extrato. Após o resfriamento, o extrato foi filtrado em papel filtro Qualy (JProlab, Cód. 3006-5, Curitiba, Paraná) a fim de reter a matéria-prima que porventura houvesse deixado passar o cartucho, e foi depositado em frasco coletor. Finalmente, o frasco coletor foi acoplado a um sistema de rota evaporação (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) com bomba de vácuo (Heildoph Instruments, modelo Rotovac Control, Viertrieb, Alemanha) a 40 °C e 0,11 MPa, a fim de remover o solvente. Após a evaporação foi necessária a secagem em dessecador em condições ambientes (25 °C e 0,10 MPa) protegido da luz até atingir massa constante. O rendimento global foi calculado de acordo com a Equação ( 4.6. O fluxograma do processo de obtenção dos extratos via extração soxhlet é mostrado na Figura 4.3, onde  $d_m$  é diâmetro médio das partículas,  $T$  é temperatura,  $P$  é pressão e  $t$  é tempo.



**Figura 4.3** – Fluxograma do processo de obtenção dos extratos por sistema Soxhlet.

#### 4.4.3 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

##### 4.4.3.1 Unidade de extração supercrítica

Os experimentos de extração supercrítica foram realizados na unidade de Cosolvente SFE\_I (Figura 4.4) a qual opera até uma pressão máxima de 35 MPa e vazão de solvente máxima de  $1,0 \times 10^{-4}$  kg/s. O leito de extração possui 3,41 cm de diâmetro interno e 46 cm de altura. A unidade de cosolvente consiste em duas bombas de alta pressão para solvente (Thermo Separation Products, modelo 2000, Flórida, EUA), dois banhos termostáticos programáveis (PolyScience, modelo 9510, Niles, EUA e Marconi, modelo MA-184, Piracicaba, SP), responsáveis pela manutenção da temperatura do extrator de aço inox e dos cabeçotes da bomba de CO<sub>2</sub>, respectivamente, um totalizador de vazão (LAO, modelo G 0,6 ± 0,001 m<sup>3</sup>, São Paulo, SP), termopares e três manômetros

(Record, (50,0 ± 0,5) MPa, São Paulo, SP). A matéria-prima foi acondicionada em célula de nylon com abertura de 80 mesh e mesma dimensão do extrator de leito fixo antes de ser inserida no mesmo. Uma coluna de teflon perfurada equivalente a aproximadamente 70 % do volume do extrator pode ser inserida na base do mesmo a fim de diminuir o seu volume, diminuindo o tempo de pressurização e a perda de carga do sistema. Esta unidade pode ser operada com ou sem uso de cosolvente. O leito de extração possui capacidade de 415 cm<sup>3</sup> (diâmetro interno de 3,41 × 10<sup>-2</sup> m e altura de 46 × 10<sup>-2</sup> m) [PRADO, 2010].



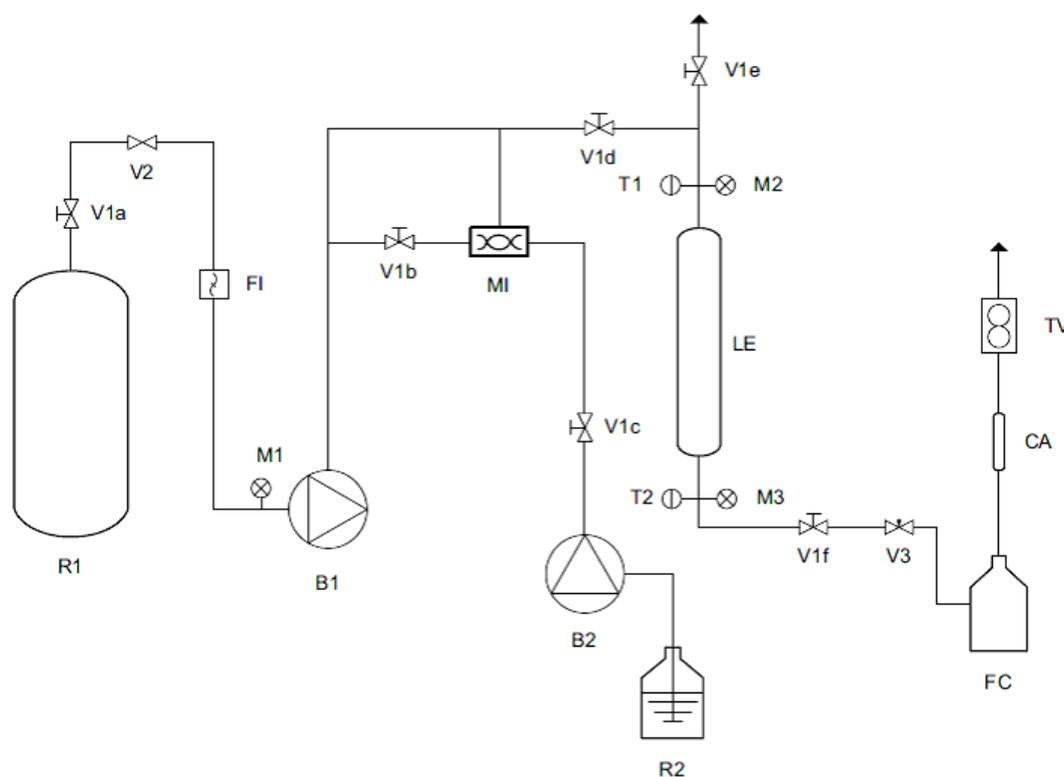
**Figura 4.4** – Unidade de extração supercrítica SFE\_I

#### **4.4.3.2 Procedimento Operacional**

O fluxograma da unidade de extração SFE I do LASEFI é mostrado na Figura 4.5.

O processo tem início quando o CO<sub>2</sub> (99,0% de pureza, Gama Gases Industriais, Campinas, SP) é resfriado a -10 °C para garantir que o mesmo alcance a bomba (B1) na fase líquida. A bomba de cosolvente (B2) é utilizada apenas quando há necessidade do

uso de modificador no processo de extração. Neste caso, CO<sub>2</sub> e cosolvente são misturados (MI) antes da entrada no extrator. O solvente passa então pelo leito fixo (LE) empacotado com a amostra e, o extrato ou solução de extrato e cosolvente são coletados, após a expansão em válvula micrométrica aquecida (V3), em frascos de vidro (FC) imerso em banho de gelo à pressão ambiente, o qual funciona como separador. O CO<sub>2</sub> na fase gasosa passa por um totalizador de vazão (TV) e é então liberado para o ambiente.



B1: bomba de CO<sub>2</sub>  
 B2: bomba de cosolvente  
 CA: coluna de adsorção  
 FC: frasco de coleta  
 FI: filtro  
 LE: leito de extração  
 M: manômetros  
 MI: misturador

R1: reservatório de CO<sub>2</sub>  
 R2: reservatório de cosolvente  
 T: termopares  
 TV: totalizador de vazão  
 V1: válvula de bloqueio  
 V2: válvula de retenção  
 V3: válvula micrométrica

**Figura 4.5** - Fluxograma da unidade SFE\_I [PRADO, 2010]

O procedimento operacional da unidade foi padrão para todas as extrações:

1. Insere-se a amostra previamente empacotada em célula de *nylon* no extrator; no caso de ser necessário o uso da coluna de teflon e/ou esferas de vidro para completar o volume do leito, estes são inseridos na extremidade inferior do leito, na entrada de CO<sub>2</sub>.
2. Verifica-se que todas as válvulas estejam fechadas;
3. Abrem-se as válvulas V1a e V2 do cilindro R1 e lê-se a pressão no manômetro M1;
4. Abre-se a válvula V1d para a pressurização do sistema;
5. Quando há utilização de cosolvente, abrem-se as válvulas V1b e V1c;
6. Atingida a pressão de trabalho, o que pode ser observado no manômetro M2, opta-se por realizar ou não um período estático, mantendo as válvulas de saída fechadas durante o mesmo, ou abrem-se as válvulas de saída V1f e V3 imediatamente;
7. O extrato é coletado em frasco de vidro de 100 cm<sup>3</sup> (FC) imerso em banho de gelo e na coluna de adsorção (CA), sendo que o uso desta coluna é opcional;
8. Após o fim da extração, fecha-se a válvula V1d e desligam-se as bombas;
9. Fecham-se as válvulas V1a e V2 do cilindro;
10. Aguarda-se a depressurização do sistema;
11. Desligam-se os banhos termostáticos;
12. Abre-se o extrator LE retirando a célula;
13. Procede-se à limpeza da linha entre o extrator e o frasco de coleta utilizando etanol como solvente e coletando em frasco de 100 cm<sup>3</sup> o extrato diluído em etanol. O etanol é então evaporado, e o extrato recuperado.

#### **4.4.3.3 Preparo do Leito de Extração**

O preparo do leito seguiu procedimento padrão para todas as extrações: com uma das extremidades da célula de nylon fechada, depositou-se uma camada de lã de vidro

em sua base; acrescentou-se aos poucos a amostra empacotando-a com o auxílio de um bastão cilíndrico de aço inox, para evitar a formação de caminhos preferenciais; finalizou-se o leito com outra camada de lã de vidro por cima da amostra e acondicionaram-se esferas de vidro (5 mm de diâmetro) em quantidade suficiente para preencher todo o volume restante do extrator, fechando a célula em seguida com auxílio de barbante. A célula de extração foi então colocada nesta posição no sistema de extração. O escoamento de solvente (CO<sub>2</sub>+ cosolvente) foi descendente permanecendo em contato com as esferas de vidro quando este entrou no leito.

A densidade do leito foi mantida constante. As esferas de vidro tiveram finalidade de promover o total preenchimento da célula extratora, bem como a estabilidade do fluxo de CO<sub>2</sub> dentro da célula de extração. Neste caso foi necessário o uso de uma coluna de teflon e esferas de vidro para completar o volume do leito.

#### 4.4.4 RENDIMENTO GLOBAL

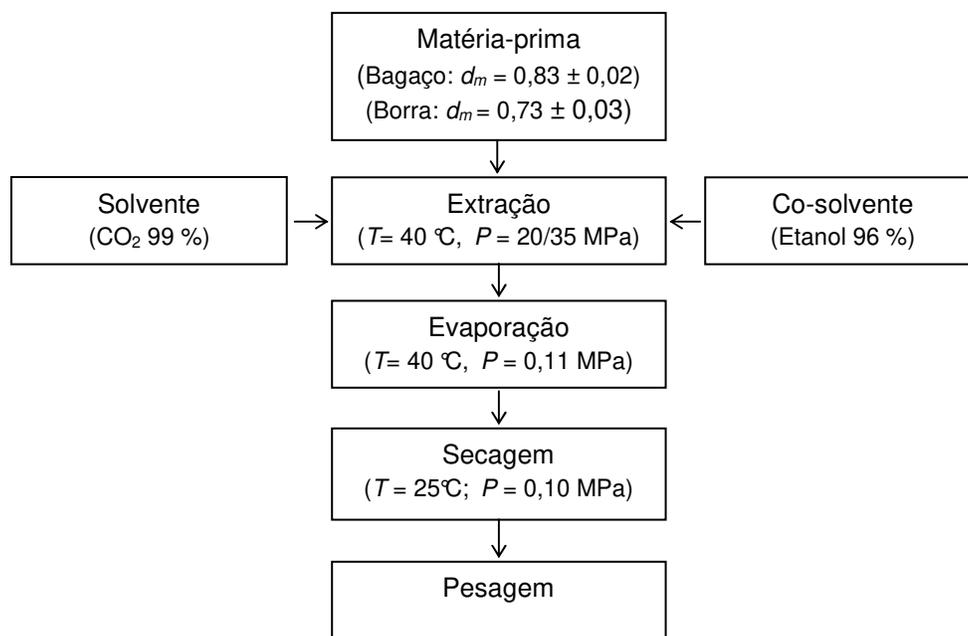
Ensaio de rendimento global foram realizados unicamente para bagaço de uva e sem repetição. Os ensaios foram feitos na célula de 415 cm<sup>3</sup>, utilizando-se em torno de 5 g de amostra. A influência da pressão foi avaliada, enquanto a temperatura, tempo de processo, porcentagem de cosolvente (10%), período estático e razão entre a massa de CO<sub>2</sub> e a massa de amostra ( $S_{(CO_2)}/F$ ) alimentada na célula foram mantidos constantes. Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros utilizados nas extrações.

**Tabela 4.1** - Parâmetros operacionais adotados para a determinação da isoterma de rendimento global (IRG) para Bagaço de uva.

$S_{(CO_2)}/F$	35		
Temperatura (°C)	40		
Pressão (MPa)	20	30	40
Vazão de CO <sub>2</sub> (kg/s)	$6,48 \times 10^{-5}$	$6,49 \times 10^{-5}$	$6,94 \times 10^{-5}$
Vazão de cosolvente (kg/s)	$7,24 \times 10^{-6}$		
Período estático (s)	600		
Tempo de extração (s)	2700		

O procedimento padrão de operação da unidade SFE\_I foi adotado para determinação do rendimento global. Após o fim da extração, os frascos de coleta de extrato foram deixados por 10 minutos na capela para garantir que todo o CO<sub>2</sub> fosse volatilizado do extrato. Seguidamente, os frascos de coleta de extrato e o frasco de coleta de limpeza foram acoplados em rota evaporador (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) com bomba de vácuo (Heildoph Instruments, modelo Rotavac Control, Viertrieb, Alemanha) à temperatura de 40 °C e à pressão de 0,11 MPa, para remover totalmente o etanol empregado na extração e na limpeza da linha de saída de CO<sub>2</sub> + cosolvente + extrato. Após a evaporação, foi necessária a secagem em dessecador em condições ambientes (22 °C e 0,1 MPa) protegido da luz para evitar a degradação do extrato. As massas de extratos contidas nos frascos foram medidas usando balança analítica (Sartorius, Modelo A200S, Gottingen, Alemanha). O rendimento global ( $X_0$ ) da extração foi calculado de acordo com a Equação( 4.6).

O fluxograma do processo de obtenção dos extratos via SFE é mostrado na Figura 4.6, onde  $d_m$  é diâmetro médio das partículas,  $T$  é temperatura,  $P$  é pressão e  $t$  é tempo.



**Figura 4.6** - Fluxograma do processo de obtenção dos extratos via SFE.

#### **4.4.5 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO**

A fim de auxiliar na escolha da melhor condição de processo para bagaço de uva, que não ficou claramente determinada apenas pelos experimentos de rendimento global, foram determinadas curvas globais de extração (OEC) para ambas as matérias primas em diferentes condições de pressão.

##### **4.4.5.1 Parâmetros cinéticos**

Para os experimentos cinéticos foram utilizadas amostras de 15 e 20 g para borra e bagaço de uva, respectivamente. Neste caso, como havia sido observada a influência da pressão no rendimento de extração para o caso de bagaço de uva, foi tomada a mesma premissa para a borra. Assim, foram feitas OECs para as condições de 20 e 35 MPa a 40°C. Os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se 10% álcool etílico como cosolvente.

O procedimento padrão da unidade de SFE\_I foi adotado para a determinação das cinéticas de extração. Foi utilizada a célula com volume de 415 cm<sup>3</sup>, onde o leito foi preparado como explicado no Item 4.4.3.3. Em intervalos de tempo pré-determinados, o frasco coletor foi substituído por outro limpo e igualmente tarado. O intervalo de tempo esteve em função da vazão do co-solvente empregada. Assim, em alguns casos foi necessária a substituição a cada 10, 20 ou até 30 minutos.

Os frascos de coleta de extrato foram deixados por 15 minutos na capela para garantir a volatilização do CO<sub>2</sub>. A seguir, os frascos de coleta de extrato e o frasco de limpeza foram acoplados em rota evaporador (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) com bomba de vácuo (Heildoph Instruments, modelo Rotavac Control, Viertrieb, Alemanha) à temperatura de 40°C e à pressão de 0,11 MPa, para remover tanto o cosolvente empregado (etanol) na extração quanto o utilizado na limpeza da linha de saída de CO<sub>2</sub> + cosolvente + extrato. As massas de extratos contidas nos frascos foram medidas usando balança analítica (Sartorius, Modelo A200S, Gottingen, Alemanha).

#### 4.4.5.2 Cálculo dos parâmetros cinéticos

Com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos  $t_{CER}$  (duração do período de taxa constante de extração: CER [min]);  $M_{CER}$  (taxa de transferência de massa do período CER, [kg/s]);  $Y_{CER}$  (razão mássica de extrato na saída do leite [g extrato /100 g CO<sub>2</sub>]); e  $R_{CER}$  (rendimento do período da taxa constante de extração: CER [%]) da curva global de extração, os dados experimentais foram ajustados a um spline de três retas. Para o ajuste foi empregado o Software SAS Learning Edition® 9.2 e suas funções PROC REG e PROC NLIN.

A primeira etapa foi a obtenção dos parâmetros estimados Intercept,  $t_{min}$ , AL1 e AL2 através de um ajuste linear (PROC REG) da curva de extração. Em seguida, através de um ajuste não linear (PROC NLIN) de três retas foram determinados os parâmetros  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  correspondentes aos valores Intercept,  $t_{min}$ , AL1 e AL2 obtidos como primeira estimativa com o ajuste linear. Como estimativa inicial dos parâmetros Knot1 e Knot2 usaram-se os pontos de interseção da curva observados visualmente. A partir destes dados iniciais (Intercept,  $t_{min}$ , AL1 e AL2, Knot1 e Knot2), o Software SAS realiza o ajuste da curva e gera os parâmetros da curva de extração interativamente. O  $t_{CER}$  corresponde ao valor Knot1 enquanto o  $t_p$  foi definido como o ponto de interseção entre as retas que descrevem as etapas CER e DC [RODRIGUES et al., 2002; FREUND e LITTELL, 1995].

### 4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS

A composição química dos extratos foi determinada por cromatografia em camada delgada (CCD) e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

#### 4.5.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

Foi utilizada a técnica de adsorção por cromatografia em camada delgada seguindo a metodologia de WAGNER e BLADT [1996] com algumas modificações. A técnica de CCD foi empregada para auxiliar na determinação do parâmetro “tempo de extração” do processo a baixa pressão em aparelho Soxhlet, como também foi utilizada na determinação do perfil da composição química dos extratos obtidos através da

extração em leito agitado, extração Soxhlet e extração com fluido supercrítico + cosolvente.

Para a diluição dos extratos foram testados solventes tais como metanol (Tedia, lote 1007133R, EUA), etanol (ABS ACS 99,5%, Lote 17.439, Ecibra, Santo Amaro, SP), acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha) e tolueno (Merck KGaA, lote K37362225, Darmstadt, Alemanha) a fim de obter melhor resolução nos resultados [WAGNER & BLADT, 1996]. Durante a análise tentou-se manter a mesma concentração de extrato/solvente a fim de facilitar a comparação entre as aplicações, mas, em alguns casos não foi possível devido à pouca quantidade de extrato obtido. A diluição dos extratos foi feita com auxílio de banho de ultrassom (Ultra sonic clean, Maxiclean 1400, Unique, Indaiatuba, SP) para todos os casos. Padrões de quercetina hidratada (95%, lote S38127-087, Sigma Aldrich) e rutina hidratada (95%, lote 086K1245, Sigma Aldrich) foram utilizados.

Logo, acondicionou-se a fase estacionária a qual consistia em cromatofolhas de alumínio com uma fina camada de sílica gel normal (Merck, CCF-C/25, Sílica gel 60, Darmstadt, Alemanha) e UV sensível (Merck, CCF-C/25, Sílica gel 60 F<sub>254</sub>, Darmstadt, Alemanha).

Em seguida, nas cubas, recipientes de vidro com tampa removível e com espaço suficiente para conter as placas; colocou-se 30 cm<sup>3</sup> de fase móvel e se manteve a tampa fechada para que ocorresse a saturação. A saturação é indispensável para boa migração dos compostos.

Foram testadas diversas fases móveis com polaridades diferentes, de acordo com o grupo de compostos a serem separados. Na Tabela 4.2 são apresentadas as misturas de solventes empregadas durante a análise cromatográfica.

**Tabela 4.2** - Fases móveis e reveladores utilizados nas análises por cromatografia em camada delgada (CCD).

Compostos de interesse	Código	Fase móvel*	Revelador*
Flavonóides glicosilados, antocianinas.	FM1 (68: 7: 7: 18)	Acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha): Ácido fórmico (Vetec, lote 0902017, RJ, Brasil): Ácido acético glacial (Ecibra PA ACS, lote 17.440, São Paulo, Brasil): água.	NP
	FM2 (91: 9)	Acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha): Clorofórmio (Merck, lote K38554545, Alemanha).	
Terpenóides	FM3 (70: 30)	Hexano (Synth, PA ACS lote 63264): Acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha).	AS
	FM4 (97: 3)	Tolueno (Merck KGaA, lote K37362225, Darmstadt, Alemanha): Acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha).	
Antioxidantes	FM3 (70: 30)	Hexano (Synth, PA ACS lote 63264): Acetato de etila (Merck KGaA, Lote K37251523, Darmstadt, Alemanha).	DPPH

\*Wagner and Blad, 1996

Posteriormente, e enquanto ocorria a saturação das cubas, com auxílio de tubos capilares foram aplicadas alíquotas das soluções dos extratos nas cromatofolhas. Deixaram-se as cromatofolhas secar e foram inseridas nas cubas com auxílio de uma pinça evitando que ocorresse ascensão irregular do eluente.

Aguardou-se o eluente chegar próximo à extremidade superior da cromatofolha, previamente marcada e retirou-se da cuba da mesma forma que foi inserida. Após a secagem das cromatofolhas à temperatura ambiente, foi realizada a revelação das mesmas.

A visualização das bandas geradas pelos compostos que não estavam na região do visível foi realizada sob luz ultravioleta de comprimento de onda curto, ( $\lambda$ ) 254nm, e

comprimento de onda longo, ( $\lambda$ ) 366nm (Multiband UV – 254-366nm, modelo UVGL-58, Mineralight® Lamp, Upland, CA, EUA) equipada com gabinete (UVP-Chromato-VUE, modelo CC-10, Upland, CA, EUA). Para compostos que não emitiram fluorescências sob luz ultravioleta, a visualização das bandas foi realizada borrifando as placas com soluções de reagentes escolhidos de acordo com os compostos de interesse [WAGNER e BLAD, 1996], também conforme Tabela 4.2.

A solução do revelador anisaldeído sulfúrico (AS) foi preparada adicionando em erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, 0,5 cm<sup>3</sup> de p-anisaldeído, 10 cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial, 85 cm<sup>3</sup> de metanol e 5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado, nesta ordem, pois a reação é intensa. A solução do revelador 2-aminoetil-difenilborinato (NP) foi preparada em erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, onde se adicionou 1 g de 2-aminoetil-difenilborinato em 100 cm<sup>3</sup> de metanol. A solução do revelador DPPH foi preparada em erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, onde se adicionou 0,4 g (0,2%) em 250 cm<sup>3</sup> de metanol. Depois da revelação das cromatofolhas com os reagentes, as bandas dos compostos foram novamente visualizadas sob luz ultravioleta. Para as placas borrifadas com anisaldeído sulfúrico, as bandas dos compostos foram visualizadas após aquecimento, em estufa a 100 °C por 10 minutos, na região do visível e em luz ultravioleta [WAGNER e BLAD, 1996].

#### **4.5.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)**

A análise cromatográfica foi realizada também em um cromatografo HPLC Dionex (UltiMate 3000 Standard LC, California, EUA), controlado pelo Software Chromeleon 6.8, equipado com injetor automático, volume de loop de 130  $\mu$ L e detector de arranjo de diodos (Dionex), sendo feita a detecção em 254, 320 e 500nm. A análise por CLAE foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Processos /FEA/UNICAMP.

Para a separação dos compostos fenólicos presentes nos extratos foi utilizada uma coluna de fase reversa Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 4,6 mm e 2,7  $\mu$ m). O fluxo da fase móvel foi de 2 cm<sup>3</sup>/min e o volume de injeção 10  $\mu$ L. A fase móvel foi constituída por água: acetonitrila (acidificados com ácido acético glacial) com gradiente linear iniciando em 100:0, chegando a 0:100 em 15 minutos.

A identificação dos compostos fenólicos foi feita por comparação dos tempos de retenção e pelos espectros de absorção, utilizando-se padrões de ácido gálico (Lote 023K01171, Sigma Aldrich), resveratrol (Lote 030M5216V, Sigma Aldrich) e quercetina hidratada (95%, Lote S38127-087, Sigma Aldrich).

A quantificação foi realizada por padronização externa. As curvas de calibração foram construídas pela injeção em triplicata de soluções padrões em 5 concentrações diferentes, cobrindo a faixa de concentração esperada nas amostras.

#### **4.6 ANÁLISE DE CUSTO E AUMENTO DE ESCALA**

A estimativa dos custos de manufatura para a obtenção de extratos supercríticos de bagaço de uva e borra foi realizada com o auxílio do *Software SuperPro Designer*® v6,0. Para a primeira estimativa foram consideradas duas colunas de extração de capacidade de 0,005 m<sup>3</sup> enquanto o aumento de escala foi realizado considerando colunas de extração de 0,05; 0,1; 0,3 e 0,5 m<sup>3</sup>.

As informações inseridas no *software* para o cálculo do custo de manufatura (COM), custos fixos (FCI), custos de utilidades (CUT), custos de matéria-prima (CRM) e custos de mão de obra são mostradas na Tabela 4.3 e Tabela 4.4. Detalhes dos cálculos podem ser encontrados em PRADO [2009].

O número total de operadores utilizado no processo variou de um a três, de acordo com a capacidade do extrator utilizado conforme a Tabela 4.4, sendo considerando 330 dias de trabalho em três turnos diários totalizando 7.920 h de operação por ano [LEAL, 2008].

Para o aumento de escala, considera-se que o processo de extração a escala industrial desenvolve-se da mesma forma que na escala laboratorial se a razão entre massa de solvente e a massa de alimentação de matéria-prima é mantida constante [ROSA e MEIRELES, 2005].

Assim, a partir do tempo do processo e as razões  $S_{(CO_2)}/F$  e  $S_{(EtOH)}/F$  utilizados na escala laboratorial, foram estimados os mesmos parâmetros do processo mas

correspondentes à escala industrial o que permitiu o cálculo das vazões de CO<sub>2</sub> e etanol. Logo, de acordo com a capacidade da unidade de extração e a densidade aparente das matérias-primas foram estimadas as massas de matéria-prima a serem utilizadas no aumento de escala. Todos os parâmetros acima mencionados são apresentados na Tabela 4.5 e Tabela 4.6.

**Tabela 4.3** – Dados operacionais utilizados para a estimativa do COM pelo *software* SuperPro Designer ® para extratos de bagaço de uva e borra.

Matéria-prima	Bagaço de uva	(US\$/kg)	0,10
	Borra	(US\$/kg)	9,00
CO <sub>2</sub>		(US\$/kg)	0,10 <sup>a</sup>
Etanol		(US\$/kg)	0,65 <sup>b</sup>
Mão de Obra	Custo	(US\$/kg)	6,00 <sup>b</sup>
	Tempo	(dias/ano)	330
Energia elétrica		(US\$/kWh)	0,092 <sup>b</sup>
Água de resfriamento		(US\$/1000 kg)	0,190 <sup>a</sup>
Vapor		(US\$/1000 kg)	4,20 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Prado [2009]

<sup>b</sup>Santos et al [2010]

**Tabela 4.4** – Dados dos equipamentos de extração supercrítica e numero de operadores utilizados no estudo.

Capacidade dos extratores (m <sup>3</sup> )	Custo (US\$)	Nº Operadores <sup>1</sup>
0,005	100.000,00 <sup>a</sup>	1
0,05	519.000,00 <sup>b</sup>	2
0,1	811.000,00 <sup>b</sup>	2
0,3	2.128.000,00 <sup>b</sup>	3
0,5	2.799.000,00 <sup>b</sup>	3

<sup>a</sup>Prado [2009]

<sup>b</sup>SEPAREX Brasil [2011]

**Tabela 4.5** – Parâmetros do processo utilizados para a estimativa do COM e aumento de escala pelo *software* SuperPro Designer ® para extratos de bagaço de uva.

Unidade (m <sup>3</sup> )	Matéria- Prima (kg)	20 MPa / 40°C		35 MPa/ 40°C	
		Q <sub>CO2</sub> (kg/s)	Q <sub>EIOH</sub> (kg/s)	Q <sub>CO2</sub> (kg/s)	Q <sub>EIOH</sub> (kg/s)
0,005	3,088	$[26,7 \pm 0,9] \times 10^{-3}$	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-4}$	$[26,7 \pm 0,5] \times 10^{-3}$	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-4}$
0,05	30,881	$[26,7 \pm 0,9] \times 10^{-2}$	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-3}$	$[26,7 \pm 0,5] \times 10^{-2}$	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-3}$
0,1	61,763	$[5,3 \pm 0,2] \times 10^{-1}$	$[5,9 \pm 0,1] \times 10^{-2}$	$[5,3 \pm 0,1] \times 10^{-1}$	$[5,9 \pm 0,1] \times 10^{-2}$
0,3	185,288	$[16,0 \pm 0,5] \times 10^{-1}$	$[17,8 \pm 0,2] \times 10^{-2}$	$[16,0 \pm 0,3] \times 10^{-1}$	$[17,8 \pm 0,2] \times 10^{-2}$
0,5	308,814	2,7 ± 0,1	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-2}$	$[26,7 \pm 0,5] \times 10^{-1}$	$[29,7 \pm 0,4] \times 10^{-2}$

**Tabela 4.6** - Parâmetros do processo utilizados para a estimativa do COM e aumento de escala pelo *software* SuperPro Designer® para extratos de borra.

Condição de extração		20 MPa / 40°C		35 MPa/ 40°C	
Unidade (m <sup>3</sup> )	Matéria-Prima (kg)	Q <sub>CO2</sub> (kg/s)	Q <sub>EIOH</sub> (kg/s)	Q <sub>CO2</sub> (kg/s)	Q <sub>EIOH</sub> (kg/s)
0,005	1,834	$[27,7 \pm 0,3] \times 10^{-3}$	$[30,8 \pm 0,3] \times 10^{-4}$	$[27,5 \pm 0,2] \times 10^{-3}$	$[30,6 \pm 0,3] \times 10^{-4}$
0,05	18,336	$[27,7 \pm 0,2] \times 10^{-2}$	$[30,8 \pm 0,3] \times 10^{-3}$	$[27,5 \pm 0,2] \times 10^{-2}$	$[30,6 \pm 0,3] \times 10^{-3}$
0,1	36,672	$[55,5 \pm 0,5] \times 10^{-2}$	$[6,2 \pm 0,1] \times 10^{-2}$	$[55,0 \pm 0,5] \times 10^{-2}$	$[6,1 \pm 0,1] \times 10^{-2}$
0,3	110,015	$[16,6 \pm 0,1] \times 10^{-1}$	$[18,5 \pm 0,2] \times 10^{-2}$	$[16,5 \pm 0,1] \times 10^{-1}$	$[18,3 \pm 0,2] \times 10^{-2}$
0,5	183,358	$[27,7 \pm 0,2] \times 10^{-1}$	$[30,8 \pm 0,3] \times 10^{-2}$	$[27,5 \pm 0,2] \times 10^{-1}$	$[30,6 \pm 0,3] \times 10^{-2}$

No custo da matéria-prima bagaço de uva foi considerado o custo do processo de secagem convencional (ar quente em leito fluidizado) e o custo da moagem, realizados no acondicionamento da mesma. A matéria-prima em estudo não possui valor comercial por se tratar de um resíduo da agroindústria, portanto seu custo final foi estabelecido em US\$ 0,1/kg.

Para o caso da borra, o custo de matéria-prima envolveu unicamente a secagem por liofilização que foi realizada também na etapa de acondicionamento. Assim, o custo foi fixado em US\$ 9,0/kg.

Foi considerada a utilização dos equipamentos por um período de 10 anos, ou seja, a taxa de depreciação anual considerada nos cálculos foi de 10 %. No cálculo do custo das utilidades (CUT) considerou-se a perda de 2% de CO<sub>2</sub> e 2% de etanol em cada ciclo de extração.

O custo de tratamento de resíduos (CWT) não foi considerado, uma vez que o resíduo do processo não apresenta contaminação.

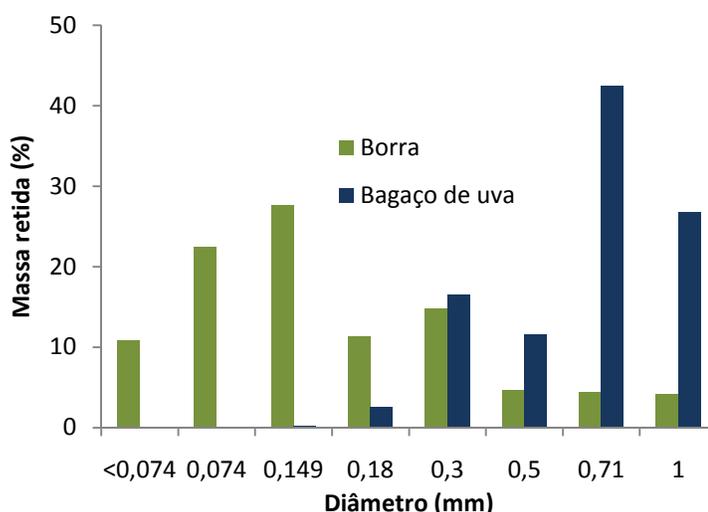


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O bagaço de uva recebido para a realização dos ensaios era composto de  $47 \pm 1$  % de pele de uva,  $53 \pm 1$  % de sementes e  $0,6 \pm 0,3$  % de engaço.

A distribuição do tamanho das partículas para o bagaço de uva e borra é apresentada na Figura 5.1.



**Figura 5.1** - Distribuição granulométrica das partículas das matérias-primas.

O diâmetro médio de partículas ( $d_m$ ) calculado para as matérias-primas foi  $0,83 \pm 0,02$  mm e  $0,69 \pm 0,03$  mm para bagaço de uva e borra, respectivamente. Da mesma forma, o diâmetro médio geométrico de partículas ( $d_{mg}$ ) calculado foi  $0,80 \pm 0,08$  mm e  $0,18 \pm 0,02$  mm para as matérias-primas bagaço de uva e borra, respectivamente. No caso da borra, nota-se que  $d_m$  é bem maior do que  $d_{mg}$  tendo em vista que a contribuição do tamanho das partículas maiores é pequena, pois estão presente em uma quantidade de massa muito menor.

Observa-se que o valor de diâmetro médio geométrico para a matéria-prima borra difere ao valor apresentado na Tabela 5.1 já que no primeiro caso foi considerado para o cálculo a matéria-prima inteira depois da moagem; ou seja, sem a exclusão das

massas com partículas menores a 0,18 mm, enquanto que os valores correspondentes a tamanho médio e tamanho médio geométrico de partículas mostrados na Tabela 5.1 correspondem à amostra de bagaço e borra que foram utilizadas nas extrações.

Em todos os ensaios de extração, com exceção dos ensaios preliminares, foram utilizadas massas com tamanho de partícula entre 0,18 e 1 mm. Isto devido a que partículas de diâmetro menor poderiam causar a obstrução da linha durante o processo de extração com fluidos supercríticos. Já para as extrações a baixa pressão o mesmo tamanho de partícula foi mantido para permitir a comparação entre os métodos de extração. Na Tabela 5.1 são apresentados dados referentes à caracterização das amostras.

**Tabela 5.1** - Características físicas e químicas das amostras de bagaço de uva e borra.

	Unidade	Bagaço de uva	Borra
Diâmetro médio de partículas ( $d_m$ )	mm	0,83 ± 0,02	0,73 ± 0,03
Diâmetro médio geométrico de partículas ( $d_{mg}$ )	mm	0,80 ± 0,08	0,44 ± 0,02
Densidade real ( $d_r$ )	kg/m <sup>3</sup>	1410,30 ± 0,01	1631,10 ± 0,05
Densidade aparente ( $d_a$ )	kg/m <sup>3</sup>	617,6	366,7
Porosidade do Leito ( $\epsilon$ )		0,56	0,78
Quantidade mínima de solvente	g/g amostra	1	2,36
Umidade	%	1,9 ± 0,1	12,3 ± 0,2
Lipídios	%	nd	1,43 ± 0,04

nd: não determinado.

## 5.2 DENSIDADE DO SOLVENTE

A densidade do álcool etílico 96% foi calculada em 796 ± 3 kg/m<sup>3</sup>. A determinação foi realizada em triplicata.

## 5.3 EXTRAÇÃO COM ETANOL EM LEITO AGITADO

### 5.3.1 TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES

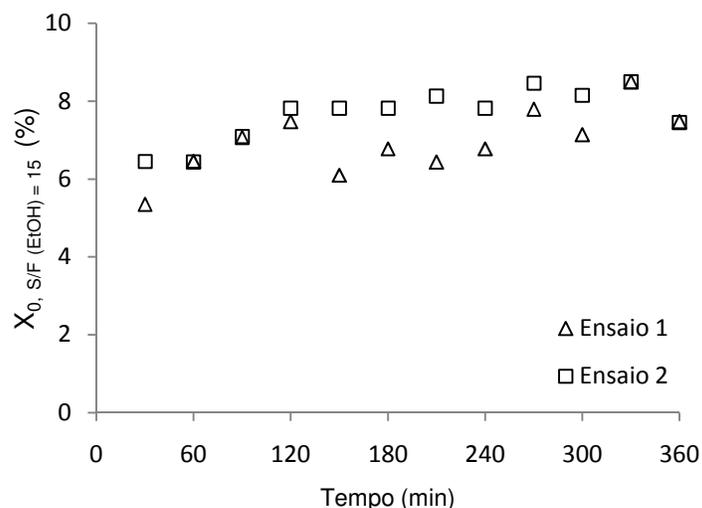
Foram realizados treinamentos a fim de se aprender o funcionamento do equipamento e controlar o processo de extração. Durante o treinamento foram realizadas duas extrações utilizando amostras de bagaço de uva. Não foi feito treinamento com amostras de borras devido à quantidade reduzida desta. Utilizou-se etanol a 96% de pureza como solvente. As condições de trabalho para cada ensaio são apresentadas na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Condições experimentais dos ensaios preliminares de extração em leito agitado de amostras de bagaço de uva.

	Unidade	Ensaio 1	Ensaio 2
Temperatura	°C	35,5	45
Velocidade de rotação	rpm	150	168
Razão	S <sub>(EtOH)</sub> /F	1:15	1:15
Massa de matéria-prima	g	3,00 ± 0,05	3,00 ± 0,02
Tempo de extração	h	6	6

Observou-se que, por se tratar de experimentos preliminares, muitos fatores não foram devidamente controlados. Fatores como tempo de contato entre o soluto e o solvente após a pesagem e antes do início do processo de extração devem ser controlados. Doze amostras foram utilizadas para cada processo de extração, o que gerou um intervalo de tempo considerável entre a primeira e a última amostra preparada.

Outro fator importante que intervém no rendimento da extração é a razão soluto/solvente a qual deve ser mantida constante ao longo do processo para garantir uma boa correlação entre os dados. Assim, observou-se que era necessário colocar várias camadas de parafilme (utilizado para selar os erlenmeyers) suficiente para evitar seu rompimento por causa da temperatura e perda do vapor do solvente durante o período de extração. Finalmente, o tempo de acondicionamento na incubadora foi considerado a fim de não prejudicar a extração. Os rendimentos dos extratos obtidos durante os ensaios preliminares são apresentados na Figura 5.2.

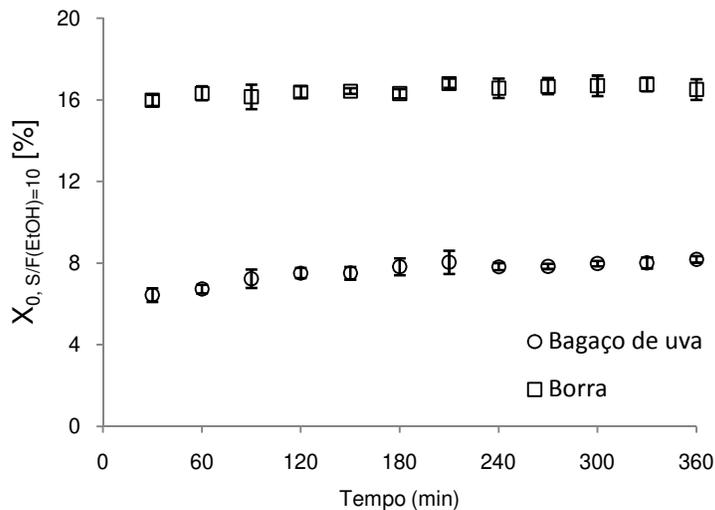


**Figura 5.2 -** Cinética de extração em leito agitado dos ensaios preliminares.

A razão sólido para solvente (m/m) utilizada nos ensaios preliminares mostrou que razões menores poderiam ser utilizadas, uma vez que o volume do solvente utilizados nos ensaios preliminares foi muito maior em relação ao volume da amostra. Assim, a razão sólido para solvente (m/m) foi reduzida para 1:10.

### 5.3.2 OBTENÇÃO DOS DADOS DE EXTRAÇÃO

A metodologia utilizada foi detalhada no Item 4.4.1. A cinética de extração de amostras de bagaço de uva e borra em leito agitado é mostrada Figura 5.3 onde os rendimentos globais ( $X_0$ ) correspondem à média de três ensaios e, estão expressos em função do tempo. As barras de erros estão representadas pelas amplitudes, diferença entre o máximo e mínimo valor observado. O máximo rendimento observado para bagaço de uva foi  $8,2 \pm 0,2$  % b.s. em 6 horas de extração, enquanto que para a amostra de borra o maior rendimento observado foi  $16,8 \pm 0,2$  % b.s. obtido após 3,5 horas de extração.



**Figura 5.3** - Cinética de extração em leito agitado para amostra de bagaço de uva e borra.

A fim de determinar se existe diferença significativa entre as médias dos rendimentos obtidos ao longo da cinética de extração foi realizado o Teste de Tukey.

Assim, observa-se na Figura 5.3 que para o bagaço de uva existe diferença significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre os rendimentos de extração para os primeiros 180 minutos de processo. Não foi observada diferença significativa ( $\alpha=0,05$ ) entre as médias dos rendimentos obtidos para a borra.

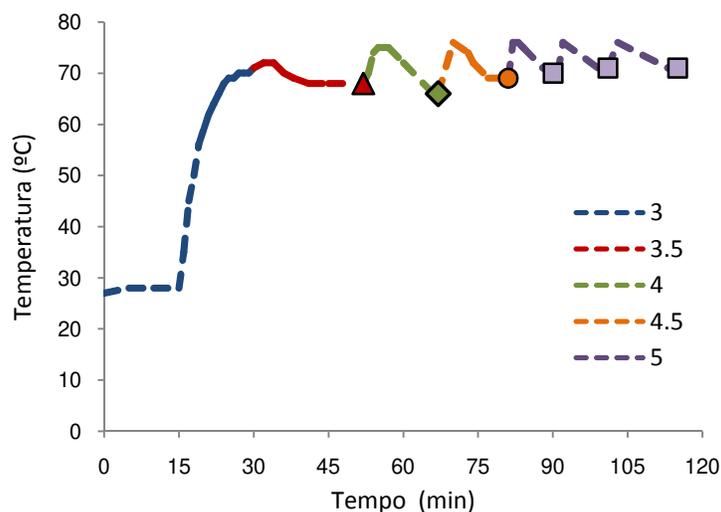
## 5.4 EXTRAÇÃO COM ETANOL EM SISTEMA SOXHLET

### 5.4.1 TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES

Foram realizados treinamentos a fim de se conhecer o desenvolvimento da extração no aparelho Soxhlet. Inicialmente testou-se a manta de aquecimento para conhecer a variação da temperatura do solvente durante a extração. Para isto foi colocado um termômetro no interior da câmara Soxhlet preso por uma pinça na extremidade superior do extrator e suspenso a fim de não ter contato direto com a parede da câmara, pois a temperatura da parede da câmara é superior a temperatura do solvente condensado.

Em princípio não era conhecida a vazão mássica nem a potência das mantas de aquecimento (níveis de aquecimento 3; 3,5; 4; 4,5 e 5) que seriam utilizadas na extração.

Portanto, realizou-se um experimento teste sem tempo definido com incremento do nível de aquecimento depois de produzido o primeiro refluxo. Foi anotada a mudança da temperatura em função do tempo, o intervalo de tempo entre cada refluxo e a vazão expressa em número de gotas/ min. Os resultados são apresentados na Figura 5.4



**Figura 5.4** - Temperatura atingida para cada nível de aquecimento indicando o momento no qual foi observado refluxo ( $\Delta$  3,5;  $\diamond$  4;  $\circ$  4,5;  $\square$  5).

A Figura 5.4 mostra que à medida que é aumentado o nível de aquecimento os refluxos (representados por  $\Delta$ ,  $\diamond$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ) são cada vez mais freqüentes e, a temperatura no interior da câmara é aumentada, alcançado temperaturas de 71, 72, 75, 76 e 76 °C para os níveis de aquecimento 3; 3,5; 4; 4,5 e 5, respectivamente.

Nota-se que depois de cada refluxo existe um período no qual a temperatura é rapidamente aumentada e em seguida é observada uma diminuição. O aumento de temperatura no interior da câmara Soxhlet é causado pela saturação da câmara com vapor de solvente. Já conforme ocorre a condensação do solvente, a temperatura diminui até encher a câmara de solvente em estado líquido e se produzir novamente um refluxo. Na Tabela 5.3 apresentam-se os dados que foram coletados durante os ensaios preliminares. A coleta das informações foi feita em triplicata.

Os níveis de aquecimento estudados foram 3; 3,5; 4; 4,5 e 5. O “intervalo de tempo de extração” refere-se ao período de tempo que foi mantida a extração em um

determinado nível de aquecimento. Assim, durante os primeiros 30 minutos de extração foi utilizado o nível de aquecimento 3 enquanto nos seguintes 22 minutos a extração foi realizada em um nível de aquecimento de 3,5. O tempo de refluxo indica o instante de tempo no qual um refluxo foi observado e está em função do nível de aquecimento; enquanto que a vazão está expressa em número de gotas que foram contabilizadas em um minuto durante um determinado nível de aquecimento.

**Tabela 5.3** - Dados de extração coletados durante o ensaio preliminar referente ao nível de aquecimento.

Nível de Aquecimento	Intervalo de tempo de extração (min)	Tempo de refluxo (min)	Nºgotas/min
3	0 - 30	-	32
3,5	31 - 52	52	63
4	53 - 67	67	150
4,5	68 - 81	81	180
5	82 - 115	91, 101 ,115	204

Assim, iniciou-se o experimento preliminar com nível de aquecimento “3” e observou-se que após os primeiros 30 minutos de extração, apenas 1/3 da câmara encontrava-se cheio de solvente portanto foi necessário aumentar o nível de aquecimento para “3,5” a fim de reduzir o tempo de extração. O primeiro refluxo foi produzido no minuto 52, como mostrado na Tabela 5.3.

Diante do exposto, não é possível afirmar que são necessários 52 minutos para se produzir o primeiro refluxo em um nível de aquecimento igual a 3.5. Já para os seguintes níveis de aquecimento (4; 4,5 e 5) é possível afirmar que depois de cada 14, 13 e 9 minutos de extração em nível de aquecimento 4; 4,5 e 5, respectivamente refluxos são produzidos. Posteriormente, foi calculada a vazão a partir do volume da câmara de extração Soxhlet (100 cm<sup>3</sup>) e o intervalo de tempo necessário para se produzir um refluxo em um nível de aquecimento determinado; como mostrado na Tabela 5.4. Para o cálculo da vazão (kg/s) foi considerada a densidade do solvente reportada no Item 5.2.

Deste treinamento concluiu-se que o nível de aquecimento 5 torna a extração muito instável causando refluxos antes de completar o volume da câmara com solvente. Por tal motivo, escolheu-se trabalhar com um nível de aquecimento menor, que torna a

extração mais estável, e cuja temperatura máxima atingida é menor ou igual à temperatura de ebulição do solvente (78°C).

**Tabela 5.4** - Parâmetros da extração Soxhlet para os níveis de aquecimento 4; 4,5 e 5.

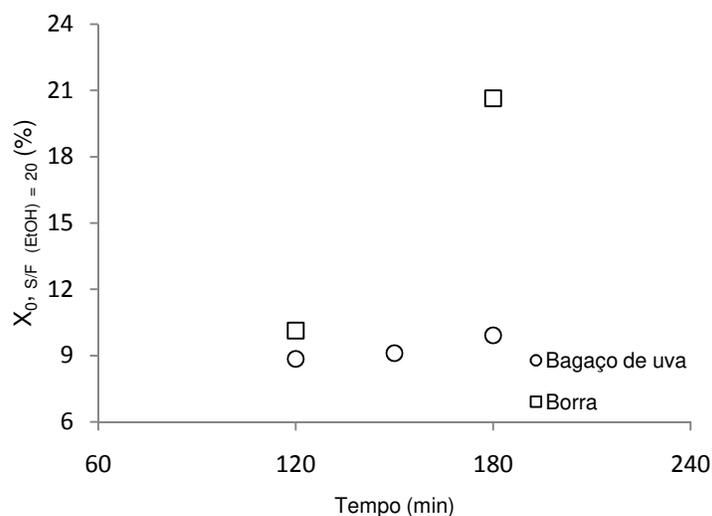
Nível de Aquecimento	Tempo entre refluxos (min)	Vazão (kg/s)
4	14	$9,48 \times 10^{-5}$
4,5	13	$1,02 \times 10^{-4}$
5	9	$1,48 \times 10^{-4}$

Assim, escolheu-se utilizar o nível de aquecimento 4,5 para os experimentos seguintes porque se obtinha maior quantidade de refluxos em menor tempo. Além disso, o intervalo de mudança de temperatura é menor (69-76°C) comparado ao observado para o nível 4 (66-75°C) tornando a extração mais uniforme .

O tempo de extração é um parâmetro de processo que também foi necessário estabelecer, já que, muitas vezes, a composição do extrato é função deste e da temperatura de extração. Assim, realizaram-se experimentos mudando o tempo de extração e a sua influência na composição do extrato foi analisada através de CCD (Item 5.6.1.2).

Para este ensaio foram utilizadas amostras de bagaço de uva com tamanho de partícula entre 0,18 e 1 mm e, amostras de borra com tamanho de partícula inferior a 0,18 mm.

A Figura 5.5 mostra o rendimento de extrato em base seca em função do tempo. Observa-se que para o caso das amostras de bagaço de uva, o tempo de extração não apresentou influência no rendimento na magnitude observada para as amostras de borra. A massa de extrato de borra recuperada após três horas de extração foi superior ao dobro da massa obtida após duas horas de extração. Tanto para amostras de bagaço de uva quanto para borra, os maiores rendimentos foram observados após 3 horas de extração, sendo estes 9,92 % e 20,64 %, respectivamente.



**Figura 5.5** – Influência do tempo de extração no rendimento de extrato de bagaço de uva e borra, obtidos por extração a baixa pressão em aparelho Soxhlet.

#### 5.4.2 EXTRAÇÃO

As condições experimentais para a extração com solvente orgânico no aparelho Soxhlet foram definidas a partir dos ensaios preliminares. A extração Soxhlet foi realizada no nível de aquecimento 4,5 durante 3 horas, tempo no qual não foi mais observada a saída de extrato. O tempo de extração foi estabelecido a partir dos resultados da análise dos extratos por CCD (Item 5.6.1.2) e do rendimento. A vazão de solvente utilizada foi  $1,02 \times 10^{-4}$  kg/s e a razão entre amostra e solvente foi 1:20. Nestes experimentos o tamanho médio de partícula das amostras de bagaço de uva e das amostras de borra foi 0,83 e 0,73 mm, respectivamente. Os ensaios foram realizados em duplicata.

O rendimento global ( $X_0$ ) obtido sob estas condições foi, para amostras de bagaço de uva,  $10,4 \pm 0,5$  %, rendimento inferior ao reportado por OLIVEIRA [2010] para amostras de bagaço de uva (resíduo da vinificação) das variedades Merlot e Syrah, onde se obteve 14,6 e 14 % de rendimento de extrato, respectivamente, para extração soxhlet. Esta diferença no rendimento de extrato pode ser causada principalmente pelo uso de tamanho médio de partícula inferior (0,68 mm) e pela razão entre amostra e solvente empregada (1:30), esta última maior à utilizada neste trabalho. No entanto, a natureza do

resíduo como a composição fenólica das variedades estudadas, pode ter contribuído no incremento do rendimento.

O rendimento de extrato obtido para amostra de borra foi  $27,6 \pm 0,4$  %.

## 5.5 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

### 5.5.1 TREINAMENTO E ENSAIOS PRELIMINARES

Inicialmente foram realizados ensaios de extração supercrítica com cosolvente na Unidade Spe-ed cujo procedimento operacional se encontra detalhado em ALBUQUERQUE [2008]. No entanto, houve alguns inconvenientes durante as extrações, já que esta unidade foi desenhada para extração unicamente com CO<sub>2</sub> supercrítico. Assim, todas as seguintes extrações utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico + cosolvente foram realizadas na unidade de extração supercrítica SFE\_I, a qual possui um misturador de solvente e cosolvente que permite enviar a mistura na pressão desejada facilitando seu ingresso no leito de extração sem causar a rejeição do cosolvente, como acontecia na unidade de extração supercrítica Spe-ed.

### 5.5.2 ISOTERMAS DE RENDIMENTO GLOBAL (IRG)

A metodologia utilizada foi descrita no Item 4.4.3.2 e o volume da célula utilizada foi de 415 cm<sup>3</sup>. Foram realizadas extrações a 40 °C empregando-se 5 g de amostra de bagaço de uva com tamanho médio de partícula de 0,83 mm. Os resultados da isoterma de rendimento global encontram-se na Tabela 5.5. Os experimentos não foram replicados, portanto não é possível mostrar as amplitudes destes valores. Nota-se que aparentemente existe influência da pressão no rendimento global ( $X_0$ ) de extração.

**Tabela 5.5** – Rendimento global ( $X_0$ ) com utilização de cosolvente para amostra de bagaço de uva a 40 °C .

Pressão (MPa)	Rendimento (%)
20	5,27
30	6,03
40	6,39

Os valores de rendimento global ( $X_0$ ) apresentados na Tabela 5.5 foram calculados considerando também a massa de extrato obtida nos frascos de limpeza.

A fim de conferir o efeito da pressão e determinar a massa de solvente ( $\text{CO}_2$  + álcool etílico) necessária para obter uma quantidade de extrato que fosse suficiente para a realização das análises de composição química realizou-se inicialmente uma cinética piloto utilizando uma condição de pressão intermediária às estudadas.

### 5.5.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO PILOTO

Como já mencionado no Item 5.5.2, a cinética piloto foi realizada com o intuito de determinar a quantidade de solvente ( $\text{CO}_2$  + álcool etílico) e, conseqüentemente, o tempo de extração, necessários para que o período difusional fosse atingido, garantindo que os ensaios de rendimento global apresentassem resultados bastante próximos do esgotamento real do leito de extração, maximizando a quantidade de extrato obtido.

Assim, considerando que três pressões de extração foram avaliadas nas isotermas de rendimento global, escolheu-se 30 MPa como a condição intermediária para a realização da cinética piloto, pois forneceria informação importante sobre o perfil do processo. A cinética piloto foi efetuada para amostra de bagaço de uva (amostra de maior disponibilidade). Foram depositados 5 g de amostra na célula de nylon e o volume restante na célula foi completado com esferas de vidro (5 mm de diâmetro) até atingir uma altura de 10,6 cm. A coluna de teflon seguida da célula de nylon foram depositadas na célula extratora da unidade SFE\_I e o processo de extração iniciado. Os parâmetros de extração utilizados na construção da curva cinética piloto e a massa de extrato obtido em termos de rendimento são apresentados na Tabela 5.6.

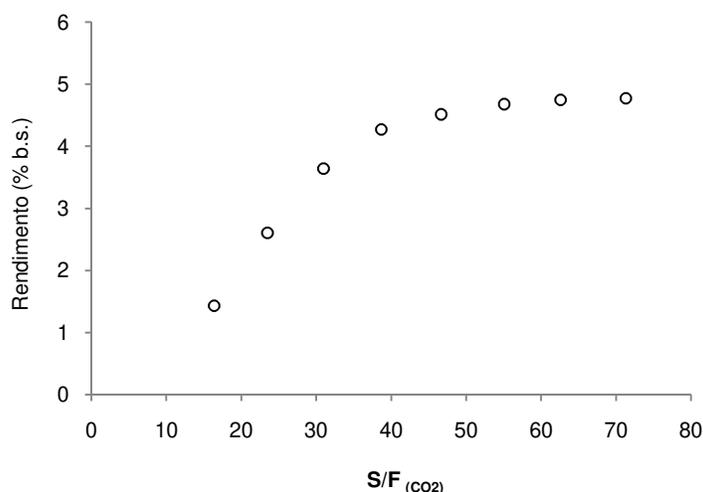
**Tabela 5.6** – Parâmetros da cinética piloto de extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico + cosolvente para amostra de bagaço de uva.

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	$Q_{\text{CO}_2}$ (kg/s)	$Q_{\text{EtOH}}$ (kg/s)	Tempo (min)	Rendimento (% b.s)
40	30	$6,35 \times 10^{-5}$	$0,72 \times 10^{-5}$	90	4,77

Através da análise da Figura 5.6 pode-se observar que a etapa difusional da extração é atingida aproximadamente a uma razão  $S_{(\text{CO}_2)}/F$  de 60, o que por sua vez foi

atingida em um tempo de 80 min. TAKEUCHI [2009] menciona que o preenchimento do espaço vazio do leito com esferas de vidro acarreta uma perda de carga significativa que ocasiona uma redução proibitiva da vazão, uma vez que os experimentos se tornam excessivamente longos, mesmo com amostras reduzidas.

O leito formado pela amostra de bagaço de uva (seco e moído) tem comportamento semelhante ao reportado por TAKEUCHI [2009] para as flores de macela, sendo em ambos os casos um leito de compactação limitada, acarretando em uma porosidade de leito relativamente elevada (0,72). Esta porosidade elevada gera uma perda de carga no leito que, comparada com a perda de carga causada pelas esferas, resulta ser menor; tornando mais vantajoso o uso de maior massa de amostra. Assim, este aumento da massa de amostra utilizada nas extrações permitiria um aumento da vazão e, conseqüentemente, uma redução no tempo do processo.



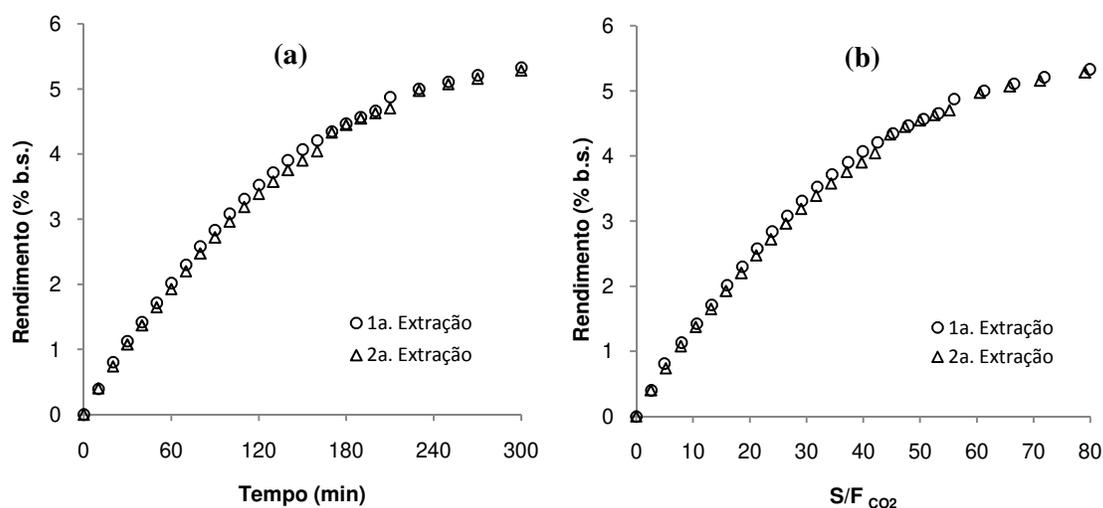
**Figura 5.6** – Curva cinética piloto obtida para bagaço de uva a 30 MPa e 40°C

Considerando a elevada porosidade do leito formado pela amostra de bagaço de uva e a necessidade do uso de quantidades maiores da mesma, somado à falta de quantidade suficiente de amostra de bagaço de uva e borra para o desenvolvimento de todos os experimentos necessários para a determinação das isotermas de rendimento global e posteriormente para a realização da cinética de extração para a condição ou condições ótimas; decidiu-se avaliar a influência da pressão no rendimento de extração e composição de extrato através de curvas cinéticas de extração a 20/35 MPa e 40°C.

Desta maneira, foram realizados experimentos cinéticos utilizando 20 g amostra de bagaço de uva com tamanho médio de partícula de  $0,83 \pm 0,02$  mm formando um leito com porosidade de 0,56. Neste caso, apesar de ter aumentado a massa de amostra, ainda foi necessário o preenchimento do espaço vazio com esferas de vidro (5 mm de diâmetro). Para cada condição de pressão foram realizados dois experimentos. A Tabela 5.7 e Tabela 5.8 apresentam os parâmetros da cinética de extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico + cosolvente para amostra de bagaço de uva a 20 e 35 MPa a 40 °C, respectivamente. A Figura 5.7 ilustra os resultados experimentais obtidos em função do tempo de extração (a) e massa de  $\text{CO}_2$  utilizada (b) para amostra de bagaço de uva a 20 e 35 MPa a 40 °C, respectivamente.

**Tabela 5.7** – Dados de condições experimentais para o estudo cinético de amostra de bagaço de uva a 20 MPa e 40 °C.

	1°Experimento	2°Experimento
$Q_{\text{CO}_2}$ (kg/s)	$[8,7 \pm 0,4] \times 10^{-5}$	$[8,6 \pm 0,2] \times 10^{-5}$
$Q_{\text{EtOH}}$ (kg/s)	$1,09 \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^{-5}$
Tempo total de processo (min)	300	300
Rendimento (% b.s.)	5,33	5,28

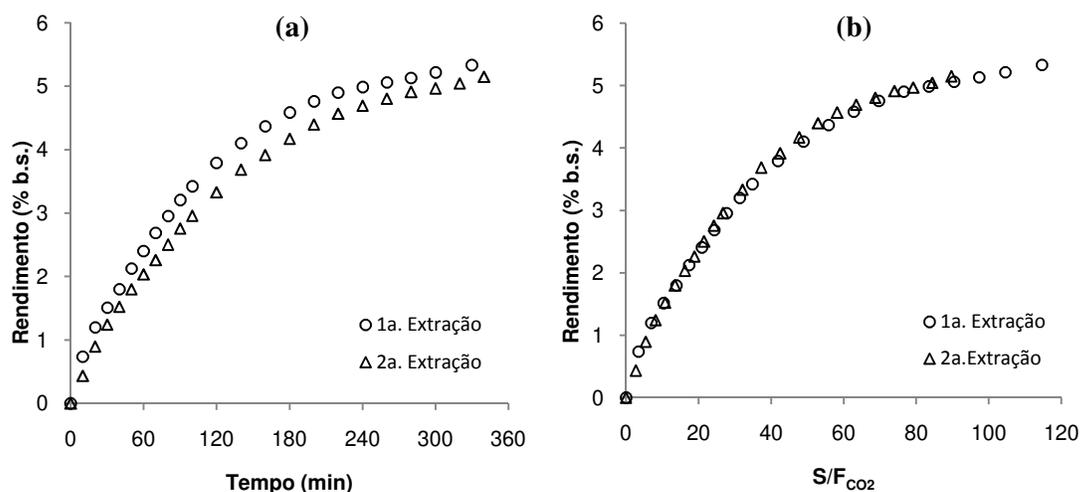


**Figura 5.7** - Curva global de extração obtida a 20 MPa e 40 °C (a) em função do tempo e (b) em função da razão entre solvente ( $\text{CO}_2$ ) alimentação ( $S_{(\text{CO}_2)}/F$ ) para bagaço de uva.

Inicialmente, foram realizadas cinéticas de extração com uma duração de 5 horas atingindo uma razão  $S/F_{CO_2}$  de 80; mas, observou-se que o tempo de extração e a massa de  $CO_2$  utilizada não foram suficientes para o esgotamento do leito quando realizada a extração sob essas condições. Assim, com o intuito de atingir a etapa difusional sem exceder significativamente o tempo de extração já estudado, a vazão de  $CO_2$  foi aumentada. Desta forma a massa de  $CO_2$  empregada seria incrementada. A Tabela 5.8 mostra as condições de extração da cinética realizada a 35 MPa e 40 °C. Nota-se no primeiro experimento, que a vazão de  $CO_2$  foi incrementada em  $2,74 \times 10^{-5}$  kg/s e, o tempo teve um incremento de 30 minutos atingindo uma razão  $S_{(CO_2)}/F$  de 114.

**Tabela 5.8** – Dados de condições experimentais para o estudo cinético de amostra de bagaço de uva a 35 MPa e 40 °C.

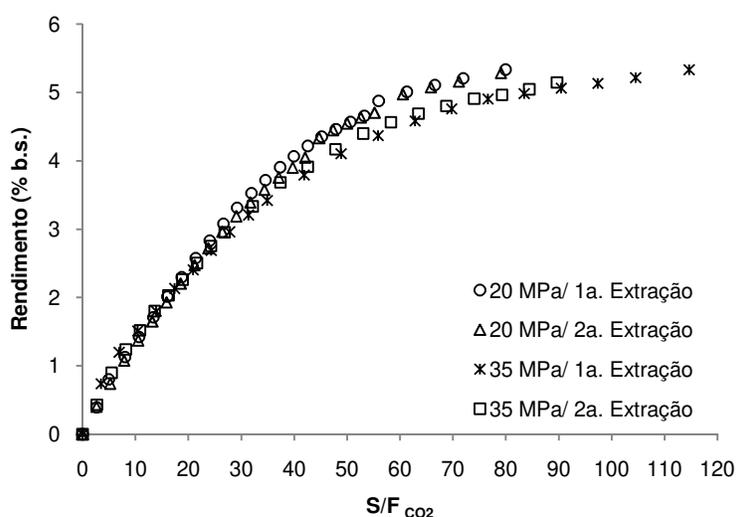
	1° Experimento	2° Experimento
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$[11,4 \pm 0,2] \times 10^{-5}$	$[8,7 \pm 0,2] \times 10^{-5}$
$Q_{EtOH}$ (kg/s)	$1,26 \times 10^{-5}$	$0,95 \times 10^{-5}$
Tempo total de processo (min)	330	340
Rendimento (% b.s.)	5,33	5,14



**Figura 5.8** - Curva global de extração obtida para cinética a 35 MPa e 40 °C (a) em função do tempo e (b) em função da razão entre solvente ( $CO_2$ ) alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ) para bagaço de uva.

No entanto, o aumento da vazão foi limitado pela forma e volume do frasco coletor tornando instável a extração. Assim, por precaução, para o segundo experimento a vazão foi novamente diminuída. A Figura 5.8 apresenta os pontos experimentais das curvas globais de extração para os dois ensaios cinéticos realizados a 40°C e 35 MPa. Através da análise da Figura 5.8 é possível verificar que as curvas ainda estão no período FER após 5 horas de extração.

Na Figura 5.9 são sobrepostos os resultados de rendimento de extrato de bagaço de uva por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico + cosolvente em função da razão S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F para cada condição de pressão a fim de facilitar a sua comparação. Nota-se que não existe grande diferença entre os rendimentos obtidos a 20 e 35 MPa a 40 °C; porém para a determinação da melhor condição de extração para amostra de bagaço de uva foi necessária a análise da composição química dos extratos.



**Figura 5.9** – Curvas cinéticas de extração supercrítica com cosolvente de amostra de bagaço de uva a 20 e 35 MPa a 40°C.

O rendimento acumulado no final da extração a 35 MPa e 40°C quando atingido um S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F de 114 foi 5,33 %. Nota-se que quando o S<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>/F é igual a 35 não existe ampla diferença do rendimento acumulado entre as extrações sob diferentes condições de pressão, sendo esses valores aproximadamente 3,48 % para 35 MPa e 3,68 % para 20 MPa; valores que são muito próximos ao rendimento obtido na cinética piloto a 30 MPa ( $X_{0,S/F=35} = 3,97\%$ ) na mesma temperatura, indicando baixo erro operacional e boa

reprodutibilidade nos experimentos. No entanto, observa-se que os rendimentos globais obtidos nas isotermas de rendimento global são superiores, isto pode ser causado pelo acúmulo de extrato em um único frasco coletor o que evita a perda de extrato durante as trocas do mesmo quando realizada a cinética de extração.

Por outro lado, também foram realizados experimentos cinéticos para amostras de borra. A quantidade de amostra empregada foi 15 g com tamanho médio de partícula de  $0,73 \pm 0,03$  mm, a qual formou um leito com porosidade de 0,78.

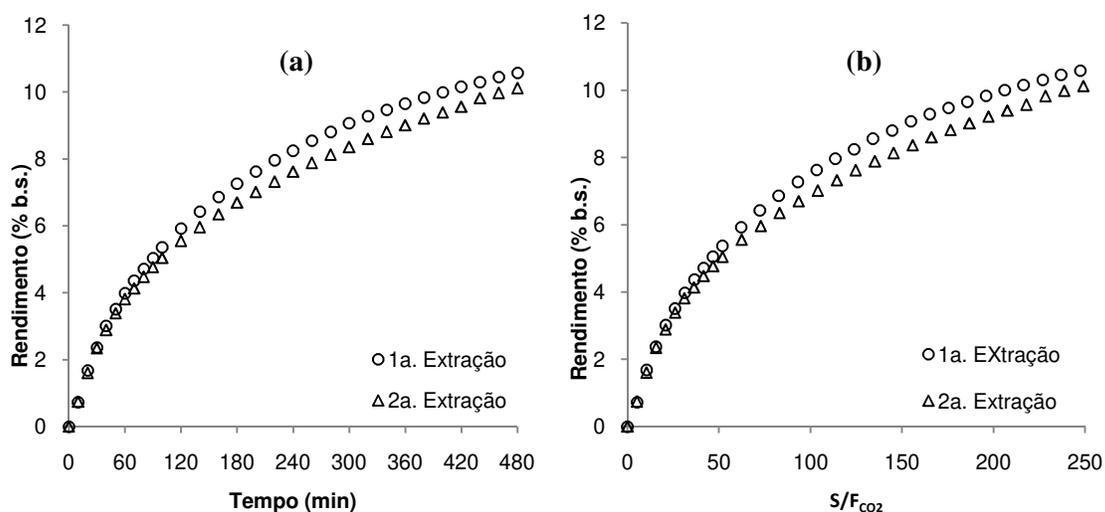
Neste caso específico, o empacotamento foi bem mais cuidadoso. A amostra de borra, por se tratar de um produto liofilizado, consiste em uma aglomeração de pequenas partículas que com um excesso de pressão durante o empacotamento do leito poderia acarretar a quebra destas estruturas causando o entupimento da linha durante o processo de extração. Assim, os 15 g de matéria prima foram adicionados aos poucos sem aplicação de um excesso de pressão conservando a homogeneidade do empacotamento do leito em todas as extrações. A célula utilizada para amostra de borra foi a mesma célula utilizada para bagaço de uva ( $415 \text{ cm}^3$ ). Neste caso também foi necessário o preenchimento do espaço vazio com esferas de vidro de 5 mm de diâmetro. Para cada condição de pressão foram realizados dois experimentos. Na Tabela 5.9 apresentam-se os parâmetros para o estudo cinético de amostra de borra a 20 MPa e 40°C, enquanto, na Figura 5.10 são ilustrados os dados experimentais obtidos sob essas condições.

**Tabela 5.9** - Dados de condições experimentais para o estudo cinético de amostra de borra a 20 MPa e 40 °C.

	1ª Experimentação	2ª Experimentação
$Q_{\text{CO}_2}$ (kg/s)	$[11,3 \pm 0,1] \times 10^{-5}$	$[11,4 \pm 0,1] \times 10^{-5}$
$Q_{\text{EtOH}}$ (kg/s)	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$
Tempo total de processo (min)	480	480
Rendimento (%)	10,58	10,12

A Figura 5.10 mostra o mesmo comportamento observado nas curvas cinéticas de extração com  $\text{CO}_2$  supercrítico + cosolvente para amostra de bagaço de uva nas quais mesmo em períodos longos de extração, a etapa difusional não é atingida. Supõe-se que a

etapa difusional não é alcançada porque o cosolvente, neste caso etanol, constantemente encontra-se solubilizando compostos relacionados com a sua polaridade presentes na matriz vegetal, os quais são extraídos da mesma ao longo da cinética de extração. No entanto, é possível observar na Figura 5.10 que aproximadamente até o tempo de 100 minutos existe maior solubilização do extrato na mistura CO<sub>2</sub> supercrítico + cosolvente mostrando uma taxa de extração constante. O efeito do cosolvente na extração pode ser novamente observado na Figura 5.11.



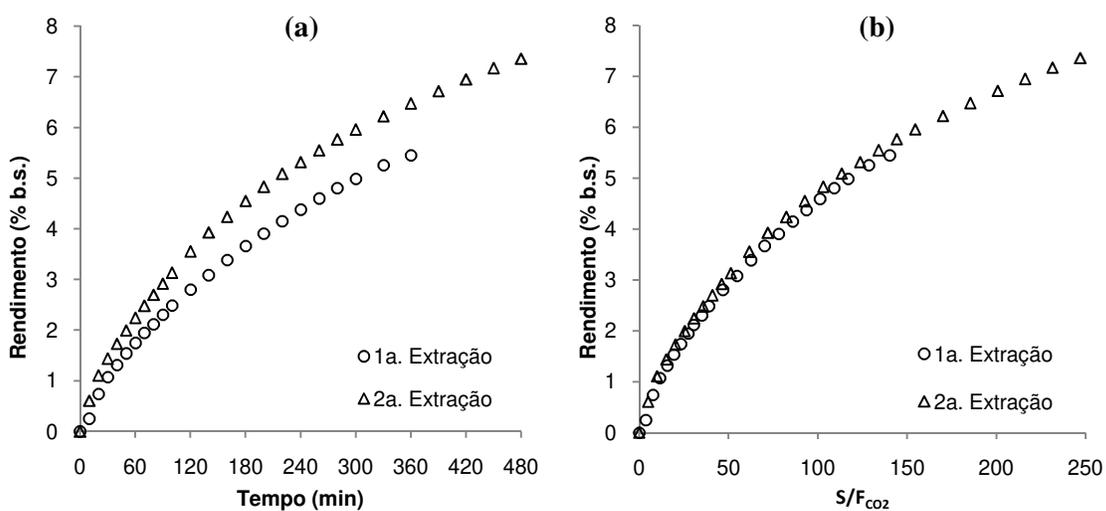
**Figura 5.10** - Curva global de extração obtida pela cinética a 20 MPa e 40 °C (a) em função do tempo e (b) em função da razão entre solvente (CO<sub>2</sub>) alimentação (S<sub>(CO<sub>2</sub>)/F</sub>) para borra.

Da mesma forma, foi realizado um estudo cinético a 35 MPa e 40°C utilizando amostra de borra. Tanto os parâmetros de extração quanto os dados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 5.10 e Figura 5.11, respectivamente.

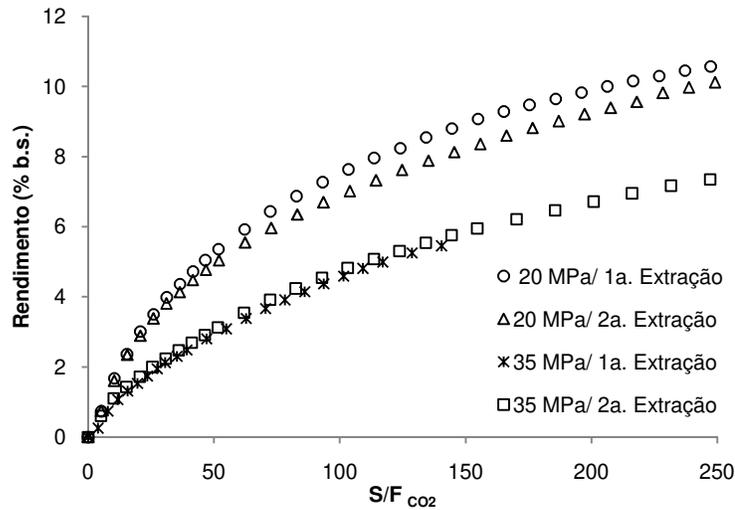
Na Figura 5.12 são sobrepostos os resultados de rendimento de extrato de borra por extração com CO<sub>2</sub> supercrítico + cosolvente em função da razão S<sub>(CO<sub>2</sub>)/F</sub> para cada condição de pressão a fim de facilitar a sua comparação. Nota-se o efeito negativo que exerce a pressão sobre o rendimento de extração acentuadamente a partir do minuto 30 de extração.

**Tabela 5.10** - Condições experimentais para o estudo cinético de amostra de borra a 35 MPa e 40 °C.

	1º Experimento	2º Experimento
$Q_{CO_2}$ (kg/s)	$[8,6 \pm 0,5] \times 10^{-5}$	$[11,3 \pm 0,1] \times 10^{-5}$
$Q_{EtOH}$ (kg/s)	$0,95 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$
Tempo total de processo (min)	360	480
Rendimento (% b.s.)	5,45	7,36



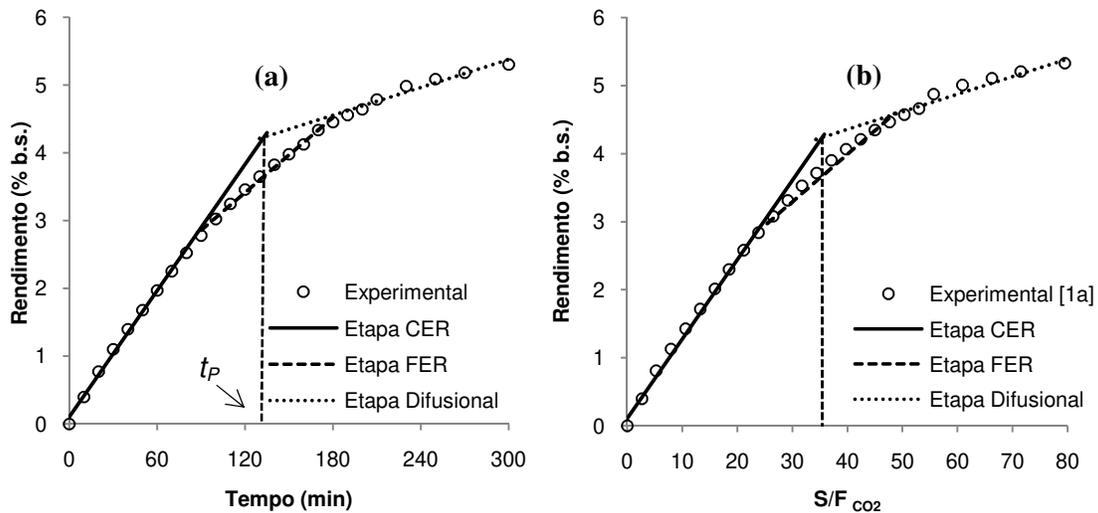
**Figura 5.11** - Curva global de extração obtida a 35 MPa e 40 °C (a) em função do tempo e (b) em função da razão entre solvente ( $CO_2$ ) alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ) para borra.



**Figura 5.12** – Curvas cinéticas de extração supercrítica com cosolvente (10% etanol) de amostra de borra obtidas a 20 e 35 MPa a 40°C.

### 5.5.4 CÁLCULOS CINÉTICOS

Os pontos experimentais obtidos nas cinéticas de extração foram ajustados a um *spline* de três retas através do qual foram obtidos os parâmetros cinéticos correspondente ao tempo de processo ( $t_P$ ). A Figura 5.13 apresenta o ajuste da OEC para bagaço de uva a 20 MPa e 40 °C.



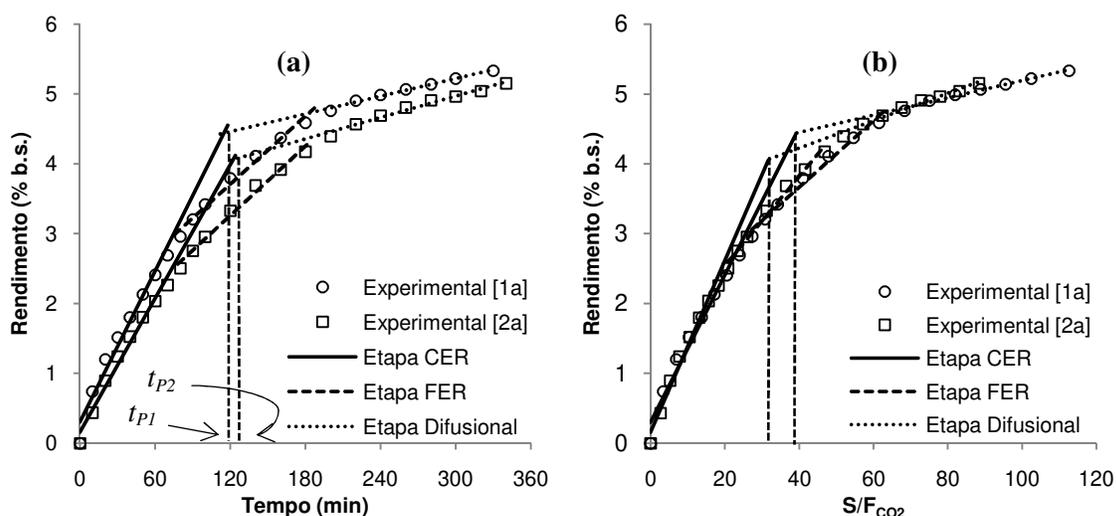
**Figura 5.13** – Ajuste de três retas à curva de extração obtida para o bagaço de uva a 20 MPa e 40°C (a) em função do tempo e (b) em função da razão solvente alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ).

O tempo de processo foi estimado como sendo dado pela interseção das retas ajustadas aos períodos CER e DC. Este tempo foi adotado como sendo uma boa estimativa do tempo de processo ( $t_p$ ) e utilizado posteriormente nas estimativas do COM. A razão  $S/F_{CO_2}$  foi estimada a partir da multiplicação do tempo de extração com a vazão de  $CO_2$  utilizada no processo. Os parâmetros para  $t_p$ : taxa de transferência de massa ( $M_p$ ), razão mássica do soluto em fase fluida na saída do extrator ( $Y_p$ ), também como a razão massa de solvente/ massa de alimentação ( $S_{(CO_2)}/F_p$ ) e rendimento ( $R_p$ ) calculados pelo modelo obtido através do ajuste ao *spline*, estão apresentados na Tabela 5.11. O rendimento atingido no tempo de processo ( $t_p$ ) foi aproximadamente 68% do total de extrato é recuperado.

**Tabela 5.11** - Parâmetros cinéticos do tempo de processo ( $t_p$ ) obtidos através do ajuste ao *spline* com três retas aos pontos experimentais obtidos da cinética de extração a 20 MPa e 40 °C de amostra de bagaço e uva.

$t_p$ (min)	$Q_{CO_2}$ ( $kg_{CO_2}/s$ )	$M_p$ ( $kg_{ext}/s$ )	$Y_p$ ( $kg_{ext}/kg_{CO_2}$ )	$S_{(CO_2)}/F_p$ ( $kg_{CO_2}/kg_{MP}$ )	$R_p$ (%)
132	$8,66 \times 10^{-5}$	$0,90 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-3}$	35	3,66

A mesma análise foi realizada para a cinética de extração a 35 MPa e 40°C empregando amostra de bagaço de uva. O ajuste das curvas cinéticas tanto para o primeiro (1º) e para o segundo (2º) experimento é mostrado na Figura 5.14.



**Figura 5.14** – Ajuste de três retas à curva de extração obtida pela cinética para bagaço de uva a 35 MPa e 40°C (a) em função do tempo e (b) em função da razão solvente alimentação ( $S_{CO_2}/F$ ).

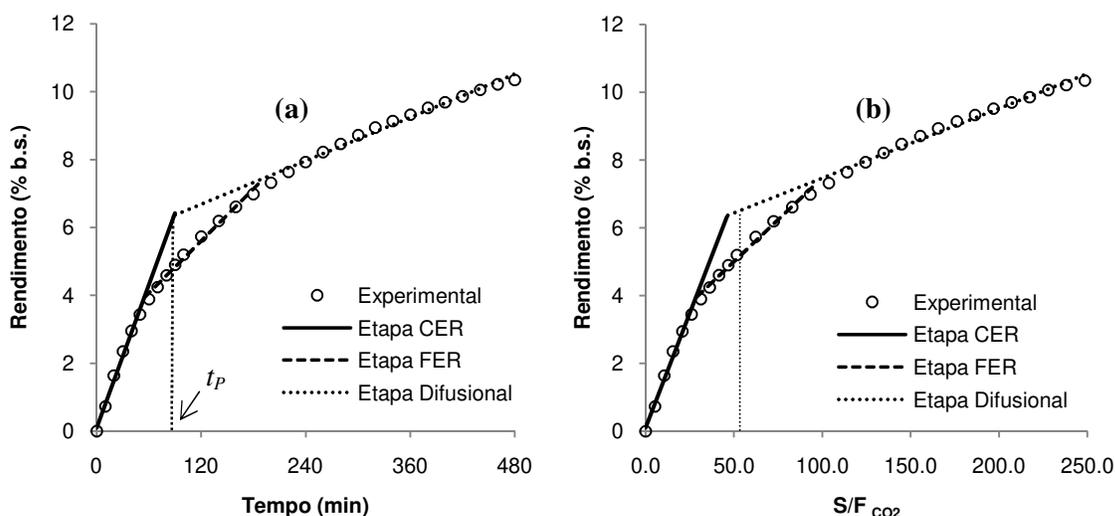
Da Figura 5.14 observa-se que ambas as extrações apresentam  $t_P$  muito próximo. Na Tabela 5.12 são apresentados os parâmetros cinéticos correspondentes a  $t_P$  os quais foram calculados para cada experimento.

O rendimento atingido no tempo de processo ( $t_P$ ) foi na média 66% do total de extrato.

**Tabela 5.12** - Parâmetros cinéticos do tempo de processo ( $t_P$ ) obtidos através do ajuste ao *spline* com três retas aos pontos experimentais obtidos da cinética de extração a 35 MPa e 40 °C de amostra de bagaço e uva.

Exp.	$t_P$ (min)	$Q_{CO_2}$ ( $kg_{CO_2}/s$ )	$M_P$ ( $kg_{ext}/s$ )	$Y_P$ ( $kg_{ext}/kg_{CO_2}$ )	$S_{CO_2}/F_P$ ( $kg_{CO_2}/kg_{MP}$ )	$R_P$ (%)
1a	115	$11,38 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$0,92 \times 10^{-3}$	39	3,62
2a	122	$8,66 \times 10^{-5}$	$0,90 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-3}$	32	3,30

Da mesma forma, foram calculados os parâmetros cinéticos para amostras de borra. A Figura 5.15 mostra o ajuste da cinética de extração para borra a 20 MPa e 40 °C.



**Figura 5.15** – Ajuste de três retas à curva de extração obtida pela cinética para borra a 20 MPa e 40°C (a) em função do tempo e (b) em função da razão solvente alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ).

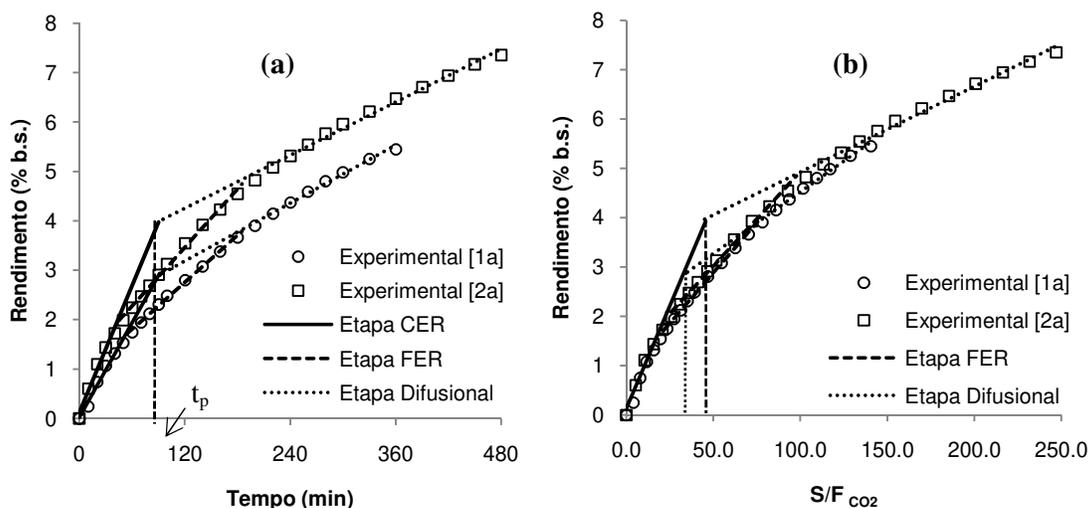
Os parâmetros cinéticos para o tempo de processo ( $t_p$ ) calculados pelo modelo obtido através do ajuste ao *spline* à cinética de extração de borra a 20 MPa e 40°C, são mostrados na Tabela 5.13.

Nesse tempo de processo ( $t_p$ ) estimado foi possível recuperar até 46% do extrato total obtido na curva global de extração sob esta condição.

**Tabela 5.13** - Parâmetros cinéticos do tempo de processo ( $t_p$ ) obtidos através do ajuste ao *spline* com três retas aos pontos experimentais obtidos da cinética de extração a 20 MPa e 40 °C de amostra de borra

$t_p$ (min)	$Q_{CO_2}$ ( $kg_{CO_2}/s$ )	$M_P$ ( $kg_{ext}/s$ )	$Y_P$ ( $kg_{ext}/kg_{CO_2}$ )	$S_{(CO_2)}/F_P$ ( $kg_{CO_2}/kg_{MP}$ )	$R_P$ (%)
89	$11,4 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-7}$	$1,04 \times 10^{-3}$	46	4,81

O ajuste das curvas cinéticas de extração com CO<sub>2</sub> supercrítico + etanol obtidas a 35 MPa e 40°C para amostra de borra é ilustrado na Figura 5.16.



**Figura 5.16** – Ajuste de três retas à curva de extração obtida pela cinética para borra a 35 MPa e 40°C (a) em função do tempo e (b) em função da razão solvente alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ).

O ajuste ao *spline* foi realizado de forma individual para cada um dos experimentos devido ao uso de vazões de  $CO_2$  supercrítico e cosolvente diferentes. Os parâmetros correspondentes ao tempo de processo ( $t_p$ ) estimados pelo modelo obtido através do ajuste ao *spline* à cinética de extração de borra a 35 MPa e 40°C, são apresentados na Tabela 5.14.

No tempo de processo estimado a massa de extrato recuperada foi 38 % do rendimento de extração aos 480 minutos.

**Tabela 5.14** - Parâmetros cinéticos do tempo de processo ( $t_p$ ) obtidos através do ajuste ao spline com três retas aos pontos experimentais obtidos da cinética de extração a 35 MPa e 40 °C de amostra de borra.

Exp	$t_p$ (min)	$Q_{CO_2}$ ( $kg_{CO_2}/s$ )	$M_P$ ( $kg_{ext}/s$ )	$Y_P$ ( $kg_{ext}/kg_{CO_2}$ )	$S_{(CO_2)}/F_P$ ( $kg_{CO_2}/kg_{MP}$ )	$R_P$ (%)
1 <sup>a</sup>	90	$8,56 \times 10^{-5}$	$0,56 \times 10^{-7}$	$0,65 \times 10^{-3}$	35	2,29
2a	90	$11,26 \times 10^{-5}$	$0,70 \times 10^{-7}$	$0,62 \times 10^{-3}$	47	2,88

## 5.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EXTRATOS

### 5.6.1 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) é uma das técnicas mais utilizadas para a separação dos componentes de uma mistura por ser um método muito simples, rápido, com boa resolução e econômico. A separação é dada pela migração diferencial dos componentes sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana [CALLEGARI, 2006].

A diluição dos extratos foi feita com etanol e metanol nos casos onde foram utilizados padrões de referência em uma proporção 15:1 (mg extrato/ mL solvente). As fases móveis utilizadas encontram-se detalhadas na Tabela 4.2. As fases móveis FM1 e FM3 foram escolhidas através de uma análise preliminar a qual se encontra detalhada no Item 5.6.1.2. Somente no caso dos extratos obtidos com fluidos supercríticos foi estudada uma fase móvel adicional (FM2) com o intuito de obter melhores resultados na separação de flavonóides.

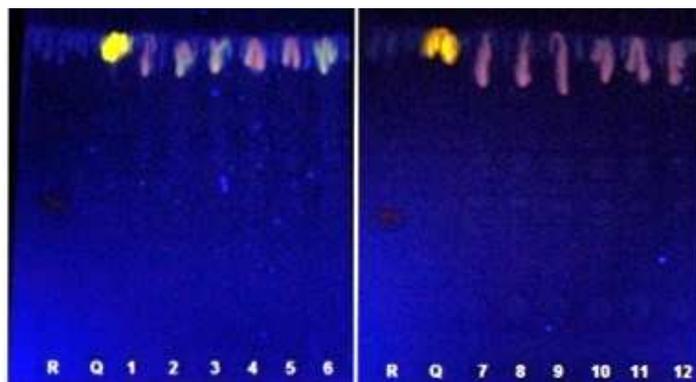
#### 5.6.1.1 Extratos obtidos com etanol em Leito agitado

Amostras de extratos obtidos ao longo da cinética foram analisadas a fim de determinar a influência do tempo de extração na composição. Foi necessário o uso de padrão de quercetina (Q) e rutina (R) nas concentrações de 0,30 e 0,23 mg/cm<sup>3</sup>, respectivamente, para auxiliar na identificação dos compostos presentes nos extratos. Na Tabela 5.15 encontram-se identificadas as soluções dos extratos analisados.

**Tabela 5.15** – Soluções de amostras de extratos de bagaço de uva e borra obtidos a baixa pressão em leito agitado utilizadas na análise por CCD.

Amostra	Tempo de extração (min)					
	30	90	150	210	270	330
Borra	1	2	3	4	5	6
Bagaço de uva	7	8	9	10	11	12

Através da análise por CCD determinou-se a ausência de rutina nos extratos, fato que seria confirmado posteriormente pela análise em CLAE. Nos extratos de borra obtidos por extração em leito agitado, observa-se a presença de uma banda com cor e altura muito semelhante ao padrão de quercetina utilizado como referência (Figura 5.17). No entanto, a visualização e comparação dessa banda teriam sido mais efetivas se o mesmo eluente com uma menor polaridade teria sido utilizado.



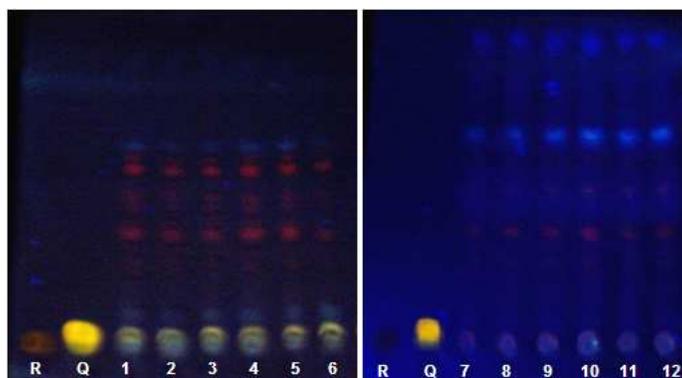
**Figura 5.17** –Flavonóides sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de borra e bagaço de uva obtidos a baixa pressão em leito agitado, FM1.

A banda observada na parte superior da cromatofolha (Figura 5.17) apresentou coloração escura quando observada sob luz UV a 254 nm, que de acordo com WAGNER e BLAD [1996] indica a presença de flavonóides.

A Figura 5.18 mostra uma ampla variedade de compostos fenólicos presentes nos extratos de borra em comparação com os extratos de bagaço de uva, todos obtidos sob as mesmas condições e diluídos na mesma proporção. Observou-se a presença de bandas com coloração vermelha - alaranjada característica dos flavonóides glicosilados que absorvem luz UV a 366nm [WAGNER e BLAD, 1996]. De acordo com WAGNER e BLAD [1996] a coloração azul poderia indicar a presença de ácidos carboxílicos e cumarinas simples, os quais também foram identificados em extratos de uva.

Na Figura 5.18 é possível observar para os extratos de bagaço de uva que existe um aumento na intensidade da banda de cor azul conforme o tempo de extração é

incrementado o que indicaria uma maior concentração deste composto no extrato em tempos prolongados de extração.



**Figura 5.18** – Compostos Fenólicos sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de borra e bagaço de uva obtidos a baixa pressão em leite agitado, FM3.

Nota-se também que o eluente utilizado nesse caso (FM3) mostrou-se pouco polar para a identificação de rutina e quercetina nos extratos. No entanto, como a quercetina (Q) fornece coloração amarela, pode-se observar que se encontra presente em todos os extratos de borra enquanto que os extratos de bagaço de uva mostram-se isentos de esse composto. Rutina não foi identificada nos extratos de bagaço de uva e borra.

Em conclusão, a análise por CCD sugere a presença de uma ampla variedade de compostos fenólicos nos extratos de borra e em menor concentração nos extratos de borra. Por outro lado, quercetina foi identificada nos extratos de borra e encontra-se ausente nos extratos de bagaço de uva.

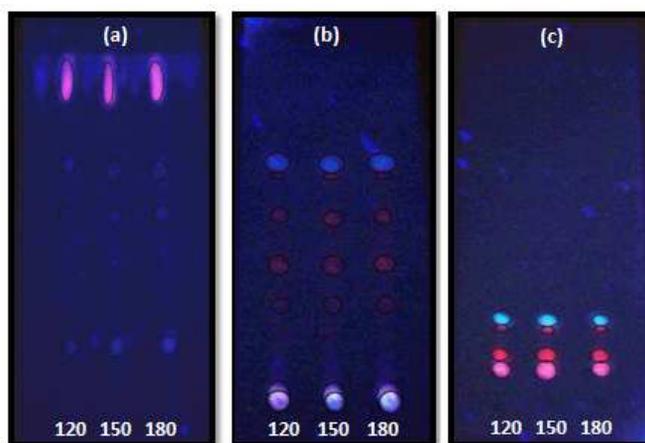
#### **5.6.1.2 Extratos obtidos com etanol em sistema soxhlet**

##### ***Ensaio preliminar***

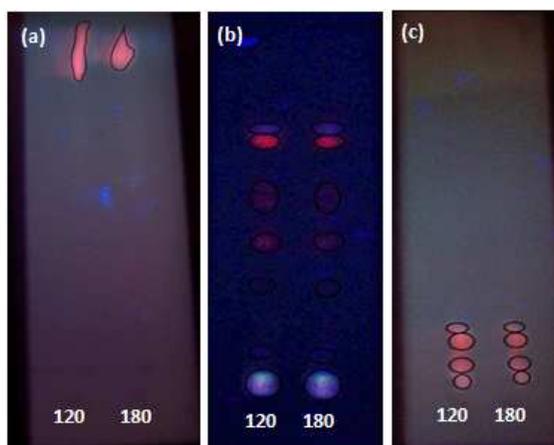
Inicialmente, foi analisada a composição dos extratos obtidos com álcool etílico em aparelho soxhlet com o intuito de estabelecer o tempo do processo de extração. Foram analisados extratos obtidos a 120, 150 e 180 minutos de extração utilizando amostra de bagaço de uva e, 120 e 180 minutos de extração utilizando amostras de borra.

Para isto, foram utilizadas as fases móveis FM1, FM3 e FM4, cuja composição encontra-se estabelecida na Tabela 4.2. Os extratos foram diluídos em etanol quando utilizadas a FM1 e FM3 e, tolueno para a fase móvel FM4; em uma proporção 15:1 (mg extrato/ mL solvente). As cromatofolhas mostrando o perfil químico dos extratos de bagaço de uva obtidos a 120, 150 e 180 minutos e dos extratos de borra obtidos a 120 e 180 minutos são apresentadas na Figura 5.19 e Figura 5.20.

A FM1 é recomendada por WAGNER & BRADT [1996] para a separação de flavonóides, antocianinas e triterpenóides enquanto, as FM3 e FM4 são recomendadas para a separação de óleos voláteis e compostos de baixa polaridade. Na Figura 5.19a observa-se que apenas três compostos foram claramente separados, no entanto, pela intensidade das bandas parece ser que a sua concentração no extrato é baixa. A coloração vermelha presente na parte superior da Figura 5.19a e Figura 5.20a correspondem a compostos que foram dissolvidos pela fase móvel sendo completamente arrastados. Já nas Figura 5.19b e Figura 5.20b a fase móvel (FM3) com polaridade intermediária permite uma maior separação dos componentes do extrato, distinguindo-se até seis compostos ou grupos de compostos diferentes. Nota-se que os compostos de coloração azul que foram separados com a FM1 (a), não são mais separados com a FM3 (b), a qual separa os compostos que apresentavam uma única banda quando eluídos com FM1.



**Figura 5.19** – Polifenóis sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de bagaço de uva obtidos com etanol em sistema soxhlet durante 120, 150 e 180 minutos de extração. (a) FM1, (b) FM3 e (c) FM4.



**Figura 5.20** – Polifenóis sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com etanol em sistema soxhlet durante 120 e 180 minutos de extração. (a) FM1, (b) FM3 e (c) FM4.

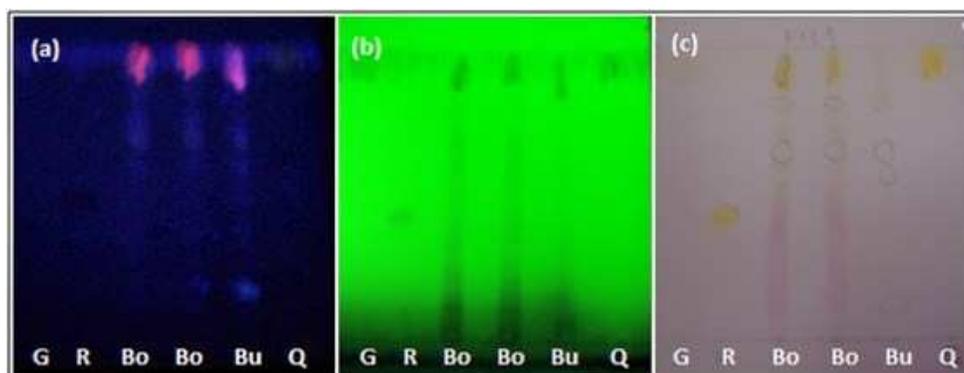
Na Figura 5.19c e Figura 5.20c observa-se que a fase móvel utilizada (FM4) não separou completamente os compostos presentes nos extratos de bagaço de uva e borra. É possível notar também que os três pontos de aplicação, os quais correspondem a extratos obtidos a 120, 150 e 180 minutos de extração para o caso de amostra de bagaço de uva e, 120 e 180 minutos para o caso de amostra de borra; apresentam a mesma composição do extrato. Assim, o tempo do processo estabelecido para a extração com solvente orgânico a baixa pressão em aparelho soxhlet foi de 180 minutos para ambas as amostras estudadas, já que o tempo de extração não teve influência na composição do extrato, mas apresentou influência positiva no rendimento. Em vista disso, melhores resultados foram obtidos com misturas de solventes de polaridade média em relação à polaridade dos componentes da amostra (FM3). Deste ensaio preliminar conclui-se que pela polaridade dos componentes do extrato, a fase móvel FM3 composta de hexano e acetato de etila (70:30) foi a que melhor separou os compostos do extrato. No entanto escolheram-se as FM1 e FM4 para a análise de flavonóides e compostos de menor polaridade (alguns fenólicos, óleos essenciais) para as análises seguintes.

#### ***Análise por CCD dos extratos obtidos com etanol em sistema soxhlet***

Com o objetivo de identificar alguns compostos presentes nos extratos obtidos a baixa pressão em aparelho soxhlet, foi realizada mais uma análise com o uso de padrões. Foram empregadas as fases móveis FM1 e FM3 e extratos de bagaço de uva e borra,

obtidos em 120 minutos. A razão de diluição dos extratos foi 15:1, utilizando metanol como solvente. A mudança do solvente deveu-se ao emprego de padrões, os quais junto com os extratos deviam ser solubilizados no mesmo solvente para obter um comportamento semelhante facilitando a sua comparação. Foram empregados padrões de quercetina (Q), ácido gálico (G) e rutina (R) nas concentrações de 0,21, 0,29 e 0,18 mg/ cm<sup>3</sup>, respectivamente. Para esta análise foi aumentado o volume de solução de extrato aplicado nas cromatofolhas. Este incremento do volume permitiu uma melhor visualização dos componentes dos extratos como pode ser observado na Figura 5.21.

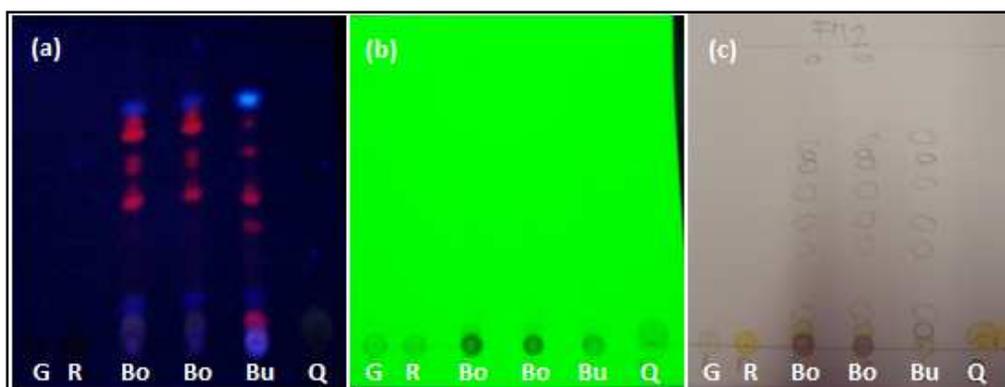
Confirma-se a ausência de rutina nos extratos obtidos a baixa pressão com etanol em aparelho soxhlet. Nota-se que a rutina absorve a luz gerando uma mancha escura que não é observada nos outros extratos, mesmo nos extratos obtidos a 180 minutos, os quais foram analisados anteriormente (Figura 5.19 e Figura 5.20). Da Figura 5.21c observa-se que após aplicação do revelador NP para flavonóides, tanto a rutina como a quercetina, adquirem coloração amarela, a qual é observada nos extratos de borra. Da Figura 5.21c observa-se para os extratos de borra, a presença de coloração roxa, que de acordo com WAGNER e BLAD [1996] indica a presença de antocianinas quando observada sob luz visível.



**Figura 5.21** – Flavonóides sob luz (a) UV a 366nm (b) 254nm e (c) sob luz visível com tratamento químico NP, de extrato de borra (Bo) e bagaço de uva (Bu) obtidos com etanol em sistema soxhlet durante 120 minutos de extração. Eluição com FM1.

Na Figura 5.22a observa-se a coloração azul o que indicaria a presença de ácidos fenólicos carboxílicos [WAGNER e BLAD, 1996]. Comparando os extratos de borra e bagaço de uva obtidos por extração em aparelho soxhlet, é possível distinguir a presença

de um composto de característica azul esverdeado no extrato de bagaço de uva (parte superior da cromatofolha) que encontra-se ausente no extrato de borra. De acordo com WAGNER e BLAD [1996], a coloração azul esverdeado indicaria a presença de cumarinas e seus derivados [ANDERSON et al., 1970]. Na Figura 5.22c observa-se que após a aplicação do revelador para flavonóides (NP), os compostos que se encontravam perto do ponto de aplicação da amostra adquiriram cor. A presença de quercetina foi evidente nos extratos de borra.



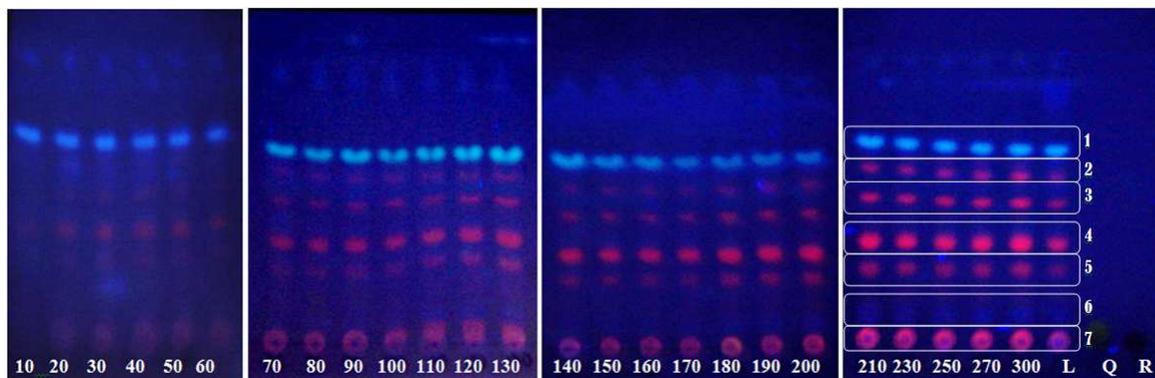
**Figura 5.22** – Compostos fenólicos em (a) UV 366nm (b) 254nm (c) no visível com tratamento químico NP, de extrato de borra (Bo) e bagaço de uva (Bu) obtidos com etanol em sistema soxhlet durante 120 minutos de extração, FM3.

Através da análise por CCD para extratos de bagaço de uva e borra, obtidos em sistema soxhlet, não foi possível determinar a presença de rutina e ácido gálico.

### 5.6.1.3 Extratos obtidos por extração supercrítica com cosolvente

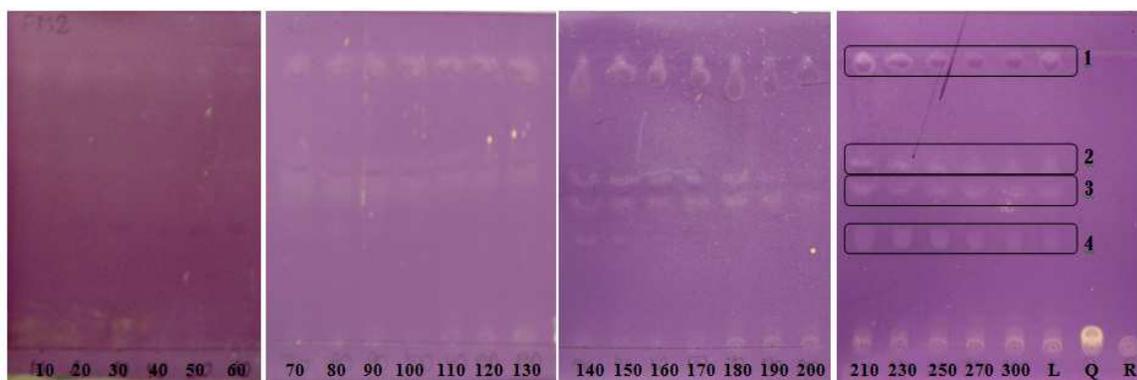
Foram analisados por CCD os extratos de bagaço de uva e borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol. Foram analisados os extratos coletados em cada ponto da cinética incluindo o frasco de limpeza (L). Utilizaram-se padrões de quercetina (Q) e rutina (R) como referência. A Figura 5.23 mostra o perfil químico dos extratos de bagaço de uva obtidos na condição de 20 MPa e 40 °C. Nota-se que em todos os pontos da cinética foram observados pelo menos 2 bandas diferentes de coloração azul (1 e 6) e pelo menos 5 compostos diferentes de coloração vermelho-alaranjado. Não foi possível a identificação de quercetina e rutina nos extratos analisados empregando luz UV a 366 nm.

É importante salientar que para todas as análises de CCD dos extratos obtidos via extração supercrítica, as soluções de extrato em estudo não foram misturadas com os extratos obtidos nos tempos de coleta anteriores, portanto os extratos analisados não correspondem ao extrato acumulado num tempo de extração determinado. No entanto, ainda é possível observar que existe um aumento na concentração de compostos fenólicos a medida que o tempo de extração é incrementado.



**Figura 5.23** – Compostos Fenólicos sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

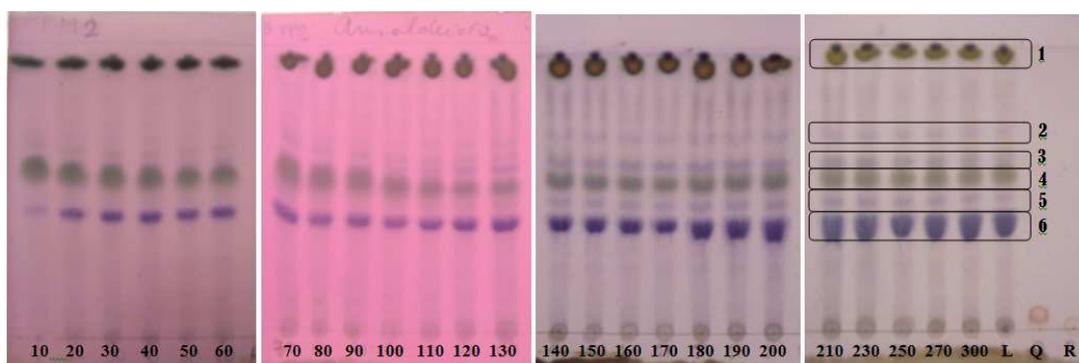
A Figura 5.24 mostra a atividade antioxidante dos extratos de bagaço de uva obtidos na condição de 20 MPa e 40 °C uma vez aplicado o revelador DPPH. Observam-se quatro bandas de compostos os quais reagiram com o revelador. Nota-se que a concentração de compostos com atividade antioxidante aumenta com o tempo de extração.



**Figura 5.24** – Compostos fenólicos sob luz visível com tratamento químico (DPPH). Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

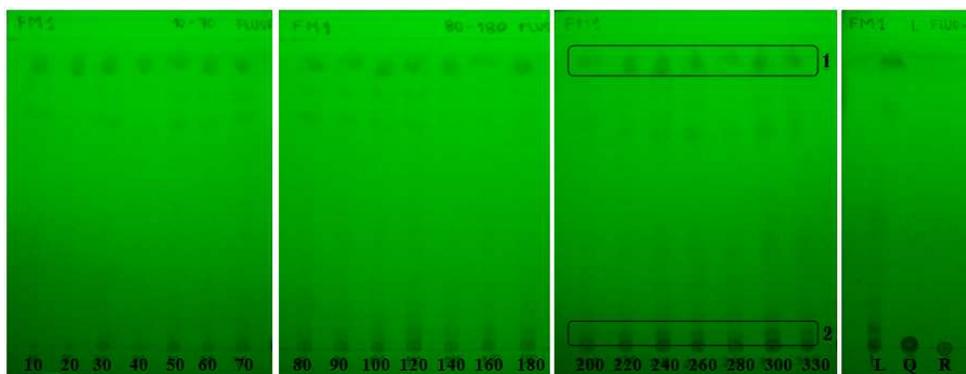
A Figura 5.25 mostra os compostos que reagiram com o revelador anisaldeído sulfúrico, revelador universal. Observam-se seis bandas de compostos que tiveram boa separação. Porém, observa-se em uma banda (1) a presença de um composto ou grupo de compostos os quais não foram completamente separados dos majoritários (cor verde). As cores observadas após aplicação do revelador são marrom (1), verde (1 e 4) e violeta-azul (2, 3, 5 e 6). Para a identificação dos compostos que reagiram com o revelador universal (anisaldeído sulfúrico) é necessário o uso de reveladores específicos.

Nota-se que os compostos das bandas 1, 2, 3, 5 e 6 apresentaram uma taxa de extração maior em tempos mais prolongados de extração, enquanto o composto correspondente à banda 4 apresentou maior concentração no extrato coletado nos primeiros noventa minutos de extração.

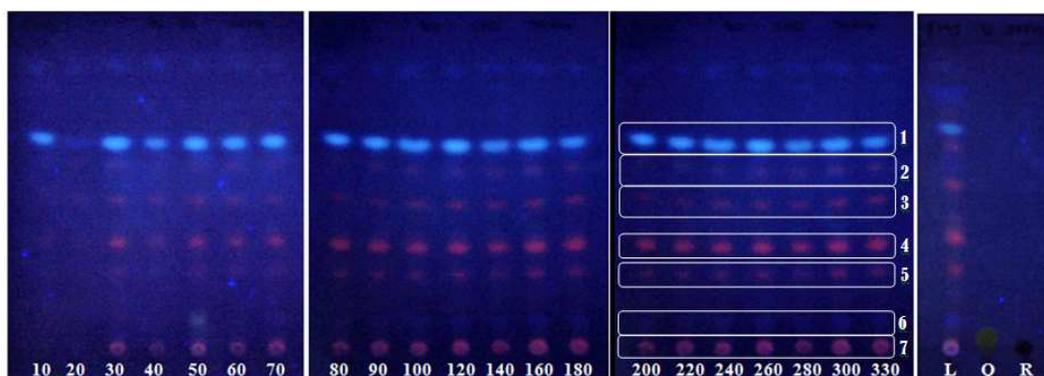


**Figura 5.25** – Compostos observados sob luz visível com tratamento químico (AS). Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

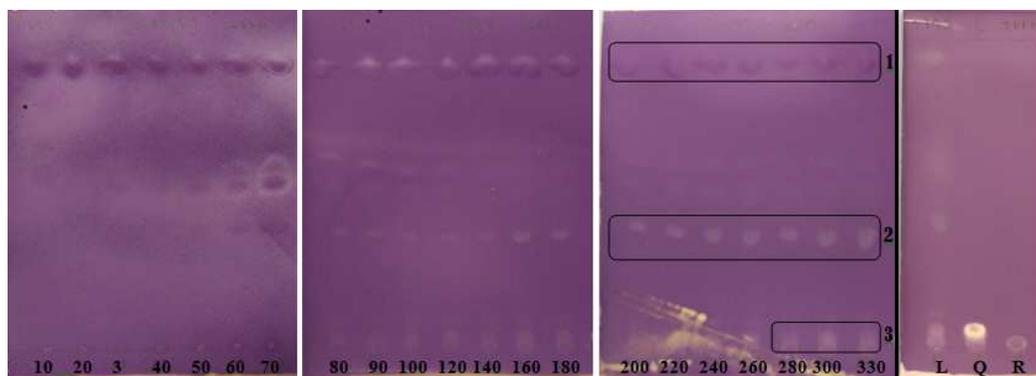
Os extratos obtidos na curva global de extração de bagaço de uva na condição de 35 MPa e 40 °C foram analisados por CCD. A Figura 5.26 mostra duas bandas de compostos distintos: uma banda escura (2) polar característica dos flavonóides (quercetina e rutina), e outra banda (1) apolar quando observados sob luz UV a 254nm. Nota-se que a intensidade da mancha é incrementada a medida que o tempo de extração aumenta. Na Figura 5.27 observa-se que a intensidade das manchas é menor à observada na condição de 20 MPa e 40 °C (Figura 5.23) o que indicaria uma menor extração desses compostos nesta condição (35 MPa e 40 °C). A Figura 5.28 mostra apenas 3 bandas as quais apresentaram atividade antioxidante, enquanto que na condição de 20 MPa e 40 °C (Figura 5.24) foram observadas até quatro bandas com esta característica.



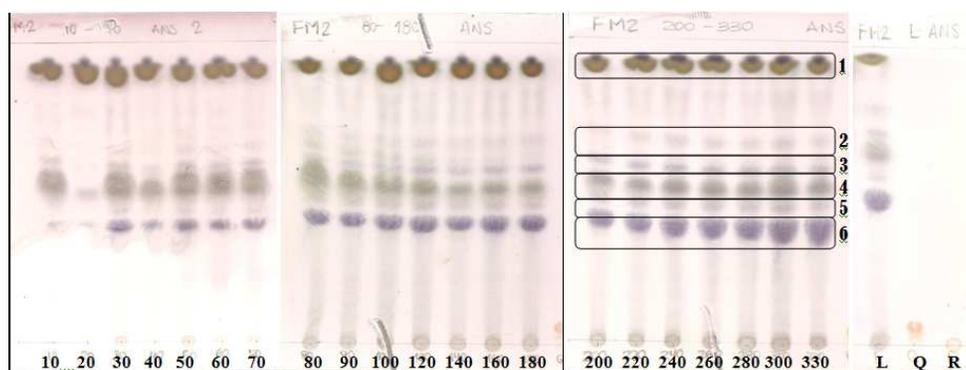
**Figura 5.26**– Análise por CCD sob luz UV a 254nm sem tratamento químico. Extratos de bagaço de uva obtidos via extração supercrítica com cosolvente a 35 MPa e 40 °C, FM2.



**Figura 5.27**- Compostos Fenólicos sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM2.



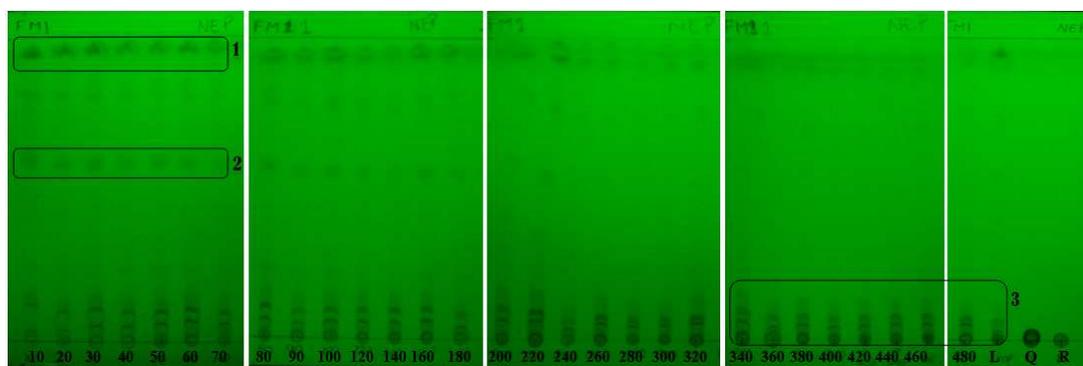
**Figura 5.28** - Compostos fenólicos sob luz visível com tratamento químico (DPPH). Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3.



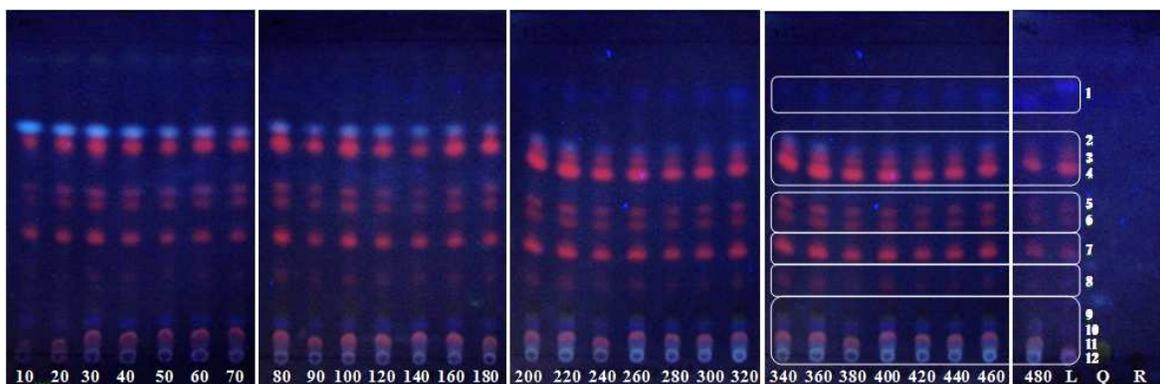
**Figura 5.29** – Compostos observados sob luz visível com tratamento químico (AS). Extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3.

A Figura 5.29 mostra os compostos que reagiram com revelador universal anisaldeído sulfúrico presentes nos extratos de bagaço de uva obtidos na condição de 35 MPa e 40 °C. O perfil químico desses extratos parece em não ter diferença com os extratos de bagaço de uva obtidos a 20 MPa. Nota-se que a intensidade das bandas é menor quando utilizada uma maior pressão e tempo de extração prolongado.

Os extratos de borra obtidos por extração supercrítica com cosolvente apresentaram perfil químico semelhante aos obtidos para bagaço de uva. A Figura 5.30 mostra 3 bandas as quais apresentaram coloração escura quando observados sob luz UV a 254nm, que de acordo com WAGNER e BLAD [1996] indicaria a presença de flavonóides. Observa-se que a intensidade das duas primeiras bandas é maior nos primeiros 180 minutos de extração, enquanto a terceira banda apresenta intensidade crescente ao longo da cinética.

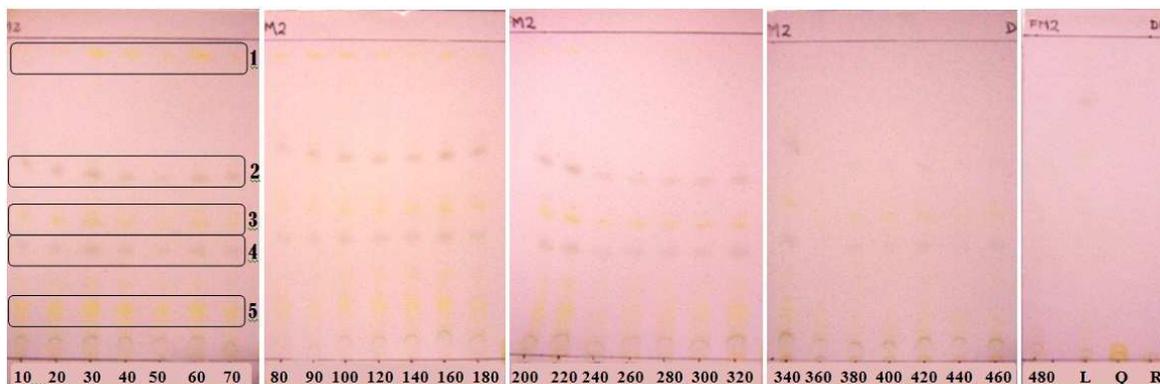


**Figura 5.30-** Análise por CCD sob luz UV a 254nm sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM2.



**Figura 5.31** - Compostos Fenólicos sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercríticos e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

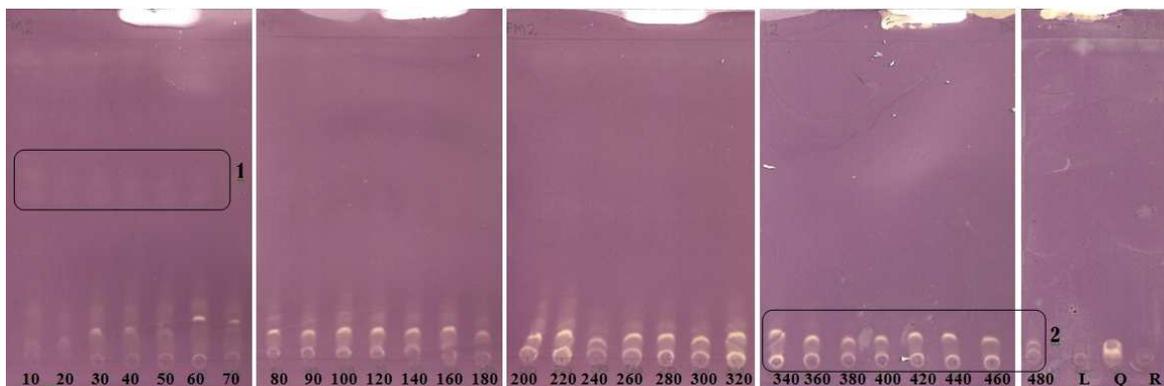
A Figura 5.31 apresenta 12 bandas diferentes em comparação às sete observadas nos extratos de bagaço de uva. As cores das bandas variam de azul, azul brilhante até vermelho-laranja.



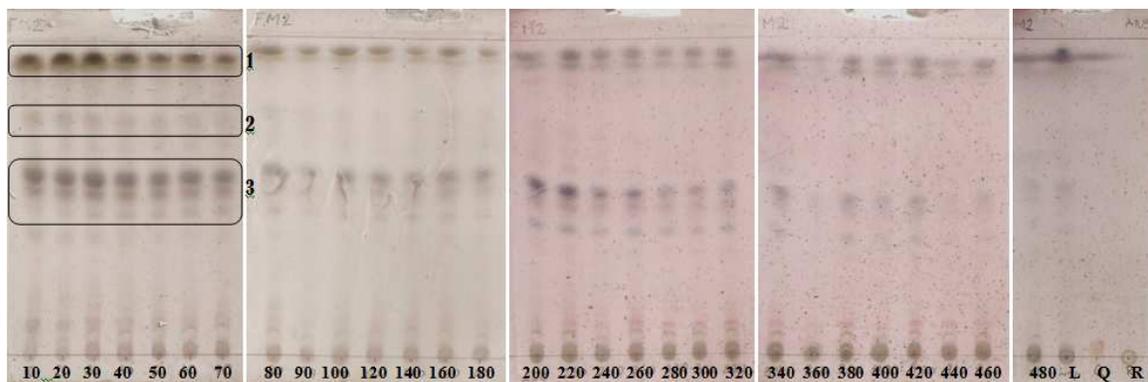
**Figura 5.32** - Cromatofolhas sob luz visível sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

A Figura 5.32 corresponde às cromatofolhas depois de eluídas com a FM3 sem aplicação de revelador. Observam-se cinco bandas de cor amarela (1, 3 e 5) e marrom em menor intensidade (2 e 4). Esta característica não foi observada nos extratos de bagaço de uva. As bandas observadas na Figura 5.32 não correspondem a quercetina e rutina nem compostos fenólicos tão pouco aos compostos identificados com revelador anisaldeído sulfúrico. De acordo com WAGNER e BLAD [1996] a coloração amarela observada sob luz visível indicaria a presença de carotenóides, os quais foram identificados em uva [KAMFFER, 2009]. No entanto, para confirmar a sua presença nos extratos de borra obtidos por SFE, é necessária a análise por CLAE utilizando uma

metodologia específica para a identificação desse grupo de compostos. A Figura 5.33 mostra que a partir de 80 minutos de extração, compostos com atividade antioxidante são extraídos.



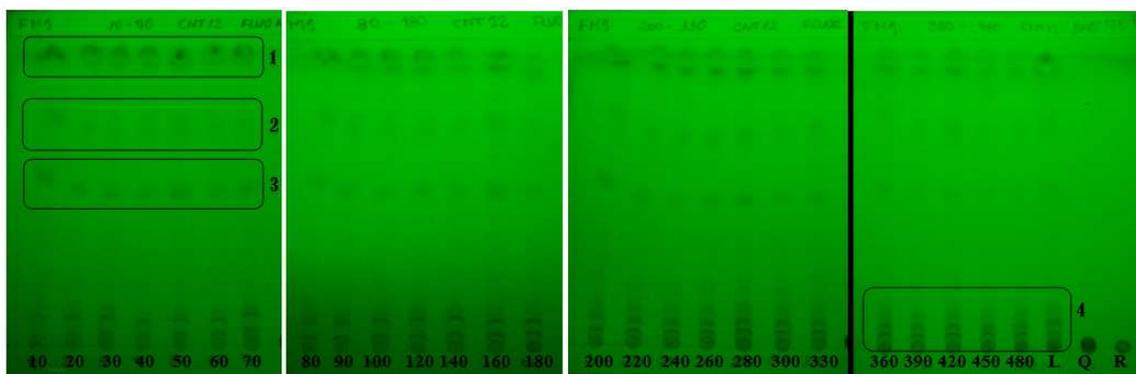
**Figura 5.33** - Compostos fenólicos sob luz visível com tratamento químico (DPPH). Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.



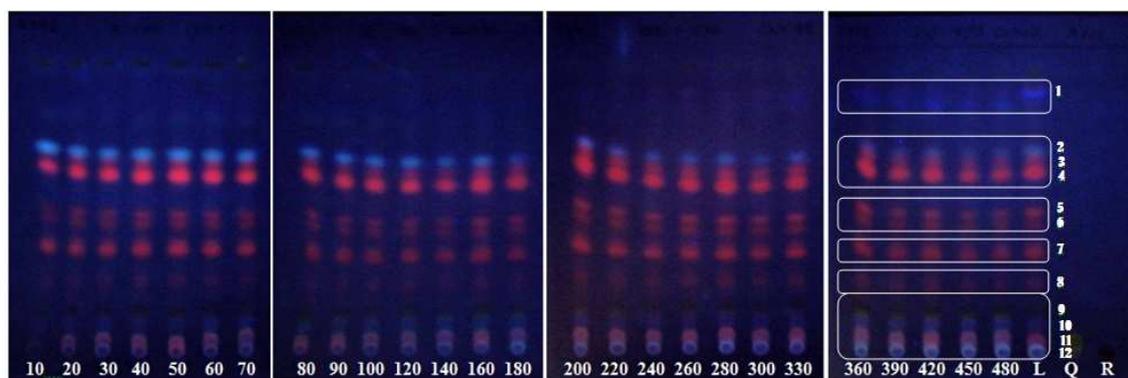
**Figura 5.34** – Compostos observados sob luz visível com tratamento químico (AS). Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C, FM3.

Da Figura 5.34 observa-se que a concentração dos compostos que reagiram com revelador universal (AS) em extratos de borra obtidos na condição de 20 MPa e 40 °C é menor em comparação ao extrato de bagaço de uva obtido a 20 e 35 MPa.

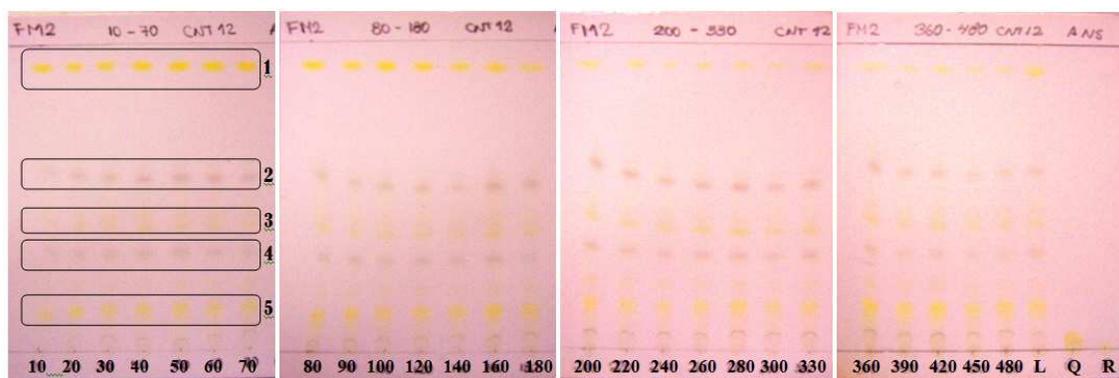
Da Figura 5.35 a Figura 5.39 são apresentadas as cromatofolhas correspondentes a extratos de borra obtidos na condição de 35 MPa e 40 °C. Observa-se que os perfis químicos dos extratos de borra obtidos nas duas condições de pressão estudadas são semelhantes.



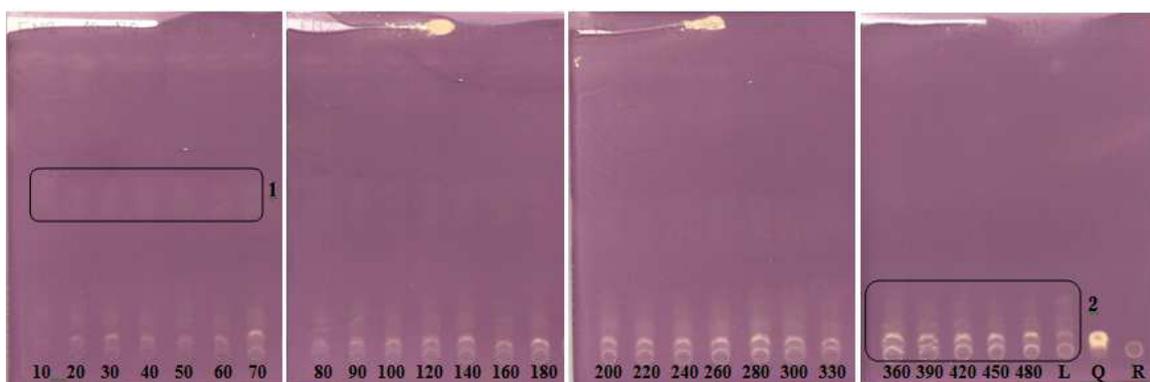
**Figura 5.35** – Compostos que absorvem luz UV a 254nm sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM2.



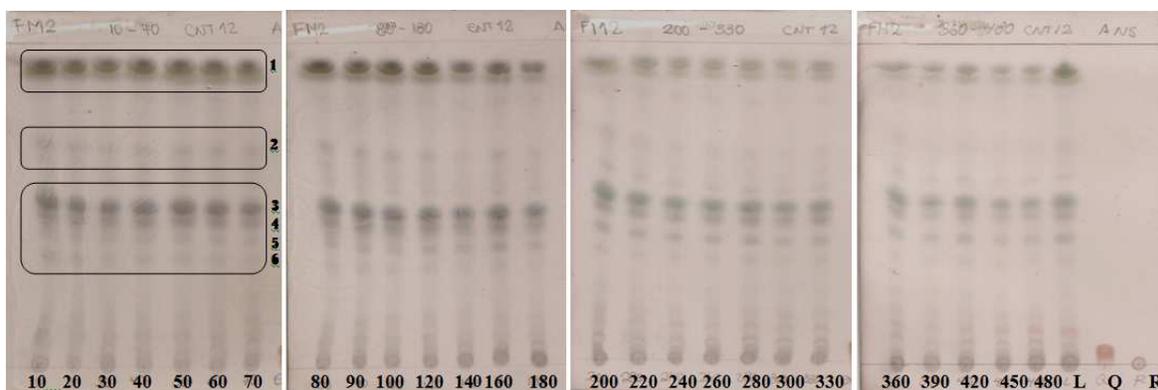
**Figura 5.36** - Compostos Fenólicos sob luz UV a 366nm sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3.



**Figura 5.37** - Cromatofolhas sob luz visível sem tratamento químico. Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3



**Figura 5.38** - Compostos fenólicos sob luz visível com tratamento químico (DPPH). Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3.



**Figura 5.39**- Compostos observados sob luz visível com tratamento químico (AS). Extratos de borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C, FM3.

## 5.6.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

Muitos estudos são encontrados na literatura com a utilização de CLAE para a avaliação da composição dos derivados da uva para diferentes grupos de compostos como antocianinas, ácidos graxos, tocoferóis e resveratrol. Rostagno et al. [2011] caracterizaram os compostos fenólicos de diferentes amostras utilizando água e acetonitrila acidificados como fase móvel, sendo identificados 19 compostos fenólicos (ácidos fenólicos, flavan-3-óis, flavonas e flavonóides).

No presente trabalho, essa técnica foi utilizada para a avaliação do perfil de composição em compostos fenólicos dos extratos obtidos via extração supercrítica com adição de etanol como cosolvente.

Diversos estudos realizados a bagaço, semente e pele de uva [MURGA et al., 2000, 2002; RODRIGUEZ-MONTEALEGRE et al., 2006; MAIER et al., 2009] indicam a presença de uma grande variedade de compostos fenólicos nos extratos obtidos por métodos convencionais e extração supercrítica. No entanto OLIVEIRA [2010] indica que os compostos fenólicos mais representativos presentes nos extratos de bagaço de uva obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol como cosolvente são epicatequina, ácido gálico, tânico, p-hidroxibenzoico, vanílico, cafeico e protocatecuico.

Em vista disso, a ordem de eluição e o espectro UV dos principais compostos nos extratos de bagaço de uva, foram analisados: ácido gálico (mg GAE/ g extrato), ácido protocatecuico (mg GAE/ g extrato), ácido p-hidroxibenzoico (mg GAE/ g extrato), ácido vanílico (mg GAE/ g extrato), quercetina hidratada (mg QE/ g extrato) e resveratrol (mg RE/ g extrato) nos extratos obtidos ao longo das OECs através das curvas de calibração respectivas (ANEXO 8.3).

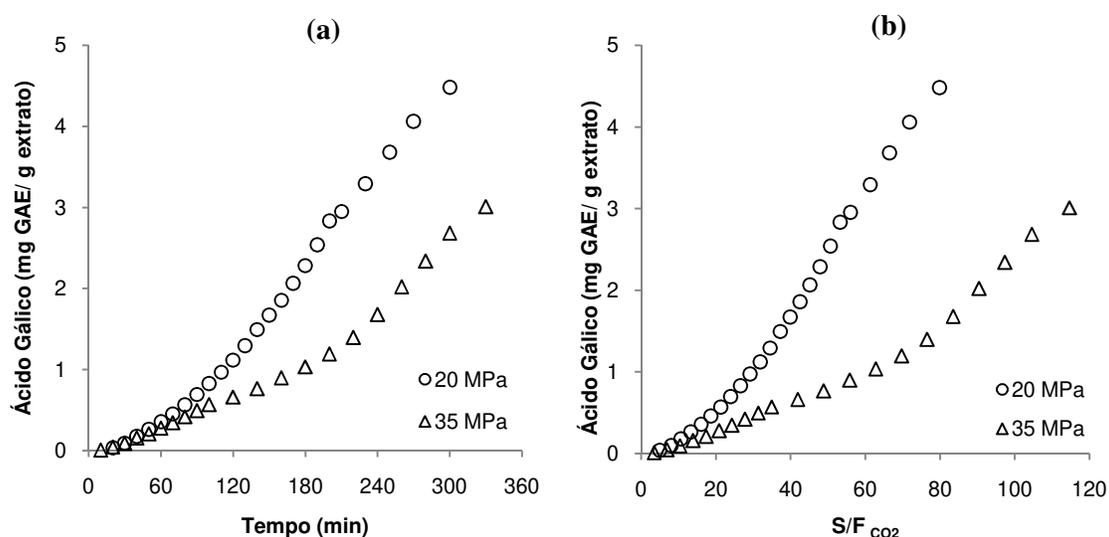
Na Tabela 5.16 são apresentados os tempos de retenção e comprimentos de onda dos compostos identificados nos extratos de bagaço de uva estudados.

**Tabela 5.16** – Tempos de retenção ( $t_R$ ) e comprimentos de onda ( $\lambda_{max}$ ) dos compostos fenólicos analisados nos extratos de bagaço de uva e borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol.

Compostos fenólicos		$t_R$ (min)	$\lambda_{max}$ (nm)
Ácidos fenólicos	Ácido Gálico	1,69	270
	Ácido Protocatecuico	2,27	259,8; 294,8
	Ácido p-hidroxibenzoico	2,64	255, 8
	Ácido vanílico	3,23	260,8; 291,8
Estilbenos	Resveratrol	5,22	215,8; 307,5; 315,3
Flavonóides	Quercetina hidratada	5,73	254,6; 370,2

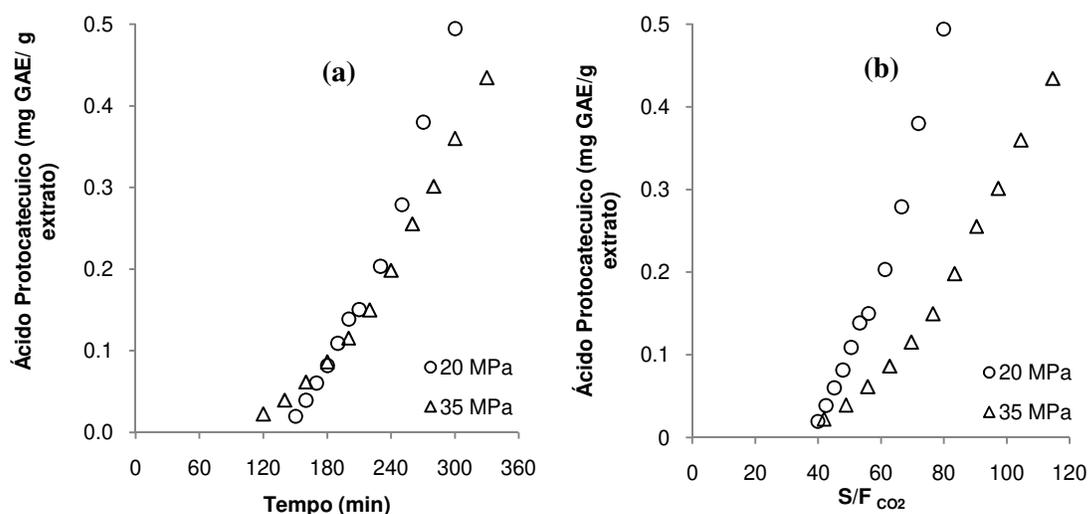
A Figura 5.40a ilustra a concentração acumulada de ácido gálico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 e 35 MPa em função do tempo de extração. Nota-se que a concentração de ácido gálico no extrato obtido a 35 MPa e 40 °C é bastante menor quando comparado à concentração nos extratos obtidos a 20 MPa. Esta diferença na concentração é observada a partir do minuto 60 de extração quando utilizada uma vazão de CO<sub>2</sub> de  $[8,7 \pm 0,5] \times 10^{-5}$  kg/s e uma vazão de etanol de  $[1,1 \pm 0,1] \times 10^{-5}$ .

A concentração de ácido gálico calculada ao final das OECs de bagaço de uva a 20 e 35 MPa foi de 4,5 e 3 mg GAE/ g extrato, respectivamente.

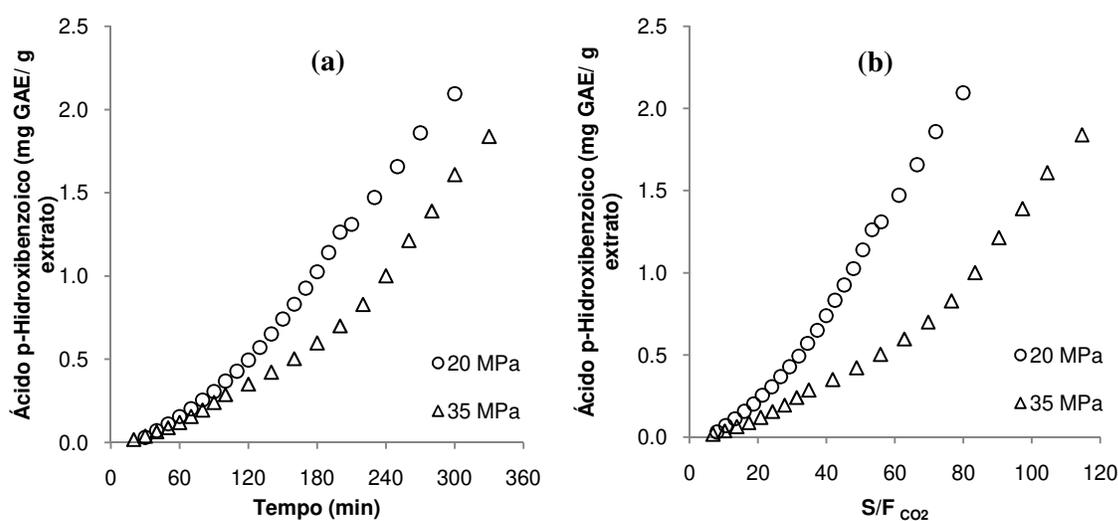


**Figura 5.40-** Concentração de ácido gálico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 e 35 MPa (a) em função do tempo de extração e (b) em função da razão solvente (CO<sub>2</sub>) alimentação (S<sub>(CO2)</sub>/F).

A concentração de ácido protocatecuico foi expressa como mg de GAE/ g extrato. Nota-se na Figura 5.41b que apenas foi possível a sua quantificação após atingir S<sub>(CO2)</sub>/F de 40. A concentração de ácido protocatecuico calculada ao final da extração foi de 0,49 e 0,43 mg GAE/ g extrato para 20 e 35 MPa, respectivamente.



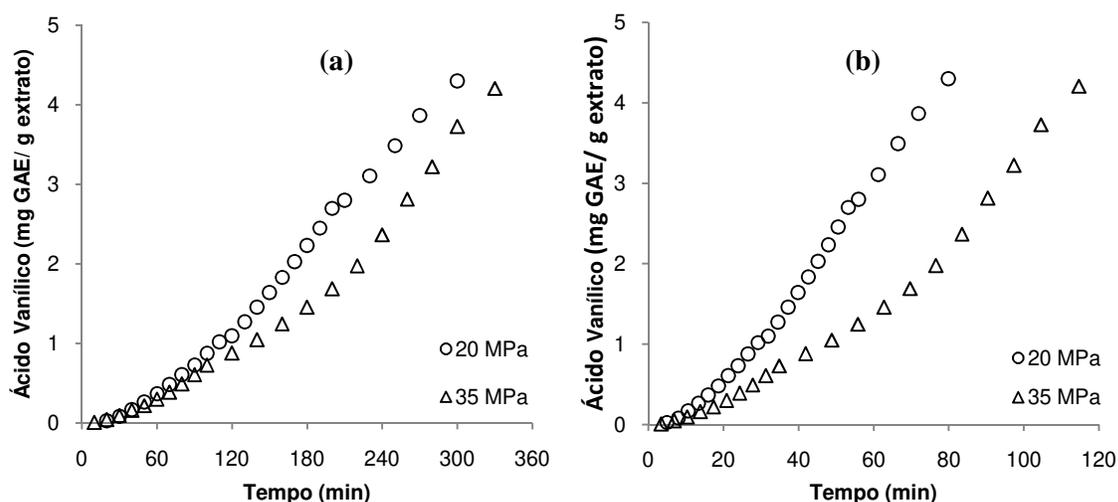
**Figura 5.41** - Concentração de ácido protocatecuico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 MPa (a) em função do tempo de extração e (b) em função da razão solvente (CO<sub>2</sub>) alimentação (S<sub>(CO2)</sub>/F).



**Figura 5.42** - Concentração de ácido p-hidroxibenzoico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 e 35 MPa (a) em função do tempo de extração e (b) em função da razão solvente (CO<sub>2</sub>) alimentação (S<sub>(CO2)</sub>/F).

A Figura 5.42 ilustra a cinética de extração do ácido p-hidroxibenzoico ao longo das OECs realizadas a 20 e 35 MPa. A quantificação foi possível depois de atingir S<sub>(CO2)</sub>/F de aproximadamente 7,5. A concentração estimada de ácido p-hidroxibenzoico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 e 35 MPa e 40 °C, ao final do processo, foi 2,1 e 1,8 mg GAE/ g extrato, respectivamente.

O ácido vanílico também foi encontrado em ambos os extratos de bagaço de uva estudados (20 e 35 MPa) como se observa na Figura 5.43. No entanto, a concentração desse ácido fenólico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 35 MPa é menor quando comparada à concentração nos extratos obtidos a 20 MPa para um  $S_{(CO_2)}/F$  de 20, mostrando mais uma vez a influência negativa da pressão na extração de compostos fenólicos. A concentração de ácido vanílico no final do processo de extração realizado a 20 e 35 MPa foi calculada em 4,3 e 4,2 mg GAE/ g extrato.

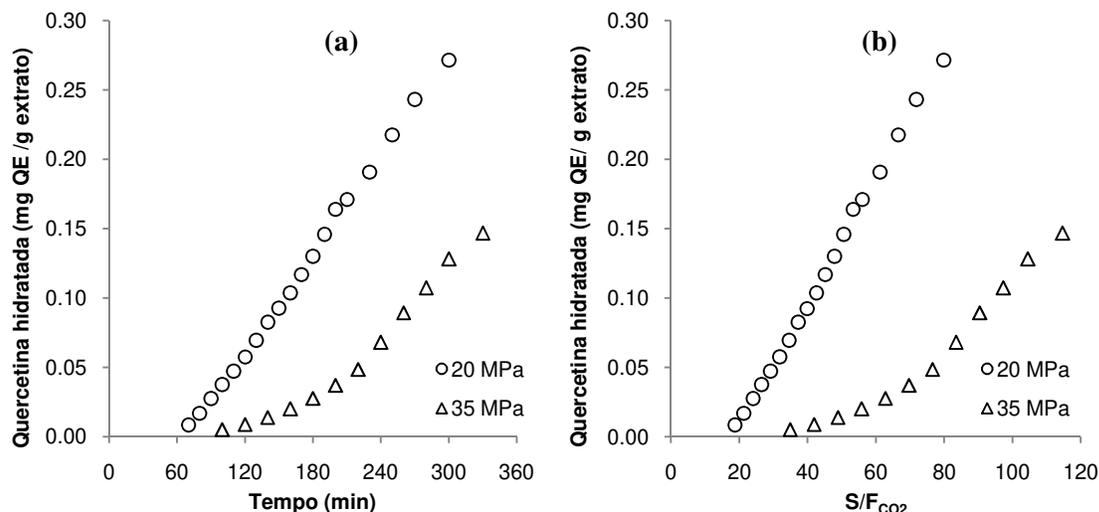


**Figura 5.43** - Concentração de ácido vanílico nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 e 35 MPa (a) em função do tempo de extração e (b) em função da razão solvente ( $CO_2$ ) alimentação ( $S_{(CO_2)}/F$ ).

A obtenção de quercetina hidratada ao longo da extração também foi analisada. Na Figura 5.44 observa-se que após um  $S_{(CO_2)}/F$  de 20 foi possível a quantificação de quercetina hidratada nos extratos de bagaço de uva obtidos por extração supercrítica com adição de etanol a 20 MPa e 40 °C, enquanto que para os extratos obtidos a 35 MPa e 40 °C a quantificação foi possível minutos depois. A concentração de quercetina hidratada no final da extração realizada a 20 e 35 MPa foi calculada em 0,27 e 0,15 mg QE/ g extrato, respectivamente.

Por outro lado, não foi encontrado resveratrol nos extratos de bagaço de uva obtidos por extração supercrítica. No entanto, a sua presença foi observada em ensaios

preliminares realizados com extratos de bagaço de uva obtidos com etanol em sistema soxhlet e leite agitado.



**Figura 5.44-** Concentração de quercetina hidratada nos extratos de bagaço de uva obtidos a 20 MPa (a) em função do tempo de extração e (b) em função da razão solvente (CO<sub>2</sub>) alimentação (S<sub>(CO2)</sub>/F).

Os extratos de borra obtidos por extração supercrítica e etanol não foram analisados por problemas técnicos com o equipamento.

## 5.7 ANÁLISE DE CUSTOS

O cálculo do custo de manufatura dos extratos de bagaço de uva e borra obtidos com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol foram estimados através do Software SuperPro Designer® v6.0.

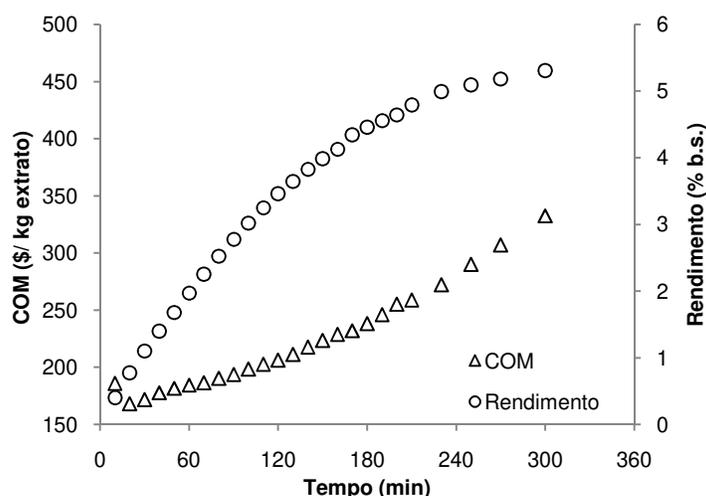
### 5.7.1 CURVA GLOBAL DE EXTRAÇÃO

A Figura 5.45 e Figura 5.46 mostram a curva global de extração para bagaço de uva nas condições 20 MPa e 35 MPa a 40 °C, respectivamente; em um equipamento de extração supercrítica com cosolvente com capacidade de 0,005 m<sup>3</sup>, comparada com o custo de manufatura (COM) obtido pelo simulador de processos SuperPro Designer®.

No caso de bagaço de uva, o rendimento global da extração na condição de 20 MPa e 40 °C total foi de 5,3 ± 0,02 %, em um tempo de extração de 300 minutos. É

possível observar um decréscimo do COM até o tempo de 20 minutos (US\$ 168,02/kg). O COM para o extrato de bagaço de uva variou de US\$ 168,88/kg a US\$ 332,45/kg nos pontos estudados.

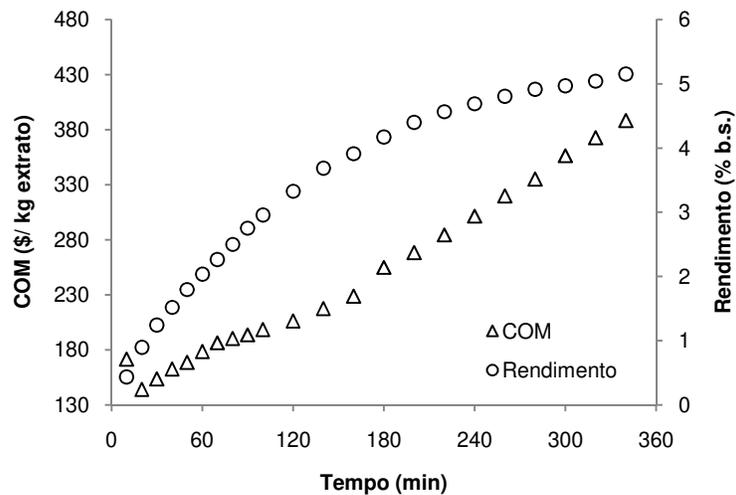
Por outro lado, notou-se que um incremento do COM em US\$ 44,47/kg, aumenta o rendimento de extração de 15 % (20 min) a 69 % ( $t_p = 132$  min). Assim, a estimativa do custo de manufatura no  $t_p$  foi US\$ 212,49/kg.



**Figura 5.45** – Curva de extração e COM de extrato de bagaço de uva obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C em função do tempo de extração.

Para o cálculo do custo de manufatura do extrato obtido na condição de 35 MPa e 40 °C foram utilizados os dados de rendimento do segundo experimento realizado nessa condição de extração, sendo o rendimento global 5.15%, em um tempo de extração de 340 minutos. Um decréscimo do COM até o tempo de 20 minutos (US\$ 144,02/kg) é novamente observado. O COM para o extrato de bagaço de uva obtido nessas condições variou de US\$ 144,02/kg a US\$ 388,32/kg nos pontos estudados.

Também, observou-se que um incremento do COM em US\$ 63,32/kg, aumenta o rendimento de extração de 17 % (20 min) a 65 % ( $t_p = 122$  min). Assim, a estimativa do custo de manufatura no  $t_p$  foi US\$ 207,34/kg.



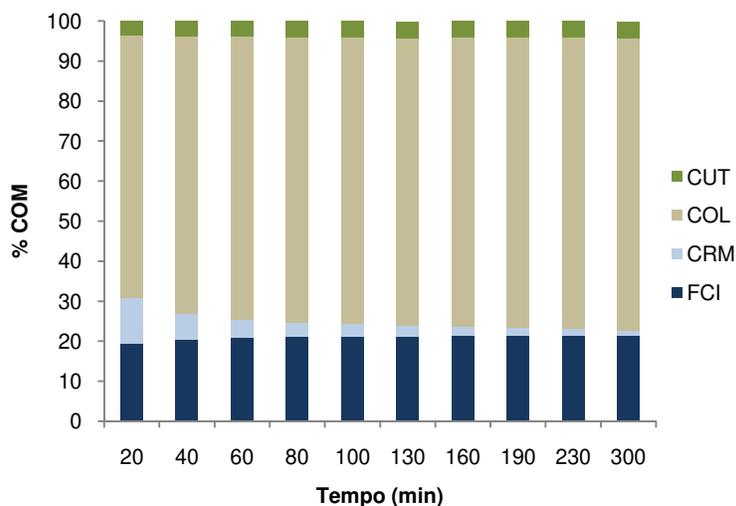
**Figura 5.46** – Curva de extração e COM de extrato de bagaço de uva obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C em função do tempo de extração.

Assim, o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva foi fortemente influenciado pelo tempo de extração conforme mostra a Figura 5.45 e Figura 5.46. Os experimentos nos quais se utilizaram bagaço de uva como matéria-prima, mostram que os custos de manufatura são menores para ciclos de extração mais curtos. O comportamento crescente do custo de manufatura a medida que é incrementado o tempo de extração se deve principalmente ao uso de matérias-primas de baixo custo [VASCONCELLOS, 2007].

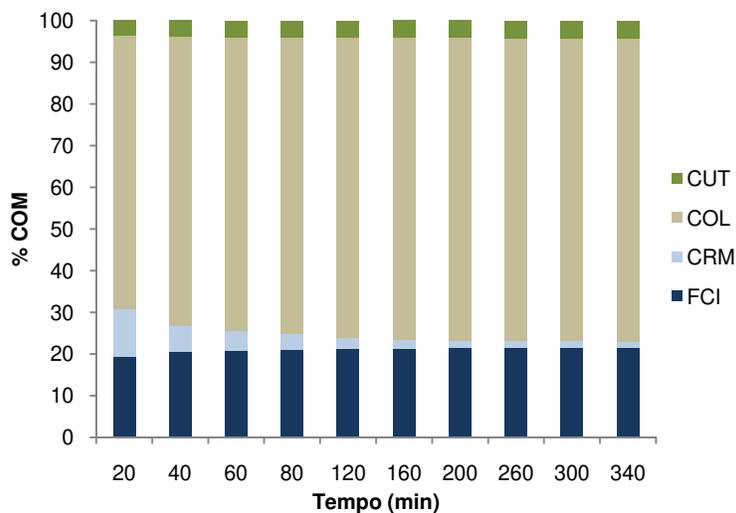
Este comportamento mostra que é mais viável economicamente um tempo de ciclo de 20 minutos no qual é possível recuperar até 15 % (20 MPa) do extrato a um custo de manufatura de US\$ 168,02/kg. Assim, são produzidos 1.149,37 kg extrato/ano equivalente a um ganho econômico de US\$ 191 604,96/ano, valor que é superior em US\$ 17.147 ao ganho econômico obtido se for empregado um tempo de ciclo de 130 minutos ( $t_p$ ). Desta análise conclui-se que é mais custoso manter um tempo de extração de 130 minutos no qual é recuperado 69% do extrato do que realizar 6 ciclos de 20 minutos cada recuperando 90%.

A Figura 5.47 e Figura 5.48 apresentam a distribuição de custos que compõem o custo de manufatura em cada caso considerando um equipamento de capacidade 0,005 m<sup>3</sup>; sendo CUT os custos de utilidade, COL os custos de mão de obra, FCI os custos fixos

de investimento e CRM os custos de matéria-prima. Nota-se que para ambas as condições estudadas tanto em ciclos curtos quanto em ciclos longos o COM é formado principalmente pelo custo de mão de obra (COL) e pelo custo de investimento fixo (FCI), sendo a contribuição do custo de matéria-prima (CRM) menor devido, principalmente, à natureza da matéria-prima a qual, por se tratar de um subproduto da indústria, carece de valor significativo.



**Figura 5.47** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva obtido ao longo da OEC na condição de 20 MPa e 40 °C.

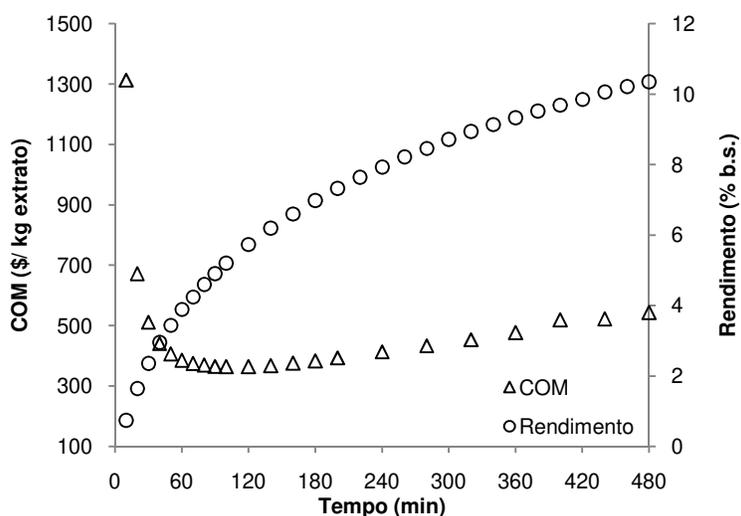


**Figura 5.48** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva obtido ao longo da OEC na condição de 35 MPa e 40 °C.

Os resultados de análise de custo das OECs para bagaço de uva obtidos pelo simulador de processos SuperPro Designer® podem ser consultados no ANEXO 8.5 e ANEXO 8.6.

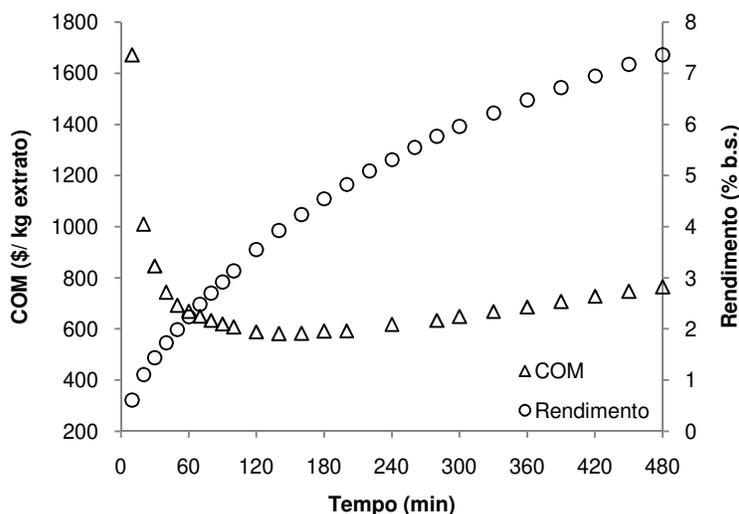
A Figura 5.49 e Figura 5.50 mostram a curva global de extração para borra nas condições 20 MPa e 35 MPa a 40 °C, respectivamente; em um equipamento de extração supercrítica com cosolvente com capacidade de 0,005 m<sup>3</sup> comparada com o custo de manufatura (COM) obtido pelo simulador de processos SuperPro Designer®.

No caso da borra o rendimento da extração na condição de 20 MPa e 40 °C foi de  $10,3 \pm 0,2$  %, em um tempo de extração de 480 minutos. O custo de matéria-prima considerado neste caso foi superior ao custo de bagaço de uva devido ao custo que envolveu a liofilização da mesma. Na Figura 5.49 é possível observar um decréscimo do COM até o tempo de 120 minutos (US\$ 364,35/kg). O COM para o extrato de borra variou de US\$ 364,35/kg a US\$ 1313,13/kg nos pontos estudados. A estimativa do custo de manufatura no  $t_P$  (89 min) foi de US\$ 364,39/kg. Para o cálculo do custo de manufatura do extrato de borra obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol na condição de 35 MPa e 40 °C foram utilizados os dados de rendimento do segundo experimento, sendo o rendimento global 7,36% em um tempo de extração de 480 minutos.



**Figura 5.49** – Curva de extração e COM de extrato de borra obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 20 MPa e 40 °C em função do tempo de extração.

A Figura 5.50 mostra um decréscimo do COM até o tempo de 140 minutos (US\$ 581,40/kg). O COM para o extrato de borra na condição estudada variou de US\$ 581,40/kg a US\$ 1671,19/kg. A estimativa do custo de manufatura no  $t_P$  (90 min) foi de US\$ 619,44/kg.

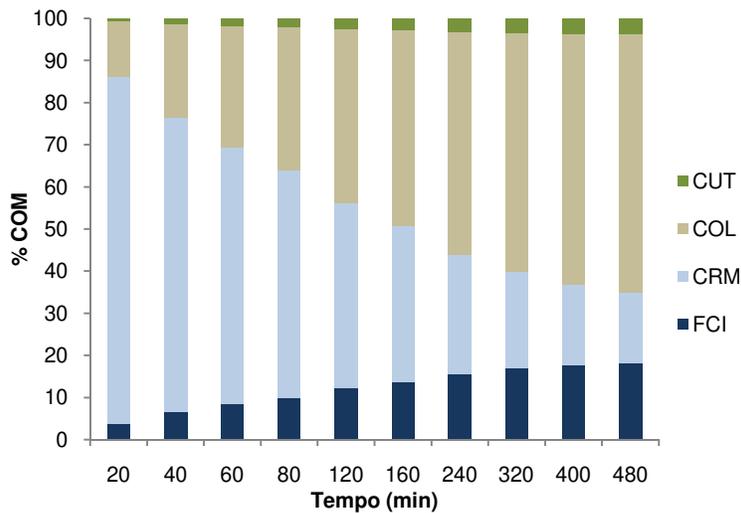


**Figura 5.50** – Curva de extração e COM de extrato de borra obtido com CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol a 35 MPa e 40 °C em função do tempo de extração.

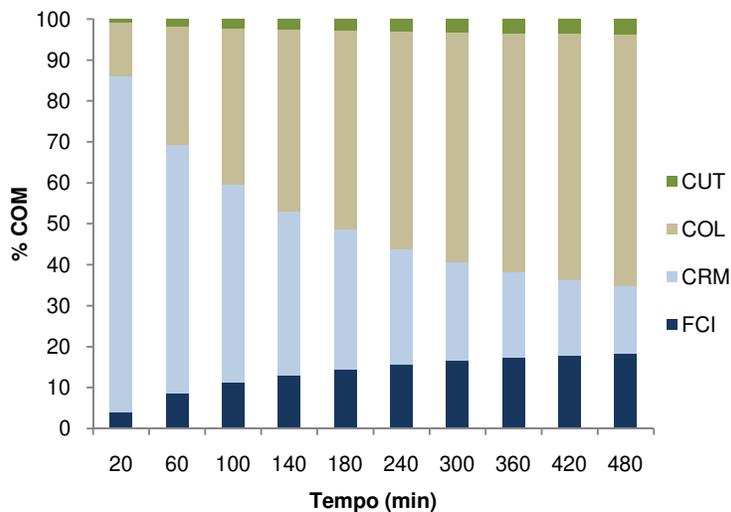
A Figura 5.51 e Figura 5.52 mostram a distribuição de custos que compõem o custo de manufatura em cada condição de extração considerando um equipamento de capacidade 0,005 m<sup>3</sup>; sendo CUT os custos de utilidade, COL os custos de mão de obra, FCI os custos de investimento fixo e CRM os custos de matéria-prima.

Nota-se que em ciclos mais curtos o custo de matéria-prima (CRM) é o maior responsável pela composição do COM devido principalmente ao pré-tratamento da matéria-prima; enquanto que em ciclos mais longos o COM é formado principalmente pelo custo de mão de obra (COL).

Os resultados de análise de custo da curva cinética para o subproduto borra, obtidos pelo simulador de processos SuperPro Designer® podem ser consultados no ANEXO 8.7 e ANEXO 8.8.



**Figura 5.51** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de borra obtido ao longo da curva global de extração na condição de 20 MPa e 40 °C.



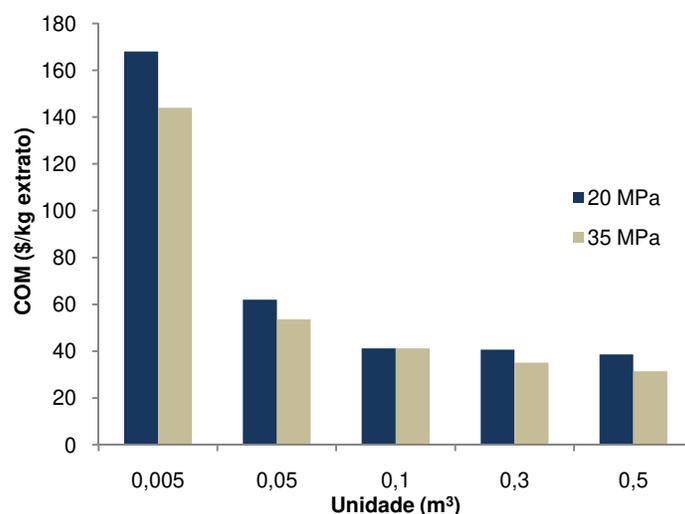
**Figura 5.52** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de borra obtido ao longo da curva global de extração na condição de 35 MPa e 40 °C.

### 5.7.2 AUMENTO DE ESCALA

A análise de custo para o aumento de escala do processo de obtenção de extrato de bagaço de uva e extrato de borra via tecnologia supercrítica foi estudado utilizando o simulador de processos SuperPro Designer® considerando para o estudo equipamentos de diferente tamanho, variando de 0,005 a 0,5 m<sup>3</sup>.

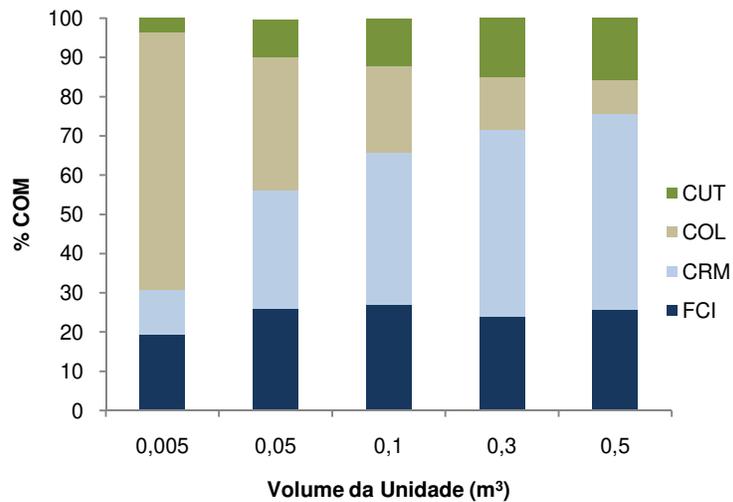
O tempo de processo utilizado neste estudo foi de 20 minutos, pois foi o ponto que apresentou menor COM na análise do custo de manufatura obtido pelas curvas cinéticas do extrato de bagaço de uva nas diferentes condições de extração. Na Figura 5.53 mostram-se os resultados obtidos pelo simulador comparando o COM de extrato de bagaço de uva obtido nas diferentes condições de extração no aumento de escala. Nota-se que o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva obtido a 35 MPa é menor que o custo de manufatura do extrato obtido a 20 MPa. Esta redução no COM deve-se principalmente a que durante o tempo de extração estudado é obtido maior rendimento de extrato na condição de 35 MPa.

A distribuição dos custos que compõem o COM do extrato de bagaço de uva obtido nas duas condições de pressão são mostrados nas Figura 5.54 e Figura 5.55.

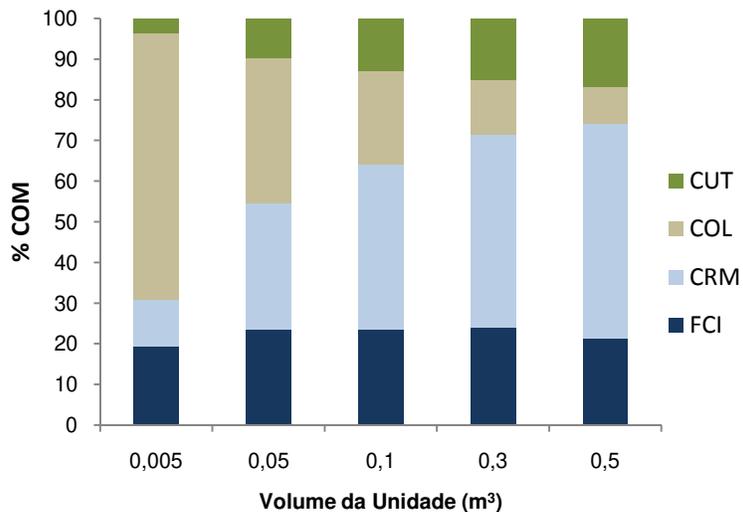


**Figura 5.53** - Comparação do COM do extrato de bagaço de uva obtido a 20 e 35 MPa por tecnologia supercrítica em equipamentos de diferente capacidade.

Para o equipamento de 0,005 m³, considerado um equipamento intermediário entre a escala laboratorial e a escala industrial, é possível observar que os custos de mão-de-obra (COL) e os custos fixos (FCI) contribuem com as maiores parcelas do COM. Já para equipamentos de maior capacidade, a principal parcela do COM é o custo de matéria-prima.



**Figura 5.54** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva obtido na condição de 20 MPa e 40 °C em equipamentos de extração supercrítica de diferentes capacidades.

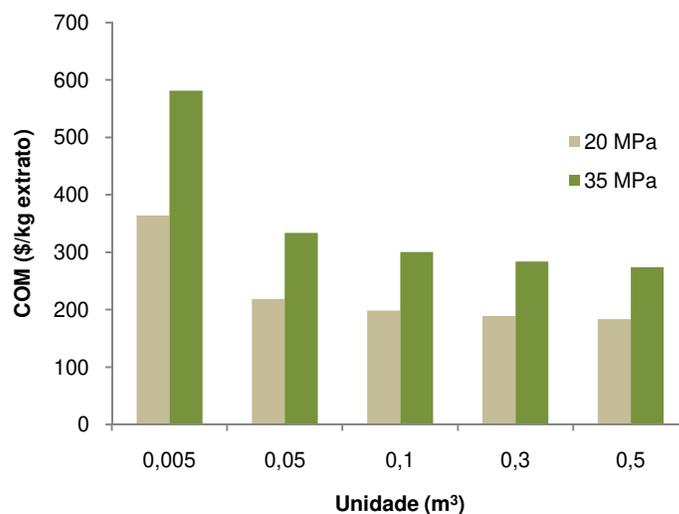


**Figura 5.55** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de bagaço de uva obtido na condição de 35 MPa e 40 °C em equipamentos de extração supercrítica de diferentes capacidades.

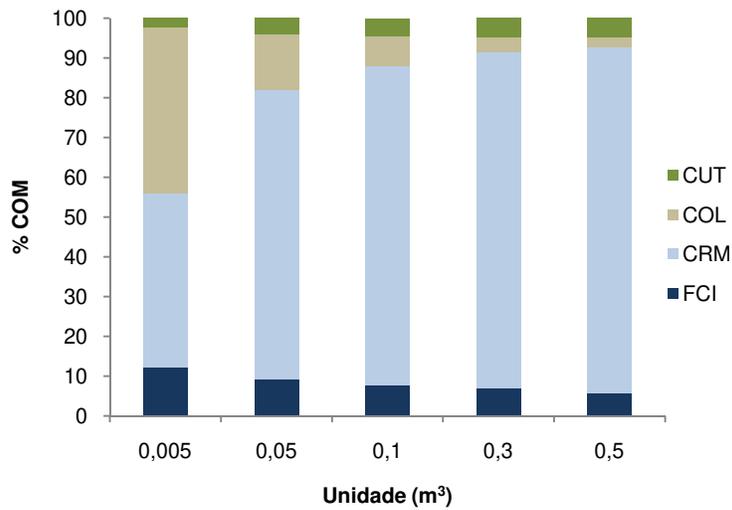
No caso da borra o tempo de processo utilizado no estudo de aumento de escala foi de 120 minutos para a condição de 20 MPa e 140 minutos para a condição de 35 MPa porque foram os pontos que apresentaram menor custo de manufatura (COM).

A Figura 5.56 mostra os resultados obtidos pelo simulador comparando o custo de manufatura de extrato de borra obtido nas duas condições de pressão no aumento de escala. Observa-se que para a condição de 20 MPa o COM é menor. Neste caso específico o aumento da pressão no processo de extração reduz significativamente o rendimento, o que contribui no aumento do custo de manufatura.

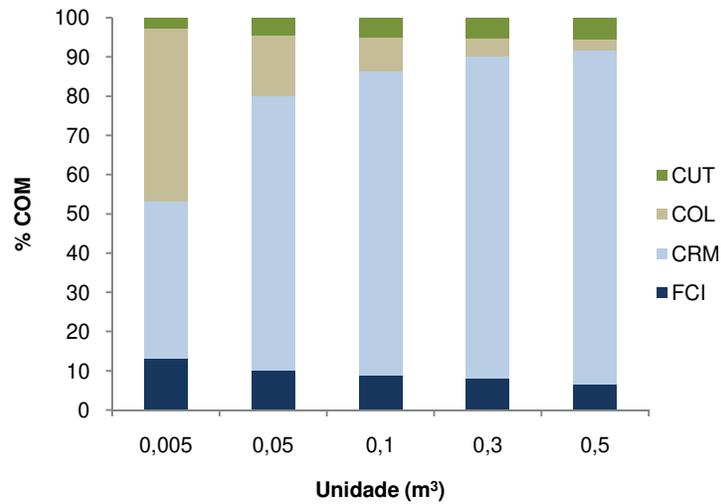
A Figura 5.57 e Figura 5.58 mostram que o custo de manufatura diminui a medida que a capacidade do equipamento é incrementada.



**Figura 5.56** - Comparação do COM do extrato de borra obtido a 20 e 35 MPa por tecnologia supercrítica em equipamentos de diferente capacidade.



**Figura 5.57** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de borra obtido na condição de 20 MPa e 40 °C em equipamentos de extração supercrítica de diferentes capacidades.



**Figura 5.58** - Distribuição dos custos que compõem o custo de manufatura do extrato de borra obtido na condição de 35 MPa e 40 °C em equipamentos de extração supercrítica de diferentes capacidades.



## 6 CONCLUSÕES

O rendimento global ( $X_0$ ) da extração com etanol em leito agitado para amostra bagaço de uva foi de  $8,2 \pm 0,2$  % enquanto que para amostra de borra foi de  $16,8 \pm 0,2$  %. Esses rendimentos máximos foram atingidos após 300 e 210 minutos de extração respectivamente.

O rendimento global ( $X_0$ ) da extração com etanol em sistema soxhlet para amostra de bagaço de uva foi de  $10,4 \pm 0,5$  % enquanto que para amostra de borra foi de  $27,6 \pm 0,4$  %. O rendimento de extrato de bagaço de uva obtido sob este método de extração foi menor comparado ao obtido por outros autores.

Através das isotermas de rendimento global (IRG) para bagaço de uva, determinou-se um pequeno aumento no rendimento da extração quando a pressão foi aumentada de 20 MPa para 40 MPa. No entanto, a influência positiva da pressão no rendimento de extração foi rejeitada uma vez que maiores rendimentos foram obtidos nas OECs para a condição de baixa pressão (20 MPa) tanto para bagaço de uva quanto para borra.

Das OECs realizadas para bagaço de uva, observou-se uma pequena diferença no rendimento de extração entre ambas as pressões estudadas (20 e 35 MPa) após atingido um  $S_{(CO_2)}/F$  de 50. No caso da borra, uma diferença maior é observada incluso antes de atingir um  $S_{(CO_2)}/F$  de 25.

Os rendimentos globais ( $X_0$ ) de extração com  $CO_2$  supercrítico e etanol 10 % (m/m) para bagaço de uva a 20 e 35 MPa, considerando um  $S_{(CO_2)}/F$  de  $79,3 \pm 0,3$ , foram  $5,31 \pm 0,03$  e  $4,96 \pm 0,02$  %, respectivamente. No caso da borra, considerando um  $S_{(CO_2)}/F$  de  $134,4 \pm 0,5$ , os rendimentos globais de extração obtidos a 20 e 35 MPa foram  $8,2 \pm 0,4$  e  $5,3 \pm 0,1$  %, respectivamente.

Os ensaios cinéticos permitiram constatar que no tempo de processo ( $t_p$ ) estimado pela intersecção das retas da etapa CER e DC se pode extrair mais de 70 % de extrato para bagaço de uva. Por outro lado, para borra, apenas foi possível extrair entre 50 e 65 % do extrato.

A análise por CCD permitiu o monitoramento dos ensaios. Além o uso dos reveladores NP e DPPH foram importantes para o monitoramento de flavonóides e substâncias antioxidantes, respectivamente. O uso de padrão de quercetina permitiu verificar a sua presença nos extratos analisados.

Através das análises por CCD identificou-se quercetina nos extratos de borra obtidos pelos três métodos de extração estudados. No entanto, quercetina apenas foi observada nos extratos de bagaço de uva obtidos por SFE apresentando uma banda de menor intensidade à observada para os extratos de borra.

Também, constatou-se uma pequena diferença na composição entre os extratos de bagaço de uva e os extratos de borra obtidos pelas três metodologias de extração estudadas (leito agitado, sohxlet, CO<sub>2</sub> supercrítico e etanol 10%), sendo em todos os casos, os extratos de borra mais ricos em compostos fenólicos e substâncias antioxidantes.

A análise por CLAE permitiu verificar que extratos de bagaço de uva ricos em compostos fenólicos eram obtidos mais rapidamente quando utilizada a menor condição de pressão.

Através de CLAE foram identificados nos extratos de bagaço de uva obtidos via SFE: ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido vanílico, ácido p - hidroxibenzoico e quercetina hidratada. Não foi detectada a presença de resveratrol nos extratos analisados.

O simulador de processos SuperPro Designer® apresentou resultados bastante detalhados, permitiu modificações nas operações unitárias envolvidas no processo estudado e forneceu análises do gasto energético e do balanço de massa bem detalhadas em todas as etapas do processo.

O tempo de processo ( $t_p$ ) estimado pelo ajuste das OECs para bagaço de uva, não concordou com o tempo no qual se obteve menor custo de manufatura (COM). Porém, o ajuste realizado às OECs de borra estimou eficientemente o tempo de processo no qual o COM menor foi obtido. Os extratos de borra obtidos por extração supercrítica e etanol

apresentaram maior COM comparados aos extratos de bagaço de uva obtidos sob o mesmo método de extração isto devido principalmente ao alto custo da matéria-prima.

Foi verificado pela simulação do aumento de escala do processo de extração supercrítica que o custo de manufatura (COM) sofre pouca variação quando se trabalha com equipamentos de grande capacidade.



## 7 REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, C. L. C. Extração Supercrítica de Matrizes Vegetais Oleaginosas: rendimento global, cinética de extração, composição química e atividade antioxidante. Campinas, 2008, **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas.
- ALEKSOVSKI, S.; SOVOVÁ, H.; ĆURAPOVA, B.; POPOSKA F. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and Soxhlet extraction of grape seed oils, **Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia** 17 (198) 129-134.
- ASAE. **Standards Methods of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving**. ASAE, 1998, S319.3, 547.
- BERNARDO-GIL, M. G.; RIBEIRO, M. A.; ESQUÍVEL, M. M. Produção de extratos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Biotecnologia: Métodos em Biotecnologia**, Dezembro 73 (2002) 14-21.
- BRAGA, M. Obtenção de compostos bioativos de *Curcuma longa* L. e *Lippia Alba* M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo. Campinas, 2005, **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas.
- BRUNNER, G. Supercritical Fluids: Technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering** 67 (2005) 21-33.
- BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S. BILIĆ, M.; VALIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering** 81 (2007) 236-242.
- BUSTAMANTE, M. A.; MORAL, R.; PAREDES, C.; PÉREZ-ESPINOZA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PÉREZ-MURCIA, M. D. Agrochemical characterization of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management** 28 (2008) 372-380.
- CALIENES, C. A. Cadeia de valor do pisco peruano: O caso da Associação Peru Pisco Export. Porto Alegre, 2007, **Dissertação** (Mestre em Administração) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- CALLEGARI, L. J. L. Cromatografia em camada delgada. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (Org.) Fundamentos de Cromatografia. Editora Unicamp, **2006**, p.67-86.
- CAMPOS, L. M. A. S.; LEIMANN, F. V.; PEDROSA, R. C.; FERREIRA, S. R. S. Free radical scavenging of grape pomace extracts from Cabernet sauvignon (*Vitis vinifera*). **Bioresource Technology** 99 (2008) 8413-8420.
- CAMPOS, L. M. A. S. Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*): parâmetros do processo e modelagem matemática, Florianópolis, 2005, **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- CASSAS, L.; MANTELL, C.; RODRIGUEZ, M.; MARTINEZ DE LA OSSA E. J.; DE ORY I; CAROL, I.; BLANDINO A. Extraction of resveratrol from the pomace of Palomino fino grapes by supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Engineering** 96 (2010) 304-308.
- CASAZZA, A.; ALIAKBARIAN, B.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.; PEREGO, P. Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques. **Journal of Food Engineering** 100 (2010) 50-55.
- EL COMERCIO**, Gastronomía, Edición 10 de Marzo de 2011. Disponível em <<http://elcomercio.pe/gastronomia/725538/noticia-destino-final-que-paises-se-exporta-nuestro-pisco>>. Acessado em 20 março 2011.
- ESAN** (*Escuela de Administración en Negocios*). Boletín diario de noticias de la ESAN, febrero, 2011. Disponível em: <<http://www.esan.edu.pe/newsletter/2011/02/produccion-de-pisco-se-incremento-en-36-en-el-2010.html>>. Acessado em 14 maio 2011.
- FAMUYIWA, O.; OUGH, C. S. Grape pomace: possibilities as animal feed. **American Journal of Enology and Viticulture** 39(2) (1982) 44-46.
- FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES)**. Statistics 2009. FAOSTAT- Agriculture. Countries by commodity. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 11 maio 2011.
- FIORI, L.; BASSO, D.; COSTA, P. Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling. **Journal of Supercritical Fluids** 47 (2008) 174-181.

- FREUND, R. J.; LITTELL, R. C. SAS System for Regression –SAS Series in Statistical Applications, **SAS Institute Inc.**, NC, USA, 1995.
- GARCIA-MERINO, M.; RIVAS-GONZALO, J.; IBÁÑEZ, GARCÍA-MORENO. Recovery of catechins and proanthocyanidins from winery by-products using supercritical water extraction. **Analytica Chimica Acta** 563 (2006) 44-50.
- GRAPESEED OIL. 2012. Disponível em: <grapeseed-oil.org>. Acessado em 5 janeiro 2012
- HUERTAS-VALLEJOS, L. Historia de la producción de Vino e Pisco en el Perú. **Revista Universum** 2 (2004) 44-61.
- INDECOPI**, Norma Técnica Peruana 211:011: Alcoholic Beverages. Pisco. Requirements, 2006.
- INDECOPI**. Regulamento de la denominación de origen pisco. 2011. Disponível em <[http://www.indecopi.gob.pe/repositorioaps/0/11/jer/deno\\_info\\_utildenorige/Reglamento\\_DO-PISCO.pdf](http://www.indecopi.gob.pe/repositorioaps/0/11/jer/deno_info_utildenorige/Reglamento_DO-PISCO.pdf)> .Acesso em 20 junho 2011
- JIM, B.; KELLY, J. M. Wine Industry Residues. Australia, Springer Science + Business Media B. (2009) 293-311.
- JORNAL OFICIAL DA UNIAO EUROPEIA**. Especificações principais da ficha técnica relativa ao pisco. 2011. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2011:141:0016:0018:PT:PDF>>. Acessado em 15 maio 2011.
- KAKUDA, Y. Supercritical fluid technology for extraction of bioactive components. In: SHI, J.; KASSAMA, L. S. Functional food ingredients and nutraceuticals. CRC Press – Taylor and Francis Group, 2006, p. 3-43.
- KAMFFER, Z. Carotenoid and chlorophyll content of Vitis vinifera cv. Merlot grapes during ripening with reference to variability in grapevine water status and vigour. Stellenbosh University, 2009, **Dissertação** (Mestrado em Ciências Agrícolas). Stellenbosch University.
- KAMMERER, D.; CARLE, R. Process strategies for the recovery and isolation of phenolic compounds from winery by-products. **EJEAFChe** 7 (2008) 3226-3230.
- LAFKA, T. I.; SINANOGLU, V.; LAZOS, E. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. **Food Chemistry** 104 (2007) 1206-1214.

- LEAL, P. F. Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste de vapor. Campinas, 2008, **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.
- LOULI, V.; RAGOSSIS, N.; MAGOULAS, K. Recovery of phenolic antioxidants from wine industry by-products. **Bioresource Technology** 92 (2004) 201-208.
- MAIER, T.; SCHIEBER, A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry** 112 (2009) 551-559.
- MEIRELES, M. A. A. Extraction of Bioactive Compounds from Latin American Plants. In: MARTINEZ, J. (Org.) *Supercritical Fluid Extraction of nutraceuticals and bioactive compounds*. Boca Raton: CRC Press – Taylor and Francis Group, **2008**, p. 243-274.
- MENDES, M. A.; DE ARAUJO, J. H. B. Transformação de resíduos da indústria vinícola em produtos de interesse comercial. **Proceedings of the 1<sup>st</sup> MICTI- Mostra de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar**. Camboriú, Santa Catarina, Outubro 16-17, 2006.
- MINAG (Ministério de Agricultura - Peru)**. Dirección de Estadística. Informe de registro de productores de uva en las regiones de Ica, Arequipa, Moquegua, Tacna y Lima provincias. 2008. Disponível em: <<http://www.minag.gob.pe/download/pdf/herramientas/boletines/DocumentoFinalVid.pdf>>. Acesso em: 06 abril 2011.
- MOURA, L. S.; CARVALHO-JUNIOR, R. N.; QUISPE-CONDORI, S.; ROSA, P. T. V.; MING, L. C.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the global yield for the system fenel (*Foeniculum vulgare*) + CO<sub>2</sub>. In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, **2003**, Versailles, França.
- MURGA, R.; RUIZ, R.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J. L. Extraction of Natural Complex Phenols and Tannins from Grape Seeds by Supercritical Mixtures of Carbon dioxide and alcohol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 48 (2000) 3408-3412.
- MURGA, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J. L. Solubility of some phenolic compounds contained in grape seeds, in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids** 23 (2002) 113-121.
- NAVARRO-DÍAZ, H. J.; CARVALHO, G. C.; LEAL, P. F.; PRADO, J. M.; MEIRELES, M. A. A. Obtaining of extracts from *Origanum vulgare* and *Cordia verbenácea* via supercritical technology and steam distillation: process and economical study. In: *9th International Symposium on Supercritical Fluids*, **2009**, Arcachon, França.

- NEGRO, C.; TOMMAS, I. L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology** 87 (2003) 41-44.
- OLIVEIRA, D. A. Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) das variedades *Merlot* e *Syrah*. Florianópolis, 2010. **Dissertação** (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina.
- PASSOS, C. P.; SILVA, R. M.; DA SILVA, F. A.; COIMBRA, M. A., SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity. **Chemical Engineering Journal** 160 (2010) 634-640.
- PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Fragrance Journal**. v. 22, 2007, p. 407-413.
- PEREIRA, C. G.; ROSA, P. V. T.; MEIRELES, M. A. A. Extraction and isolation of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* A.DC: Technical and economical analysis. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 40, 2007, p. 232-238.
- PRADO, I. M. Uso de Simulador no Estudo de Aumento de Escala e Viabilidade Econômica do Processo de Extração Supercrítica de Produtos Naturais. Campinas, 2009, **Dissertação** (Mestre em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.
- PRADO, I. M.; ALBUQUERQUE, C. L. C.; CAVALCANTI, R. N.; MEIRELES, M. A. A. Use of commercial process simulator to estimate the cost of manufacturing (COM) of carotenoids obtained via supercritical technology from palm and buriti trees. In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, **2009a**, Arcachon, França.
- PRADO, J. M. Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leite fixo. Campinas, 2010, **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.
- PRADO, J. M.; ASSIS, A. R.; MARÓSTICA-JUNIOR, M. R.; MEIRELES, M. A. A. Manufacturing cost of supercritical extracted oils and carotenoids from Amazonian plants. **Journal of Food Process Engineering** 33 (2010) 348-369.
- PRADO, J. M.; DALMOLIN, I.; CARARETO, N. D. D.; BASSO, R. C.; MEIRELES, A. J. A.; OLIVEIRA, J. V.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction

- of grape seed: Process scale up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering** 109 (2012) 249-257.
- PRADO, J. M.; LEAL, P. F.; MEIRELES, M. A. A. Comparison of manufacturing cost of thyme extract obtained by supercritical fluid extraction and steam distillation. In: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, **2009b**, Arcachon, França.
- PRODUCE (Ministério de la Producción – Peru)**. Noticias del sector, 2010. Disponível em: <<http://www.produce.gob.pe>> Acessado em: 2 abril 2011.
- PROPISCO**. Uva da variedade *Uvina*. 2011. Disponível em: <<http://www.propisco.org/variedades/uvina/>>. Acesso em: 08 julho 2011.
- ROSTAGNO, M. A.; MANCHÓN, N.; D'ARRIGO, M.; GUILLAMÓN, E.; VILLARES, A.; GARCÍA-LAFUENTE, A.; RAMOS, A.; MARTÍNEZ, J. A. Fast and simultaneous determination of phenolic compounds and caffeine in teas, mate, instant coffee, soft drink and energetic drink by high-performance liquid chromatography using a fused-core column. **Analytica Chimica Acta** 685 (2011) 204-211.
- QUISPE-CONDORI, S. Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas de extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenácea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*. Campinas, 2005, **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas.
- RODRIGUES, V. M.; SOUSA, M. B. D.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO<sub>2</sub>: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure + solute + solvent. **Journal of Supercritical Fluids** 22 (2002) 21-36.
- RODRIGUEZ-MONTEALEGRE, R.; ROMERO-PECES, R.; CHACÓN VOZMEDIANO, J. L.; MARTÍNEZ-GASCUEÑA, J.; GARCIA-ROMERO, E. Phenolic compounds in skin and seed of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. **Journal of Food Composition and Analysis** 19 (2006) 687-693.
- ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering** 67 (2005) 235-240.
- SILVA L. M. L. R. Caracterização dos subprodutos da vinificação. **Revista Millenium** on.Line do Instituto Superior Politécnico de Viseu. Edição 1647-662X, Outubro 2003.

Disponível em: <<http://www.ipv.pt/millennium /millennium28/10.pdf>>. Acessado em: 20 agosto 2011.

SOUQUET, J.; CHEYNIER, V.; BROSSAUD, F.; MOUTOUNET, M. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. **Phytochemistry** 43 (1996) 509-512.

TAKEUCHI, T. M. Extração supercrítica de macela, cravo-da-índia e vetiver: aspectos tecnológicos e econômicos. Campinas, 2009, **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes. 2<sup>nd</sup> Ed. Prentice Hall, EUA, **2003**, p. 907.

**UNIVERSIDADE DE CÁDIZ**, Departamento de química Orgánica. Laboratório de Subproductos Agrícolas, 1998. Disponível em: <[http://www2.uca.es/dept/quimica\\_organica/byprodrlinea.htm](http://www2.uca.es/dept/quimica_organica/byprodrlinea.htm)>. Acessado em: 12 janeiro 2011.

VEGGI, P. C. Obtenção de extratos vegetais por diferentes métodos de extração: estudo experimental e simulação dos processos. Campinas, 2009, **Dissertação** (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas.

WAGNER, H.; BLADT, S. Plant Drug Analysis: A Thin Layer Chromatography Atlas. Springer, 2<sup>nd</sup> Edition. **1996**.

XU, C.; ZHANG, Y.; CAO, L.; LU, J. Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grow in China. **Food Chemistry** 119 (2010a) 1557-1565.

XU, C.; ZHANHG, Y.; WANG, J.; LU, J. Extraction, distribution and characterization of phenolic compounds and oil in grape seeds. **Food Chemistry** 122 (2010b) 688-694.

YILMAZ, Y.; TOLEDO, R. Oxygen radical absorbance capacities of grape/ wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis** 19 (2006) 41-48.



## 8 ANEXOS

### ANEXO 8.1 – Dados dos ensaios cinéticos

**Tabela 8.1** – Dados do ensaio cinético de bagaço de uva a 20 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	96,58	96,66	0,08	0,08	0,05	0,05	0,01	2,59	0,40	0,40
20	96,77	96,85	0,08	0,16	0,04	0,10	0,01	4,82	0,41	0,81
30	96,77	96,84	0,06	0,22	0,06	0,16	0,02	7,82	0,32	1,13
40	96,69	96,75	0,06	0,28	0,05	0,21	0,03	10,44	0,29	1,43
50	96,47	96,52	0,06	0,34	0,05	0,26	0,03	13,06	0,29	1,71
60	96,65	96,71	0,06	0,40	0,05	0,31	0,04	15,68	0,30	2,02
70	96,39	96,45	0,06	0,45	0,05	0,37	0,05	18,32	0,28	2,30
80	96,83	96,88	0,05	0,51	0,05	0,42	0,05	20,92	0,28	2,58
90	96,98	97,03	0,05	0,56	0,05	0,47	0,06	23,51	0,26	2,84
100	96,97	97,02	0,05	0,60	0,05	0,52	0,07	26,07	0,25	3,08
110	96,43	96,48	0,05	0,65	0,05	0,57	0,07	28,61	0,23	3,31
120	97,32	97,36	0,04	0,69	0,05	0,63	0,08	31,26	0,22	3,53
130	97,26	97,30	0,04	0,73	0,05	0,68	0,09	33,85	0,19	3,72
140	97,23	97,27	0,04	0,77	0,05	0,73	0,09	36,56	0,18	3,90
150	96,74	96,77	0,03	0,80	0,05	0,78	0,10	39,11	0,16	4,07
160	96,96	96,99	0,03	0,83	0,05	0,83	0,10	41,72	0,15	4,21
170	96,77	96,80	0,03	0,85	0,05	0,89	0,11	44,33	0,14	4,35
180	96,34	96,36	0,02	0,88	0,05	0,94	0,12	46,98	0,11	4,46
190	96,48	96,50	0,02	0,90	0,05	0,99	0,12	49,61	0,11	4,57
200	96,71	96,73	0,02	0,91	0,05	1,04	0,13	52,23	0,09	4,66
210	96,55	96,59	0,04	0,96	0,05	1,10	0,14	54,89	0,22	4,88
230	96,47	96,49	0,03	0,98	0,10	1,20	0,15	60,06	0,13	5,01
250	96,68	96,70	0,02	1,00	0,10	1,30	0,16	65,23	0,11	5,11
270	96,88	96,90	0,02	1,02	0,11	1,41	0,18	70,49	0,10	5,21
300	96,24	96,27	0,02	1,05	0,16	1,57	0,20	78,33	0,12	5,33
L	96,62	96,65	0,03	1,08	-	-	-	-	0,18	5,51

**Tabela 8.2** - Dados do ensaio cinético de bagaço de uva a 20 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	97,10	97,17	0,08	0,08	0,05	0,05	0,01	2,55	0,40	0,40
20	96,51	96,57	0,07	0,14	0,05	0,10	0,01	5,12	0,34	0,74
30	97,20	97,27	0,07	0,21	0,05	0,15	0,02	7,69	0,34	1,08
40	97,16	97,22	0,06	0,27	0,05	0,21	0,03	10,29	0,29	1,37
50	96,59	96,64	0,05	0,32	0,05	0,26	0,03	12,93	0,28	1,65
60	96,66	96,71	0,05	0,38	0,05	0,31	0,04	15,54	0,28	1,93
70	97,16	97,22	0,05	0,43	0,05	0,36	0,05	18,17	0,28	2,20
80	96,84	96,89	0,05	0,49	0,05	0,41	0,05	20,74	0,27	2,47
90	96,74	96,79	0,05	0,53	0,05	0,47	0,06	23,29	0,25	2,72
100	97,09	97,14	0,05	0,58	0,05	0,52	0,07	25,88	0,24	2,96
110	96,95	96,99	0,04	0,63	0,05	0,57	0,07	28,48	0,22	3,19
120	96,50	96,54	0,04	0,67	0,05	0,62	0,08	31,08	0,20	3,39
130	96,37	96,41	0,04	0,70	0,05	0,67	0,09	33,67	0,19	3,58
140	96,42	96,45	0,03	0,74	0,05	0,73	0,09	36,35	0,18	3,75
150	96,63	96,65	0,03	0,76	0,05	0,78	0,10	38,94	0,15	3,90
160	96,97	97,00	0,03	0,79	0,05	0,82	0,10	41,25	0,14	4,04
170	96,94	97,00	0,06	0,85	0,05	0,88	0,11	43,85	0,29	4,33
180	96,99	97,02	0,02	0,87	0,05	0,93	0,12	46,42	0,12	4,45
190	96,88	96,90	0,02	0,89	0,05	0,98	0,12	49,01	0,10	4,55
200	97,00	97,02	0,02	0,91	0,05	1,03	0,13	51,55	0,08	4,63
210	97,11	97,12	0,01	0,92	0,05	1,08	0,14	54,13	0,07	4,70
230	97,02	97,07	0,05	0,98	0,10	1,19	0,15	59,36	0,27	4,97
250	97,11	97,13	0,02	0,99	0,10	1,29	0,16	64,56	0,10	5,07
270	97,06	97,07	0,02	1,01	0,10	1,39	0,18	69,75	0,09	5,16
300	96,92	96,94	0,02	1,04	0,16	1,55	0,20	77,54	0,12	5,28
L	96,83	96,86	0,03	1,06	-	-	-	-	0,13	5,41

**Tabela 8.3** - Dados do ensaio cinético de bagaço de uva a 35 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO2 (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	96,85	97,00	0,15	0,15	0,07	0,07	0,01	3,39	0,74	0,74
20	96,94	97,03	0,09	0,24	0,07	0,14	0,02	6,78	0,46	1,20
30	97,01	97,08	0,06	0,30	0,07	0,20	0,02	10,17	0,31	1,51
40	96,34	96,39	0,06	0,35	0,07	0,27	0,03	13,61	0,29	1,80
50	96,72	96,78	0,06	0,42	0,07	0,34	0,04	17,04	0,33	2,13
60	96,80	96,85	0,05	0,47	0,07	0,41	0,05	20,46	0,28	2,41
70	97,06	97,12	0,06	0,53	0,07	0,48	0,05	23,85	0,28	2,69
80	96,57	96,62	0,05	0,58	0,07	0,55	0,06	27,26	0,27	2,96
90	96,95	96,99	0,05	0,63	0,07	0,62	0,07	30,74	0,25	3,21
100	96,89	96,93	0,04	0,67	0,07	0,68	0,08	34,23	0,22	3,42
120	96,51	96,58	0,07	0,74	0,14	0,82	0,09	41,08	0,37	3,80
140	96,56	96,62	0,06	0,81	0,14	0,96	0,11	47,93	0,31	4,11
160	96,80	96,85	0,05	0,86	0,14	1,10	0,12	54,76	0,26	4,37
180	96,28	96,32	0,04	0,90	0,14	1,23	0,14	61,58	0,21	4,58
200	97,18	97,21	0,03	0,93	0,14	1,37	0,15	68,39	0,18	4,76
220	96,99	97,01	0,03	0,96	0,13	1,50	0,17	75,09	0,14	4,90
240	96,57	96,58	0,02	0,98	0,14	1,64	0,18	81,87	0,08	4,99
260	96,66	96,67	0,02	0,99	0,14	1,77	0,20	88,67	0,08	5,06
280	96,60	96,61	0,01	1,01	0,14	1,91	0,21	95,45	0,07	5,14
300	96,99	97,00	0,02	1,02	0,14	2,05	0,23	102,51	0,08	5,22
330	96,56	96,58	0,02	1,05	0,20	2,25	0,25	112,44	0,12	5,33
L	96,42	96,47	0,04	1,09	-	-	-	-	0,23	5,56

**Tabela 8.4** - Dados do ensaio cinético de bagaço de uva a 35 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	90,63	90,72	0,09	0,09	0,05	0,05	0,01	2,66	0,43	0,43
20	88,70	88,79	0,09	0,18	0,05	0,11	0,01	5,34	0,46	0,90
30	91,68	91,75	0,07	0,24	0,05	0,16	0,02	8,03	0,35	1,24
40	88,40	88,46	0,05	0,30	0,05	0,21	0,02	10,60	0,28	1,52
50	88,76	88,82	0,05	0,35	0,05	0,27	0,03	13,30	0,28	1,80
60	89,60	89,65	0,05	0,40	0,05	0,32	0,03	15,93	0,23	2,03
70	90,16	90,21	0,04	0,44	0,05	0,37	0,04	18,54	0,23	2,26
80	90,95	91,00	0,05	0,49	0,05	0,42	0,05	21,15	0,24	2,50
90	89,19	89,24	0,05	0,54	0,05	0,48	0,05	23,77	0,25	2,76
100	88,27	88,31	0,04	0,58	0,05	0,53	0,06	26,30	0,20	2,96
120	89,71	89,79	0,07	0,65	0,10	0,63	0,07	31,50	0,37	3,33
140	88,56	88,62	0,07	0,72	0,10	0,73	0,08	36,61	0,36	3,69
160	88,48	88,52	0,05	0,77	0,10	0,83	0,09	41,72	0,23	3,91
180	88,93	88,98	0,05	0,82	0,10	0,94	0,10	46,83	0,26	4,17
200	89,08	89,13	0,04	0,86	0,10	1,04	0,11	51,96	0,23	4,40
220	88,69	88,72	0,03	0,90	0,10	1,14	0,13	57,12	0,17	4,57
240	88,34	88,37	0,02	0,92	0,10	1,25	0,14	62,27	0,12	4,69
260	89,24	89,26	0,02	0,94	0,10	1,35	0,15	67,38	0,11	4,80
280	88,88	88,90	0,02	0,96	0,10	1,45	0,16	72,60	0,11	4,91
300	89,00	89,01	0,01	0,97	0,10	1,55	0,17	77,70	0,06	4,97
320	88,59	88,60	0,02	0,99	0,10	1,66	0,18	82,82	0,08	5,04
340	88,56	88,58	0,02	1,01	0,10	1,76	0,19	87,95	0,11	5,15
L	88,44	88,50	0,06	1,07	-	-	-	-	0,32	5,46

**Tabela 8.5** - Dados do ensaio cinético de borra a 20 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	90,26	90,36	0,10	0,10	0,07	0,07	0,01	4,52	0,73	0,73
20	91,14	91,26	0,13	0,22	0,07	0,14	0,02	9,03	0,95	1,68
30	88,47	88,56	0,09	0,31	0,07	0,20	0,02	13,55	0,69	2,37
40	88,91	88,99	0,08	0,40	0,07	0,27	0,03	18,21	0,64	3,01
50	90,69	90,75	0,06	0,46	0,07	0,34	0,04	22,71	0,49	3,50
60	89,34	89,40	0,06	0,52	0,07	0,41	0,05	27,41	0,48	3,98
70	88,55	88,60	0,05	0,57	0,07	0,48	0,05	31,92	0,39	4,37
80	88,20	88,24	0,05	0,62	0,07	0,55	0,06	36,44	0,35	4,72
90	90,57	90,62	0,04	0,66	0,07	0,61	0,07	40,84	0,33	5,04
100	91,07	91,11	0,04	0,71	0,07	0,68	0,08	45,35	0,32	5,37
120	88,65	88,73	0,07	0,78	0,14	0,82	0,09	54,44	0,56	5,93
140	88,16	88,23	0,07	0,85	0,14	0,95	0,11	63,47	0,51	6,43
160	88,57	88,63	0,06	0,90	0,14	1,09	0,12	72,50	0,43	6,87
180	88,15	88,20	0,05	0,96	0,14	1,22	0,14	81,59	0,40	7,27
200	89,72	89,77	0,05	1,00	0,14	1,36	0,15	90,62	0,36	7,63
220	88,59	88,64	0,04	1,05	0,14	1,50	0,17	99,65	0,33	7,96
240	88,50	88,54	0,04	1,08	0,14	1,63	0,18	108,68	0,29	8,24
260	88,88	88,92	0,04	1,13	0,13	1,77	0,20	117,66	0,31	8,55
280	89,89	89,92	0,03	1,16	0,14	1,90	0,21	126,69	0,25	8,80
300	88,24	88,27	0,04	1,19	0,14	2,04	0,23	135,75	0,27	9,08
320	88,08	88,10	0,03	1,22	0,14	2,17	0,24	144,78	0,21	9,28
340	89,05	89,08	0,03	1,25	0,14	2,31	0,26	153,78	0,19	9,47
360	89,31	89,33	0,02	1,27	0,14	2,44	0,27	162,80	0,18	9,65
380	88,30	88,33	0,02	1,29	0,14	2,58	0,29	171,81	0,18	9,83
400	88,78	88,80	0,02	1,32	0,14	2,71	0,30	180,84	0,17	10,00
420	89,07	89,09	0,02	1,34	0,14	2,85	0,32	189,84	0,15	10,15

**Tabela 8.5** - Dados do ensaio cinético de borra a 20 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
440	87,94	87,96	0,02	1,36	0,14	2,98	0,33	198,89	0,15	10,30
460	88,46	88,48	0,02	1,38	0,13	3,12	0,35	207,88	0,15	10,46
480	87,82	87,83	0,02	1,39	0,14	3,26	0,36	216,93	0,12	10,58
L	88,52	88,54	0,02	1,41	-	-	-	-	0,15	10,73

**Tabela 8.6** - Dados do ensaio cinético de borra a 20 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	89,14	89,23	0,10	0,10	0,07	0,07	0,01	4,55	0,74	0,74
20	88,43	88,54	0,11	0,21	0,07	0,14	0,02	9,10	0,86	1,60
30	90,34	90,44	0,10	0,31	0,07	0,20	0,02	13,65	0,74	2,34
40	88,24	88,31	0,07	0,38	0,07	0,27	0,03	18,22	0,54	2,89
50	88,09	88,16	0,07	0,44	0,07	0,34	0,04	22,77	0,50	3,38
60	88,50	88,56	0,06	0,50	0,07	0,41	0,05	27,27	0,43	3,81
70	88,37	88,41	0,04	0,54	0,07	0,48	0,05	31,91	0,32	4,13
80	88,11	88,15	0,05	0,59	0,07	0,55	0,06	36,46	0,34	4,47
90	88,20	88,24	0,04	0,63	0,07	0,62	0,07	41,03	0,29	4,76
100	88,10	88,13	0,04	0,66	0,07	0,68	0,08	45,58	0,27	5,04
120	88,51	88,58	0,07	0,73	0,14	0,82	0,09	54,72	0,51	5,55
140	91,07	91,12	0,05	0,78	0,14	0,96	0,11	63,82	0,41	5,96
160	88,30	88,35	0,05	0,83	0,14	1,09	0,12	72,92	0,38	6,34
180	88,43	88,48	0,05	0,88	0,14	1,23	0,14	82,01	0,35	6,69
200	88,30	88,34	0,04	0,92	0,14	1,37	0,15	91,18	0,32	7,01
220	89,54	89,58	0,04	0,96	0,14	1,50	0,17	100,30	0,31	7,32
240	90,88	90,91	0,04	1,00	0,14	1,64	0,18	109,38	0,30	7,62
260	88,73	88,76	0,03	1,04	0,14	1,78	0,20	118,59	0,27	7,88

**Tabela 8.6** - Dados do ensaio cinético de borra a 20 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
280	88,79	88,83	0,03	1,07	0,13	1,91	0,21	127,55	0,25	8,13
300	87,80	87,83	0,03	1,10	0,14	2,05	0,23	136,65	0,23	8,36
320	87,82	87,85	0,03	1,13	0,14	2,19	0,24	145,74	0,24	8,60
340	89,81	89,84	0,03	1,16	0,14	2,32	0,26	154,84	0,22	8,81
360	88,79	88,82	0,03	1,18	0,14	2,46	0,27	163,91	0,20	9,01
380	88,60	88,63	0,03	1,21	0,14	2,59	0,29	172,99	0,20	9,21
400	88,65	88,68	0,02	1,23	0,14	2,73	0,30	182,09	0,18	9,39
420	89,88	89,90	0,02	1,26	0,14	2,87	0,32	191,18	0,17	9,56
440	88,90	88,93	0,03	1,29	0,14	3,00	0,33	200,28	0,26	9,82
460	88,80	88,82	0,02	1,31	0,14	3,14	0,35	209,33	0,16	9,97
480	88,36	88,38	0,02	1,33	0,14	3,28	0,36	218,43	0,14	10,12
L	88,23	88,25	0,02	1,35	-	-	-		0,15	10,26

**Tabela 8.7** - Dados do ensaio cinético de borra a 35 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	88,48	88,51	0,03	0,03	0,05	0,05	0,01	3,41	0,25	0,25
20	89,15	89,22	0,06	0,10	0,05	0,10	0,01	6,82	0,49	0,74
30	89,49	89,53	0,04	0,14	0,05	0,15	0,02	10,27	0,33	1,07
40	88,64	88,67	0,03	0,17	0,05	0,21	0,02	13,78	0,24	1,32
50	87,70	87,73	0,03	0,20	0,05	0,26	0,03	17,19	0,22	1,54
60	88,79	88,82	0,03	0,23	0,05	0,31	0,03	20,59	0,21	1,74
70	88,71	88,74	0,03	0,26	0,05	0,36	0,04	24,08	0,20	1,95
80	87,93	87,96	0,02	0,28	0,04	0,40	0,05	26,81	0,17	2,12
90	89,26	89,28	0,02	0,30	0,06	0,46	0,05	30,92	0,19	2,31
100	87,87	87,89	0,02	0,33	0,05	0,52	0,06	34,37	0,18	2,49

**Tabela 8.7** - Dados do ensaio cinético de borra a 35 MPa e 40°C – 1ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
120	88,93	88,97	0,04	0,37	0,10	0,62	0,07	41,23	0,31	2,80
140	88,82	88,85	0,04	0,41	0,10	0,72	0,08	48,09	0,28	3,08
160	88,70	88,74	0,04	0,45	0,10	0,82	0,09	54,95	0,30	3,38
180	88,68	88,72	0,04	0,48	0,10	0,93	0,10	61,75	0,28	3,66
200	89,02	89,05	0,03	0,51	0,10	1,03	0,11	68,56	0,24	3,91
220	88,95	88,98	0,03	0,55	0,10	1,13	0,12	75,38	0,24	4,15
240	88,71	88,74	0,03	0,58	0,10	1,23	0,14	82,12	0,23	4,38
260	88,13	88,16	0,03	0,60	0,10	1,33	0,15	88,94	0,22	4,60
280	88,20	88,22	0,03	0,63	0,10	1,44	0,16	95,75	0,21	4,81
300	89,20	89,23	0,02	0,66	0,10	1,54	0,17	102,59	0,18	4,99
330	89,13	89,16	0,04	0,69	0,15	1,69	0,19	112,81	0,27	5,26
360	87,77	87,79	0,03	0,72	0,16	1,85	0,20	123,18	0,19	5,45
L	87,88	87,91	0,04	0,75	-	-	-	-	0,27	5,73

**Tabela 8.8** - Dados do ensaio cinético de borra a 35 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	88,46	88,54	0,08	0,08	0,07	0,07	0,01	4,38	0,61	0,61
20	89,44	89,51	0,07	0,14	0,07	0,13	0,02	8,81	0,50	1,10
30	88,07	88,11	0,04	0,19	0,07	0,20	0,02	13,33	0,33	1,44
40	89,39	89,43	0,04	0,23	0,07	0,27	0,03	17,89	0,29	1,73
50	89,07	89,11	0,03	0,26	0,07	0,34	0,04	22,41	0,27	1,99
60	88,35	88,38	0,03	0,29	0,07	0,40	0,05	26,93	0,25	2,24
70	88,33	88,36	0,03	0,33	0,07	0,47	0,05	31,45	0,24	2,48
80	88,84	88,87	0,03	0,35	0,07	0,54	0,06	36,05	0,22	2,70
90	88,37	88,39	0,03	0,38	0,07	0,61	0,07	40,57	0,22	2,92

**Tabela 8.8** - Dados do ensaio cinético de borra a 35 MPa e 40°C – 2ª Experimentação.

t (min)	FC (g)	FC+E (g)	E (g)	E <sup>ac</sup> (g)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> <sup>ac</sup> (kg)	Etanol (kg)	S/F (b.u.)	Rend (%)	Rend <sup>ac</sup> (%)
100	88,78	88,81	0,03	0,41	0,07	0,68	0,08	45,11	0,22	3,13
120	89,21	89,26	0,06	0,47	0,14	0,81	0,09	54,24	0,42	3,55
140	89,11	89,16	0,05	0,52	0,14	0,95	0,11	63,30	0,37	3,92
160	89,01	89,05	0,04	0,56	0,14	1,08	0,12	72,36	0,31	4,23
180	89,15	89,19	0,04	0,60	0,13	1,22	0,14	81,38	0,31	4,55
200	88,50	88,54	0,04	0,63	0,14	1,35	0,15	90,42	0,28	4,83
220	87,95	87,98	0,03	0,67	0,14	1,49	0,17	99,48	0,26	5,09
240	88,36	88,39	0,03	0,70	0,14	1,62	0,18	108,52	0,23	5,31
260	89,07	89,10	0,03	0,73	0,14	1,76	0,20	117,56	0,23	5,55
280	89,43	89,46	0,03	0,76	0,13	1,89	0,21	126,56	0,22	5,76
300	89,32	89,34	0,03	0,78	0,14	2,03	0,23	135,60	0,20	5,96
330	89,02	89,05	0,03	0,82	0,20	2,23	0,25	149,16	0,26	6,22
360	88,37	88,40	0,03	0,85	0,20	2,43	0,27	162,60	0,25	6,47
390	88,33	88,36	0,03	0,88	0,20	2,63	0,29	176,05	0,24	6,71
420	89,32	89,35	0,03	0,91	0,20	2,84	0,32	189,54	0,23	6,95
450	89,03	89,06	0,03	0,94	0,20	3,04	0,34	202,99	0,22	7,17
480	88,27	88,30	0,02	0,97	0,20	3,24	0,36	216,64	0,19	7,36
L	89,31	89,33	0,03	0,99	-	-	-	-	0,21	7,56

ANEXO 8.2 – Ajuste do Spline com 3 retas usando o Software SAS

Ajuste para cinéticas de extração de bagaço de uva a 20 MPa e 40 °C

(1ª e 2ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	Squares
0	0.0720	0.0324	-0.0145	-0.0126	80.0000	200.0	0.3657
1	0.0873	0.0317	-0.0133	-0.0121	81.6718	188.9	0.2949
2	0.1026	0.0311	-0.0126	-0.0116	86.5884	183.2	0.2640
3	0.1026	0.0311	-0.0126	-0.0116	86.8443	183.0	0.2638

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	3
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.002955
Object	0.000798
Objective	0.263838
Observations Read	52
Observations Used	52
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	127.1	25.4159	4431.24	<.0001
Error	46	0.2638	0.00574		
Corrected Total	51	127.3			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.1026	0.0329	0.0364	0.1689
b1	0.0311	0.000691	0.0297	0.0325
b2	-0.0126	0.000909	-0.0144	-0.0108
b3	-0.0116	0.000805	-0.0132	-0.00998
knot1	86.8443	3.9359	78.9218	94.7669
knot2	183.0	4.1597	174.6	191.4

	Approximate Correlation Matrix					
	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2
b0	1.0000000	-0.8401681	0.6392720	0.0000000	0.3533866	0.0000000
b1	-0.8401681	1.0000000	-0.7608859	-0.0000000	-0.6529131	-0.0000000
b2	0.6392720	-0.7608859	1.0000000	-0.4755381	0.1253745	-0.3805080
b3	0.0000000	-0.0000000	-0.4755381	1.0000000	0.4194804	0.0230966
knot1	0.3533866	-0.6529131	0.1253745	0.4194804	1.0000000	0.2158756
knot2	0.0000000	-0.0000000	-0.3805080	0.0230966	0.2158756	1.0000000

	Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
	1	0	0.000	0	0	0.10264	-0.10264
	2	10	0.397	0	0	0.41330	-0.01630
	3	20	0.808	0	0	0.72396	0.08404
	4	30	1.132	0	0	1.03462	0.09738
	5	40	1.425	0	0	1.34528	0.07972
	6	50	1.715	0	0	1.65594	0.05906
	7	60	2.017	0	0	1.96659	0.05041
	8	70	2.302	0	0	2.27725	0.02475
	9	80	2.580	0	0	2.58791	-0.00791
	10	90	2.837	10	0	2.85880	-0.02180
	11	100	3.082	20	0	3.04343	0.03857
	12	110	3.315	30	0	3.22807	0.08693
	13	120	3.530	40	0	3.41270	0.11730
	14	130	3.719	50	0	3.59733	0.12167
	15	140	3.904	60	0	3.78197	0.12203
	16	150	4.068	70	0	3.96660	0.10140
	17	160	4.214	80	0	4.15123	0.06277
	18	170	4.350	90	0	4.33587	0.01413
	19	180	4.464	100	0	4.52050	-0.05650
	20	190	4.571	110	0	4.62401	-0.05301
	21	200	4.660	120	0	4.69260	-0.03260
	22	210	4.877	130	10	4.76119	0.11581
	23	230	5.006	150	30	4.89838	0.10762
	24	250	5.112	170	50	5.03556	0.07644
	25	270	5.208	190	70	5.17274	0.03526
	26	300	5.331	220	100	5.37852	-0.04752
	27	0	0.000	0	0	0.10264	-0.10264
	28	10	0.401	0	0	0.41330	-0.01230
	29	20	0.739	0	0	0.72396	0.01504
	30	30	1.077	0	0	1.03462	0.04238
	31	40	1.371	0	0	1.34528	0.02572
	32	50	1.649	0	0	1.65594	-0.00694
	33	60	1.927	0	0	1.96659	-0.03959
	34	70	2.202	0	0	2.27725	-0.07525
	35	80	2.473	0	0	2.58791	-0.11491
	36	90	2.720	10	0	2.85880	-0.13880
	37	100	2.962	20	0	3.04343	-0.08143
	38	110	3.187	30	0	3.22807	-0.04107
	39	120	3.390	40	0	3.41270	-0.02270
	40	130	3.576	50	0	3.59733	-0.02133

41	140	3.754	60	0	3.78197	-0.02797
42	150	3.899	70	0	3.96660	-0.06760
43	160	4.044	80	0	4.15123	-0.10723
44	170	4.331	90	0	4.33587	-0.00487
45	180	4.447	100	0	4.52050	-0.07350
46	190	4.545	110	0	4.62401	-0.07901
47	200	4.630	120	0	4.69260	-0.06260
48	210	4.702	130	10	4.76119	-0.05919
49	230	4.972	150	30	4.89838	0.07362
50	250	5.072	170	50	5.03556	0.03644
51	270	5.158	190	70	5.17274	-0.01474
52	300	5.282	220	100	5.37852	-0.09652

## Ajuste para cinéticas de extração de bagaço de uva a 35 MPa e 40 °C

### (1ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	Squares
0	0.3229	0.0351	-0.0206	-0.0110	80.0000	200.0	0.2499
1	0.3016	0.0360	-0.0198	-0.0120	74.1057	181.1	0.2110
2	0.3016	0.0360	-0.0198	-0.0120	73.8505	182.7	0.2093

NOTE: Convergence criterion met.

#### Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot2)	0.009141
Object	0.008143
Objective	0.209294
Observations Read	22
Observations Used	22
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	55.1224	11.0245	842.79	<.0001
Error	16	0.2093	0.0131		
Corrected Total	21	55.3316			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.3016	0.0738	0.1451	0.4581
b1	0.0360	0.00176	0.0322	0.0397
b2	-0.0198	0.00216	-0.0243	-0.0152
b3	-0.0120	0.00162	-0.0154	-0.00858
knot1	73.8505	5.5838	62.0132	85.6877
knot2	182.7	10.3875	160.7	204.7

		Approximate Correlation Matrix					
	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	
b0	1.0000000	-0.8366600	0.6827418	0.0000000	0.3190997	-0.0000000	
b1	-0.8366600	1.0000000	-0.8160325	-0.0000000	-0.6212650	-0.0000000	
b2	0.6827418	-0.8160325	1.0000000	-0.4472101	0.1767762	-0.3384420	
b3	0.0000000	-0.0000000	-0.4472101	1.0000000	0.4419968	0.0439202	
knot1	0.3190997	-0.6212650	0.1767762	0.4419968	1.0000000	0.1987666	
knot2	-0.0000000	-0.0000000	-0.3384420	0.0439202	0.1987666	1.0000000	
	Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
	1	0	0.000	0	0	0.30158	-0.30158
	2	10	0.742	0	0	0.66145	0.08055
	3	20	1.202	0	0	1.02132	0.18068
	4	30	1.515	0	0	1.38119	0.13381
	5	40	1.803	0	0	1.74106	0.06194
	6	50	2.130	0	0	2.10093	0.02907
	7	60	2.406	0	0	2.46080	-0.05480
	8	70	2.691	0	0	2.82067	-0.12967
	9	80	2.959	0	0	3.05899	-0.09999
	10	90	3.205	10	0	3.22122	-0.01622
	11	100	3.421	20	0	3.38345	0.03755
	12	120	3.795	40	0	3.70790	0.08710
	13	140	4.106	60	0	4.03236	0.07364
	14	160	4.371	80	0	4.35681	0.01419
	15	180	4.585	100	0	4.68126	-0.09626
	16	200	4.760	120	0	4.79821	-0.03821
	17	220	4.905	140	20	4.88247	0.02253
	18	240	4.986	160	40	4.96673	0.01927
	19	260	5.063	180	60	5.05098	0.01202
	20	280	5.135	200	80	5.13524	-0.00024
	21	300	5.217	220	100	5.21949	-0.00249
	22	330	5.333	250	130	5.34588	-0.01288

## Ajuste para cinéticas de extração de bagaço de uva a 35 MPa e 40 °C

### (2ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable: rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of Squares
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	
0	0.1799	0.0309	-0.0156	-0.0106	80.0000	200.0	0.1430
1	0.1566	0.0319	-0.0154	-0.0115	72.7650	188.0	0.1227
2	0.1566	0.0319	-0.0154	-0.0115	72.6521	188.9	0.1220

NOTE: Convergence criterion met.

### Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	2
R	0
PPC	0
RPC(knot2)	0.004983
Object	0.005449
Objective	0.122011
Observations Read	23
Observations Used	23
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	57.5964	11.5193	1605.01	<.0001
Error	17	0.1220	0.00718		
Corrected Total	22	57.7184			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.1566	0.0547	0.0412	0.2720
b1	0.0319	0.00131	0.0292	0.0347
b2	-0.0154	0.00160	-0.0187	-0.0120
b3	-0.0115	0.00113	-0.0138	-0.00906
knot1	72.6521	5.3013	61.4675	83.8368
knot2	188.9	7.9600	172.1	205.7

	Approximate Correlation Matrix					
	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2
b0	1.0000000	-0.8366600	0.6827418	0.0000000	0.3042486	0.0000000
b1	-0.8366600	1.0000000	-0.8160325	-0.0000000	-0.6044495	-0.0000000
b2	0.6827418	-0.8160325	1.0000000	-0.4722077	0.1538912	-0.3795131
b3	0.0000000	-0.0000000	-0.4722077	1.0000000	0.4796540	0.2013076
knot1	0.3042486	-0.6044495	0.1538912	0.4796540	1.0000000	0.2474012
knot2	0.0000000	-0.0000000	-0.3795131	0.2013076	0.2474012	1.0000000

	Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
	1	0	0.000	0	0	0.15658	-0.15658
	2	10	0.434	0	0	0.47581	-0.04181
	3	20	0.897	0	0	0.79504	0.10196
	4	30	1.243	0	0	1.11426	0.12874
	5	40	1.522	0	0	1.43349	0.08851
	6	50	1.800	0	0	1.75271	0.04729
	7	60	2.034	0	0	2.07194	-0.03794
	8	70	2.261	0	0	2.39117	-0.13017
	9	80	2.503	0	0	2.59753	-0.09453
	10	90	2.756	10	0	2.76315	-0.00715
	11	100	2.957	20	0	2.92877	0.02823
	12	120	3.330	40	0	3.26002	0.06998
	13	140	3.686	60	0	3.59126	0.09474
	14	160	3.915	80	0	3.92251	-0.00751
	15	180	4.170	100	0	4.25376	-0.08376
	16	200	4.396	120	0	4.45833	-0.06233
	17	220	4.567	140	20	4.56049	0.00651
	18	240	4.692	160	40	4.66264	0.02936
	19	260	4.803	180	60	4.76480	0.03820
	20	280	4.911	200	80	4.86695	0.04405
	21	300	4.966	220	100	4.96911	-0.00311
	22	320	5.043	240	120	5.07126	-0.02826
	23	340	5.149	260	140	5.17342	-0.02442

## Ajuste para cinéticas de extração de borra a 20 MPa e 40 °C

### (1ª e 2ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable: rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	Squares
0	0.3912	0.0558	-0.0337	-0.0114	80.0000	200.0	5.0833
1	0.2623	0.0613	-0.0375	-0.0132	65.7984	198.8	4.5846
2	0.1744	0.0657	-0.0410	-0.0141	59.9676	195.5	4.3461
3	0.1000	0.0702	-0.0446	-0.0150	53.9811	192.3	4.2462
4	0.1000	0.0702	-0.0446	-0.0150	54.4610	192.5	4.2203

#### Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	4
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.008891
Object	0.006102
Objective	4.220318
Observations Read	60
Observations Used	60
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	534.0	106.8	1366.63	<.0001
Error	54	4.2203	0.0782		
Corrected Total	59	538.3			

Parameter	Estimate	Approx		
		Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.1000	0.1431	-0.1869	0.3868
b1	0.0702	0.00473	0.0607	0.0797
b2	-0.0446	0.00501	-0.0546	-0.0345
b3	-0.0150	0.00178	-0.0185	-0.0114
<b>knot1</b>	<b>54.4610</b>	4.4445	45.5503	63.3718
<b>knot2</b>	<b>192.5</b>	12.1546	168.1	216.8

	b0	b1	Approximate Correlation Matrix			
			b2	b3	knot1	knot2
b0	1.0000000	-0.8257228	0.7781532	-0.0000000	0.3503926	-0.0000000
b1	-0.8257228	1.0000000	-0.9423903	0.0000000	-0.7025641	0.0000000
b2	0.7781532	-0.9423903	1.0000000	-0.3155233	0.5016766	-0.2506462
b3	-0.0000000	0.0000000	-0.3155233	1.0000000	0.4523127	0.5477686
knot1	0.3503926	-0.7025641	0.5016766	0.4523127	1.0000000	0.2389787
knot2	-0.0000000	0.0000000	-0.2506462	0.5477686	0.2389787	1.0000000

Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
1	0	0.000	0	0	0.1000	-0.09995
2	10	0.730	0	0	0.8019	-0.07194
3	20	1.682	0	0	1.5039	0.17808
4	30	2.371	0	0	2.2059	0.16509
5	40	3.014	0	0	2.9079	0.10610
6	50	3.504	0	0	3.6099	-0.10588
7	60	3.980	0	0	4.0649	-0.08492
8	70	4.365	0	0	4.3211	0.04394
9	80	4.718	0	0	4.5772	0.14079
10	90	5.045	10	0	4.8334	0.21164
11	100	5.366	20	0	5.0895	0.27650
12	120	5.927	40	0	5.6018	0.32520
13	140	6.432	60	0	6.1141	0.31791
14	160	6.867	80	0	6.6264	0.24062
15	180	7.266	100	0	7.1387	0.12732
16	200	7.629	120	0	7.5379	0.09109
17	220	7.957	140	20	7.7506	0.20643
18	240	8.244	160	40	7.9632	0.28077
19	260	8.553	180	60	8.1759	0.37711
20	280	8.803	200	80	8.3886	0.41445
21	300	9.075	220	100	8.6012	0.47379
22	320	9.281	240	120	8.8139	0.46713
23	340	9.474	260	140	9.0265	0.44747
24	360	9.651	280	160	9.2392	0.41181
25	380	9.831	300	180	9.4519	0.37915
26	400	10.001	320	200	9.6645	0.33648
27	420	10.154	340	220	9.8772	0.27682
28	440	10.303	360	240	10.0898	0.21316
29	460	10.455	380	260	10.3025	0.15250
30	480	10.579	400	280	10.5152	0.06384
31	0	0.000	0	0	0.1000	-0.09995
32	10	0.744	0	0	0.8019	-0.05794
33	20	1.604	0	0	1.5039	0.10008
34	30	2.341	0	0	2.2059	0.13509
35	40	2.886	0	0	2.9079	-0.02190
36	50	3.383	0	0	3.6099	-0.22688
37	60	3.810	0	0	4.0649	-0.25492
38	70	4.131	0	0	4.3211	-0.19006
39	80	4.474	0	0	4.5772	-0.10321
40	90	4.765	10	0	4.8334	-0.06836
41	100	5.039	20	0	5.0895	-0.05050
42	120	5.550	40	0	5.6018	-0.05180
43	140	5.960	60	0	6.1141	-0.15409
44	160	6.344	80	0	6.6264	-0.28238
45	180	6.695	100	0	7.1387	-0.44368
46	200	7.013	120	0	7.5379	-0.52491
47	220	7.321	140	20	7.7506	-0.42957

48	240	7.616	160	40	7.9632	-0.34723
49	260	7.882	180	60	8.1759	-0.29389
50	280	8.127	200	80	8.3886	-0.26155
51	300	8.357	220	100	8.6012	-0.24421
52	320	8.597	240	120	8.8139	-0.21687
53	340	8.814	260	140	9.0265	-0.21253
54	360	9.009	280	160	9.2392	-0.23019
55	380	9.210	300	180	9.4519	-0.24185
56	400	9.390	320	200	9.6645	-0.27452
57	420	9.562	340	220	9.8772	-0.31518
58	440	9.818	360	240	10.0898	-0.27184
59	460	9.973	380	260	10.3025	-0.32950
60	480	10.117	400	280	10.5152	-0.39816

## Ajuste para cinéticas de extração de borra a 35 MPa e 40 °C

### (1ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable: rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	Squares
0	0.1376	0.0261	-0.0116	-0.00463	80.0000	200.0	0.1344
1	0.0874	0.0283	-0.0130	-0.00556	63.5774	195.2	0.0928
2	0.0540	0.0299	-0.0144	-0.00580	58.0940	193.9	0.0713
3	0.0190	0.0320	-0.0162	-0.00611	50.7731	191.1	0.0629
4	0.0190	0.0320	-0.0162	-0.00611	51.5815	191.2	0.0598

NOTE: Convergence criterion met.

#### Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	4
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.015922
Object	0.049172
Objective	0.059809
Observations Read	23
Observations Used	23
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	59.6438	11.9288	3390.59	<.0001
Error	17	0.0598	0.00352		
Corrected Total	22	59.7036			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.0190	0.0429	-0.0715	0.1096
b1	0.0320	0.00142	0.0290	0.0350
b2	-0.0162	0.00150	-0.0193	-0.0130
b3	-0.00611	0.000649	-0.00748	-0.00474
knot1	51.5815	3.5512	44.0891	59.0738
knot2	191.2	9.8163	170.5	211.9

	Approximate Correlation Matrix					
	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2
b0	1.0000000	-0.8257228	0.7781532	-0.0000000	0.3041834	-0.0000000
b1	-0.8257228	1.0000000	-0.9423903	0.0000000	-0.6565424	0.0000000
b2	0.7781532	-0.9423903	1.0000000	-0.2594960	0.4441295	-0.2248323
b3	-0.0000000	0.0000000	-0.2594960	1.0000000	0.4048713	0.1658640
knot1	0.3041834	-0.6565424	0.4441295	0.4048713	1.0000000	0.2372635
knot2	-0.0000000	0.0000000	-0.2248323	0.1658640	0.2372635	1.0000000

	Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
	1	0	0.000	0	0	0.01905	-0.019048
	2	10	0.250	0	0	0.33936	-0.089362
	3	20	0.743	0	0	0.65968	0.083324
	4	30	1.074	0	0	0.97999	0.094010
	5	40	1.315	0	0	1.30030	0.014695
	6	50	1.537	0	0	1.62062	-0.083619
	7	60	1.745	0	0	1.80484	-0.059845
	8	70	1.949	0	0	1.96351	-0.014506
	9	80	2.119	0	0	2.12217	-0.003166
	10	90	2.305	10	0	2.28083	0.024173
	11	100	2.489	20	0	2.43949	0.049512
	12	120	2.803	40	0	2.75681	0.046190
	13	140	3.082	60	0	3.07413	0.007869
	14	160	3.385	80	0	3.39145	-0.006453
	15	180	3.665	100	0	3.70877	-0.043774
	16	200	3.908	120	0	3.97241	-0.064406
	17	220	4.151	140	20	4.16752	-0.016516
	18	240	4.376	160	40	4.36263	0.013373
	19	260	4.595	180	60	4.55774	0.037263
	20	280	4.807	200	80	4.75285	0.054153
	21	300	4.989	220	100	4.94796	0.041043
	22	330	5.257	250	130	5.24062	0.016378
	23	360	5.452	280	160	5.53329	-0.081288

## Ajuste para cinéticas de extração de borra a 35 MPa e 40 °C

### (2ª Experimentação)

The NLIN Procedure  
 Dependent Variable: rend  
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of Squares
Iter	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2	
0	0.3228	0.0313	-0.0135	-0.00875	80.0000	200.0	0.3009
1	0.2622	0.0339	-0.0153	-0.00962	63.3809	199.4	0.2422
2	0.2174	0.0361	-0.0172	-0.00999	56.9796	197.4	0.2001
3	0.1693	0.0390	-0.0197	-0.0104	49.0230	195.3	0.1822
4	0.1183	0.0429	-0.0231	-0.0108	41.2860	193.1	0.1717
5	0.1183	0.0429	-0.0231	-0.0108	42.4302	193.2	0.1557

NOTE: Convergence criterion met.

#### Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	5
R	0
PPC	0
RPC(knot1)	0.027714
Object	0.093114
Objective	0.155731
Observations Read	27
Observations Used	27
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	122.3	24.4521	3297.33	<.0001
Error	21	0.1557	0.00742		
Corrected Total	26	122.4			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	0.1183	0.0667	-0.0205	0.2570
b1	0.0429	0.00272	0.0372	0.0485
b2	-0.0231	0.00280	-0.0289	-0.0173
b3	-0.0108	0.000713	-0.0123	-0.00930
knot1	42.4302	3.7802	34.5689	50.2915
knot2	193.2	7.2476	178.1	208.2

Approximate Correlation Matrix						
	b0	b1	b2	b3	knot1	knot2
b0	1.0000000	-0.8164966	0.7938117	0.0000000	0.3162265	-0.0000000
b1	-0.8164966	1.0000000	-0.9722168	-0.0000000	-0.6988750	0.0000000
b2	0.7938117	-0.9722168	1.0000000	-0.2153157	0.5695811	-0.1730657
b3	0.0000000	-0.0000000	-0.2153157	1.0000000	0.4317622	0.4915305
knot1	0.3162265	-0.6988750	0.5695811	0.4317622	1.0000000	0.2385090
knot2	-0.0000000	0.0000000	-0.1730657	0.4915305	0.2385090	1.0000000

	Obs	tmin	rend	AL1	AL2	rendi	Mrend
	1	0	0.00000	0	0	0.11825	-0.11825
	2	10	0.60726	0	0	0.54684	0.06042
	3	20	1.10481	0	0	0.97543	0.12938
	4	30	1.43701	0	0	1.40402	0.03299
	5	40	1.72807	0	0	1.83261	-0.10454
	6	50	1.99323	0	0	2.08618	-0.09295
	7	60	2.24162	0	0	2.28356	-0.04195
	8	70	2.47858	0	0	2.48095	-0.00237
	9	80	2.69649	0	0	2.67833	0.01816
	10	90	2.91669	10	0	2.87571	0.04098
	11	100	3.13308	20	0	3.07310	0.05998
	12	120	3.55215	40	0	3.46787	0.08428
	13	140	3.92474	60	0	3.86263	0.06210
	14	160	4.23408	80	0	4.25740	-0.02332
	15	180	4.54724	100	0	4.65217	-0.10493
	16	200	4.82763	120	0	4.97310	-0.14547
	17	220	5.08593	140	20	5.15213	-0.06620
	18	240	5.31375	160	40	5.33116	-0.01741
	19	260	5.54690	180	60	5.51019	0.03671
	20	280	5.76329	200	80	5.68922	0.07407
	21	300	5.95835	220	100	5.86825	0.09010
	22	330	6.21893	250	130	6.13679	0.08213
	23	360	6.47265	280	160	6.40534	0.06731
	24	390	6.71342	310	190	6.67388	0.03954
	25	420	6.94810	340	220	6.94243	0.00567
	26	450	7.16830	370	250	7.21097	-0.04267
	27	480	7.35574	400	280	7.47952	-0.12378

### ANEXO 8.3 – Curvas padrão

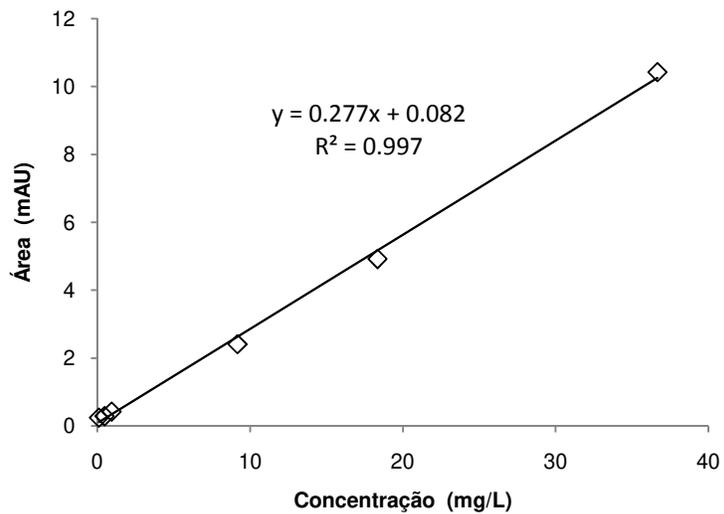


Figura 8.1 – Curva padrão de ácido gálico.

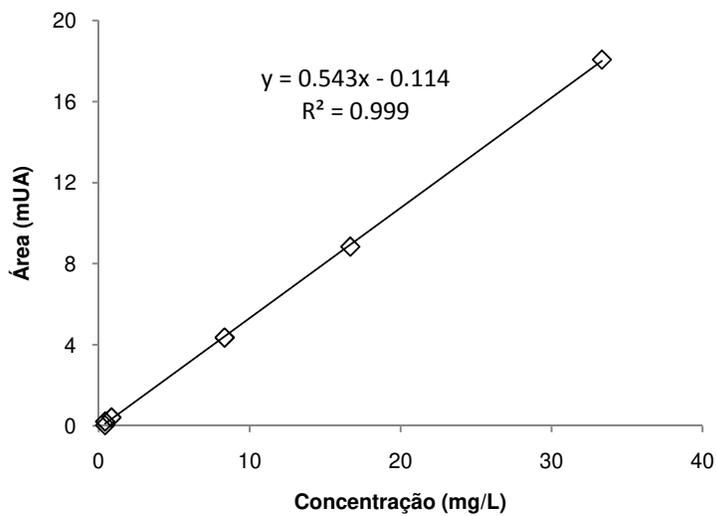
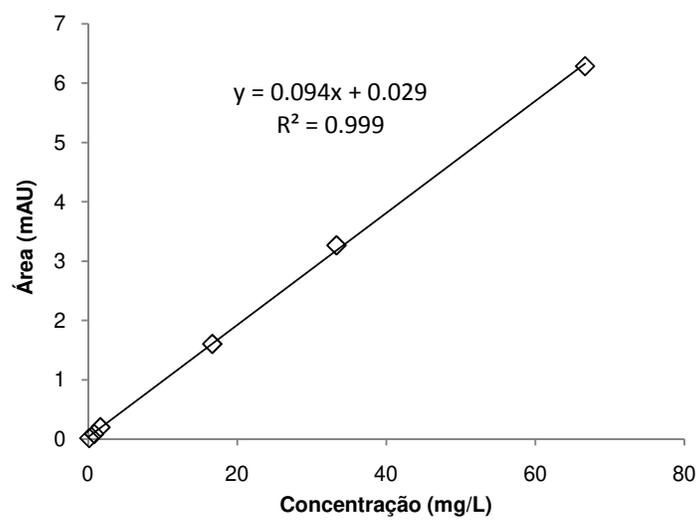


Figura 8.2 - Curva padrão de quercetina hidratada.



**Figura 8.3 -** Curva padrão de resveratrol.

**ANEXO 8.4** – Dados relativos aos ensaios cinéticos inseridos no SuperPro Designer® para o cálculo do COM considerando uma unidade de extração de capacidade de 0,005 m<sup>3</sup>.

**Tabela 8.9** – Dados considerados para bagaço de uva a 20 MPa e 40°C (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> Exp.).

t (min)	S/F (b.u)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> -2% (kg)	Etanol (kg)	Etanol – 2% (kg)	Rend <sup>m</sup> (%)	E (kg)
10	2,60	7,86	0,16	0,87	0,02	0,40	0,012
20	5,20	15,73	0,32	1,75	0,04	0,77	0,024
30	7,79	23,59	0,48	2,62	0,05	1,10	0,034
40	10,39	31,45	0,64	3,49	0,07	1,40	0,043
50	12,99	39,31	0,80	4,37	0,09	1,68	0,052
60	15,59	47,18	0,96	5,24	0,11	1,97	0,061
70	18,19	55,04	1,12	6,12	0,12	2,25	0,070
80	20,78	62,90	1,28	6,99	0,14	2,53	0,078
90	23,38	70,76	1,44	7,86	0,16	2,78	0,086
100	25,98	78,63	1,60	8,74	0,18	3,02	0,093
110	28,58	86,49	1,77	9,61	0,20	3,25	0,100
120	31,18	94,35	1,93	10,48	0,21	3,46	0,107
130	33,77	102,21	2,09	11,36	0,23	3,65	0,113
140	36,37	110,08	2,25	12,23	0,25	3,83	0,118
150	38,97	117,94	2,41	13,10	0,27	3,98	0,123
160	41,57	125,80	2,57	13,98	0,29	4,13	0,128
170	44,17	133,66	2,73	14,85	0,30	4,34	0,134
180	46,76	141,53	2,89	15,73	0,32	4,46	0,138
190	49,36	149,39	3,05	16,60	0,34	4,56	0,141
200	51,96	157,25	3,21	17,47	0,36	4,65	0,143
210	54,56	165,11	3,37	18,35	0,37	4,79	0,148
230	59,75	180,84	3,69	20,09	0,41	4,99	0,154
250	64,95	196,56	4,01	21,84	0,45	5,09	0,157
270	70,15	212,29	4,33	23,59	0,48	5,18	0,160
300	77,94	235,88	4,81	26,21	0,53	5,31	0,164

**Tabela 8.10** - Dados considerados para bagaço de uva a 35 MPa e 40°C (2ª Exp).

t (min)	S/F (b.u)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> - 2% (kg)	Etanol (kg)	Etanol - 2% (kg)	Rend (%)	E (kg)
10	2,60	7,86	0,16	0,87	0,02	0,43	0,013
20	5,20	15,73	0,32	1,75	0,04	0,90	0,028
30	7,79	23,59	0,48	2,62	0,05	1,24	0,038
40	10,39	31,45	0,64	3,49	0,07	1,52	0,047
50	12,99	39,31	0,80	4,37	0,09	1,80	0,056
60	15,59	47,18	0,96	5,24	0,11	2,03	0,063
70	18,19	55,04	1,12	6,12	0,12	2,26	0,070
80	20,78	62,90	1,28	6,99	0,14	2,50	0,077
90	23,38	70,76	1,44	7,86	0,16	2,76	0,085
100	25,98	78,63	1,60	8,74	0,18	2,96	0,091
120	31,18	94,35	1,93	10,48	0,21	3,33	0,103
140	36,37	110,08	2,25	12,23	0,25	3,69	0,114
160	41,57	125,80	2,57	13,98	0,29	3,91	0,121
180	46,76	141,53	2,89	15,73	0,32	4,17	0,129
200	51,96	157,25	3,21	17,47	0,36	4,40	0,136
220	57,16	172,98	3,53	19,22	0,39	4,57	0,141
240	62,35	188,70	3,85	20,97	0,43	4,69	0,145
260	67,55	204,43	4,17	22,71	0,46	4,80	0,148
280	72,74	220,15	4,49	24,46	0,50	4,91	0,152
300	77,94	235,88	4,81	26,21	0,53	4,97	0,153
320	83,14	251,60	5,13	27,96	0,57	5,04	0,156
340	88,33	267,33	5,46	29,70	0,61	5,15	0,159

**Tabela 8.11** - Dados considerados para borra a 20 MPa e 40°C (1ª e 2ª Exp).

t (min)	S/F (b.u)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> – 2% (kg)	Etanol (kg)	Etanol – 2% (kg)	Rend <sup>m</sup> (%)	E (kg)
10	4,54	8,16	0,17	0,91	0,02	0,74	0,014
20	9,08	16,32	0,33	1,81	0,04	1,64	0,030
30	13,62	24,47	0,50	2,72	0,06	2,36	0,043
40	18,16	32,63	0,67	3,63	0,07	2,95	0,054
50	22,70	40,79	0,83	4,53	0,09	3,44	0,063
60	27,24	48,95	1,00	5,44	0,11	3,90	0,071
70	31,78	57,11	1,17	6,35	0,13	4,25	0,078
80	36,32	65,26	1,33	7,25	0,15	4,60	0,084
90	40,86	73,42	1,50	8,16	0,17	4,91	0,090
100	45,40	81,58	1,66	9,06	0,18	5,20	0,095
120	54,48	97,90	2,00	10,88	0,22	5,74	0,105
140	63,56	114,21	2,33	12,69	0,26	6,20	0,114
160	72,64	130,53	2,66	14,50	0,30	6,61	0,121
180	81,72	146,84	3,00	16,32	0,33	6,98	0,128
200	90,80	163,16	3,33	18,13	0,37	7,32	0,134
220	99,88	179,48	3,66	19,94	0,41	7,64	0,140
240	108,96	195,79	4,00	21,75	0,44	7,93	0,145
260	118,04	212,11	4,33	23,57	0,48	8,22	0,151
280	127,12	228,42	4,66	25,38	0,52	8,47	0,155
300	136,20	244,74	4,99	27,19	0,55	8,72	0,160
320	145,28	261,06	5,33	29,01	0,59	8,94	0,164
340	154,36	277,37	5,66	30,82	0,63	9,14	0,168
360	163,44	293,69	5,99	32,63	0,67	9,33	0,171
380	172,52	310,00	6,33	34,44	0,70	9,52	0,175
400	181,60	326,32	6,66	36,26	0,74	9,70	0,178
420	190,68	342,63	6,99	38,07	0,78	9,86	0,181
440	199,76	358,95	7,33	39,88	0,81	10,06	0,184
460	208,84	375,27	7,66	41,70	0,85	10,21	0,187
480	217,92	391,58	7,99	43,51	0,89	10,35	0,190

**Tabela 8.12** - Dados considerados para borra a 35 MPa e 40°C (2ª E xp).

t (min)	S/F (b.u.)	CO <sub>2</sub> (kg)	CO <sub>2</sub> – 2% (kg)	Etanol (kg)	Etanol – 2% (kg)	Rend (%)	E (kg)
10	4,50	8,09	0,17	0,90	0,02	0,61	0,011
20	9,01	16,19	0,33	1,80	0,04	1,10	0,020
30	13,51	24,28	0,50	2,70	0,06	1,44	0,026
40	18,02	32,37	0,66	3,60	0,07	1,73	0,032
50	22,52	40,47	0,83	4,50	0,09	1,99	0,037
60	27,02	48,56	0,99	5,40	0,11	2,24	0,041
70	31,53	56,65	1,16	6,29	0,13	2,48	0,045
80	36,03	64,75	1,32	7,19	0,15	2,70	0,049
90	40,54	72,84	1,49	8,09	0,17	2,92	0,053
100	45,04	80,93	1,65	8,99	0,18	3,13	0,057
120	54,05	97,12	1,98	10,79	0,22	3,55	0,065
140	63,06	113,31	2,31	12,59	0,26	3,92	0,072
160	72,06	129,49	2,64	14,39	0,29	4,23	0,078
180	81,07	145,68	2,97	16,19	0,33	4,55	0,083
200	90,08	161,87	3,30	17,99	0,37	4,83	0,089
220	99,09	178,05	3,63	19,78	0,40	5,09	0,093
240	108,10	194,24	3,96	21,58	0,44	5,31	0,097
260	117,10	210,43	4,29	23,38	0,48	5,55	0,102
280	126,11	226,61	4,62	25,18	0,51	5,76	0,106
300	135,12	242,80	4,96	26,98	0,55	5,96	0,109
330	148,63	267,08	5,45	29,68	0,61	6,22	0,114
360	162,14	291,36	5,95	32,37	0,66	6,47	0,119
390	175,66	315,64	6,44	35,07	0,72	6,71	0,123
420	189,17	339,92	6,94	37,77	0,77	6,95	0,127
450	202,68	364,20	7,43	40,47	0,83	7,17	0,131
480	216,19	388,48	7,93	43,16	0,88	7,36	0,135

**ANEXO 8.5-** Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a Curva Global de Extração de bagaço de uva a 20 MPa e 40 °C .

Figura 5.46.

Tempo de extração 10 minutos

**1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)**

Total Capital Investment	180,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	180,000 \$
Operating Cost	212,000 \$/yr
Production Rate	1,140.37 kg MP/yr
Unit Production Cost	185.88 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 108.83 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

**9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY**

Cost Item	\$	%
Raw Materials	31,000	14.47
Labor-Dependent	109,000	51.56
Facility-Dependent	37,000	17.53
Laboratory/QC/QA	16,000	7.73
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.17
Transportation	12,000	5.54
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	212,000	100.00

Tempo de extração 20 min

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	179,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	179,000 \$
Operating Cost	192,000 \$/yr
Production Rate	1,140.37 kg MP/yr
Unit Production Cost	168.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 98.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	16,000	8.35
Labor-Dependent	109,000	57.04
Facility-Dependent	37,000	19.39
Laboratory/QC/QA	16,000	8.56
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.60
Transportation	6,000	3.06
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	192,000	100.00

Tempo de extração 30 min

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	185,000 \$/yr
Production Rate	1,077.01 kg MP/yr
Unit Production Cost	171.61 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 94.68 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	11,000	6.00
Labor-Dependent	109,000	59.13
Facility-Dependent	37,000	20.10
Laboratory/QC/QA	16,000	8.87
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.78
Transportation	4,000	2.12
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	185,000	100.00

Tempo de extração 40 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	181,000 \$/yr
Production Rate	1,021.58 kg MP/yr
Unit Production Cost	177.62 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 92.91 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	9,000	4.77
Labor-Dependent	109,000	60.23
Facility-Dependent	37,000	20.47
Laboratory/QC/QA	16,000	9.03
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.87
Transportation	3,000	1.62
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	181,000	100.00

Tempo de extração 50 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	179,000 \$/yr
Production Rate	988.32 kg MP/yr
Unit Production Cost	181.56 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 91.84 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	7,000	4.00
Labor-Dependent	109,000	60.91
Facility-Dependent	37,000	20.71
Laboratory/QC/QA	16,000	9.14
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.94
Transportation	2,000	1.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	179,000	100.00

Tempo de extração 60 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	178,000 \$/yr
Production Rate	966.14 kg MP/yr
Unit Production Cost	184.33 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 91.13 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	6,000	3.48
Labor-Dependent	109,000	61.37
Facility-Dependent	37,000	20.86
Laboratory/QC/QA	16,000	9.21
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.98
Transportation	2,000	1.10
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	178,000	100.00

Tempo de extração 70 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	177,000 \$/yr
Production Rate	950.22 kg MP/yr
Unit Production Cost	186.39 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 90.62 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	6,000	3.11
Labor-Dependent	109,000	61.70
Facility-Dependent	37,000	20.98
Laboratory/QC/QA	16,000	9.26
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.01
Transportation	2,000	0.95
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	177,000	100.00

Tempo de extração 80 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	176,000 \$/yr
Production Rate	926.55 kg MP/yr
Unit Production Cost	190.39 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 90.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	5,000	2.82
Labor-Dependent	109,000	61.96
Facility-Dependent	37,000	21.06
Laboratory/QC/QA	16,000	9.29
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.03
Transportation	1,000	0.83
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	176,000	100.00

Tempo de extração 90 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	176,000 \$/yr
Production Rate	908.07 kg MP/yr
Unit Production Cost	193.65 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.94 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	5,000	2.60
Labor-Dependent	109,000	62.15
Facility-Dependent	37,000	21.13
Laboratory/QC/QA	16,000	9.32
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.05
Transportation	1,000	0.74
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	176,000	100.00

Tempo de extração 100 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	175,000 \$/yr
Production Rate	883.78 kg MP/yr
Unit Production Cost	198.46 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.71 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.42
Labor-Dependent	109,000	62.31
Facility-Dependent	37,000	21.18
Laboratory/QC/QA	16,000	9.35
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.07
Transportation	1,000	0.67
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	175,000	100.00

Tempo de extração 110 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	175,000 \$/yr
Production Rate	863.91 kg MP/yr
Unit Production Cost	202.60 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.51 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.27
Labor-Dependent	109,000	62.44
Facility-Dependent	37,000	21.23
Laboratory/QC/QA	16,000	9.37
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.08
Transportation	1,000	0.61
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	175,000	100.00

Tempo de extração 120 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	175,000 \$/yr
Production Rate	847.36 kg MP/yr
Unit Production Cost	206.20 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.35 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.15
Labor-Dependent	109,000	62.55
Facility-Dependent	37,000	21.26
Laboratory/QC/QA	16,000	9.38
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.09
Transportation	1,000	0.56
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	175,000	100.00

Tempo de extração 130 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	825.95 kg MP/yr
Unit Production Cost	211.22 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.21 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.05
Labor-Dependent	109,000	62.64
Facility-Dependent	37,000	21.30
Laboratory/QC/QA	16,000	9.40
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.10
Transportation	1,000	0.52
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 140 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	800.90 kg MP/yr
Unit Production Cost	217.55 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.09 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.96
Labor-Dependent	109,000	62.72
Facility-Dependent	37,000	21.32
Laboratory/QC/QA	16,000	9.41
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.11
Transportation	1,000	0.48
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 150 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	779.25 kg MP/yr
Unit Production Cost	223.36 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.99 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.88
Labor-Dependent	109,000	62.79
Facility-Dependent	37,000	21.34
Laboratory/QC/QA	16,000	9.42
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.11
Transportation	1,000	0.45
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 160 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	760.24 kg MP/yr
Unit Production Cost	228.72 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.91 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.81
Labor-Dependent	109,000	62.86
Facility-Dependent	37,000	21.37
Laboratory/QC/QA	16,000	9.43
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.12
Transportation	1,000	0.42
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 170 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	748.99 kg MP/yr
Unit Production Cost	231.95 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.82 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.75
Labor-Dependent	109,000	62.91
Facility-Dependent	37,000	21.39
Laboratory/QC/QA	16,000	9.44
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.12
Transportation	1,000	0.40
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 180 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	728.57 kg MP/yr
Unit Production Cost	238.28 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.76 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.70
Labor-Dependent	109,000	62.96
Facility-Dependent	37,000	21.40
Laboratory/QC/QA	16,000	9.44
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.13
Transportation	1,000	0.38
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 190 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	705.21 kg MP/yr
Unit Production Cost	246.01 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.69 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.65
Labor-Dependent	109,000	63.00
Facility-Dependent	37,000	21.41
Laboratory/QC/QA	16,000	9.45
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.13
Transportation	1,000	0.36
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 200 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	679.47 kg MP/yr
Unit Production Cost	255.17 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.64 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.60
Labor-Dependent	109,000	63.04
Facility-Dependent	37,000	21.43
Laboratory/QC/QA	16,000	9.46
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.14
Transportation	1,000	0.34
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 210 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	669.49 kg MP/yr
Unit Production Cost	258.76 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.56 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.56
Labor-Dependent	109,000	63.07
Facility-Dependent	37,000	21.45
Laboratory/QC/QA	16,000	9.46
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.14
Transportation	1,000	0.32
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 230 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	636.26 kg MP/yr
Unit Production Cost	272.08 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.50 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.50
Labor-Dependent	109,000	63.13
Facility-Dependent	37,000	21.46
Laboratory/QC/QA	16,000	9.47
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.15
Transportation	1,000	0.29
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 250 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	596.54 kg MP/yr
Unit Production Cost	289.87 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.39 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.44
Labor-Dependent	109,000	63.18
Facility-Dependent	37,000	21.48
Laboratory/QC/QA	16,000	9.48
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.15
Transportation	0	0.27
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 270 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	563.14 kg MP/yr
Unit Production Cost	306.95 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.36 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.39
Labor-Dependent	109,000	63.23
Facility-Dependent	37,000	21.49
Laboratory/QC/QA	16,000	9.48
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.16
Transportation	0	0.25
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 270 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	519.50 kg MP/yr
Unit Production Cost	332.45 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.28 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.33
Labor-Dependent	109,000	63.28
Facility-Dependent	37,000	21.51
Laboratory/QC/QA	16,000	9.49
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.16
Transportation	0	0.23
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

**ANEXO 8.6 - Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a Curva Global de Extração de bagaço de uva a 35 MPa e 40 °C.**

Figura 5.47

Tempo de extração 10 minutos

**1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)**

Total Capital Investment	180,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	180,000 \$
Operating Cost	212,000 \$/yr
Production Rate	1,235.40 kg MP/yr
Unit Production Cost	171.58 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 108.83 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

**9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY**

Cost Item	\$	%
Raw Materials	31,000	14.47
Labor-Dependent	109,000	51.56
Facility-Dependent	37,000	17.53
Laboratory/QC/QA	16,000	7.73
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.17
Transportation	12,000	5.54
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	212,000	100.00

Tempo de extração 20 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	179,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	179,000 \$
Operating Cost	192,000 \$/yr
Production Rate	1,330.43 kg MP/yr
Unit Production Cost	144.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 98.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	16,000	8.35
Labor-Dependent	109,000	57.04
Facility-Dependent	37,000	19.39
Laboratory/QC/QA	16,000	8.56
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.60
Transportation	6,000	3.06
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	192,000	100.00

Tempo de extração 30 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	185,000 \$/yr
Production Rate	1,203.72 kg MP/yr
Unit Production Cost	153.55 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 94.69 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	11,000	6.00
Labor-Dependent	109,000	59.13
Facility-Dependent	37,000	20.10
Laboratory/QC/QA	16,000	8.87
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.78
Transportation	4,000	2.12
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	185,000	100.00

Tempo de extração 40 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	181,000 \$/yr
Production Rate	1,116.61 kg MP/yr
Unit Production Cost	162.51 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 92.91 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	9,000	4.77
Labor-Dependent	109,000	60.23
Facility-Dependent	37,000	20.47
Laboratory/QC/QA	16,000	9.03
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.88
Transportation	3,000	1.62
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	181,000	100.00

Tempo de extração 50 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	179,000 \$/yr
Production Rate	1,064.34 kg MP/yr
Unit Production Cost	168.59 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 91.84 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	7,000	4.00
Labor-Dependent	109,000	60.91
Facility-Dependent	37,000	20.70
Laboratory/QC/QA	16,000	9.14
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.94
Transportation	2,000	1.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	179,000	100.00

Tempo de extração 60 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	178,000 \$/yr
Production Rate	997.82 kg MP/yr
Unit Production Cost	178.48 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 91.13 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	6,000	3.48
Labor-Dependent	109,000	61.37
Facility-Dependent	37,000	20.86
Laboratory/QC/QA	16,000	9.21
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.98
Transportation	2,000	1.10
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	178,000	100.00

Tempo de extração 70 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	177,000 \$/yr
Production Rate	950.22 kg MP/yr
Unit Production Cost	186.40 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 90.62 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	6,000	3.11
Labor-Dependent	109,000	61.70
Facility-Dependent	37,000	20.98
Laboratory/QC/QA	16,000	9.26
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.01
Transportation	2,000	0.95
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	177,000	100.00

Tempo de extração 80 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	176,000 \$/yr
Production Rate	926.55 kg MP/yr
Unit Production Cost	190.39 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 90.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	5,000	2.82
Labor-Dependent	109,000	61.96
Facility-Dependent	37,000	21.06
Laboratory/QC/QA	16,000	9.29
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.03
Transportation	1,000	0.83
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	176,000	100.00

Tempo de extração 90 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	176,000 \$/yr
Production Rate	908.07 kg MP/yr
Unit Production Cost	193.65 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.94 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	5,000	2.60
Labor-Dependent	109,000	62.15
Facility-Dependent	37,000	21.13
Laboratory/QC/QA	16,000	9.32
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.05
Transportation	1,000	0.74
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	176,000	100.00

Tempo de extração 100 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	175,000 \$/yr
Production Rate	883.78 kg MP/yr
Unit Production Cost	198.46 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.71 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.42
Labor-Dependent	109,000	62.31
Facility-Dependent	37,000	21.18
Laboratory/QC/QA	16,000	9.35
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.07
Transportation	1,000	0.67
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	175,000	100.00

Tempo de extração 120 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	175,000 \$/yr
Production Rate	847.36 kg MP/yr
Unit Production Cost	206.20 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.35 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	4,000	2.15
Labor-Dependent	109,000	62.55
Facility-Dependent	37,000	21.26
Laboratory/QC/QA	16,000	9.38
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.09
Transportation	1,000	0.56
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	175,000	100.00

Tempo de extração 140 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	800.90 kg MP/yr
Unit Production Cost	217.55 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.09 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.96
Labor-Dependent	109,000	62.72
Facility-Dependent	37,000	21.32
Laboratory/QC/QA	16,000	9.41
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.11
Transportation	1,000	0.48
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 160 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	760.24 kg MP/yr
Unit Production Cost	228.72 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.91 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.81
Labor-Dependent	109,000	62.86
Facility-Dependent	37,000	21.37
Laboratory/QC/QA	16,000	9.43
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.12
Transportation	1,000	0.42
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 180 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	174,000 \$/yr
Production Rate	681.05 kg MP/yr
Unit Production Cost	254.92 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.76 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.70
Labor-Dependent	109,000	62.95
Facility-Dependent	37,000	21.40
Laboratory/QC/QA	16,000	9.44
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.13
Transportation	1,000	0.38
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	174,000	100.00

Tempo de extração 200 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	646.21 kg MP/yr
Unit Production Cost	268.31 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.64 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.60
Labor-Dependent	109,000	63.04
Facility-Dependent	37,000	21.43
Laboratory/QC/QA	16,000	9.46
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.14
Transportation	1,000	0.34
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 220 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	609.06 kg MP/yr
Unit Production Cost	284.38 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.54 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.53
Labor-Dependent	109,000	63.10
Facility-Dependent	37,000	21.45
Laboratory/QC/QA	16,000	9.47
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.15
Transportation	1,000	0.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 240 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	574.14 kg MP/yr
Unit Production Cost	301.41 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.46 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	3,000	1.47
Labor-Dependent	109,000	63.16
Facility-Dependent	37,000	21.47
Laboratory/QC/QA	16,000	9.47
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.15
Transportation	0	0.28
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 260 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	540.74 kg MP/yr
Unit Production Cost	319.67 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.37 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.41
Labor-Dependent	109,000	63.21
Facility-Dependent	37,000	21.49
Laboratory/QC/QA	16,000	9.48
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.15
Transportation	0	0.26
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 280 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	515.84 kg MP/yr
Unit Production Cost	334.99 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.33 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.37
Labor-Dependent	109,000	63.25
Facility-Dependent	37,000	21.50
Laboratory/QC/QA	16,000	9.49
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.16
Transportation	0	0.24
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 300 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	484.66 kg MP/yr
Unit Production Cost	356.36 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.29 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.33
Labor-Dependent	109,000	63.28
Facility-Dependent	37,000	21.51
Laboratory/QC/QA	16,000	9.49
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.16
Transportation	0	0.23
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 320 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	173,000 \$/yr
Production Rate	463.27 kg MP/yr
Unit Production Cost	372.63 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.29
Labor-Dependent	109,000	63.31
Facility-Dependent	37,000	21.52
Laboratory/QC/QA	16,000	9.50
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.17
Transportation	0	0.21
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	173,000	100.00

Tempo de extração 340 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	178,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	178,000 \$
Operating Cost	172,000 \$/yr
Production Rate	444.20 kg MP/yr
Unit Production Cost	388.32 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 88.17 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,000	1.26
Labor-Dependent	109,000	63.33
Facility-Dependent	37,000	21.54
Laboratory/QC/QA	16,000	9.50
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	4.17
Transportation	0	0.20
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	172,000	100.00

**ANEXO 8.7 - Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a Curva Global de Extração de borra a 20 MPa e 40 °C.**

Figura 5.50

Tempo de extração 10 minutos

**1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)**

Total Capital Investment	320,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	320,000 \$
Operating Cost	1,747,000 \$/yr
Production Rate	1,330.43 kg MP/yr
Unit Production Cost	1,313.13 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 540.70 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

**9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY**

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,570,000	89.87
Labor-Dependent	109,000	6.26
Facility-Dependent	37,000	2.13
Laboratory/QC/QA	16,000	0.94
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	0.41
Transportation	7,000	0.40
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,747,000	100.00

Tempo de extração 20 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	249,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	249,000 \$
Operating Cost	958,000 \$/yr
Production Rate	1,425.46 kg MP/yr
Unit Production Cost	672.11 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 378.75 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	786,000	82.01
Labor-Dependent	109,000	11.41
Facility-Dependent	37,000	3.88
Laboratory/QC/QA	16,000	1.71
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	6,000	0.63
Transportation	3,000	0.36
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	958,000	100.00

Tempo de extração 30 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	225,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	225,000 \$
Operating Cost	697,000 \$/yr
Production Rate	1,362.10 kg MP/yr
Unit Production Cost	511.55 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 302.46 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	524,000	75.24
Labor-Dependent	109,000	15.69
Facility-Dependent	37,000	5.33
Laboratory/QC/QA	16,000	2.35
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.05
Transportation	2,000	0.33
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	697,000	100.00

Tempo de extração 40 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	213,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	213,000 \$
Operating Cost	566,000 \$/yr
Production Rate	1,282.91 kg MP/yr
Unit Production Cost	440.80 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 257.75 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	394,000	69.59
Labor-Dependent	109,000	19.33
Facility-Dependent	37,000	6.57
Laboratory/QC/QA	16,000	2.90
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.30
Transportation	2,000	0.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	566,000	100.00

Tempo de extração 50 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	206,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	206,000 \$
Operating Cost	487,000 \$/yr
Production Rate	1,197.38 kg MP/yr
Unit Production Cost	406.50 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 228.45 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	315,000	64.74
Labor-Dependent	109,000	22.45
Facility-Dependent	37,000	7.63
Laboratory/QC/QA	16,000	3.37
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.52
Transportation	1,000	0.29
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	487,000	100.00

Tempo de extração 60 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	201,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	201,000 \$
Operating Cost	434,000 \$/yr
Production Rate	1,124.53 kg MP/yr
Unit Production Cost	386.15 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 207.77 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	263,000	60.52
Labor-Dependent	109,000	25.17
Facility-Dependent	37,000	8.56
Laboratory/QC/QA	16,000	3.78
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.71
Transportation	1,000	0.27
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	434,000	100.00

Tempo de extração 70 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	198,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	198,000 \$
Operating Cost	397,000 \$/yr
Production Rate	1,058.82 kg MP/yr
Unit Production Cost	374.66 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 192.37 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	225,000	56.83
Labor-Dependent	109,000	27.55
Facility-Dependent	37,000	9.37
Laboratory/QC/QA	16,000	4.13
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.87
Transportation	1,000	0.25
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	397,000	100.00

Tempo de extração 80 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	195,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	195,000 \$
Operating Cost	369,000 \$/yr
Production Rate	997.82 kg MP/yr
Unit Production Cost	369.41 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 180.49 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	197,000	53.57
Labor-Dependent	109,000	29.65
Facility-Dependent	37,000	10.08
Laboratory/QC/QA	16,000	4.45
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.01
Transportation	1,000	0.24
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	369,000	100.00

Tempo de extração 90 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	193,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	193,000 \$
Operating Cost	347,000 \$/yr
Production Rate	950.30 kg MP/yr
Unit Production Cost	364.85 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 171.03 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	176,000	50.66
Labor-Dependent	109,000	31.52
Facility-Dependent	37,000	10.72
Laboratory/QC/QA	16,000	4.73
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.14
Transportation	1,000	0.22
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	347,000	100.00

Tempo de extração 100 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	192,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	192,000 \$
Operating Cost	329,000 \$/yr
Production Rate	902.79 kg MP/yr
Unit Production Cost	364.67 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 163.32 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	158,000	48.06
Labor-Dependent	109,000	33.20
Facility-Dependent	37,000	11.29
Laboratory/QC/QA	16,000	4.98
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.26
Transportation	1,000	0.21
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	329,000	100.00

Tempo de extração 120 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	189,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	189,000 \$
Operating Cost	303,000 \$/yr
Production Rate	831.52 kg MP/yr
Unit Production Cost	364.35 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 151.51 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	132,000	43.60
Labor-Dependent	109,000	36.08
Facility-Dependent	37,000	12.26
Laboratory/QC/QA	16,000	5.41
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.46
Transportation	1,000	0.19
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	303,000	100.00

Tempo de extração 140 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	188,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	188,000 \$
Operating Cost	284,000 \$/yr
Production Rate	773.75 kg MP/yr
Unit Production Cost	367.29 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 142.88 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	113,000	39.90
Labor-Dependent	109,000	38.46
Facility-Dependent	37,000	13.07
Laboratory/QC/QA	16,000	5.77
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.62
Transportation	0	0.18
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	284,000	100.00

Tempo de extração 160 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	186,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	186,000 \$
Operating Cost	270,000 \$/yr
Production Rate	718.67 kg MP/yr
Unit Production Cost	375.90 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 136.33 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	99,000	36.80
Labor-Dependent	109,000	40.46
Facility-Dependent	37,000	13.75
Laboratory/QC/QA	16,000	6.07
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.76
Transportation	0	0.16
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	270,000	100.00

Tempo de extração 180 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	185,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	185,000 \$
Operating Cost	259,000 \$/yr
Production Rate	675.77 kg MP/yr
Unit Production Cost	383.57 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 131.16 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	89,000	34.15
Labor-Dependent	109,000	42.17
Facility-Dependent	37,000	14.33
Laboratory/QC/QA	16,000	6.32
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.88
Transportation	0	0.15
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	259,000	100.00

Tempo de extração 200 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	185,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	185,000 \$
Operating Cost	250,000 \$/yr
Production Rate	636.70 kg MP/yr
Unit Production Cost	393.36 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 126.98 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	80,000	31.86
Labor-Dependent	109,000	43.64
Facility-Dependent	37,000	14.84
Laboratory/QC/QA	16,000	6.55
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.98
Transportation	0	0.14
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	250,000	100.00

Tempo de extração 240 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	184,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	184,000 \$
Operating Cost	237,000 \$/yr
Production Rate	574.14 kg MP/yr
Unit Production Cost	413.36 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 120.65 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	67,000	28.12
Labor-Dependent	109,000	46.05
Facility-Dependent	37,000	15.66
Laboratory/QC/QA	16,000	6.91
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.15
Transportation	0	0.12
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	237,000	100.00

Tempo de extração 280 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	183,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	183,000 \$
Operating Cost	228,000 \$/yr
Production Rate	526.02 kg MP/yr
Unit Production Cost	433.32 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 116.07 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	57,000	25.18
Labor-Dependent	109,000	47.95
Facility-Dependent	37,000	16.30
Laboratory/QC/QA	16,000	7.19
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.28
Transportation	0	0.11
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	228,000	100.00

Tempo de extração 320 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	182,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	182,000 \$
Operating Cost	221,000 \$/yr
Production Rate	487.03 kg MP/yr
Unit Production Cost	453.60 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 112.62 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	50,000	22.81
Labor-Dependent	109,000	49.47
Facility-Dependent	37,000	16.82
Laboratory/QC/QA	16,000	7.42
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.38
Transportation	0	0.10
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	221,000	100.00

Tempo de extração 360 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	182,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	182,000 \$
Operating Cost	215,000 \$/yr
Production Rate	451.39 kg MP/yr
Unit Production Cost	477.30 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 109.92 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	45,000	20.86
Labor-Dependent	109,000	50.73
Facility-Dependent	37,000	17.25
Laboratory/QC/QA	16,000	7.61
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.47
Transportation	0	0.09
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	215,000	100.00

Tempo de extração 400 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	211,000 \$/yr
Production Rate	406.26 kg MP/yr
Unit Production Cost	519.11 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 107.83 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	41,000	19.24
Labor-Dependent	109,000	51.83
Facility-Dependent	37,000	17.59
Laboratory/QC/QA	16,000	7.77
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.49
Transportation	0	0.08
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	211,000	100.00

Tempo de extração 440 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	207,000 \$/yr
Production Rate	397.40 kg MP/yr
Unit Production Cost	522.13 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 105.95 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	37,000	17.84
Labor-Dependent	109,000	52.67
Facility-Dependent	37,000	17.91
Laboratory/QC/QA	16,000	7.90
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.60
Transportation	0	0.08
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	207,000	100.00

Tempo de extração 480 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	205,000 \$/yr
Production Rate	376.16 kg MP/yr
Unit Production Cost	543.67 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 104.46 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	34,000	16.65
Labor-Dependent	109,000	53.44
Facility-Dependent	37,000	18.17
Laboratory/QC/QA	16,000	8.02
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.65
Transportation	0	0.07
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	205,000	100.00

**ANEXO 8.8-** Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a Curva Global de Extração de borra a 35 MPa e 40 °C.

Figura 5.51

Tempo de extração 10 minutos

**1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)**

Total Capital Investment	320,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	320,000 \$
Operating Cost	1,747,000 \$/yr
Production Rate	1,045.34 kg MP/yr
Unit Production Cost	1,671.19 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 540.71 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

**9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY**

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,570,000	89.87
Labor-Dependent	109,000	6.26
Facility-Dependent	37,000	2.13
Laboratory/QC/QA	16,000	0.94
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	0.40
Transportation	7,000	0.40
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,747,000	100.00

Tempo de extração 20 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	249,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	249,000 \$
Operating Cost	959,000 \$/yr
Production Rate	950.30 kg MP/yr
Unit Production Cost	1,009.44 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 379.07 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	786,000	81.91
Labor-Dependent	109,000	11.39
Facility-Dependent	37,000	3.87
Laboratory/QC/QA	16,000	1.71
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	0.75
Transportation	3,000	0.36
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	959,000	100.00

Tempo de extração 30 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	225,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	225,000 \$
Operating Cost	697,000 \$/yr
Production Rate	823.60 kg MP/yr
Unit Production Cost	845.94 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 302.44 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	524,000	75.25
Labor-Dependent	109,000	15.69
Facility-Dependent	37,000	5.33
Laboratory/QC/QA	16,000	2.35
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.04
Transportation	2,000	0.33
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
© TOTAL	697,000	100.00

Tempo de extração 40 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	213,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	213,000 \$
Operating Cost	565,000 \$/yr
Production Rate	760.24 kg MP/yr
Unit Production Cost	743.76 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 257.73 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	394,000	69.60
Labor-Dependent	109,000	19.33
Facility-Dependent	37,000	6.57
Laboratory/QC/QA	16,000	2.90
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.29
Transportation	2,000	0.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	565,000	100.00

Tempo de extração 50 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	206,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	206,000 \$
Operating Cost	487,000 \$/yr
Production Rate	703.23 kg MP/yr
Unit Production Cost	692.06 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 228.43 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	315,000	64.74
Labor-Dependent	109,000	22.46
Facility-Dependent	37,000	7.64
Laboratory/QC/QA	16,000	3.37
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.51
Transportation	1,000	0.29
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	487,000	100.00

Tempo de extração 60 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	201,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	201,000 \$
Operating Cost	434,000 \$/yr
Production Rate	649.38 kg MP/yr
Unit Production Cost	668.59 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 207.74 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	263,000	60.53
Labor-Dependent	109,000	25.17
Facility-Dependent	37,000	8.56
Laboratory/QC/QA	16,000	3.78
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.69
Transportation	1,000	0.27
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	434,000	100.00

Tempo de extração 70 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	198,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	198,000 \$
Operating Cost	397,000 \$/yr
Production Rate	610.86 kg MP/yr
Unit Production Cost	649.30 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 192.34 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	225,000	56.84
Labor-Dependent	109,000	27.55
Facility-Dependent	37,000	9.37
Laboratory/QC/QA	16,000	4.13
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	1.86
Transportation	1,000	0.25
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	397,000	100.00

Tempo de extração 80 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	195,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	195,000 \$
Operating Cost	369,000 \$/yr
Production Rate	582.06 kg MP/yr
Unit Production Cost	633.15 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 180.46 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	197,000	53.58
Labor-Dependent	109,000	29.66
Facility-Dependent	37,000	10.08
Laboratory/QC/QA	16,000	4.45
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.00
Transportation	1,000	0.24
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	369,000	100.00

Tempo de extração 90 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	193,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	193,000 \$
Operating Cost	347,000 \$/yr
Production Rate	559.62 kg MP/yr
Unit Production Cost	619.44 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 171.00 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	176,000	50.67
Labor-Dependent	109,000	31.53
Facility-Dependent	37,000	10.72
Laboratory/QC/QA	16,000	4.73
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.13
Transportation	1,000	0.22
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	347,000	100.00

Tempo de extração 100 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	192,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	192,000 \$
Operating Cost	329,000 \$/yr
Production Rate	541.67 kg MP/yr
Unit Production Cost	607.66 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 163.29 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	158,000	48.07
Labor-Dependent	109,000	33.21
Facility-Dependent	37,000	11.29
Laboratory/QC/QA	16,000	4.98
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.24
Transportation	1,000	0.21
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	329,000	100.00

Tempo de extração 120 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	189,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	189,000 \$
Operating Cost	303,000 \$/yr
Production Rate	514.75 kg MP/yr
Unit Production Cost	588.42 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 151.49 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	132,000	43.61
Labor-Dependent	109,000	36.08
Facility-Dependent	37,000	12.27
Laboratory/QC/QA	16,000	5.41
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.44
Transportation	1,000	0.19
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	303,000	100.00

Tempo de extração 140 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	188,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	188,000 \$
Operating Cost	284,000 \$/yr
Production Rate	488.69 kg MP/yr
Unit Production Cost	581.40 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 142.85 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	113,000	39.91
Labor-Dependent	109,000	38.46
Facility-Dependent	37,000	13.08
Laboratory/QC/QA	16,000	5.77
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.60
Transportation	0	0.18
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	284,000	100.00

Tempo de extração 160 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	186,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	186,000 \$
Operating Cost	270,000 \$/yr
Production Rate	463.27 kg MP/yr
Unit Production Cost	582.98 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 136.30 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	99,000	36.80
Labor-Dependent	109,000	40.47
Facility-Dependent	37,000	13.76
Laboratory/QC/QA	16,000	6.07
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.74
Transportation	0	0.16
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	270,000	100.00

Tempo de extração 180 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	185,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	185,000 \$
Operating Cost	259,000 \$/yr
Production Rate	438.20 kg MP/yr
Unit Production Cost	591.38 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 131.13 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	89,000	34.15
Labor-Dependent	109,000	42.18
Facility-Dependent	37,000	14.34
Laboratory/QC/QA	16,000	6.33
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.86
Transportation	0	0.15
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	259,000	100.00

Tempo de extração 200 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	185,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	185,000 \$
Operating Cost	250,000 \$/yr
Production Rate	422.89 kg MP/yr
Unit Production Cost	592.09 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 126.96 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	80,000	31.87
Labor-Dependent	109,000	43.65
Facility-Dependent	37,000	14.84
Laboratory/QC/QA	16,000	6.55
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.96
Transportation	0	0.14
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	250,000	100.00

Tempo de extração 240 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	183,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	183,000 \$
Operating Cost	237,000 \$/yr
Production Rate	384.08 kg MP/yr
Unit Production Cost	617.73 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 120.62 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	67,000	28.12
Labor-Dependent	109,000	46.07
Facility-Dependent	37,000	15.66
Laboratory/QC/QA	16,000	6.91
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.12
Transportation	0	0.12
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	237,000	100.00

Tempo de extração 280 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	183,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	183,000 \$
Operating Cost	228,000 \$/yr
Production Rate	359.73 kg MP/yr
Unit Production Cost	633.45 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 116.04 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	57,000	25.18
Labor-Dependent	109,000	47.96
Facility-Dependent	37,000	16.31
Laboratory/QC/QA	16,000	7.19
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.25
Transportation	0	0.11
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	228,000	100.00

Tempo de extração 300 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	182,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	182,000 \$
Operating Cost	224,000 \$/yr
Production Rate	345.28 kg MP/yr
Unit Production Cost	649.14 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 114.21 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	54,000	23.93
Labor-Dependent	109,000	48.76
Facility-Dependent	37,000	16.58
Laboratory/QC/QA	16,000	7.31
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.31
Transportation	0	0.10
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	224,000	100.00

Tempo de extração 330 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	182,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	182,000 \$
Operating Cost	219,000 \$/yr
Production Rate	328.29 kg MP/yr
Unit Production Cost	668.19 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 111.86 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	49,000	22.29
Labor-Dependent	109,000	49.83
Facility-Dependent	37,000	16.94
Laboratory/QC/QA	16,000	7.47
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.38
Transportation	0	0.10
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	219,000	100.00

Tempo de extração 360 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	182,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	182,000 \$
Operating Cost	215,000 \$/yr
Production Rate	314.13 kg MP/yr
Unit Production Cost	685.65 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 109.88 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	45,000	20.86
Labor-Dependent	109,000	50.74
Facility-Dependent	37,000	17.25
Laboratory/QC/QA	16,000	7.61
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.44
Transportation	0	0.09
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	215,000	100.00

Tempo de extração 390 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	212,000 \$/yr
Production Rate	299.60 kg MP/yr
Unit Production Cost	707.45 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 108.18 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	42,000	19.61
Labor-Dependent	109,000	51.55
Facility-Dependent	37,000	17.53
Laboratory/QC/QA	16,000	7.73
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.50
Transportation	0	0.08
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	212,000	100.00

Tempo de extração 420 minutos

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	209,000 \$/yr
Production Rate	287.25 kg MP/yr
Unit Production Cost	727.83 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 106.74 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	39,000	18.51
Labor-Dependent	109,000	52.26
Facility-Dependent	37,000	17.77
Laboratory/QC/QA	16,000	7.84
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.55
Transportation	0	0.08
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	209,000	100.00

Tempo de extração 450 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	207,000 \$/yr
Production Rate	276.64 kg MP/yr
Unit Production Cost	746.92 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 105.53 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	36,000	17.53
Labor-Dependent	109,000	52.89
Facility-Dependent	37,000	17.98
Laboratory/QC/QA	16,000	7.93
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.59
Transportation	0	0.07
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	207,000	100.00

Tempo de extração 480 minutos

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	181,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	181,000 \$
Operating Cost	204,000 \$/yr
Production Rate	267.27 kg MP/yr
Unit Production Cost	764.92 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 104.43 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	34,000	16.65
Labor-Dependent	109,000	53.46
Facility-Dependent	37,000	18.17
Laboratory/QC/QA	16,000	8.02
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.63
Transportation	0	0.07
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	204,000	100.00

**ANEXO 8.9** – Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a equipamentos com diferentes capacidades para a obtenção de extrato de bagaço de uva na condição de 20 MPa e 40 °C.

Capacidade: 0,005 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	179,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	179,000 \$
Operating Cost	192,000 \$/yr
Production Rate	1,140.37 kg MP/yr
Unit Production Cost	168.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 98.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	16,000	8.35
Labor-Dependent	109,000	57.04
Facility-Dependent	37,000	19.39
Laboratory/QC/QA	16,000	8.56
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.60
Transportation	6,000	3.06
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	192,000	100.00

Capacidade: 0,05 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	783,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	783,000 \$
Operating Cost	704,000 \$/yr
Production Rate	11,356.14 kg MP/yr
Unit Production Cost	62.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 80.87 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	160,000	22.70
Labor-Dependent	219,000	31.04
Facility-Dependent	165,000	23.48
Laboratory/QC/QA	33,000	4.66
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	69,000	9.79
Transportation	59,000	8.33
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	704,000	100.00

Capacidade: 0,1 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	1,213,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	1,213,000 \$
Operating Cost	1,083,000 \$/yr
Production Rate	26,323.45 kg MP/yr
Unit Production Cost	41.14 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 80.22 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	320,000	29.52
Labor-Dependent	219,000	20.18
Facility-Dependent	256,000	23.68
Laboratory/QC/QA	33,000	3.03
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	138,000	12.74
Transportation	117,000	10.84
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,083,000	100.00

Capacidade: 0,3 m<sup>3</sup>

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	3,140,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	3,140,000 \$
Operating Cost	2,767,000 \$/yr
Production Rate	68,089.35 kg MP/yr
Unit Production Cost	40.64 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 79.06 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	959,000	34.67
Labor-Dependent	328,000	11.85
Facility-Dependent	665,000	24.03
Laboratory/QC/QA	49,000	1.78
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	414,000	14.95
Transportation	352,000	12.73
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	2,767,000	100.00

Capacidade: 0,5 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	4,189,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	4,189,000 \$
Operating Cost	4,132,000 \$/yr
Production Rate	113,513.93 kg MP/yr
Unit Production Cost	36.40 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.65 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,599,000	38.69
Labor-Dependent	328,000	7.93
Facility-Dependent	880,000	21.29
Laboratory/QC/QA	49,000	1.19
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	690,000	16.69
Transportation	587,000	14.20
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	4,132,000	100.00

**ANEXO 8.10** - Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a equipamentos com diferentes capacidades para a obtenção de extrato de bagaço de uva na condição de 35 MPa e 40 °C.

Capacidade: 0,005 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	179,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	179,000 \$
Operating Cost	192,000 \$/yr
Production Rate	1,330.43 kg MP/yr
Unit Production Cost	144.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 98.24 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	16,000	8.35
Labor-Dependent	109,000	57.04
Facility-Dependent	37,000	19.39
Laboratory/QC/QA	16,000	8.56
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	3.60
Transportation	6,000	3.06
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	192,000	100.00

Capacidade: 0,05 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	783,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	783,000 \$
Operating Cost	704,000 \$/yr
Production Rate	13,161.72 kg MP/yr
Unit Production Cost	53.52 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 80.87 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	160,000	22.70
Labor-Dependent	219,000	31.03
Facility-Dependent	165,000	23.48
Laboratory/QC/QA	33,000	4.65
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	69,000	9.80
Transportation	59,000	8.33
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	704,000	100.00

Capacidade: 0,1 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	1,213,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	1,213,000 \$
Operating Cost	1,083,000 \$/yr
Production Rate	26,323.45 kg MP/yr
Unit Production Cost	41.14 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 80.22 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	320,000	29.52
Labor-Dependent	219,000	20.18
Facility-Dependent	256,000	23.68
Laboratory/QC/QA	33,000	3.03
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	138,000	12.74
Transportation	117,000	10.84
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,083,000	100.00

Capacidade: 0,3 m<sup>3</sup>

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	3,140,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	3,140,000 \$
Operating Cost	2,768,000 \$/yr
Production Rate	78,922.83 kg MP/yr
Unit Production Cost	35.07 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 79.06 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	959,000	34.66
Labor-Dependent	328,000	11.85
Facility-Dependent	665,000	24.03
Laboratory/QC/QA	49,000	1.78
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	414,000	14.96
Transportation	352,000	12.73
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	2,768,000	100.00

Capacidade: 0,5 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	4,190,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	4,190,000 \$
Operating Cost	4,133,000 \$/yr
Production Rate	131,569.72 kg MP/yr
Unit Production Cost	31.41 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 89.65 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,599,000	38.68
Labor-Dependent	328,000	7.93
Facility-Dependent	880,000	21.29
Laboratory/QC/QA	49,000	1.19
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	690,000	16.70
Transportation	587,000	14.20
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	4,133,000	100.00

**ANEXO 8.11** - Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a equipamentos com diferentes capacidades para a obtenção de extrato de borra na condição de 20 MPa e 40 °C.

Capacidade: 0,005 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	189,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	189,000 \$
Operating Cost	303,000 \$/yr
Production Rate	831.52 kg MP/yr
Unit Production Cost	364.35 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 151.51 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearchinterval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	132,000	43.60
Labor-Dependent	109,000	36.08
Facility-Dependent	37,000	12.26
Laboratory/QC/QA	16,000	5.41
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.46
Transportation	1,000	0.19
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	303,000	100.00

Capacidade: 0,05 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	890,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	890,000 \$
Operating Cost	1,818,000 \$/yr
Production Rate	8,331.01 kg MP/yr
Unit Production Cost	218.20 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 196.29 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,321,000	72.65
Labor-Dependent	219,000	12.03
Facility-Dependent	166,000	9.11
Laboratory/QC/QA	33,000	1.80
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	74,000	4.10
Transportation	6,000	0.32
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,818,000	100.00

Capacidade: 0,1 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	1,426,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	1,426,000 \$
Operating Cost	3,310,000 \$/yr
Production Rate	16,662.01 kg MP/yr
Unit Production Cost	198.65 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 224.38 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,641,000	79.80
Labor-Dependent	219,000	6.60
Facility-Dependent	257,000	7.76
Laboratory/QC/QA	33,000	0.99
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	149,000	4.50
Transportation	12,000	0.35
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	3,310,000	100.00

Capacidade: 0,3 m<sup>3</sup>

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	3,779,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	3,779,000 \$
Operating Cost	9,448,000 \$/yr
Production Rate	49,993.96 kg MP/yr
Unit Production Cost	188.98 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 242.44 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outofsearch interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	7,924,000	83.87
Labor-Dependent	328,000	3.47
Facility-Dependent	666,000	7.05
Laboratory/QC/QA	49,000	0.52
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	447,000	4.73
Transportation	35,000	0.37
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	9,448,000	100.00

Capacidade: 0,5 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	5,255,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	5,255,000 \$
Operating Cost	15,267,000 \$/yr
Production Rate	83,325.91 kg MP/yr
Unit Production Cost	183.22 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 283.35 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	13,206,000	86.50
Labor-Dependent	328,000	2.15
Facility-Dependent	881,000	5.77
Laboratory/QC/QA	49,000	0.32
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	745,000	4.88
Transportation	58,000	0.38
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	15,267,000	100.00

**ANEXO 8.12** - Relatório gerencial do simulador SuperPro Designer® relativo a equipamentos com diferentes capacidades para a obtenção de extrato de borra na condição de 35 MPa e 40 °C.

Capacidade: 0,005 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	188,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	188,000 \$
Operating Cost	284,000 \$/yr
Production Rate	488.69 kg MP/yr
Unit Production Cost	581.40 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 142.85 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	113,000	39.91
Labor-Dependent	109,000	38.46
Facility-Dependent	37,000	13.08
Laboratory/QC/QA	16,000	5.77
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	7,000	2.60
Transportation	0	0.18
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	284,000	100.00

Capacidade: 0,05 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	873,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	873,000 \$
Operating Cost	1,629,000 \$/yr
Production Rate	4,886.87 kg MP/yr
Unit Production Cost	333.43 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 178.61 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	1,134,000	69.58
Labor-Dependent	219,000	13.41
Facility-Dependent	165,000	10.16
Laboratory/QC/QA	33,000	2.01
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	74,000	4.54
Transportation	5,000	0.31
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	1,629,000	100.00

Capacidade: 0,1 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	1,391,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	1,391,000 \$
Operating Cost	2,933,000 \$/yr
Production Rate	9,766.96 kg MP/yr
Unit Production Cost	300.31 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 202.90 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2,267,000	77.30
Labor-Dependent	219,000	7.45
Facility-Dependent	257,000	8.75
Laboratory/QC/QA	33,000	1.12
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	148,000	5.04
Transportation	10,000	0.34
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	2,933,000	100.00

Capacidade: 0,3 m<sup>3</sup>

## 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	3,675,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	3,675,000 \$
Operating Cost	8,318,000 \$/yr
Production Rate	29,307.65 kg MP/yr
Unit Production Cost	283.81 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 218.56 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Outof search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	6,802,000	81.78
Labor-Dependent	328,000	3.94
Facility-Dependent	665,000	8.00
Laboratory/QC/QA	49,000	0.59
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	444,000	5.33
Transportation	30,000	0.36
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	8,318,000	100.00

Capacidade: 0,5 m<sup>3</sup>

### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2011 prices)

Total Capital Investment	5,081,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	5,081,000 \$
Operating Cost	13,384,000 \$/yr
Production Rate	48,841.56 kg MP/yr
Unit Production Cost	274.02 \$/kg MP
Total Revenues	0 \$/yr
Gross Margin	- 1.00 %
Return On Investment	- 255.96 %
Payback Time	100,000.00 years
IRR (After Taxes)	Out of search interval (0-1000%)
NPV (at 7.0% Interest)	0 \$

### 9. ANNUAL OPERATING COST (2011 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	11,337,000	84.71
Labor-Dependent	328,000	2.45
Facility-Dependent	881,000	6.58
Laboratory/QC/QA	49,000	0.37
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	739,000	5.52
Transportation	50,000	0.37
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	13,384,000	100.00