

**UNIVERSIDADE FEDERAL UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ESTIMATIVA DO CUSTO DE MANUFATURA DA EXTRAÇÃO  
COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO DO ÓLEO DE  
CASCA DE LARANJA.**

**Thais Schmidt Silva Almeida**

UBERLÂNDIA-MG

2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTIMATIVA DO CUSTO DE MANUFATURA DA EXTRAÇÃO  
COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO DO ÓLEO DE  
CASCA DE LARANJA.**

**Thais Schmidt Silva Almeida**

Monografia de graduação apresentada a Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de curso, do curso de Engenharia Química.

UBERLÂNDIA-MG

2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA  
DISCIPLINA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE THAIS  
SCHMIDT SILVA ALMEIDA APRESENTADA À UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 16/03/2019.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dra. Sarah Arvelos  
Orientador – FEQUI/UFU

---

Prof. Dra. Thamayne Valadares de Oliveira  
FEQUI/UFU

---

Dra. Letícia Raquel Oliveira  
PNPD-CAPES FEMEC/UFU

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família, por ter me dado todo o suporte sempre, todo o conforto e atenção quando eu mais precisava, não me deixando sozinha em nenhum momento.

Gostaria de agradecer muito também a minha orientadora, Sarah Arvelos, que me auxiliou muito, teve paciência comigo quando eu precisava, e me deu muitos conselhos em relação até a universidade.

Aos meus professores por todos ensinamentos que foram passados, muitas vezes a relação não era ótima mas saibam que todos têm um pagina fundamental no meu livro de ensinamentos da vida e graduação.

Aos meus colegas de sala que não me deixaram desanimar nunca, me motivando sempre que eu queria desistir, ou estava cansada. Vocês me ajudaram a manter focada, sabendo que estamos todos juntos nessa.

Aos meus amigos que sempre me colocavam para cima ou me ajudavam a distrair nos piores momentos da universidade, vocês me ajudaram a manter minha sanidade mental pois sabemos que graduação não é fácil ainda mais em Engenharia Química. Obrigada por entenderem quando eu não saia com vocês pois estava estudando.

Por último gostaria de agradecer até a mim mesmo por persistir, sabemos que não é fácil, mas só quando passamos mesmo por isso que vemos a intensidade que é, e fico muito grata por não ter desistido e estar aqui até hoje mesmo depois de tanto tempo e dificuldade, vai valer a pena!

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS.....   | 6  |
| LISTA DE TABELAS.....   | 7  |
| RESUMO.....   | 8  |
| 1 INTRODUÇÃO .....  | 9  |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 12 |
| 2.1 Aspectos gerais .....   | 12 |
| 2.2 Vantagens e desvantagens da extração supercrítica.....            | 13 |
| 2.3 Extração supercrítica a partir de casca de laranja .....          | 14 |
| 3 METODOLOGIA .....   | 16 |
| 3.1 Avaliação do custo de manufatura.....                             | 16 |
| 3.2 Síntese do processo de extração.....                              | 17 |
| 3.3 Definição dos compostos modelo e propriedades físicas .....       | 18 |
| 3.4 Escolha do modelo termodinâmico.....                              | 20 |
| 3.5 Operação unitária de descascamento .....                          | 21 |
| 3.6 Detalhes sobre as estimativas de custos.....                      | 22 |
| 3.6.1 Cálculo do custo dos equipamentos.....                          | 23 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 30 |
| 4.1 Escolha do modelo termodinâmico.....                              | 30 |
| 4.2 Efeito do tamanho do empreendimento sobre o custo da manufatura.. | 32 |
| 4.2.1 Projeto de Bombas .....   | 33 |
| 4.2.2 Projeto de Trocadores de Calor.....                             | 34 |
| 4.2.3 Projeto de Vasos de Extração.....                               | 35 |
| 4.2.4 Projeto de Tanque Flash.....                                    | 36 |
| 4.2.5 Custo de Manufatura – COM.....                                  | 38 |
| 5. CONCLUSÃO.....   | 41 |
| 6. REFERÊNCIAS .....  | 42 |



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama de fases de uma substância simples.....   | 12 |
| Figura 2. Diagrama proposto para o processo representado no <i>software UniSim</i> .....   | 18 |
| Figura 3. Estrutura em duas dimensões da molécula de limoneno.....   | 21 |
| Figura 4. Gráfico para análise de custo de bombas centrífugas. ....  | 25 |
| Figura 5: custos por unidade de área .....   | 27 |
| Figura 6. Resultados dos cálculos de ponto de bolha da mistura binária CO <sub>2</sub> -limoneno a (a) 40 e (b) 50 °C. ....  | 31 |
| Figura 7. Cinética da extração de óleo essencial a partir de casca de laranja ( <i>Naveline Cultivar</i> ). Experimentos realizados a 40 °C e 200 bar em escala piloto. .... | 32 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Trabalhos sobre extração supercrítica de rejeitos/casca de laranja e outras frutas cítricas..... | 15 |
| Tabela 2. Propriedades físicas da molécula de limoneno.....  | 19 |
| Tabela 3. Propriedades físicas da celulose (WOOLEY; PUTSCHE, 1996). ....                                   | 20 |
| Tabela 4. Taxas mássicas de insumos e produtos nos projetos realizados.....                                | 32 |
| Tabela 5. Bombas selecionadas para o projeto.....  | 34 |
| Tabela 6. Dados de projeto dos trocadores de calor. ....   | 35 |
| Tabela 7. Detalhes sobre o projeto do vaso extrator.....   | 36 |
| Tabela 8. Custos unitários por extrator.....   | 36 |
| Tabela 9. Dados informados pelo <i>software</i> UniSim Design sobre as correntes do <i>Flash</i> .....     | 37 |
| Tabela 10. Dados de projeto calculados para o Tanque <i>Flash</i> .....                                    | 37 |
| Tabela 11 - Custos unitários por separador .....   | 37 |
| Tabela 12. Informações utilizadas para o cálculo do custo de manufatura. ....                              | 38 |
| Tabela 13. Valores empregados para o cálculo econômico do CUT e CRM.....                                   | 39 |
| Tabela 14. Resultados obtidos referentes ao CUT, CRM e COM.....  | 39 |
| Tabela 15. Preço de mercado do óleo essencial de laranja.....  | 40 |

## RESUMO

Óleos essenciais são uma pequena porção das plantas, entretanto determinam características importantes da mesma, além de que possuem funções importantes como antioxidantes e anti-inflamatórias e que podem ser amplamente empregadas na indústria alimentícia e farmacêutica. A extração por fluido supercrítico é considerada a extração do futuro. Esta é muito visada pela utilização de solventes que são chamados de solventes verdes. Esta mostra um rendimento alto quando busca extrair óleos essenciais, além do fato de dispender de menos energia quando comparada a outros tipos de extração. O dióxido de carbono é um desses solventes do futuro que é amplamente empregado neste tipo de extração. Uma vez que ele vem da natureza e volta pra natureza é até utilizado como créditos de carbono. Muito se estuda a respeito de uma alternativa de agregar valor na indústria atual. O Brasil é um dos maiores produtores de suco de laranja e o resíduo da produção de suco é enorme. Ele engloba a casca da fruta, local onde se concentra uma quantidade substancial de óleos essenciais. Este presente trabalho visa realizar uma avaliação econômica do processo de extração com dióxido de carbono supercrítico do óleo essencial de laranja. Para isto, foi realizado o cálculo do custo de manufatura do processo (COM) de duas plantas de processamento de 10 e 3 toneladas de laranja tipo *Citrus Sinensis*. Para avaliação do gasto com utilidades (vapor de aquecimento e fluido de resfriamento), foram realizadas simulações com o *software* UniSim Design. Os resultados mostraram que quanto maior o tamanho do empreendimento, menor o custo de manufatura. Contudo, um maior investimento inicial será necessário para a compra dos equipamento necessários ao projeto. Processar 10 ou 3 toneladas de laranja mostra-se viável sob o ponto de vista da margem bruta, podendo o empreendedor lucrar até US\$ 37,22 por tonelada de óleo produzido.

**Palavras-chave:** Limoneno, extração por fluido supercrítico, resíduo.

# 1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais representam apenas uma pequena parte da composição de uma planta, entretanto esta porção determina importantes características das plantas, como aromaticidade, odor e sabor. Além de características aromáticas, eles possuem antioxidantes e bactericidas que são muito utilizados pela indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética entre outras (YOUSEFI *et al.*, 2019).

A extração por fluido supercrítico, que foi descoberta em 1822 pelo Baron Charles Cagniard de la Tour, é atualmente a mais amplamente difundida para extração e isolamento de compostos bioativos. Esta técnica é efetiva e rápida e precisa de temperaturas moderadas e que se evite, em geral, solventes orgânicos (YOUSEFI *et al.*, 2019).

Processos que utilizam de fluidos supercríticos são considerados sustentáveis e "amigos-da-natureza". Tais solventes são vistos como "solventes verdes do futuro" (KNEZ *et al.*, 2019) e são considerados alternativas para fluidos de ar condicionados e fluidos refrigerantes que são gases que contribuem para o efeito estufa, além de necessitar de menos energia que uma extração comum (KNEZ *et al.*, 2014).

O dióxido de carbono é o solvente ideal para esta extração de compostos de baixa polaridade, sendo não-explosivo, não-tóxico e fácil de purificar após a extração (YOUSEFI *et al.*, 2019). Além disso, o dióxido de carbono vem da natureza e retorna para natureza, não contribuindo, então, para o aquecimento global, por exemplo (KNEZ *et al.*, 2019).

Nos últimos 10 anos muitos estudos vêm sendo feitos a respeito de se colocar uma planta de extração por fluido supercrítico de CO<sub>2</sub> próxima a unidades industriais existentes, sejam de conversão de biomassa ou até biorrefinarias de cana-de-açúcar, pois poderia haver um aumento da produtividade e do potencial econômico destas. Nestes casos, gera-se situações de ganho mútuo, pois utiliza-se do CO<sub>2</sub> resultante da fermentação para a extração. O mercado brasileiro, por utilizar como principal fonte econômica diversas fontes de biomassas, tem grande interesse nesta tecnologia, o que resultou num grande aumento de pesquisas desenvolvidas na área (ALBARELLI *et al.*, 2018).

Modelos computacionais e simulações são as soluções para estes casos. Por via de tais ferramentas é possível avaliar as propriedades físicas, químicas e gastos, sejam

financeiros e energéticos, para avaliar a viabilidade destas plantas antes de construí-las. Para realização desta tarefa, o engenheiro de projetos utiliza, por vezes, *softwares* como Aspen Plus, ou, neste caso, o UniSim para estudo da viabilidade das operações unitárias empregadas e estimativa de gastos de matéria-prima e utilidades. Posteriormente, após adquirir tais estimativas pelas simulações computacionais, pode-se realizar uma análise econômica da implementação do sistema de extração (ALBARELLI *et al.*, 2018).

A incorporação do uso de subprodutos da indústria alimentícia para a produção de óleos essenciais de alta qualidade a partir de sementes e cascas pode aumentar o valor mercado da empresa. Isto porque muitos destes óleos têm perfis lipídicos que são similares aos tradicionalmente consumidos e também são fontes alternativas de compostos bioativos (SANCHO *et al.*, 2015). No Brasil, a indústria alimentícia e a de produção agrícola são a principal fonte da economia do país. A indústria alimentícia é a que gera mais resíduos a serem descartados. No mundo, aproximadamente 55 milhões de toneladas de resíduo de suco de laranja são produzidos e o Brasil lidera a produção deste resíduo (OKINO DELGADO; FLEURI, 2016). Estima-se que das 70 mega toneladas de laranja produzidas no mundo anualmente, de 50 a 60% do peso total da fruta seja referente à casca (OZTURK; WINTERBURN; GONZALEZ-MIQUEL, 2019).

O resíduo de casca de laranja contém uma ampla gama de compostos de valor agregado, incluindo açúcares fermentáveis, flavonoides, polifenóis e óleos essenciais. Os óleos essenciais são misturas de diversos componentes encontrados nas vesículas do flavedo os quais têm sido explorados em aplicações médicas, nutricionais e de química fina. O limoneno é o principal componente do óleo essencial da casca de laranja (de 68-98% massa/massa) e um dos principais componentes do resíduo da casca (até 4% massa/massa). De fato, o limoneno desempenha um papel fundamental no mercado global de aromas e fragrâncias, avaliado em mais de US\$ 18,6 bilhões, com a crescente demanda por aplicações industriais. Assim, extrair compostos a partir do resíduo do processamento de suco de laranja traduz-se em uma grande oportunidade para a indústria para valorização da matéria-prima (OZTURK; WINTERBURN; GONZALEZ-MIQUEL, 2019).

Em virtude do que foi apresentado, o objetivo geral do presente trabalho foi realizar uma estimativa do custo da operação, em escala industrial, do processo de extração

supercrítica de oleoresina de casca de laranja. Como objetivos específicos, este trabalho de conclusão de curso busca:

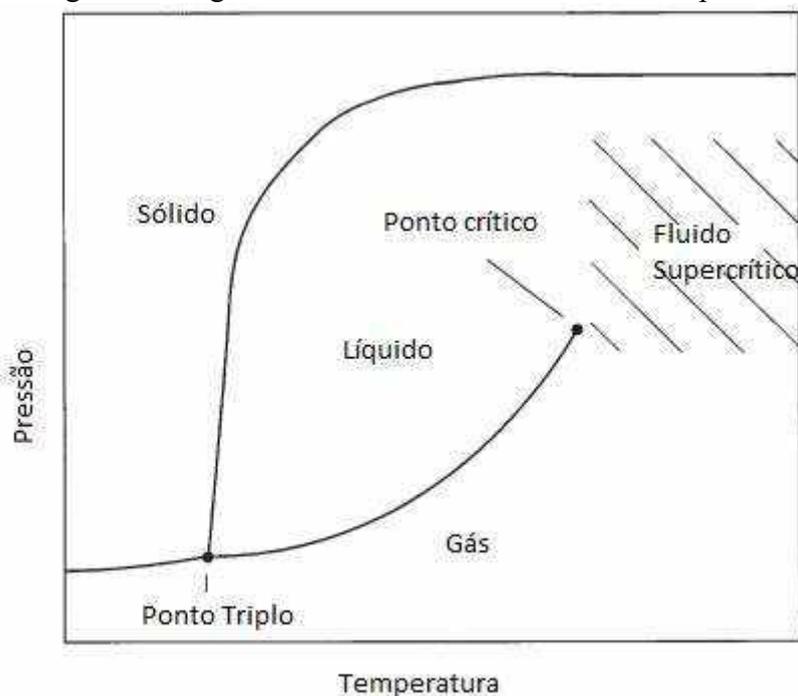
- Selecionar um modelo termodinâmico apropriado para as simulações propostas;
- Comparar o custo de manufatura para empreendimentos de diferentes tamanhos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aspectos gerais

Em 1822, quando Cagniard de la Tour estudava as propriedades físicas de diversos fluidos, ele caracterizou a temperatura crítica como sendo a temperatura na qual uma substância pura existia somente como fluido, nem líquido, nem gás. A existência desta temperatura foi provada por ele por meio de experimentos. Para realização destes experimentos, este cientista criou um aparato selado de vidro que dá para visualizar claramente a transição das fases em equilíbrio de uma substância quando submetida a diferentes temperaturas e pressões. A partir desta visualização, desenvolveu-se o que se conhece hoje como diagrama de fases de uma substância simples. Um diagrama típico para uma substância pura pode ser visualizado na Figura 1 (CLIFFORD; WILLIAMS, 2003).

Figura 1. Diagrama de fases de uma substância simples.



Fonte: Clifford e Williams (2003).

Neste diagrama, nota-se que em certas temperaturas e pressões a substância existe apenas como sólido, líquido ou gás. No ponto triplo, estas três fases coexistem.

Nas linhas, as duas fases adjacentes coexistem. Se observarmos a linha da existência de gás e líquido simultânea e começarmos a caminhar para direita, percebemos que a temperatura e pressão aumentam. O líquido se torna menos denso devido a expansão térmica e o gás mais denso devido ao efeito da compactação exercido pela pressão. Em certo momento, a densidade destas fases se igualam e não há diferenças entre gás e líquido: a este ponto chama-se de ponto crítico (SMITH et al., 2007).

A região rasurada da Figura 1 é a região dos fluidos supercríticos, que são os fluídos que possuem pressão e temperatura maiores que a do ponto crítico. Em muitos casos as pressões necessárias não são tão altas, nem as temperaturas por isso estes vem sendo estudados para substituição de solventes utilizados tradicionalmente no meio industrial. Em geral, solventes supercríticos diferem dos solventes comuns por possuírem capacidades de solubilização semelhantes às dos líquidos, ao mesmo tempo em que mantêm as altas difusividades e baixas viscosidades semelhantemente aos gases (BUDISA; SCHULZE-MAKUCH, 2014).

Estes já possuem aplicações diversas devido ao baixo custo, baixo dano ambiental e baixa poluição quando comparado aos outros, e suas principais aplicações até então são: 1) Extração por fluido supercrítico (DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014); 2) Cromatografia por fluido supercrítico (VOROBEL et al., 2019); e 3) Reações químicas com fluidos supercríticos (IMAHARA *et al.*, 2008; MANJARE; DHINGRA, 2019).

## **2.2 Vantagens e desvantagens da extração supercrítica**

Fluidos supercríticos apresentam muitas vantagens para extração de produtos naturais de plantas e derivados. Isto ocorre porque os mesmos têm alta capacidade de solvatação, assim como os líquidos e, ao mesmo tempo, têm alta difusividade, assim como os gases. Logo, os mesmos são adequados para a extração por difusão nos tecidos de plantas (SCALIA; GIUFFREDA; PALLADO, 1999). O dióxido de carbono é o fluido mais utilizado neste caso, pelo fato de não ser inflamável, de não ser tóxico, muito barato e de que se consegue retirar do extrato facilmente a partir de uma descompressão. Como sua temperatura crítica é 31,1 °C e sua pressão é de 73 bar, a energia necessária para torná-lo um fluido supercrítico é relativamente pequena. Entretanto, CO<sub>2</sub> puro não é um bom fluido para extração de moléculas polares

(SCALIA; GIUFFREDA; PALLADO, 1999). Outro motivo para se investir em extração por fluido supercrítico atualmente são as pesquisas recentes publicadas que comparam diversos métodos de extração com ela, mostrando pontos positivos e negativos (ZOUGAGH; VALCÁRCEL; RÍOS, 2004).

Uma das vantagens desta extração é:

- i. Eficiência na preparação das amostras, devido difusividade e baixa viscosidade, e também ao fato que é facilmente manipulável a temperatura ou pressão de entrada para escolher o que possui maior seletividade;
- ii. Baixo tempo de extração e a minimização do uso de solventes orgânicos;
- iii. Ampla aplicação (ZOUGAGH; VALCÁRCEL; RÍOS, 2004).

### **2.3 Extração supercrítica a partir de casca de laranja**

Atualmente a comunidade científica tem se interessado muito em valorizar os resíduos que existem em abundância para agregação de valor, como por exemplo o resíduo do suco de laranja. Por exemplo, o resíduo já foi empregado para: produção de diesel (KUMAR; KANNAN; NATARAJ, 2020), produção de biomassa (SIAL *et al.*, 2019), produção de limoneno (OZTURK; WINTERBURN; GONZALEZ-MIQUEL, 2019).

Dentre as técnicas de valoração, destaca-se a extração supercrítica, a qual já foi tema de diversos trabalhos em escala de bancada. A Tabela a seguir o qual apresenta os principais trabalhos encontrados na literatura. Esta tabela mostra que a temperatura usada no processo de extração é em torno de 313K e 333K, o que não é uma temperatura elevada nem demanda altos custos, e as pressões já estudadas são das mais diversas, indo de 10 bar à 300 bar, entretanto a faixa mais estudada é de 100 bar a 300, gerando rendimentos maiores principalmente até 200 bar, como encontra-se no trabalho de Roy citado na tabela.

Os rendimentos encontrados foram dos mais diversos, entretanto se destaca o do trabalho de Roy, o qual encontrou-se uma porcentagem de extração de 91,76 para o Yuzu e de 85,71 para o Kabosu, nas condições de 200 bar, 333 K e vazão do CO<sub>2</sub> de 2,5486 g/min.

Tabela 1. Trabalhos sobre extração supercrítica de rejeitos/casca de laranja e outras frutas cítricas.

| Matriz vegetal                               | Escala  | T<br>[K]        | P<br>[bar]          | Vazão de<br>CO <sub>2</sub> [g/min] | Vazão de<br>co-<br>solvente<br>[g/min] | Rendimento<br>máximo [%] | Referência                         |
|--|---------|-----------------|---------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|------------------------------------|
| Laranja<br>( <i>Citrus<br/>sinensis</i> )    | Piloto  | 313<br>-<br>323 | 10 –<br>250,<br>150 | 8,33<br>100                         | -                                      | Nenhum<br>8,5%           | (MIRA <i>et al.</i> , 1999)        |
| Laranja<br>( <i>Citrus<br/>sinensis</i> )    | Bancada | 313             | 200                 | 16,66                               | Nenhum                                 | 11,0%                    | (BERNA <i>et al.</i> , 2000)       |
| Tangerina<br>( <i>Citrus unshiu</i> )        | Piloto  | 323             | 200                 | 100                                 | Nenhum                                 | -                        | (LEE <i>et al.</i> , 2001)         |
| Limão ( <i>Citrus<br/>latifolia</i> )        | Bancada | 313<br>-<br>333 | 90 -<br>110         | 0,8496 –<br>2,5486                  | Nenhum                                 | 7,93%                    | (ATTI-SANTOS <i>et al.</i> , 2005) |
| Yuzu<br>( <i>Citrus Junos</i> )              | Bancada | 313<br>-<br>333 | 100<br>-<br>300     | 2,5486                              | Nenhum                                 | 91,76%                   | (ROY <i>et al.</i> , 2007)         |
| Kabosu<br>( <i>Citrus<br/>sphaerocarpa</i> ) | Bancada | 313<br>-<br>333 | 100<br>-<br>300     | 2,5486                              | Nenhum                                 | 85,71%                   | (ROY <i>et al.</i> , 2007)         |

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Avaliação do custo de manufatura

Para avaliar o custo de manufatura (COM – *cost of manufacturing*) utilizou-se a metodologia proposta por TURTON *et al.* (2012), na qual leva-se em conta diversos elementos que os subdividem em três categorias de custo: custos diretos, custos fixos e despesas gerais. No custo direto consideram-se os custos que são influenciados essencialmente pela produção. Entre estes estão: matéria-prima, utilidades, custo operacional, entre outros. Entretanto o custo fixo não é influenciado pela produção e este existe mesmo com a suspensão da produção. Este é composto pela depreciação, pelos impostos, seguros e etc. A despesa geral é um aditivo que a planta precisa para a conservação do empreendimento e consiste de custo administrativo, despesa com venda, pesquisa e desenvolvimento. A metodologia estipula o COM como a soma de cinco aspectos: custo fixo de investimento (FCI - *fixed capital of investment*), custo da mão de obra (COL - *cost of operational labor*), custo da matéria-prima (CRM - *cost of raw material*), custo do tratamento de resíduos (CWT - *waste treatment*) e custo das utilidades (CUT - *cost of utilities*). O custo pode ser determinado usando a Equação 1:

$$COM(US\$/ano) = 0,208FCI + 2,73COL + 1,23(CWT + CUT + CRM) \quad (1)$$

O capital fixo de investimento (FCI) reflete à quantia de capital investido referente à inserção de uma indústria ou linha de produção como os gastos com aquisição de equipamentos, construção, instalação, depreciação, etc. O custo de mão-de-obra (COL) é calculado a partir da estimativa do salário base (US\$/hora) do operário e do número de operários que necessitam por turno. A estimativa do salário base decorre substancialmente do tipo de trabalho exercido e da planta industrial em que o trabalhador está empregado.

O custo de utilidades (CUT) diz respeito aos gastos com combustível, eletricidade e fontes de transferência de calor (aquecimento ou resfriamento) como vapor d'água superaquecido, água de resfriamento, fluidos refrigerantes, etc. O custo destas fontes térmicas deve ser multiplicado pela quantidade necessária de material para efetuar o aquecimento ou resfriamento em questão.

O gasto com energia elétrica pode ser calculado através do informe da potência dos equipamentos, seu tempo de funcionamento e o custo \$/ kWh. O custo de matéria-prima (CRM) é calculado a partir da informação da quantidade total de matérias-primas utilizadas no processo, como um todo, como solventes, reagentes químicos, material biológico, por exemplo, e o custo de cada uma delas. Enfim, o custo de tratamento de resíduos (CWT) representa a estimativa do total gasto com o tratamento de cada um dos resíduos sólidos, líquidos ou gasosos liberados em efluentes e na atmosfera cujo valor é calculado através da multiplicação entre o total produzido e o custo de tratamento de cada desses resíduos cujo valor leva em conta o grau periculosidade ao meio ambiente oferecido por cada um deles.

O estudo do processo de extração em estado estacionário do óleo essencial da laranja *Citrus Sinensis* foi realizado o simulador de processos UniSim Design. O uso do simulador de faz necessário para a contabilização dos gastos com vapor e fluido de resfriamento, itens indispensáveis para o cálculo do CUT.

### 3.2 Síntese do processo de extração

O processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub> de oleorresinas e óleos vegetais já é um processo muito bem conhecido. De forma geral, o processo conta com um extrator, no qual o CO<sub>2</sub> e a matriz sólida são inseridos. A fase leve é rica em CO<sub>2</sub> e o extrato desejado. Para que o CO<sub>2</sub> seja separado do extrato, é necessário que a mistura seja despressurizada. Uma forma simples de se realizar este processo é pela destilação tipo *flash* (KING; BOTT, 1993).

A Figura 2 apresenta o processo proposto para o presente trabalho. Neste processo, o CO<sub>2</sub> obtido na separação *flash* (V-100) é reciclado pela corrente RYC-2. O extrator é representado por um equipamento denominado *splitter* (X-101), este equipamento permite que o programador fixe as massas que saem pela corrente de topo (extrato) e pela corrente de fundo (refinado). A adoção deste equipamento foi necessária em virtude de não haver equipamento adequado para representação de equipamentos que trabalham com sólidos. O equipamento X-100 realiza a purga do sistema, de modo a que a corrente 12 contenha apenas CO<sub>2</sub> puro.

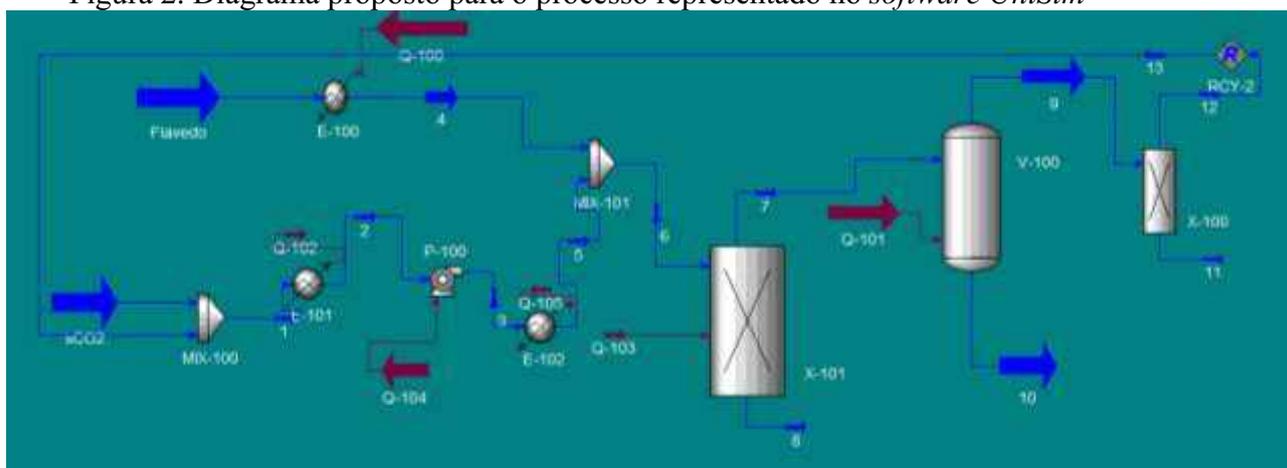
Na Figura 2, a corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> (sCO<sub>2</sub>) está a temperatura ambiente (25 °C e 60 bar). O trocador de calor E101 leva o CO<sub>2</sub> puro à temperatura de 5

C° para que o mesmo se liquefaça e possa ser bombeado. A bomba subsequente (P-100), eleva à pressão de trabalho (200 bar) e o equipamento E102 à temperatura de trabalho (40°C). 200 bar e 40 °C foram as condições de trabalho selecionadas para este trabalho de conclusão de curso. Estes valores são típicos para extração de óleos vegetais (DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014).

E100 representa o equipamento responsável por elevar a temperatura do extrato até a temperatura de extração (40 °C).

Foram realizadas duas simulações, a primeira considerando o processamento diário de 3 toneladas de laranja por hora (Projeto 1) e a segunda considerando 10 toneladas por hora (Projeto 2). Ou seja, considerando-se o processamento de 0,6 e 2 toneladas por hora de flavedo (20% em massa). Estas toneladas diárias foram selecionadas tendo por base a produtividade brasileira de uma grande planta de processamento de suco de laranja.

Figura 2. Diagrama proposto para o processo representado no *software UniSim*



### 3.3 Definição dos compostos modelo e propriedades físicas

Da base de dados do simulador, a molécula de CO<sub>2</sub> foi incluída. Demais componentes são descritos a seguir.

Conforme pesquisa bibliográfica realizada, o componente majoritário do óleo extraído da casca de laranja é o limoneno, o qual compõe pelo menos 90% (em massa do extrato) (BERNA *et al.*, 2000; VALLE; CALDERÓN; NÚÑEZ, 2019). Então, o limoneno foi selecionado como composto modelo para representar o extrato oleoso

obtido durante as simulações com o UniSim Design. As propriedades físicas alimentadas na base de dados do simulador são apresentadas na Tabela 2. Demais propriedades foram estimadas tendo-se por base o modelo UNIFAC.

Tabela 2. Propriedades físicas da molécula de limoneno.

| Propriedades                             | Valor  | Referência                  |
|--|--------|-----------------------------|
| Temperatura crítica [°C]                 | 377,2  | (MELO; ULLER; PESSOA, 1997) |
| Pressão crítica [kPa]                    | 2787   | (MELO; ULLER; PESSOA, 1997) |
| Fator acêntrico [–]                      | 0,3910 | (MELO; ULLER; PESSOA, 1997) |
| Massa molecular [g/mol]                  | 136,2  | (NIST, 2019)                |
| Densidade do líquido [g/mL]              | 0,844  | (NIST, 2019)                |
| Temperatura normal de ebulição [°C]      | 171,1  | (NIST, 2019)                |
| Entalpia de formação padrão [kcal/kgmol] | -7997  | (NIST, 2019)                |

No que tange à biomassa que forma a parte sólida da laranja, a literatura mostra que a mesma é composta por polissacarídeos insolúveis da parede celular da casca que são basicamente celulose, hemiceluloses e pectina (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012). A celulose foi selecionada como pseudocomposto para as simulações deste trabalho. Os parâmetros necessários para sua modelagem, tais como massa molecular, calor de formação, capacidade calorífica e densidade foram consultados no trabalho de Wooley e Putsche (1996). Estas informações estão sumarizadas na Tabela 3. No *software*, a molécula foi criada como um componente hipotético sólido, o qual não passa para a fase líquida ou gasosa.

Tabela 3. Propriedades físicas da celulose (WOOLEY; PUTSCHE, 1996).

| Propriedades  | Valor                   |
|---|-------------------------|
| Entalpia de combustão [kcal/gmol]   | 671,90                  |
| Entalpia de formação padrão [kJ/kmol]   | -2,3336.10 <sup>6</sup> |
| Massa molecular [g/mol]   | 162,1436                |
| Densidade do sólido [kg/m <sup>3</sup> ]  | 1500,0                  |
| Entalpia de formação padrão [kcal/kgmol]  | -7997                   |
|   | $a = -7,22.10^{-2}$     |
| Calor específico [kJ/kg/K] pela correlação $Cp = a + bT + cT^2$ válida para 24,85 a 726,85 °C | $b = 4,1.10^{-3}$       |
|   | $c = 0$                 |

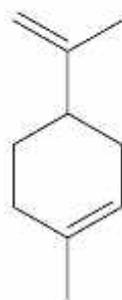
### 3.4 Escolha do modelo termodinâmico

Para o cálculo das propriedades físico-químicas das moléculas nos equipamentos em questão, é necessária a adoção de uma equação de estado. A fase vapor foi modelada utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976). Esta equação já foi utilizada com sucesso para modelar o equilíbrio de sistemas envolvendo CO<sub>2</sub> e limoneno (MELO; ULLER; PESSOA, 1997).

Para a fase líquida, foram realizados testes em que as não idealidades da fase líquida foram modeladas utilizando a equação de Peng-Robinson (modelagem simétrica para o equilíbrio) e utilizando o modelo UNIFAC (modelagem assimétrica para o equilíbrio). A Figura 3 apresenta a estrutura da molécula de limoneno. A avaliação da molécula permitiu incluir no *software* UniSim Design os grupos moleculares para cálculos utilizando a molécula que são: 2 grupos CH<sub>3</sub>, 5 grupos CH<sub>2</sub>, 1 grupo CH e 2 grupos C.

Para modelagem das misturas foi considerado os parâmetros de interação binária para a regra de mistura utilizada que foi a clássica de van der Waals.

Figura 3. Estrutura em duas dimensões da molécula de limoneno.



Fonte: Bergwerf (2015).

### 3.5 Operação unitária de descascamento

Na indústria brasileira, o suco de laranja é extraído da fruta inteira sem que haja descascamento, em extratores tipos mandril ou tipo espremedor (PEREIRA *et al.*, 2018). Portanto, para que haja a alocação de uma unidade de extração supercrítica do flavedo, o mesmo deve ser separado da fruta, anteriormente à extração.

A separação do flavedo (porção colorida da casca, rica em óleos essenciais) pode ser realizada utilizando-se um ralador ou descascador industrial, anteriormente à obtenção do suco. Como não foi possível realizar a cotação do equipamento junto a uma empresa brasileira, neste trabalho foi utilizada a cotação realizada no mercado chinês da empresa Xixiang Leading Light Industrial Machinery Co., Ltd. A empresa comercializa três modelos de equipamento: o LXZZJ-3, capaz de processar 3 t/h de laranja, o LXZZJ-5, capaz de processar 5 t/h e LXZZJ-10, capaz de processar 10 t/h (XINXIANG, 2019).

Para realização deste trabalho, considerou-se a compra do LXZZJ-10, cotado em US\$15000 (valor cotado em dezembro de 2019). Tal equipamento, segundo o fabricante, tem um motor de potência de 15 kW e tem dimensão de 2x1,3x2,2 m.

Quando ao rendimento do processo de descascamento, considerou-se que o flavedo representa 20% do peso das laranjas processadas (BERNA *et al.*, 2000).

### 3.6 Detalhes sobre as estimativas de custos

A avaliação do investimento em capital fixo foi realizada usando três metodologias:

- equações sugeridas por Couper, Fair e Penney (2005);
- cotações no mercado chinês;
- relatório técnico divulgado por Brown (2019).

Tanto as equações quanto o relatório técnico estimam custos a partir de dados fornecidos de equipamentos. Em geral, estima-se uma precisão de 20 a 25% nos custos calculados. As equações requerem, como dados de entrada, informações sobre o equipamento (capacidade, pressão operacional e materiais de construção). Usando o valor atual do CEPCI, os dados de custo puderam ser ajustados pela inflação. Outros dados necessários para determinar os custos de material e energia foram obtidos nos fluxogramas simulados no UniSim. O material de construção de todos os equipamentos foi aço inoxidável.

Segundo Turton *et al.* (2012), somando-se a incerteza associada aos custos, adoção de equações de estado e a ausência de maiores detalhes sobre tubulações e acessórios, a avaliação econômica realizada é classificada como “de estimativa”, com estimativas precisas na faixa de + 40% a -25%. O CEPCI utilizado foi de 603,1 (valor para 2018). O tempo para a construção da planta foi definido em 1 ano, com uma vida útil de dez anos após a partida. 10% da taxa de juros anual e uma taxa de tributação de 42% foram aplicados (TURTON *et al.*, 2012). O tempo de operação foi fixado em 24 h por dia durante 320 dias por ano (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; CARVALHO *et al.*, 2005; SANTANA *et al.*, 2017). O custo da terra foi considerado nulo, tendo em vista que esta proposta visa à construção de uma pequena unidade anexa à indústria de produção de suco. As eficiências das bombas foram assumidas em 75% (TURTON *et al.*, 2012). Vapor foi usado como meio de aquecimento e a água foi o meio de resfriamento. Foi considerada a contratação de 3 funcionários para a fiscalização da planta (1 por turno).

### 3.6.1 Cálculo do custo dos equipamentos

#### 3.6.1.1 Bombas

Bombas são equipamentos utilizados na engenharia para transporte de fluidos, ou seja, elas adicionam uma energia cinética proveniente de pistão ou rotação na energia hidrostática do fluido. De acordo com Vetter (1993), os solventes usados na extração supercrítica requerem bombeamento sob condições em que mostram uma compressão substancial do fluido e, associado a isso, haverá mudanças de temperatura. Devido ao seu *design* compacto, alta velocidade e desempenho não pulsante, bombas centrífugas mostram muitas vantagens em comparação com bombas alternativas ao operar nestas condições. Em razão disso, para o presente trabalho, os cálculos foram realizados para bombas centrífugas.

De acordo com Couper, Fair e Penney (2005), o custo destes equipamentos pode ser estimados pela Equação (2):

$$C = F_M F_T C_B \quad (2)$$

Na qual:

C = custo do equipamento em 2005;

$F_M$  = Fator de material, que para aço inoxidável  $F_M = 2,00$ ;

Os termos  $C_B$  e  $F_T$  são calculados pelas seguintes equações:

$$C_B = 1,39 \exp[8,833 - 0,6019 (\ln Q \sqrt{H}) + 0,0519 (\ln Q \sqrt{H})^2] \quad (3)$$

$$F_T = \exp[ b_1 + b_2 (\ln Q \sqrt{H}) + b_3 (\ln Q \sqrt{H})^2 ] \quad (4)$$

Em que:

Q = vazão de fluido (CO<sub>2</sub>) em galão por minuto;

H = altura manométrica em pés;

$b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  = constantes que variam de acordo com o modelo de bomba selecionado.

Para o cálculo da altura manométrica deve-se realizar o balanço de energia no equipamento (SILVA, 2010; VETTER, 1993):

$$H = \frac{P_2 - P_1}{\gamma} + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2g} + (Z_2 - Z_1) \quad (5)$$

Na qual:

$P_1$  e  $P_2$  = são as pressões na entrada e saída da bomba respectivamente;

$\gamma = \rho g$ , para o fluido na saída;

$v_1$  e  $v_2$  = velocidades do fluido na entrada e saída respectivamente;

$z_1$  e  $z_2$  = são as alturas as quais os fluidos de entrada e saída estão.

Entretanto algumas considerações podem ser feitas para simplificação:

- i.  $\Delta z = 0$ ; pois a bomba utilizada será horizontal, ou seja, não haverá diferença de altura entre o ponto de descarga e o de sucção;
- ii.  $\frac{v_2^2 - v_1^2}{2g} = 0$ ; pois a tubulação possui mesmo diâmetro e a bomba opera em estado estacionário.

Logo, após estas simplificações, tem-se que:

$$H = \frac{\Delta P}{\gamma} \quad (6)$$

Os modelos possíveis citados por Couper, Fair e Penney (2005) têm uma potência máxima permitida. A potência de uma bomba centrífuga ( $w$ ) pode ser estimadas pela Equação (7) (SILVA, 2010):

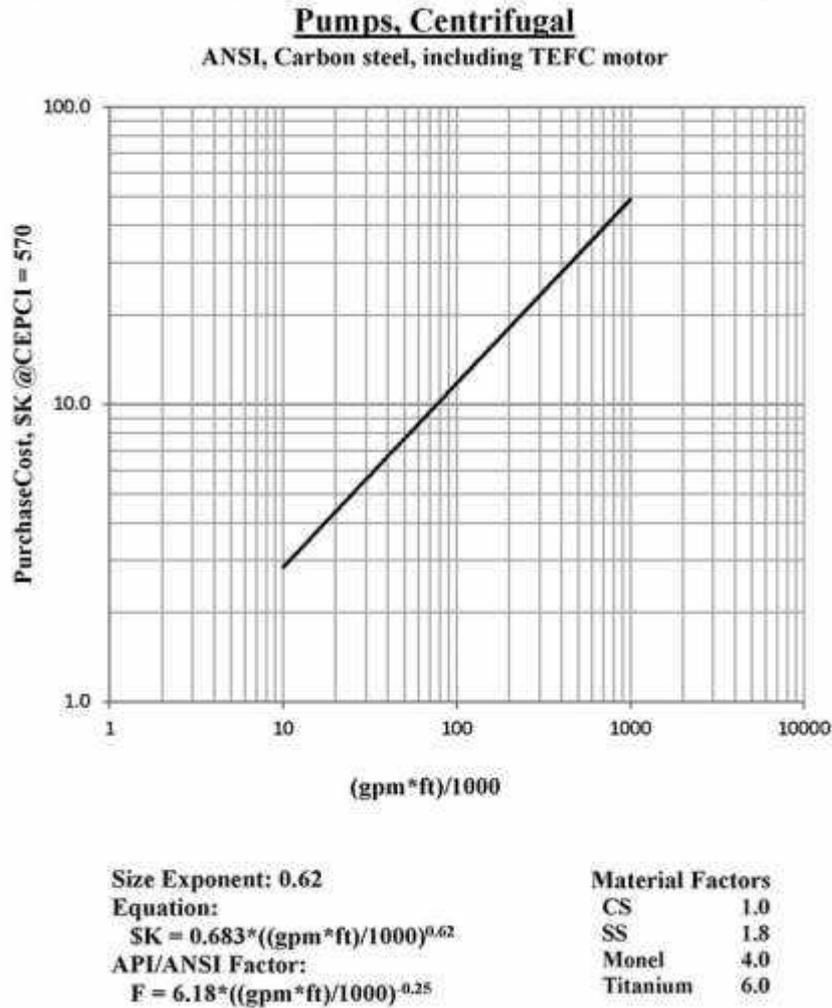
$$w = \frac{\gamma \cdot Q \cdot H}{\eta} \quad (7)$$

Na qual:

$\eta$  = rendimento da bomba.

Outra forma de calcular o custo de uma bomba é pelo uso de gráficos. No relatório de Brown (2019), o gráfico representado na Figura 4 foi proposto.

Figura 4. Gráfico para análise de custo de bombas centrífugas.



Fonte: Brown (2019).

### 3.6.1.2 Trocadores de Calor

Trocadores de calor são equipamentos usados exclusivamente para transferência de energia na forma de calor entre 2 ou mais fluidos, entre um fluido e uma substância sólida, entre partículas sólidas que se encontram em diferentes temperaturas e em contato térmico. Nestes equipamentos usualmente não têm trabalho externo. Podem ser utilizados tanto para aquecimento quanto resfriamento. Industrialmente são usuais nos processos de pasteurização, esterilização, cristalização, coluna de destilação entre outros (SHAH; SEKULI, 2007).

Existem diversos tipos de trocadores de calor, em alguns tipos há o contato direto entre as partes para a troca de calor, mas estes são pouco utilizados devido necessidade de separação posteriormente à troca de calor e etc. Em grande maioria os trocadores de calor possuem uma superfície de separação entre os fluidos onde ocorre a

troca térmica para que estes não se misturem nem reajam entre si (SHAH; SEKULI, 2007).

Há diversas maneiras de classificação dos tipos de trocadores de calor, a mais utilizada industrialmente é pelo tipo de construção. Os do tipo casco tudo podem ser projetados para diferenças altas de pressão entre o ambiente e o fluido, ou entre os fluidos. E nesta classificação há uma subclassificação em que eles podem ser: 1) tubo carcaça; 2) tubo duplo e 3) espiral (SHAH; SEKULI, 2007).

De acordo com estudos feitos, o tubo carcaça consegue atingir maiores pressões, sendo elas de até 300 bar do lado do tudo, e temperaturas de até 600 °C, dependendo do material de construção, e os tubos variam de 10 a 1000 m<sup>2</sup> além de poder ter múltiplos tubos, logo são os mais indicados para o processo em análise (HEWITT; PUGH, 2007).

Convencionalmente, segundo Hewitt e Pugh (2007) o custo aproximado dos trocadores de calor pode ser obtido em termos do custo por unidade de área. Se o coeficiente global de troca térmica (U), o calor de troca (Q) e a diferença média de temperatura ( $\Delta T_m$ ) são conhecidos, então a área pode ser calculada como:

$$A = \frac{\dot{Q}}{UF\Delta T_m} \quad (8)$$

Na qual:

A = área de troca térmica;

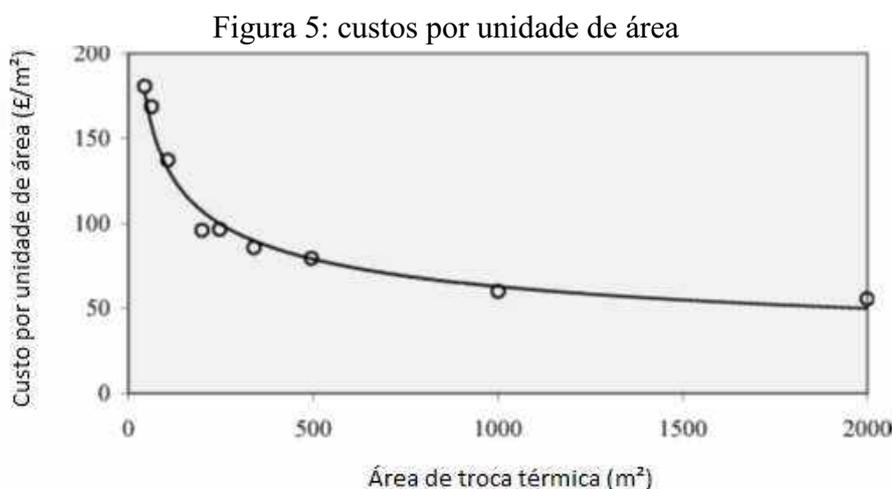
F = fator de correção que depende do número de passes, que neste estudo foi utilizado F = 1, pois não se trata de escoamento misto.

A quantidade de calor requerida ao processo pode ser facilmente estimada pela mudança de entalpia dos fluidos de trabalho. Ou, no caso do presente trabalho, pode ser obtido pelos cálculos realizados pelo simulador de processos. Para a configuração contracorrente e operação ocorrendo sem mudança de fase, a diferença de temperatura média  $\Delta T_m$  é igual à média logarítmica ( $\Delta T_{LM}$ ) da temperatura:

$$\Delta T_m = \Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out}) - (T_{h,out} - T_{c,in})}{\ln \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,out} - T_{c,in})}} \quad (9)$$

Na qual T representa a temperatura. Os subscritos h e c indicam os fluidos quente e frio, respectivamente. Os subscritos in e out representam entrada e saída de

fluido, respectivamente. O valor de  $U$  pode ser estimado via correlações ou mesmo consultado em literatura técnica especializada. De posse da área de troca térmica, Hewitt indica que existe uma correlação entre o custo do equipamento e área de troca térmica total conforme Figura 5. Nesta Figura, os pontos indicam dados experimentais consultados na literatura (ESDU, 1994).



Pelas equações apresentadas, foram estimados os custos dos seguintes trocadores: E101 e E102. O custo de E100 foi negligenciado, uma vez que os custos de aquecimento e compressão do  $\text{CO}_2$  são os mais elevados para o projeto em questão (ROSA; MEIRELES, 2005).

### 3.6.1.3 Vaso de extração

Para estimar a quantidade de material passível de ser carregada no vaso de extração, faz-se necessário calcular/estimar/medir a densidade aparente do flavedo seco. Considerando-se a densidade aparente como sendo de  $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (CHEGINI; GHOBADIAN, 2007), é possível estimar-se tamanhos razoáveis para o extrator. Para um tempo de enchimento de 30 minutos e taxa mássica de flavedo de 0,6 (PROJETO 1) ou 2 t/h (PROJETO 2), obtém-se o volume do extrator.

Neste projeto foi adotado uma proporção de altura/diâmetro ( $L/D$ ) de 4,5 por razões econômicas (DEL VALLE, JOSÉ M.; NÚÑEZ; ARAVENA, 2014; MOSS; BASIC, 2012). A partir de um valor conhecido pode-se estimar o valor de um novo equipamento conforme a Equação (10) (COUPER; FAIR; PENNEY, 2005; TURTON *et al.*, 2012).

$$custo_2 = custo_1 \left( \frac{volume_2}{volume_1} \right)^{0,6} \quad (10)$$

#### 3.6.1.4 *Tanque Flash*

O separador líquido vapor mais simples empregado comumente na indústria é o destilador Flash. Neste processo parte da corrente alimentada se vaporiza na câmara do separador, e parte se condensa. Vapor e líquido em equilíbrio são separados em duas correntes, uma leve (de topo) e uma pesada (de fundo). O componente mais volátil será concentrado na fase vapor (WANKAT, 2012).

As composições das correntes vapor e líquido, e as vazões, foram calculadas pelo *software* UniSim. A partir delas adotou-se o procedimento indicado por Wankat (2012) para o seu dimensionamento. Este procedimento é empírico e se baseia em 3 passos descritos a seguir:

Passo 1: calcular a velocidade permissível de vapor,  $u_{perm}$ :

$$u_{perm} = K_{drum} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (11)$$

Na Equação,  $u_{perm}$  é a máxima velocidade permissível de vapor na máxima área transversal do tanque.  $\rho_L$  e  $\rho_V$  são as densidades do líquido e do vapor.  $K_{drum}$  é uma constante empírica que depende do tipo de tanque.  $K_{drum}$  e  $u_{perm}$  estão em ft/s. Para vasos verticais, com 85% do volume preenchido de líquido e sem a presença de demister, a seguinte correlação pode ser aplicada:

$$K_{drum} = \exp\{A + B \ln(F_{LV}) + C [\ln(F_{LV})]^2 + D [\ln(F_{LV})]^3 + E [\ln(F_{LV})]^4\} \quad (12)$$

Na qual

$$F_{LV} = \frac{W_L}{W_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (13)$$

Com  $W_V$  e  $W_L$  sendo as taxas mássicas de líquido e vapor em unidade de massa por hora (por exemplo, lb/h). As constantes para o cálculo são  $A=-1,877478097$ ,  $B=-0,8145804597$ ,  $C=-0,1870744085$ ,  $D=-0,0145228667$  e  $E=-0,0010148518$ . Os valores típicos de  $K_{drum}$  variam entre 0,1 e 0,35.

Passo 2: Usando a taxa de vapor conhecida,  $V$ , calcular área da seção transversal,  $A_c$ , a partir de  $u_{perm}$  pois, se:

$$V \left[ \frac{lbmol}{h} \right] = \frac{u_{perm} \left[ \frac{ft}{s} \right] \left[ \frac{3600s}{h} \right] A_c [ft^2] \rho_V \left[ \frac{lbm}{ft^3} \right]}{MW_{vapor} \left[ \frac{lbm}{lbmol} \right]} \quad (14)$$

Então

$$A_c = \frac{V(MW_V)}{3600u_{perm}\rho_V} \quad (15)$$

Assim, o diâmetro do *flash* será:

$$D = \sqrt{\frac{4A_c}{\pi}} \quad (16)$$

Passo 3: Selecionar a razão altura/diâmetro (L/D). Para *flashs* verticais, a regra de ouro (*rule of thumb*) é a de que L/D varia entre 3 e 5. O valor mais apropriado pode ser encontrado minimizando-se o peso total do equipamento (menor peso implica em menor custo). Para o presente trabalho, por tratar-se de um estudo de estimativa, adotou-se o valor de 4,5, assim como o utilizado para o extrator.

Para o cálculo do custo, o procedimento utilizado foi similar ao do vaso extrator, descrito na seção anterior.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

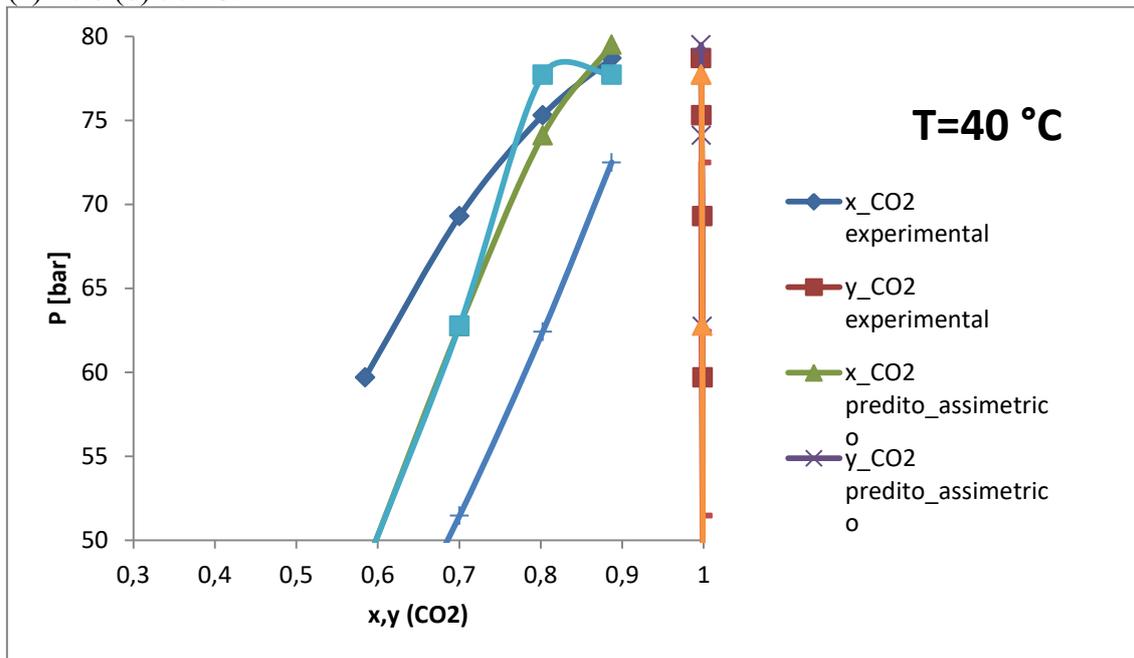
### 4.1 Escolha do modelo termodinâmico

Como o discutido no item 3.3, para a escolha do modelo termodinâmico foram realizados cálculos de ponto de bolha da mistura binária CO<sub>2</sub> e limoneno no *software* UniSim Design. As pressões de bolha foram avaliadas nas temperaturas de 40 e 50 °C e os valores calculados foram comparados aos dados experimentais de Iwai *et al.* (1996). Num primeiro momento, a modelagem do equilíbrio foi realizada pela configuração simétrica, ou seja, utilizando a equação de Peng Robinson para prever o comportamento de ambas as fases: a fase líquida e gasosa. Num segundo momento, a configuração assimétrica foi utilizada, sendo o modelo UNIFAC o utilizado para previsão do coeficiente de atividade das espécies em solução. O UNIFAC foi escolhido por tratar-se de um modelo preditivo. Os resultados dos cálculos são apresentados na Figura 6. A Figura 6(a) apresenta os resultados a 40°C e a 3(b) a 50°C.

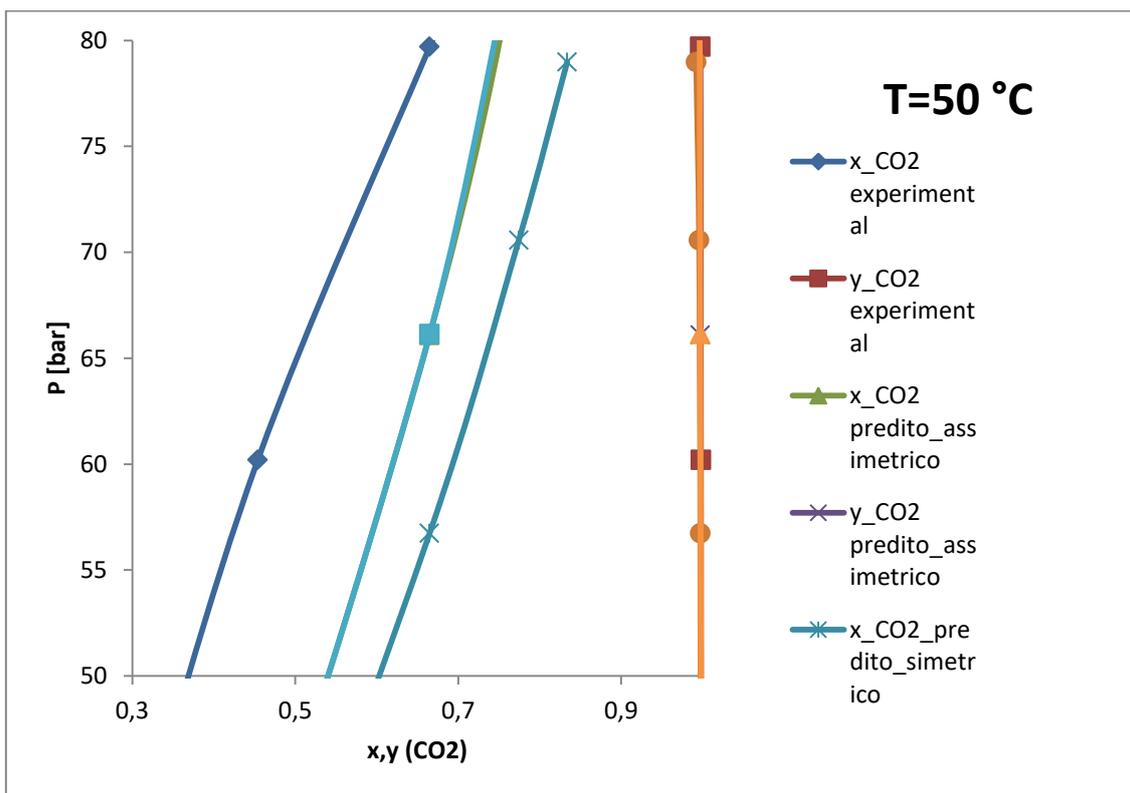
A avaliação da Figura 6 permite observar que a configuração simétrica apresentou os maiores desvios em relação aos dados experimentais. Isso pode ser explicado pelo fato de que as equações cúbicas, em especial, a equação de Peng-Robinson, apresentam dificuldades para prever o comportamento de fases líquidas (LOPEZ-ECHEVERRY; REIF-ACHERMAN; ARAUJO-LOPEZ, 2017). A média do módulo do erro absoluto nas pressões preditas, neste caso, ficou em 17,33 bar, sendo o menor erro de 6,2 bar e o maior de 25,43 bar.

No caso da configuração simétrica, com  $k_{ij} = 0$  na regra de mistura clássica de van der Waals, foi possível reduzir a média do módulo do erro absoluto das pressões para 9,36 bar. Sendo o menor valor de erro de 0,8 e o maior de 20,38 bar. Através de tentativa e erro, sabendo-se que  $k_{ij}$  pode variar entre -1 e 1, foi possível encontrar um valor ótimo de -0,05 que foi utilizado nos cálculos posteriores deste trabalho. Para este valor, o módulo do erro absoluto das pressões foi de 8,80 bar, variando entre 0,99 e 20,38. Os resultados desta modelagem também são apresentados na Figura 6.

Figura 6. Resultados dos cálculos de ponto de bolha da mistura binária CO<sub>2</sub>-limoneno a (a) 40 e (b) 50 °C.



(a)



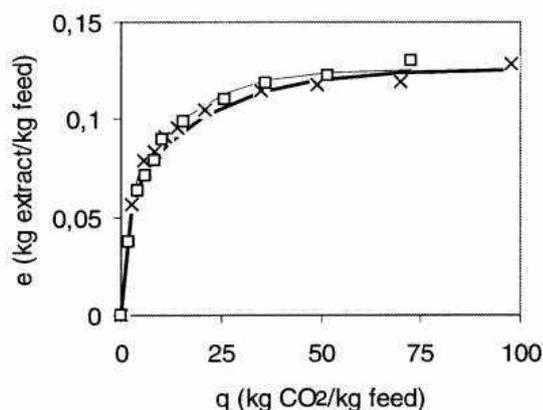
(b)

## 4.2 Efeito do tamanho do empreendimento sobre o custo da manufatura

Conforme citado anteriormente, foram realizadas duas simulações: a primeira considerando o processamento diário de 3 toneladas de laranja por hora (Projeto 1) e a segunda considerando 10 toneladas por hora (Projeto 2). Ou seja, considerando-se o processamento de 0,6 e 2 toneladas por hora de flavedo (20% em massa).

Realizando-se a extração a 40 °C e 200 bar, considerou-se para o *scale up* que a razão vazão de solvente (S) por vazão de alimentação (F) igual a 10 (BERNA *et al.*, 2000) para um processo controlado pela transferência de massa externa. Segundo as curvas cinéticas de extração consultadas, a temperatura e pressão informadas, para S/F=10, é possível obter-se 0,08 toneladas de extrato por tonelada alimentada de flavedo conforme mostra a Figura 7.

Figura 7. Cinética da extração de óleo essencial a partir de casca de laranja (*Naveline Cultivar*). Experimentos realizados a 40 °C e 200 bar em escala piloto.



Fonte: Adaptado de Berna *et al.* (2000).

Então, resumindo, para os dois projetos propostos, as massas utilizadas nos cálculos são as que estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Taxas mássicas de insumos e produtos nos projetos realizados.

| Item [t/h]                       | Projeto 1 | Projeto 2 |
|----------------------------------|-----------|-----------|
| Quantidade de laranja processada | 3         | 10        |
| Flavedo processado               | 0,6       | 2         |
| Solvente no processo             | 6         | 20        |
| Quantidade de extrato produzida  | 0,048     | 0,16      |

#### 4.2.1 Projeto de Bombas

Para o uso na Equação 2, os valores de Q podem ser consultados na Tabela 4. Os valores foram convertidos para galão por minuto, como solicita a modelagem. Esta transformação foi feita através da divisão deste valor pela densidade do fluido em uma  $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 60 \text{ bar}$ , que são as propriedades do fluido na entrada da bomba. A densidade foi consultada no NIST (2019) e possui valor de  $\rho = 917,16 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

Após manipulações algébricas tem-se que o valor de  $Q = 28,8033 \text{ gpm}$  para o Projeto 1 e  $Q = 96,0109 \text{ gpm}$  para o Projeto 2.

A pressão adotada na saída da bomba foi de 200 bar, então  $\Delta P = 140 \text{ bar}$ . Se

$$\gamma = \rho(\text{descarga})g \quad (17)$$

e considerando-se a densidade do fluido foi constante, uma vez que líquidos são praticamente incompressíveis, foi possível estimar a altura manométrica do sistema.

Utilizando-se os seguintes valores:  $\rho = 955,1296 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ , para  $T = 15,84^\circ\text{C}$  e  $P = 200 \text{ bar}$ , e  $g = 9,789 \text{ m/s}^2$ ; então:  $H = 1497,364 \text{ m} = 4912,612 \text{ ft}$  para ambos os projetos por se encontrarem nas mesmas condições de operação, sendo elas temperatura e pressão. É importante ressaltar que a compressão resulta em leve aumento da temperatura na descarga. A temperatura simulada foi aquela prevista pelo *software* UniSim Design.

Adotando o rendimento máximo da bomba de 85%, e usando todos os valores no Sistema internacional de medidas, tem-se que  $w = 29930,4161 \text{ watts} = 40,14 \text{ HP}$ , para o Projeto 1 e  $w = 99768,0535 \text{ watts} = 133,79 \text{ HP}$ , para o Projeto 2, mas deve-se aplicar uma margem de segurança de 10%, o que faz com que a potência da bomba recomendada seja de aproximadamente de 45 HP para o Projeto 1 e de 150 HP para o Projeto 2.

Os valores de H e w estão na mesma ordem de grandeza ao projeto elaborado por Peterson (2017), a qual estimou os dados do projeto de extração de cafeína de erva-mate.

De posse dos valores calculados, procedeu-se com a avaliação do custo do equipamento. Não foi possível utilizar o equacionamento proposto por Couper, Fair e Penney (2005), pois a altura manométrica calculada estava fora das faixas possíveis.

Isto provavelmente ocorreu porque equipamentos robustos como os necessários para a tecnologia supercrítica ainda não foram incluídos na cotação dos autores.

As bombas cotadas no mercado chinês e pela correlação de Brown (2019) têm seus valores apresentados na Tabela 5. Nesta Tabela também estão incluídos detalhes técnicos sobre os equipamentos. Nota-se que o uso da correlação apresentada por Brown (2019) faz uma estimativa pelo menos 12 vezes superior à do mercado chinês. Para checar qual dos valores seria o mais adequado ao mercado brasileiro, foram enviados e-mail para companhias europeias buscando novas cotações. Contudo, não houve retorno. Problema semelhante foi encontrado por Peterson (2017). Segundo esta autora, faz-se necessário repensar a utilização de compressores em vez de bombas de alta pressão. Contudo, necessita-se avaliar a viabilidade deste processo.

Assim, para o presente trabalho, o valor US\$ 87000 foi utilizado nos cálculos finais tendo em vista a adoção do cenário mais desfavorável.

Tabela 5. Bombas selecionadas para o projeto.

| Modelo        | Fabricante           | Pressão<br>Máxima de<br>Descarga<br>[bar] | Vazão de<br>trabalho<br>[L/h] | Preço [US\$]       |
|---------------|----------------------|---|-------------------------------|--------------------|
| 50~3000L/H    | Bee gas <sup>1</sup> | 300                                       | 50-3000                       | 3000               |
| 3ZRC75/3ZCQ75 | Yalong <sup>2</sup>  | 500                                       | Até 12240                     | 7000               |
| -             | -                    | -   | -                             | 87000 <sup>3</sup> |

#### 4.2.2 Projeto de Trocadores de Calor

O coeficiente global de troca térmica para um trocador de calor de finas camadas de aço inox está próximo de  $300 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , segundo a literatura (DRESCHER *et al.*, 2013; HEWITT; PUGH, 2007; KEMP, 2010; “Overall Heat Transfer Coefficient Table Charts and Equation”, [S.d.]). Este valor foi considerado em todas as modelagens realizadas no presente trabalho por se tratar de um projeto preliminar. De posse deste valor, as áreas globais de troca térmica dos trocadores foram estimadas para as

<sup>1</sup>[https://www.alibaba.com/product-detail/200Bar-High-Pressure-Cryogenic-Gas-Supercritical\\_62341637258.html?spm=a2700.7724857.normalList.30.1ab86e46mUEaLc](https://www.alibaba.com/product-detail/200Bar-High-Pressure-Cryogenic-Gas-Supercritical_62341637258.html?spm=a2700.7724857.normalList.30.1ab86e46mUEaLc)

<sup>2</sup>[https://www.alibaba.com/product-detail/3ZRC75-High-Pressure-Plunger-Supercritical-Extraction\\_62279443906.html?spm=a2700.7724857.normalList.35.1ab86e46mUEaLc](https://www.alibaba.com/product-detail/3ZRC75-High-Pressure-Plunger-Supercritical-Extraction_62279443906.html?spm=a2700.7724857.normalList.35.1ab86e46mUEaLc)

<sup>3</sup> Valor cotado pela correlação de Brown (2019).

configurações de interesse fazendo-se uso do gráfico representado pela Figura 5. Os valores obtidos nos cálculos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de projeto dos trocadores de calor.

| Variável de interesse  | Projeto 1 |         | Projeto 2 |          |
|--|-----------|---------|-----------|----------|
|  | E101      | E102    | E101      | E102     |
| $T_{c,in}$ [°C]  | 15,84     | -10     | 15,84     | -10      |
| $T_{c,out}$ [°C]   | 40        | 15      | 40        | 15       |
| $T_{h,in}$ [°C]  | 90        | 25      | 90        | 25       |
| $T_{h,out}$ [°C]   | 25        | 5       | 25        | 5        |
| $\Delta T_{LM}$ [°C]   | 46,99     | 44,60   | 46,99     | 44,60    |
| A [m <sup>2</sup> ]  | 25,42     | 6,59    | 84,55     | 21,99    |
| C [£/m <sup>2</sup> ] – em 1994  | 198       | 200     | 144       | 200      |
| C [US\$/m <sup>2</sup> ] – em 1994 (“Histórico das Taxas Cambiais”, [S.d.] | 309,44    | 312,56  | 225,04    | 312,56   |
| C [US\$/m <sup>2</sup> ] – corrigido CEPCI <sup>a</sup>                    | 507,13    | 512,24  | 368,81    | 512,24   |
| C [US\$] – corrigido CEPCI <sup>a</sup>                                    | 12891,24  | 3375,66 | 31182,89  | 11264,16 |

<sup>a</sup> – CEPCI de 1994 = 368

#### 4.2.3 Projeto de Vasos de Extração

Pelos dados da Figura 5, em um período de extração de 7 horas, houve um fluxo de 100 kg de CO<sub>2</sub> por kg de substrato. Sabendo-se que o período total de extração foi de 7 horas, o fim da etapa dominada pela transferência de massa externa pode ser estimado proporcionalmente: 42 minutos. A literatura indica para o *scale up* do processo que o tempo de extração da escala real está próximo ao da escala piloto. Logo, admitiu-se que em 42 minutos o processo necessitaria ser interrompido para esvaziamento do leito fixo e subsequente reposição do material.

Logo, faz-se necessário instalar 2 ou 3 extratores para que haja a geração contínua de produto se estes trabalharem em paralelo. A escolha de 2 ou 3 dependerá do tempo requerido para esvaziar o tanque, limpar (se necessário) e recarregar os extratores. Para realização deste trabalho, idealizou-se a escolha de 3 extratores para o processo. O volume do extrator foi estimado considerando-se 30 minutos para o enchimento do vaso com flavedo. O volume do extrator foi estimado com:

$$V = \text{Vazão volumétrica de flavedo} * \text{Tempo de enchimento} \quad (18)$$

Detalhes são apresentados na Tabela 7. Nesta Tabela, observa-se os volumes calculados estão coerentes com a literatura uma vez que volumes de até 4 m<sup>3</sup> são usualmente encontrados na indústria (DEL VALLE; NÚÑEZ; ARAVENA, 2014)

Tabela 7. Detalhes sobre o projeto do vaso extrator.

| Grandeza estudada   | Projeto 1 | Projeto 2 |
|---|-----------|-----------|
| Densidade aparente do flavedo seco<br>[g.cm <sup>-3</sup> ]     | 0,5       | 0,5       |
| Densidade aparente do flavedo seco<br>[kg.m <sup>-3</sup> ]     | 500       | 500       |
| Taxa mássica de flavedo [kg.h <sup>-1</sup> ]                   | 600       | 2000      |
| Vazão volumétrica de flavedo [m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> ] | 1,2       | 4,0       |
| Tempo de enchimento [min]                                       | 30        | 30        |
| Volume do extrator [m <sup>3</sup> ]                            | 0,6       | 2,0       |
| L [m]   | 2,5       | 3,7       |
| D [m]   | 0,55      | 0,83      |

O valor utilizado como base de transformação foi o utilizado por Prado *et al.* (2012) que é de US\$ 575000,00 para um extrator de 0,5 m<sup>3</sup>. Pelo o uso da Equação 10 foi possível calcular o valor dos extratores para ambos os projetos e podem ser encontrados na Tabela 8.

Tabela 8. Custos unitários por extrator

| Variável                        | Projeto 1 | Projeto 2  |
|---------------------------------|-----------|------------|
| Volume [m <sup>3</sup> ]        | 0,6       | 2          |
| C [US\$] – em 2012              | 641470,35 | 1321003,10 |
| C [US\$] – em 2018 <sup>a</sup> | 661770,05 | 1362807,00 |

<sup>a</sup> – CEPCI de 2012 = 584,6

#### 4.2.4 Projeto de Tanque Flash

Para o projeto do Tanque *Flash* foram utilizados dados obtidos através do *software* UniSim Design. Estes dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Dados informados pelo *software* UniSim Design sobre as correntes do *Flash*

| Variável                       | Projeto 1 |             | Projeto 2 |             |
|--------------------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
|                                | Fase Leve | Fase Pesada | Fase Leve | Fase Pesada |
| Vazão Mássica [kg/h]           | 5501      | 367,1       | 18340     | 1224        |
| Densidade [kg/m <sup>3</sup> ] | 191,4     | 926,9       | 191,4     | 926,9       |
| Massa molar [lbm/lbmol]        | 44,01     | 48,26       | 44,01     | 48,26       |

Utilizando o procedimento sugerido por Wankat (2012), foi possível calcular o volume do Tanque *Flash* para ambos os projetos. Detalhes sobre o dimensionamento são encontrados na Tabela 10.

Tabela 10. Dados de projeto calculados para o Tanque *Flash*

| Variável                  | Projeto 1 | Projeto 2 |
|---------------------------|-----------|-----------|
| $F_{lv}$                  | 0,03      | 0,03      |
| $K$                       | 0,43      | 0,43      |
| $u$ [ft/s]                | 0,84      | 0,84      |
| $A_c$ [ft <sup>2</sup> ]  | 0,34      | 1,12      |
| $D$ [ft]                  | 0,66      | 1,20      |
| $L$ [ft]                  | 2,95      | 5,38      |
| $D$ [m]                   | 0,20      | 0,36      |
| $L$ [m]                   | 0,90      | 1,64      |
| Volume [ft <sup>3</sup> ] | 0,99      | 6,05      |
| Volume [m <sup>3</sup> ]  | 0,03      | 0,17      |

Pelo o uso da Equação 10 foi possível calcular o valor do separador para ambos os projetos. Estes valores podem ser consultados na Tabela 11.

Tabela 11 - Custos unitários por separador

| Variável                 | Projeto 1 | Projeto 2 |
|--------------------------|-----------|-----------|
| Volume [m <sup>3</sup> ] | 0,03      | 0,17      |
| C [US\$] – em 2012       | 102302,41 | 302280,01 |
| C [US\$] – em 2018       | 105539,83 | 311845,83 |

#### 4.2.5 Custo de Manufatura – COM

A Tabela 12 sumariza as informações utilizadas e demais hipóteses assumidas para o cálculo dos custos de manufatura. O custo de pré-tratamento (secagem) do flavedo foi considerado desprezível, tendo em vista a baixa umidade do material.

Tabela 12. Informações utilizadas para o cálculo do custo de manufatura.

| Parâmetros de processo             | Valores adotados  | Referência                   |
|------------------------------------|---|------------------------------|
| Investimento inicial (equipamento) | Projeto 1 – US\$ 2368116,88<br>Projeto 2 – US\$ 4703713,88  | Este trabalho                |
| Tempo de operação anual            | 24 h por dia durante 330 dias por ano   | (PRADO <i>et al.</i> , 2012) |
| Mão-de-obra para a operação        | Foi considerada a contratação de 6 funcionários para a fiscalização da planta (2 por turno). O salário é de US\$ 4,00/h.  | (PRADO <i>et al.</i> , 2012) |
| Custo do flavedo                   | Considerado sem custo, uma vez que é um rejeito do processo.  | -                            |
| Separação do flavedo               | Equipamento LXZZJ-10, cotado em US\$15000 em 2019, capaz de processar até 10 t/h de laranja. Este valor foi incluído no custo do investimento inicial.                          | (XINXIANG, 2019)             |
| Custo para tratamento de efluentes | Considerado sem custo, uma vez que o material é orgânico pode ser compostado e não é resíduo perigoso. A água de limpeza dos extratores foi considerada desprezível no projeto. | -                            |

Na sequência estão explicitados valores que auxiliam no cálculo do custo de utilidades – CUT. Uma vez que a bomba utiliza de eletricidade, um dos trocadores de calor utiliza vapor de aquecimento e o outro etileno glicol (para resfriamento). Neste projeto, considerou-se que o *flash* utiliza etileno glicol também para seu resfriamento. Na Tabela 13 encontram-se os valores base para o cálculo.

Tabela 13. Valores empregados para o cálculo econômico do CUT e CRM

| Variável ou equipamento        | Valor                             | Referência                       |               |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Eletricidade [US\$/GJ]         | 16,8                              | (TURTON <i>et al.</i> , 2012)    |               |
| Vapor de aquecimento [US\$/GJ] | 17,7                              | (TURTON <i>et al.</i> , 2012)    |               |
| Etileno glicol [US\$/GJ]       | 7,89                              | (TURTON <i>et al.</i> , 2012)    |               |
| CO <sub>2</sub> [US\$/kg]      | 0,3                               | (DE AGUIAR <i>et al.</i> , 2018) |               |
|                                | <u>Projeto 1</u> <u>Projeto 2</u> |                                  |               |
| Bomba [kJ/h]                   | 120000                            | 399000                           | UniSim Design |
| E101 [kJ/h]                    | 1290000                           | 4290000                          | UniSim Design |
| E102 [kJ/h]                    | 318000                            | 1060000                          | UniSim Design |
| <i>Flash</i> [kJ/h]            | 770600                            | 2569000                          | UniSim Design |

Tabela 14. Resultados obtidos referentes ao CUT, CRM e COM

| Custos                           | Projeto 1 | Projeto 2 |
|----------------------------------|-----------|-----------|
| Eletricidade [US\$/ANO]          | 15966,72  | 53089,34  |
| Vapor [US\$/ANO]                 | 44578,51  | 148595,04 |
| Resfriamento [US\$/ANO]          | 128764,42 | 428610,68 |
| CUT                              | 189309,65 | 630295,06 |
| CRM = CO <sub>2</sub> [US\$/ANO] | 10488912  | 34893080  |

Tendo por base as informações apresentadas nas Tabelas 11, 12 e 13, o custo de manufatura (COM) foi calculado. Para o Projeto 1, totalizou-se US\$ 14148819,34 por ano e US\$ 45194162,21 por ano. Isto totaliza, por tonelada de extrato produzida, valores de US\$ 37,21 e 35,66. Logo, um aumento de escala do projeto, passando do processamento de 3 para 10 toneladas de laranja (vide Tabela 1), diminui o custo de manufatura. De Aguiar *et al.* (2018) também observaram um decréscimo no COM com o aumento do tamanho da planta de processamento de pimenta malagueta. Contudo, como estes autores ressaltam e pode ser notado nos resultados obtidos neste trabalho

que os custos envolvidos num projeto maior são bem mais elevados. Por exemplo, este aumento de 3,33% do processamento de laranjas, praticamente duplicou o custo com equipamentos (FCI para projeto 1= 2383116,88; FCI para projeto 2= 4718713,88). Cabe ao investidor investigar a demanda por óleo de casca de laranja, visando procurar qual a opção seria a mais adequada.

Avaliar o preço de comercialização do produto em questão não é uma tarefa fácil uma vez que este depende do uso e das flutuações intrínsecas do mercado. Considerando-se o uso em aromaterapia, foram consultados valores relativos a óleos obtidos via extração à frio. Estes valores estão dispostos na Tabela 15. Estes valores indicam um preço médio de mercado de US\$ 24 por kg.

Tabela 15. Preço de mercado do óleo essencial de laranja.

| Fabricante                                       | Preço [US\$/kg] |
|--|-----------------|
| Jedwards International, Inc. <sup>4</sup>        | 17              |
| Xi'an Sonwu Biotech Co., Ltd. <sup>5</sup>       | 35              |
| Jian Hairui Natural Plant Co., Ltd. <sup>6</sup> | 19              |
| Borg Export <sup>7</sup>                         | 25              |
| MÉDIA  | 24              |

A margem bruta (MB) é um indicador econômico que mede a rentabilidade de um negócio, ou seja, qual a porcentagem de lucro que se ganha com cada venda (TURTON *et al.*, 2012). Então,

$$MB = \text{Preço de Venda} - \text{Preço de custo} \quad (17)$$

Assim, a MB para Projeto 1 e 2 seria muito atrativa, tendo em vista que o preço de venda é muito maior que o preço de produção.

<sup>4</sup> <https://bulknaturaloils.com/1-gallon-orange-oil-cold-pressed-128-fl-oz.html>

<sup>5</sup> <https://m.alibaba.com/amp/product/60738929112.html>

<sup>6</sup> <https://m.alibaba.com/amp/product/60852560805.html>

<sup>7</sup> [https://www.alibaba.com/product-detail/Citrus-sinensis-Orange-Oil-Orange-Essential\\_50012263753.html?spm=a2700.7724857.normalList.43.6f30504dVeT1NG](https://www.alibaba.com/product-detail/Citrus-sinensis-Orange-Oil-Orange-Essential_50012263753.html?spm=a2700.7724857.normalList.43.6f30504dVeT1NG)

## 5. CONCLUSÃO

Uma avaliação econômica do processo de extração do óleo essencial da casca de laranja a partir do processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub> foi realizada neste trabalho. A extração à 200 bar e 40 °C foi simulada utilizando-se o *software* UniSim Design para estimar o custo de manufatura (COM) para duas escalas de produção (3 e 10 toneladas de laranjas processadas). Para estimar o COM, considerou-se os rendimentos experimentais obtidos em escala de bancada que foram consultados na literatura. O COM foi estimado em US\$ 35,66 e 37,21 por tonelada de óleo essencial, respectivamente. Estes valores são superiores ao preço de venda do produto que foi consultado como sendo de US\$ 24 por kg. Logo, por uma análise preliminar, o processo é altamente viável economicamente e a escala de produção depende da demanda pelo produto.

## 6. REFERÊNCIAS

ALBARELLI, Juliana Q. *et al.* Perspectives on the integration of a supercritical fluid extraction plant to a sugarcane biorefinery: Thermo-economical evaluation of CO<sub>2</sub> recycle systems. *Food Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 13–18, 2018.

ALBUQUERQUE, Carolina L.C.; MEIRELES, M. Angela A. Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, p. 86–94, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.01.004>>.

ATTI-SANTOS, Ana Cristina *et al.* Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia tanaka*) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 48, n. 1, p. 155–160, 2005.

BERGWERF, Herman. *MolView*. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://molview.org/?cid=22311>>. , 2015

BERNA, A. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 18, n. 3, p. 227–237, 2000.

BROWN, Thane. Cost Engineering: Equipments Purchase Costs. *Chemical Engineering*, 2019. Disponível em: <[www.chemengonline.com](http://www.chemengonline.com)>.

BUDISA, Nediljko; SCHULZE-MAKUCH, Dirk. Supercritical carbon dioxide and its potential as a life-sustaining solvent in a planetary environment. *Life*, v. 4, n. 3, p. 331–340, 2014.

CARVALHO, Raul N. *et al.* Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, n. 3, p. 197–204, 2005.

CHEGINI, G R; GHOBADIAN, B. Spray Dryer Parameters for Fruit Juice Drying. *World Journal of Agricultural Sciences*, v. 3, n. 2, p. 230–236, 2007.

CLIFFORD, Anthony A.; WILLIAMS, John R. Introduction to Supercritical Fluids and Their Applications. *Supercritical Fluid Methods and Protocols*. [S.l: s.n.], 2003. v. 13. p. 1–16.

COUPER, James R.; FAIR, James R.; PENNEY, W. Roy (Org.). Costs of Individual Equipment. *Chemical Process Equipment*. 2th. ed. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 719–728. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978075067510950053X>>.

DE AGUIAR, Ana Carolina *et al.* Economic analysis of oleoresin production from malagueta peppers (*Capsicum frutescens*) by supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 133, p. 86–93, mar. 2018.

DE MELO, M.M.R.; SILVESTRE, A.J.D.; SILVA, C.M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 115–176, ago. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844614000928>>.

DEL VALLE, José M.; NÚÑEZ, Gonzalo A.; ARAVENA, Raúl I. Supercritical CO<sub>2</sub> oilseed extraction in multi-vessel plants. 1. Minimization of operational cost. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 197–207, 2014.

DRESCHER, Michael *et al.* Heat transfer characteristics of a pipeline for CO<sub>2</sub> transport with water as surrounding substance. *Energy Procedia*, v. 37, n. 1876, p. 3047–3056, 2013.

ESDU. *Selection and Costing of Heat Exchangers, Shell-and-Tube Type, ESDU data item No. 94042.*

HEWITT, Geoff F.; PUGH, Simon J. Approximate design and costing methods for heat exchangers. *Heat Transfer Engineering*, v. 28, n. 2, p. 76–86, 2007.

*Histórico das Taxas Cambiais.*

IMAHARA, Hiroaki *et al.* Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, v. 87, n. 1, p. 1–6, 2008.

IWAI, Yoshio *et al.* High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 41, n. 5, p. 947–952, 1996.

KEMP, Ian C. *Pinch Analysis and Process Integration.* [S.l.: s.n.], 2010.

KING, M. B.; BOTT, T. R. (Org.). *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents.* Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-2138-5>>.

KNEZ *et al.* Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy*, v. 77, p. 235–243, 2014.

KNEZ, Željko *et al.* Are supercritical fluids solvents for the future? *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 141, n. December 2018, 2019.

KUMAR, AR. Mahesh; KANNAN, M.; NATARAJ, G. A study on performance, emission and combustion characteristics of diesel engine powered by

nano-emulsion of waste orange peel oil biodiesel. *Renewable Energy*, v. 146, n. x, p. 1781–1795, 2020.

LEE, Chong Ho *et al.* Separation of Perillyl Alcohol from the Peel of Citrus Unshiu by Supercritical CO<sub>2</sub> and Preparative High-Performance Liquid Chromatography. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 3, p. 352–356, 2001.

LOPEZ-ECHEVERRY, Juan Sebastian; REIF-ACHERMAN, Simon; ARAUJO-LOPEZ, Eduard. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilibria*, v. 447, p. 39–71, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.05.007>>.

MANJARE, Sampatrao D.; DHINGRA, Kabir. Supercritical Fluids in Separation and Purification: A Review. *Materials Science for Energy Technologies*, v. In Press, maio 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589299118301009>>.

MELO, Silvio A. B. V. De; ULLER, Angela M. C.; PESSOA, Fernando L. P. Modelagem e simulação da deterpenação do óleo da casca de laranja com CO<sub>2</sub> supercrítico em modo semi-contínuo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 4, dez. 1997. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20611997000400025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611997000400025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

MIRA, B. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 14, n. 2, p. 95–104, 1999.

MOSS, Dennis; BASIC, Michael. *Pressure Vessel Design Manual (Fourth Edition)*. [S.l.: s.n.], 2012.

NIST. *No Title*. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em: 11 dez. 2019.

OKINO DELGADO, Clarissa Hamaio; FLEURI, Luciana Francisco. Orange and mango by-products: Agro-industrial waste as source of bioactive compounds and botanical versus commercial description—A review. *Food Reviews International*, v. 32, n. 1, p. 1–14, 2016.

*Overall Heat Transfer Coefficient Table Charts and Equation.*

OZTURK, Baranse; WINTERBURN, James; GONZALEZ-MIQUEL, Maria. Orange peel waste valorisation through limonene extraction using bio-based solvents.

*Biochemical Engineering Journal*, v. 151, n. July, p. 107298, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107298>>.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i160057a011>>.

PEREIRA, ISABELLA BORDINHÃO TORRES *et al.* *Indústria de suco de laranja integral*. 2018. 165 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018. Disponível em: <[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/10430/1/AP\\_COENQ\\_2018\\_2\\_05.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/10430/1/AP_COENQ_2018_2_05.pdf)>.

PRADO, Juliana M *et al.* Supercritical fluid extraction of grape seed : Process scale-up , extract chemical composition and economic evaluation. *Journal of Food Engineering*, v. 109, n. 2, p. 249–257, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.007>>.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioprocess Processing*, v. 90, n. 4, p. 606–614, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2012.06.002>>.

ROSA, Paulo T.V.; MEIRELES, M. Angela A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, v. 67, n. 1–2, p. 235–240, 2005.

ROY, Bhupesh C. *et al.* Supercritical Carbon Dioxide Extraction of the Volatiles from the Peel of Japanese Citrus Fruits). *Journal of Essential Oil Research*, v. 19, n. 1, p. 78–84, 2007.

SANCHO, Soraya De Oliveira *et al.* Characterization of the Industrial Residues of Seven Fruits and. v. 2015, 2015.

SANTANA, Ádina L. *et al.* Kinetic behavior , mathematical modeling , and economic evaluation of extracts obtained by supercritical fluid extraction from defatted assaí waste. *Food and Bioprocess Processing*, 2017.

SCALIA, S.; GIUFFREDA, L.; PALLADO, P. Analytical and preparative supercritical fluid extraction of Chamomile flowers and its comparison with conventional methods. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 21, n. 3, p. 549–558, 1999.

SHAH, Ramesh K.; SEKULI, Duan P. *Selection of Heat Exchangers and Their*

*Components*. [S.l.: s.n.], 2007.

SIAL, Tanveer Ali *et al.* Evaluation of orange peel waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties within a loess soil. *Waste Management*, v. 87, p. 125–134, 2019.

SILVA, Rosineide Gomes Da. *Transporte de fluidos*. 1st. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010. Disponível em: <[http://audiovisual.uab.ufscar.br/impresso/2016/TS/TS\\_Roseineide\\_TransporteFluidos.pdf](http://audiovisual.uab.ufscar.br/impresso/2016/TS/TS_Roseineide_TransporteFluidos.pdf)>.

TURTON, Richard *et al.* *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. 4th ed ed. Ann Arbor (Michigan-USA): Pearson Education, 2012.

VALLE, José Manuel Del; CALDERÓN, Diego; NÚÑEZ, Gonzalo A. Pressure drop may negatively impact supercritical CO<sub>2</sub> extraction of citrus peel essential oils in an industrial-size extraction vessel. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 144, n. May 2018, p. 108–121, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.09.005>>.

VETTER, G. Pumps and compressors for supercritical extraction: design, characteristics and installation. In: KING, M. B.; BOTT, T. R. (Org.). *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. p. 261–298. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-94-011-2138-5.pdf>>.

WANKAT, Phillip C. *Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis*. 3th. ed. [S.l.]: Prentice Hall International Inc., 2012.

WOOLEY, R.J.; PUTSCHE, V. *Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components*. Golden, CO: [s.n.], 1 abr. 1996. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/257362-pAvx4c/webviewable/>>.

XINXIANG. *Xinxiang Leading Light Industrial Machinery*. Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/industrial-orange-peeling-machine-5000kgs-h-automatical-orange-peeler-decortication-process-machine-automatic-orange-juicer-mach-60627091345.html>>.

YOUSEFI, Mohammad *et al.* Supercritical fluid extraction of essential oils. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 118, p. 182–193, 2019.

ZOUGAGH, M.; VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. Supercritical fluid extraction: A critical review of its analytical usefulness. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 5, p. 399–405, 2004.

