



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

*Montagem, teste e validação de uma unidade de extração
supercrítica com reciclo e operação contínua*

André von Randow de Assis

Engenheiro de Alimentos, 2003 (UFRRJ)

Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2006 (UFRRJ)

Orientadora: Profa. Dra. M. Angela de Almeida Meireles

Tese de doutorado apresentada à
Faculdade de engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia de Alimentos.

Campinas, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

As76m Assis, André von Randow
Montagem, teste e validação de uma unidade de extração
supercrítica com reciclo e operação contínua / André von Randow de
Assis. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.

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

1. Extração supercrítica. 2. Óleos essenciais. 3. *Achyroclines
satureioides*. 4. Custo de manufatura. I. Meireles, Maria Angela de
Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

cars/fea

Título em inglês: Assembly, test and validation of a supercritical extraction unit with recycle and
continuous operation

Palavras-chave em inglês (Keywords): 1. Supercritical extraction. 2. Essential oil. 3.
Achyrocline sareioides. 4. cost of manufacturing.

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Maria Angela de Almeida Meireles

Patrícia Franco Leal

Silvânia Regina Mendes Moreschi

Eduardo Augusto Caldas Batista

Marcos Lúcio Corazza

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora

Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
DEA – FEA / UNICAMP
Orientador

Dra. Patrícia Franco Leal
INOVA / UNICAMP
Membro

Dra Silvânia Regina Mendes Moreschi
UFTPR
Membro

Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
DEA – FEA / UNICAMP
Membro

Dr. Marcos Lúcio Corazza
DEQ / UFPR
Membro

Dr. Paulo de Tarso Vieira Rosa
DFQ – IQ / UNICAMP
Suplente

Dr. Fernando Antônio Cabral
DEA – FEA / UNICAMP
Suplente

Dr. Elton Franceschi
UNIT
Suplente

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
Objetivo Geral	3
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Extração com Fluidos Supercríticos.....	5
2.2. Custo de manufatura de extratos por SFE	8
2.3. Comportamento Cinético.....	9
2.4. Operação de uma unidade SFE simulando processo contínuo	19
2.5. <i>Achyrocline satureioides</i> – macela.....	20
2.6. <i>Eugenia caryophyllus</i> – cravo-da-índia.....	24
3. Material e Método	27
3.1 Matéria-prima	27
3.1.1 Preparo da matéria-prima.....	27
3.1.2 Caracterização da matéria-prima.....	27
3.1.2.1 <i>Umidade</i>	27
3.1.2.2 <i>Determinação da densidade real, aparente e porosidade do leito</i>	29
3.2 Extração Supercrítica – Unidade SFE I.....	29
3.2.1 Determinação do Rendimento Global.....	30
3.2.1.1 <i>Sem utilização de cossolvente</i>	30
3.2.1.2 <i>Com utilização de cossolvente</i>	31
3.2.2 Estudo da Cinética de Extração.....	32
3.2.2.1 <i>Sem utilização de cossolvente</i>	32
3.2.2.2 <i>Com utilização de cossolvente</i>	33
3.3. Extração Supercrítica - Unidade de extração SFE-2x1L.....	33
3.3.1 Montagem e teste da unidade de extração supercrítica.....	33
3.3.2. Validação da unidade de extração supercrítica	35
3.3.2.1 <i>Sem o uso do sistema de reciclo.</i>	35
3.3.2.2 <i>Com o uso do sistema de reciclo.</i>	35
3.3.3. Estudo da Cinética de Extração.....	36
3.4. Cálculo de Custos de Manufatura.....	37

4. Material e Método	41
4.1. Caracterização da matéria-prima	41
4.1.1 Umidade	41
4.1.2 Determinação da densidade real, densidade aparente e porosidade do leito.	41
4.2. Unidade de extração SFE-2x1L.....	41
4.2.1 Montagem e descrição da unidade SFE-2x1L	41
4.2.2 Determinação da carga térmica dos banhos termostáticos.....	49
4.2.2.1 <i>Cálculo da área de troca térmica da serpentina para o banho de resfriamento.</i>	50
4.2.2.2 <i>Cálculo da área de troca térmica da serpentina para o banho de resfriamento.</i>	55
4.2.3 Testes da unidade SFE-2x1L	59
4.2.3.1 <i>Verificações de vazamentos da CO₂ na linha</i>	60
4.2.3.2 <i>Teste dos banhos termostáticos</i>	63
4.2.3.3 <i>Resolução do problema de cavitação da bomba de CO₂</i>	68
4.2.4 <i>Elaboração do Manual do Equipamento</i>	77
Manual de Operação	79
4.2.5 <i>Teste dos separadores</i>	85
4.3 Determinação do rendimento Global sem utilização de cossolvente	89
4.3.1 Determinação do rendimento global sem utilização de reciclo	89
4.3.2 Determinação do rendimento global com utilização de reciclo	93
4.4 Determinação do rendimento Global com o uso de cossolvente.....	95
4.5. Estudo da Cinética de Extração	98
4.5.1 Sem utilização de cossolvente.	98
4.5.2. Com utilização de cossolvente.....	100
4.6. Cálculo de Custos de Manufatura.....	102102
5. Conclusões.....	105
6. Referências Bibliográfica	109
ANEXO I.....	121
ANEXO II	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Curva global de extração.....	9
Figura 2 – Flor da <i>Achyrocline satureioides</i>	20
Figura 3 – Cravo-da-india (<i>Eugenia caryophyllus</i>).....	24
Figura 4 - Esquema usado na determinação da umidade	28
Figura 5 – Vista isométrica da estrutura do equipamento em alumínio	42
Figura 6 – Vistas frontal, esquerda e superior do suporte de alumínio	43
Figura 7 - Unidade de extração SFE-2x1L.....	46
Figura 8 – Diagrama da unidade de extração SFE-2x1L	48
Figura 9 - Ciclo nº 01 – Verificação de vazamentos de CO ₂ na linha.....	61
Figura 10 - Ciclo nº 02 – Banho de Resfriamento.....	64
Figura 11 - Ciclo nº 03 – Banho de Aquecimento.....	66
Figura 12 - Ciclo nº 04 – Teste do Compressor de ar.	69
Figura 13 - Ciclo nº 05 – Limpeza da Bomba.	71
Figura 14 - Ciclo nº 06 – Ajuste de Pressão entre o extrator e a bomba	73
Figura 15 - Ciclo nº 05 – Isolamento da Bomba	75
Figura 16 - Extrator com a célula de nylon empacota com cravo	78
Figura 17 – Esquema do interno do separador 2	86
Figura 18 – Isotermas de rendimento global; Unidade SFE-I: ▲ - 303,15 K, ● - 313,15 K, * - 318,15 K; Unidade SFE-2x1L: ◆-- 303,15 K, ■ - 313,15 K.	91
Figura 19 – Isotermas de rendimento global; Com reciclo de CO ₂ : ● – 303,15 K, ▲ – 313,15 K; Sem reciclo de CO ₂ : ◆-- 303,15 K, ■ -- 313,15 K.....	95

Figura 20 – Curva cinética de extração para o sistema macela/CO ₂ ; Unidade SFE-I: ● - 318,15 K, 20 MPa / Q _{CO2} = 9,94 x 10 ⁻⁵ kg/s; Unidade SFE-2x1L: ▲ - 318,15 K, 20 MPa / Q _{CO2} = 1,18 x 10 ⁻⁴ kg/s	100
Figura 21 – Curva de extração para o sistema macela/CO ₂ /etanol (20%); 318,15 K/ 7,83 x 10 ⁻⁵ kg/s; ● – 10 MPa, ▲ – 30MPa.....	101
Figura 22 – Escoamento interno no interior de um tubo.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Custos do plantio comercial de macela.....	39
Tabela 2 - Esquema de extração contínua	45
Tabela 3 – Propriedade físico-químicas do CO ₂ à 40 MPa e 283,40 K	51
Tabela 4 – Propriedade físico-químicas do CO ₂ a 6 MPa e 283,4 K	56
Tabela 5 – Rendimentos globais obtidos nas condições de processo estudada.....	90
Tabela 6 – Comparação do percentual de extrato obtido nos separadores	93
Tabela 7 – Comparação dos rendimentos globais obtidos na extração com reciclo e sem reciclo de CO ₂	95
Tabela 8 – Rendimentos globais obtidos nas condições de processo estudadas com uso de cossolvente.....	97
Tabela 9 – Rendimentos globais obtidos na isoterma de 318,18 K para extrações de macela com e sem a utilização de cossolvente	98
Tabela 10 - Condições estudadas na obtenção do custo de manufatura	102
Tabela 11 - Parâmetros utilizados nos cálculos do custo de manufatura	103
Tabela 12 - Custos de manufatura calculados	104

NOMENCLATURAS/ABREVIATURAS

ε - porosidade do leito

AE1 e AE2 – Controladores de temperaturas dos extratores 1 e 2 respectivamente

B1 – Bomba de CO₂

C1 – compressor de ar

CER - Taxa constante de extração (*Constant Extraction Rate*)

COL - Custo da mão-de-obra operacional

COM - custo de manufatura

CRM- Custo da matéria-prima

CUT - Custo de utilidades

CWT - Custo do tratamento de resíduos

d_a - densidade aparente das partículas

d_r - densidade real das partículas

E₁ e E₂ – Extratores 1 e 2

FCI - Custo fixo dos investimentos

FER - taxa decrescente de extração (*Falling Extraction Rate*)

LASEFI - Laboratório de Tecnologia Supercrítica: extração, fracionamento e identificação de extratos vegetais da Unicamp

M₁ – manômetro do cilindro de CO₂

M₂ e M₃ – manômetro dos extratores 1 e 2

M₄ e M₅ – manômetro dos separadores 1 e 2

MV₁ – Medidor de vazão

OEC - curva global de extração (*Overall Extraction Curve*)

PDSA – Planejar, fazer, estudar e executar (Plan, Do, Study, Act)

S/F - A razão entre a massa de CO₂ e a massa de matéria-prima

S1 e S2 – Separadores 1 e 2

SFE - Extração com fluidos supercríticos

SFE-2x1L - Unidade de extração supercrítica com 2 extratores de 1L

SFE-I – Unidade de extração supercrítica I

T1 – Cilindro de CO₂

TC1 – Banho de resfriamento do CO₂

TC2 – Banho de aquecimento do CO₂

V1 – válvula de bloqueio do cilindro de CO₂

V11 e V13 – válvulas de bloqueio

V2 – válvula de controle de vazão da bomba

V3 – válvula de controle de pressão do extrator

VA1 – Válvula anti-retorno (cilindro)

VA2 – Válvula anti-retorno (linha)

VS1 e 2 – válvula de segurança dos separadores 1 e 2

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: André von Randow de Assis

TÍTULO: Montagem, teste e validação de uma unidade de extração supercrítica com reciclo e operação contínua

ORIENTADORA: Dra. M. Angela A. Meireles

RESUMO

A *Achyrocline satureioides* é uma planta nativa do sudeste da América do Sul sendo conhecida popularmente como “marcela” ou “macela”, e cujas inflorescências são empregadas na medicina popular no tratamento de cólicas e dor epigástrica, na regulação menstrual, como sedativo e antiespasmódico. A extração com fluidos supercríticos (SFE) é um processo que possibilita a obtenção de produtos com propriedades funcionais de interesse para a indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, sendo uma tecnologia que não agride o meio ambiente. Neste trabalho foi montada uma unidade de extração supercrítica constituída por 2 extratores de 1 L cada e que pode operar simulando um processo contínuo de extração e com reciclo de CO₂. Foi elaborado um procedimento operacional através de estudos com cravo-da-índia e, posteriormente com marcela. Verificou-se o desempenho de dois separadores, observando a necessidade do uso de separadores com maior capacidade. Avaliou-se o sistema de reciclo de CO₂ observando ser satisfatório.

Palavras-chave: Extração supercrítica, óleos essenciais, *Achyrocline satureioides*, custos de manufatura.

DOCTORAL THESIS

AUTHOR: André von Randow de Assis

TITLE: Assembly, test and validation of a supercritical extraction unit with recycle and continuous operation

MAJOR PROFESSOR: Dr. M. Angela A. Meireles

ABSTRACT

Achyrocline satureioides is a plant native to southeastern of South America and it is known as "marcela" or "marcela", and whose flowers are used in folk medicine to treat colic and epigastric pain in menstrual regulation, as a sedative and antispasmodic. Supercritical fluid extraction (SFE) is a process that enables the achievement of products with functional properties of interest to the food, pharmaceuticals and cosmetics industries. This technology does not harm the environment. In this work was developed a supercritical extraction unit consisting of two extractors of 1L each that can operate simulating a continuous process of extraction and recycling of CO₂. It was prepared an operating procedure of studies with clove and after with "macela". It was studied two separators, noting the need to use separators with longer capacity. We evaluated the system for recycle of CO₂ observing satisfactory operation.

Keywords: Supercritical extraction, essential oil, *Achyrocline satureioides*, cost of manufacturing.

1. Introdução

O Brasil é um dos países mais ricos em biodiversidade no mundo. Estima-se que o país abrigue mais de 20 % de todas as espécies de organismos do planeta, espalhados em regiões como a Amazônia, a Mata Atlântica, o Cerrado, a Caatinga e Floresta Subtropical. Somente as espécies vegetais constituem 55.000 das cerca de 350.000 espécies de plantas conhecidas no mundo, o que representa uma extraordinária vantagem competitiva no século onde os serviços ambientais e a biotecnologia se converterão em meios de gerar enormes riquezas (NODARI & GUERRA, 1999). O mercado de óleos essenciais, corantes, nutracêuticos, alimentos formulados com ingredientes funcionais, fitoterápicos e outros produtos derivados de vegetais vem crescendo significativamente nos últimos anos.

A extração supercrítica é um processo que possibilita a operação contínua com o solvente supercrítico. O CO₂ supercrítico utilizado como solvente nos processos de extração tem as vantagens de possuir uma temperatura crítica amena, ser atóxico, não inflamável e altamente disponível (BRUNNER, 1994). Desta forma, evitando a poluição por solventes orgânicos e eliminando o pós-processo de extração para retirada do solvente.

Apesar da extração supercrítica ser uma tecnologia viável na obtenção de extratos de alta qualidade, ela costuma ser descartada antes mesmo de uma avaliação técnica principalmente porque está associada a altos custos de investimento. Entretanto, o desenvolvimento de inúmeras unidades em escala industrial diminuiu o custo dos equipamentos usados no processo, uma vez que a engenharia para construção de tais indústrias já se estabeleceu. A minimização do custo é possível também através da otimização do processo, envolvendo o dimensionamento do equipamento e a definição das

condições operacionais. Desta forma, a extração supercrítica torna-se convenientemente mais atrativa.

As unidades de extração supercrítica industriais exigem uma demanda elevada de CO₂, dessa forma a utilização de um sistema de reciclo se faz necessário visando à diminuição de custos. A construção de uma unidade de extração supercrítica que opere com o uso de um sistema de reciclo representa uma grande vantagem econômica nos processos de extração, tendo em vista que o CO₂ ao invés de ser liberado para atmosfera é recirculado pela linha e assim reutilizado.

Observando que as unidades em escala de laboratório normalmente não utilizam um sistema de reciclo, este projeto propôs o desenvolvimento de uma unidade de extração supercrítica que possa operar com um sistema de reciclo de CO₂ e de forma contínua.

Objetivo Geral

Montagem, teste e validação de uma unidade de extração supercrítica que seja capaz de operar continuamente e com sistema de recirculação de CO₂.

Objetivos Específicos

Montagem de uma unidade de extração supercrítica (SFE-2x1L) com 2 extratores de 1 L cada e dois separadores que possua sistema que permita o reciclo de CO₂;

Realização de teste no equipamento através de extração com cravo-da-índia capazes de assegurar o seu perfeito funcionamento;

Elaboração do Manual de procedimento do equipamento;

Validação do equipamento através de extrações com macela e comparação dos resultados com outra unidade de extração montada no LASEFI e extensivamente usada para a obtenção de dados de laboratório.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Extração com Fluidos Supercríticos

A extração com fluidos supercríticos (SFE – Supercritical Fluid Extraction) é um processo que se fundamenta no equilíbrio e nas propriedades físico-químicas dos fluidos no estado supercrítico, como alto poder de solvatação, alto coeficiente de difusão, baixa tensão superficial e baixa viscosidade (BRUNNER, 1994). Os fluidos supercríticos apresentam suas propriedades intermediárias entre as de um gás e de um líquido (VEDAMARAN *et al.*, 2004), desta forma sua difusividade mássica é próxima à de um gás e sua densidade é semelhante à de um líquido, o que lhe confere um poder de solvatação e alta difusividade mássica.

O CO₂ é o solvente mais utilizado na extração supercrítica. Ele oferece como vantagens a facilidade de separação após a extração, atoxicidade e utilização em condições amenas de temperatura e pressão, o que minimiza a degradação térmica do produto (BRAVI *et al.*, 2007). Além disso, não é inflamável, não é corrosivo, é barato e pode ser encontrado de forma abundante.

Os óleos essenciais de plantas aromáticas são tradicionalmente obtidos por hidrodestilação, arraste a vapor ou extração por solvente (WENQIANG *et al.*, 2007). Apesar dos processos de extração convencionais não apresentarem alto custo, eles promovem a degradação térmica, hidrólise ou a solubilização de alguns componentes na água (GUAN *et al.*, 2007). A SFE pode ser utilizada como uma técnica viável para obtenção de extratos de alta qualidade, sendo considerada um processo de extração alternativo (KHAJEH *et al.*, 2004).

A extração de compostos de origem natural é a mais difundida aplicação da SFE com centenas de artigos científicos publicados (REVERCHON & DE MARCO, 2006). A SFE tem sido aplicada na obtenção de produtos naturais como pigmentos naturais e aromas há duas décadas (ROSA & MEIRELES, 2005a). Considerando a grande quantidade de substâncias com diferentes propriedades que podem ser obtidas das plantas, há um grande interesse das indústrias de alimentos, cosmética e farmacêutica (PHILLIPSON, 2001; SUFFREDINI et al., 2004). Segundo PERRUT (2000), existem em operação unidades de SFE na Itália e na França que operam no processamento de ingredientes de alimentos, princípios ativos farmacêuticos e cosméticos. A SFE já é utilizada em escala industrial para descafeinação do café e de chá e também para a extração de lúpulo (BRUNNER, 1994). ROSA & MEIRELES (2005b) observaram, entretanto, que não existe nenhuma unidade de produção em escala industrial na América do Sul devido, principalmente, ao alto custo de investimento para este tipo de instalação.

A SFE possui como vantagens sobre outras técnicas de extração convencional: (a) possibilidade de eliminação da contaminação por solventes orgânicos e (b) não utilização do processo de pós-tratamento do extrato para remoção de solvente (REVERCHON & DE MARCO, 2006). Outras vantagens são a remoção do solvente do extrato final, seletividade que permite a extração de diferentes classes de compostos devido à seletividade e a possibilidade de utilização de temperaturas moderadas (PEREIRA, 2005).

REVERCHON (1997) compara o uso de processos que utilizam solventes orgânicos com a SFE, relatando a necessidade da remoção dos solventes após o processo de extração e DEL VALLE & AGUILERA (1999) alertam para o fato de que através de etapas adicionais para remoção do solvente poderia aumentar o custo de extração. MEIRELES

(2003) afirma que a SFE apresenta um investimento desfavorável quando comparada a outros processos de extração como a hidrodestilação e a extração com solvente a baixa pressão, mesmo considerando que esses processos requeiram outras operações unitárias associadas como a centrifugação e a retirada de solventes, bem como processos como destilação, evaporação e descoloração. Entretanto, MEIRELES (2003) observa que a propriedade funcional dos extratos obtidos através da SFE quando comparados com outros processos é a chave para se estabelecer a SFE como uma alternativa de etapa de extração, sendo importante a determinação da composição química dos extratos obtidos. Dessa forma, a SFE pode se tornar mais atrativa do que a hidrodestilação ou a extração com solvente a baixa pressão.

PERRUT (2000) também relata que os altos custos de obtenção dos extratos devido às altas pressões de operação colocam a SFE em uma posição desfavorável frente a outras tecnologias, entretanto afirma também que a tendência por tecnologias “verdes” está criando condições favoráveis a SFE.

BOSCEVSKA & SOVOVÁ (2007) obtiveram o extrato das flores de *Achillea millefolium* (mil-folhas) por SFE na pressão de 10 MPa e temperaturas entre 313,15-333,15 K comparando o rendimento e a composição obtida com a hidrodestilação sendo que SFE mostrou-se melhor na extração dos componentes de menor volatilidade do que a hidrodestilação. Dessa forma os autores afirmaram que a SFE provou ser uma técnica a ser escolhida para o isolamento de ésteres de monoterpênicos, alguns de seus alcoóis e sesquiterpenos das plantas.

FRANÇA & MEIRELES (1997, 2000) extraíram óleo das fibras prensadas do dendê e seus resultados mostraram que a SFE é uma técnica promissora para se obter

concentrado de carotenóides. FRANÇA *et al.* (1999) obtiveram frações de óleo com alta concentração de carotenóides e tocoferóis, especialmente o β -caroteno, através da SFE da polpa de buriti.

2.2. Custo de manufatura de extratos por SFE

ROSA & MEIRELES (2005b) apresentaram um método simples e rápido para estimar o custo de manufatura (COM) de extratos obtidos por SFE. Foram estimados os custos de produção do óleo de cravo da Índia e oleoresina de gengibre. As estimativas de custo foram baseadas na metodologia apresentada por TURTON *et al.* (1998). O COM do cravo da Índia foi estimado em US\$ 9,15/kg enquanto que seu preço de mercado é de US\$ 40/kg, o que torna este processo viável. Em relação ao COM da oleoresina de gengibre, o valor obtido foi de US\$ 99,80/kg, sendo que o preço de mercado é de US\$ 100/kg. Entretanto, considerando que a oleoresina de gengibre possui propriedades nutraceuticas e que as quantidades de gingeróis obtidos por SFE neste óleo são maiores do que as obtidas por extração com etanol e álcool isopropílico (NOBREGA *et al.*, 1997). ROSA & MEIRELES (2005b) consideraram que este processo de extração pode ser atrativo dependendo da aplicação da oleoresina.

Os extratos naturais obtidos por SFE não podem ser comparados com produtos sintéticos em relação ao custo e sim por serem obtidos a partir de recursos naturais e por manterem suas qualidades sensoriais. Dessa forma, quando se comparam as propriedades e a qualidade dos extratos obtidos por diferentes processos a SFE torna-se competitiva e um processo alternativo de extração (MEIRELES, 2003).

A qualidade do extrato obtido por SFE está relacionada com a pressão e a temperatura do processo (CARVALHO JUNIOR *et. al*, 2005). Visando a diminuição dos custos de operação da SFE, torna-se necessário a modelagem e simulação de processos com o uso de unidades experimentais de laboratório, de forma que para se maximizar o rendimento dos compostos de interesse uma otimização das condições de processo se faz necessária.

2.3. Comportamento Cinético

O comportamento cinético da SFE é descrito pela curva global de extração (OEC – *Overall Extraction Curve*) e é determinada pela massa total de extrato em função do tempo de extração (MOURA, 2004). Entretanto, a taxa de obtenção do extrato não é linear em relação ao tempo (CONDORI, 2005). Durante o processo de extração, observa-se que a OEC pode ser dividida em três partes (BRUNNER, 1994; FRANÇA *et. al*, 1999), como pode ser observado na Figura 1.

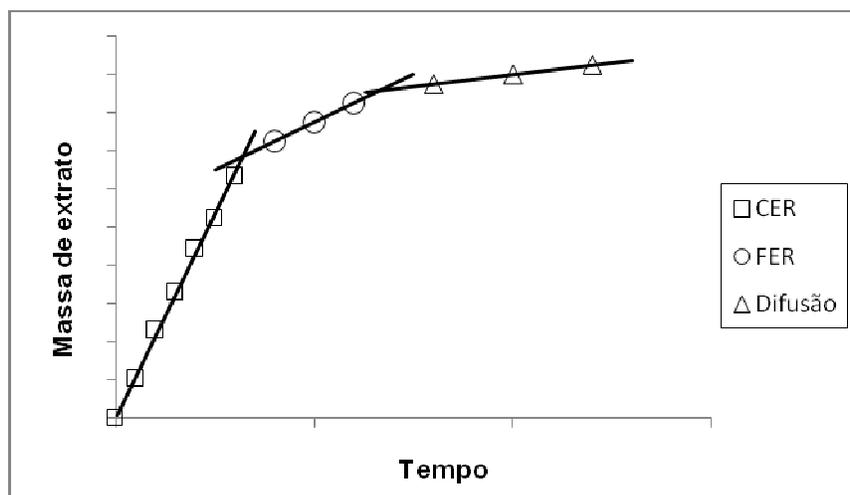


Figura 1– Curva global de extração

Na Figura 1 observa-se que:

a) Etapa de taxa constante de extração (CER – *Constant Extraction Rate*). Nessa etapa ocorre a retirada do extrato que se encontra na superfície das partículas com uma taxa aproximadamente constante. Nesta fase prevalece a transferência de massa por convecção.

b) Etapa de taxa decrescente de extração (FER – *Falling Extraction Rate*). Nessa etapa começa a aparecer a resistência à transferência de massa na interface sólido-fluido, no qual começam a aparecer falhas na camada superficial de soluto que recobre as partículas e, dessa forma, menor quantidade de soluto é solubilizada. Nesta fase ocorre tanto a transferência de massa por convecção quanto por difusão.

c) Etapa difusiva. Nesta etapa ocorre a retirada do soluto que está na parte interna da partícula, sendo uma etapa lenta de extração.

A SFE pode ser descrita através de um balanço diferencial de massa aplicado sobre o leito de extração. De forma geral, se a razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas é muito grande, os efeitos da transferência de massa axial predominam. Desta forma, pode-se desprezar os efeitos da transferência de massa radial e angular (BRUNNER, 1994). Sendo assim, as equações de balanço de massa dos solutos na fase fluida e na fase sólida podem ser escritas de acordo com as Equações (1) e (2) abaixo (RODRIGUES *et al.*, 2000).

Fase Fluida:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial Z} \right) + \frac{J(X, Y)}{\varepsilon \cdot \rho_{CO_2}} \quad (1)$$

Fase Sólida:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial Z} \right) - \frac{J(X,Y)}{(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (2)$$

Onde:

Y e X são, respectivamente as razões mássicas de soluto na fase fluida e sólida (kg/kg);

u : é a velocidade intersticial da fase fluida (m/s);

t : tempo (s);

Z : direção axial (m);

ε : porosidade do leito;

ρ_{CO_2} e ρ_s : densidade do CO_2 e do sólido, respectivamente (kg/m^3);

$J(X,Y)$: taxa de transferência de massa na interface substrato sólido/solvente por unidade de volume (kg/kg.s);

D_{ay} : coeficiente de dispersão axial;

D_{ax} : coeficiente de difusão efetivo.

Sendo que, na equação para a fase fluida, $u \frac{\partial Y}{\partial Z}$ é o termo referente à convecção e

$\frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)$ refere-se à difusão do soluto na fase fluida. Na equação para a fase sólida, o

termo $\frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial Z} \right)$ representa a difusão da mistura soluto/solvente no interior da matriz

sólida.

Vários modelos matemáticos têm sido apresentados na literatura para a determinação da curva de extração, tais como os modelos de CRANK (1975), TAN &

LIU (1989), GOTO *et. al* (1993), SOVOVÁ (1994), ESQUIVEL *et al.* (1999) e MARTINEZ *et al.* (2003).

CRANK (1975) fez uma adaptação do modelo de transferência de calor de uma partícula esférica em um meio uniforme, sendo a partícula esférica o sólido que contém os solutos e o meio o solvente. CRANK (1975) admitiu que o mecanismo de transferência de massa que domina o processo é a difusão, onde o coeficiente de difusão do substrato na partícula (D) é o parâmetro ajustável nesse modelo. A OEC é descrita pelas Equações (3) e (4):

$$m_{extrato}(t) = X_0 \cdot F \cdot \left(1 - \frac{X}{X_0}\right) \quad (3)$$

$$\frac{X}{X_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}{r_p^2}\right) \quad (4)$$

Onde,

X : razão mássica de soluto;

X_0 : Rendimento global;

F : massa de alimentação (kg);

r_p : raio da partícula (m);

t : tempo (s);

n : número de termos da série;

D : coeficiente de difusão do soluto no leite.

GOTO *et. al* (1993) consideraram que o leito de extração é formado por partículas com geometria de uma placa plana, sendo que a partícula sólida é tratada como um meio

poroso e a espessura é desprezível em relação às demais dimensões. Neste modelo, o processo de transferência de massa é controlado tanto pelo mecanismo de dessorção (da partícula para os poros), como pela transferência de massa (difusão do soluto através dos poros da partícula). Os dois parâmetros a serem ajustados são o coeficiente global de transferência de massa (ϕ) e a constante de dessorção (K). A OEC é descrita pelas Equações (5) - (11):

$$m_{\text{extrato}}(t) = \frac{A \cdot \left[\frac{\beta}{K} + (1 - \beta) \right] \cdot X_0 \cdot \rho_s \cdot Q_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} \left\{ \frac{\tau}{a_1} \left[\exp\left(a_1 \frac{t}{\tau} \right) - 1 \right] + \frac{\tau}{a_2} \left[1 - \exp\left(a_2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

$$A = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \phi}{[\beta + (1 - \beta) \cdot K] \cdot \varepsilon \cdot (a_1 - a_2)} \quad (6)$$

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (7)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4c} \right) \quad (8)$$

$$b = \frac{\phi}{\beta + (1 - \beta)K} + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\phi \cdot (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (9)$$

$$c = \frac{\phi}{[\beta + (1 - \beta) \cdot K] \cdot \varepsilon} \quad (10)$$

$$\phi = k_p \cdot a_p \cdot \tau \quad (11)$$

Onde,

X_0 : Rendimento global;

Q_{CO_2} : vazão mássica de solvente (kg/s);

K_p : constante de dessorção (s^{-1});

t : tempo (s);

ε : porosidade do leito;

H_B : altura do leito (m);

K : constante de equilíbrio de adsorção (s^{-1});

k_p : coeficiente de transferência de massa (s^{-1});

τ : tempo de residência do solvente no leito (s);

ρ_s : densidade do sólido (kg/m^3);

ρ : densidade da mistura (kg/m^3);

β : porosidade da folha;

a_p : área específica de transferência de massa (m^2);

ϕ : parâmetros adimensional.

SOVOVÁ (1994) propôs um modelo em que se emprega o coeficiente de transferência de massa na fase fluida para descrever o período de taxa de extração constante (CER), e o coeficiente de transferência de massa na fase sólida para se descrever o processo difusivo. SOVOVÁ (1994) dividiu o perfil de concentração do soluto em três etapas:

I) Considera-se que o soluto de fácil acesso (X_p) disponível na superfície das partículas vai se esgotando ao longo da extração. Etapa de taxa constante de extração – FER.

II) Ocorre a retirada dos solutos de difícil acesso (X_k) presente no interior das partículas. Etapa de taxa decrescente de extração – CER.

III) Etapa final de extração (difusiva).

PASQUEL-RUIZ (1999) baseado no modelo de SOVAVÁ (1994) apresentou um modelo onde a OEC é descrita pelas Equações (12) - (19):

I) $t \leq t_{CER}$

$$m_{extrato}(t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - \exp(-Z)]t \quad (12)$$

II) $t_{CER} < t \leq t_{FER}$

$$m_{extrato}(t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - t_{CER} \exp(Z_w - Z)] \quad (13)$$

III) $t > t_{FER}$

$$m_{extrato}(t) = m_{st} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{WX_0}{Y^*} \right) - 1 \right] \exp \left[\frac{WQ_{CO_2}}{m_{st}} (t_{CER} - t) \right] \left(\frac{X_p}{X_0} \right) \right\} \quad (14)$$

$$Z = \frac{m_{st} \cdot k_{Ya} \cdot \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s} \quad (15)$$

$$W = \frac{m_{SI} \cdot k_{xa}}{Q_{CO_2} \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (16)$$

$$Z_w = \frac{Z \cdot Y^*}{W \cdot X_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[\frac{W \cdot Q_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right] - X_K}{X_0 - X_K} \right\} \quad (17)$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} \cdot X_p}{Y^* \cdot Z \cdot Q_{CO_2}} \quad (18)$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{Q_{CO_2} \cdot W} \ln \left[\frac{X_K + X_p \exp \left(\frac{W \cdot X_0}{Y^*} \right)}{X_0} \right] \quad (19)$$

Onde,

$m_{extrato}$: massa do extrato (g);

m_{SI} : massa de matéria prima livre no soluto (g);

Y^* : solubilidade do soluto no solvente (g/gCO₂);

X_0 : Razão mássica inicial do soluto pela matéria livre de soluto;

Q_{CO_2} : vazão mássica de solvente (g/s);

k_{ya} : coeficiente de transferência de massa na fase fluida (s⁻¹);

k_{xa} : coeficiente de transferência de massa na fase sólida (s⁻¹);

ε : porosidade do leito;

t_{cer} : tempo do período CER (s);

ρ_s : densidade do sólido (g/m³);

ρ_{CO_2} : densidade do CO₂ (g/m³);

ESQUÍVEL *et al.* (1999) avaliaram três modelos matemáticos na simulação da curva de extração do óleo de oliva. Dois modelos foram baseados no balanço diferencial de massa e um modelo baseado em uma equação empírica com um parâmetro k ajustável; neste caso a OEC é obtida com a Equação (20):

$$e = e_{\text{lim}} \left(\frac{t}{k + t} \right) \quad (20)$$

Onde:

e = massa de soluto/massa de solvente;

t = tempo (s);

e_{lim} = massa de soluto extraído/massa de solvente num tempo infinito de extração;

k = parâmetro ajustável.

MARTINEZ *et al.* (2003) propuseram um modelo baseado em um balanço de massa diferencial, considerando o extrato como uma mistura de vários grupos de compostos químicos, tendo este modelo três parâmetros ajustáveis. A OEC é descrita por:

$$m_{\text{extrato}}(t) = \frac{X_0 \cdot F}{\exp(b \cdot t_m)} \left\{ \frac{1 + \exp(b \cdot t_m)}{1 + \exp[b \cdot (t_m - t)]} - 1 \right\} \quad (21)$$

Onde:

b_i e t_m são parâmetros ajustáveis do modelo;

X_0 : Rendimento global;

F : massa de alimentação (kg).

O uso dos dados obtidos com as curvas de extração é de extrema importância o dimensionamento do extrator e de parâmetros de operação tais como, vazão de solvente requerida, tamanho de partículas, bem como a realização de uma análise para o aumento de

escala (MARTINEZ *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2004a; DEL VALLE *et al.*, 2005; MOURA *et al.*, 2005).

MOURA (2004) e CARVALHO JUNIOR (2004) compararam duas unidades experimentais de extração com geometrias diferentes para a obtenção de extratos de funcho e alecrim, respectivamente. O objetivo foi identificar as relações existentes entre a geometria do leito, a massa de alimentação e a vazão do solvente, que são parâmetros necessários para uma análise de aumento de escala, de forma a se reproduzir o comportamento em unidades de extração de geometria diferentes. Desta forma, foram propostas 2 correlações para a obtenção das curvas de extração global (OEC) idênticas em unidades de extração distintas, a partir de uma unidade de referência, onde se conheça os parâmetros do processo. Dessa forma, a Equação (22) deve ser utilizada quando se mantém constante a relação F_{CO_2}/F , onde F_{CO_2} é a massa de CO_2 e F é a massa de alimentação.

$$\frac{Q_{CO_2,2}}{Q_{CO_2,1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right)^2 \cdot \frac{H_{B_1}}{H_{B_2}} \cdot \frac{D_{B_1}}{D_{B_2}} \quad (22)$$

A Equação (23) deve ser usada quando se mantém constante o tempo de extração.

$$\frac{Q_{CO_2,2}}{Q_{CO_2,1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right)^2 \cdot \frac{H_{B_1}}{H_{B_2}} \cdot \left(\frac{D_{B_1}}{D_{B_2}} \right)^3 \quad (23)$$

Sendo Q_{CO_2} a vazão de solvente (kg/s), H_B a altura do leito (m), D_B o diâmetro do leito (m) e F a massa alimentação (kg).

2.4. Operação de uma unidade SFE simulando processo contínuo

A otimização do processo de extração supercrítica pode ser obtida através da produção ininterrupta de extrato. Para um processo SFE com um único extrator não é possível extrair continuamente, uma vez que após um período de extração há a necessidade de descompactar e despressurizar o sistema para que em seguida o leito seja novamente compactado com uma nova matéria-prima, pressurizado para, posteriormente, dar continuidade à extração. Dessa forma, para que um processo de extração seja contínuo se faz é necessária a utilização de no mínimo dois extratores operando no sistema separadamente (BRAVI *et al.*, 2002). Entretanto, os autores observaram que devido à grande variação de rendimento do óleo recuperado durante a extração, um sistema com 2 extratores poderia resultar em uma taxa de recuperação de óleo irregular. Eles estudaram a redução da flutuação da quantidade de óleo extraída em relação ao número de extratores empregados em um processo contínuo de extração de óleo de girassol utilizando SFE. Observaram que haveria a necessidade de pelo menos 2 extratores operando simultaneamente para que houvesse uma diminuição da flutuação da quantidade de óleo extraída. Desta forma propuseram que o número mínimo de extratores a serem utilizados em uma unidade de extração pode ser obtido pela Equação (24):

$$n_e = \left\lceil 2 \frac{t_e + t_r}{t_e} \right\rceil \quad (24)$$

Onde, n_e é o número de extratores; t_e o tempo de extração e t_r o tempo total gasto no empacotamento e desempacotamento do leito, mais o tempo gasto na despressurização e

pressurização do sistema (DULP – *depressurizing/solids unloading/solids loading/vessel pressurizing*).

2.5. *Achyrocline satureioides* – macela

A *Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C. é uma planta nativa do sudeste da América do Sul popularmente conhecida como “marcela” ou “macela”. Em diversas regiões do sul do Brasil suas inflorescências secas são empregadas no preenchimento de travesseiros e acolchoados. A planta também possui emprego bastante comum na medicina popular onde o chá proveniente de suas flores é utilizado no tratamento de problemas gástricos, epilepsia e cólicas de origem nervosa (SILVA *et al.*, 2007). A Figura 2 ilustra a inflorescência da *Achyrocline satureioides*.



Figura 2– Flor da *Achyrocline satureioides* (DICAS DE JARDINAGEM, 2010)

Tendo em vista o difundido uso popular da *Achyrocline satureioides*, estudos experimentais foram realizados por diversos autores onde várias atividades biológicas foram relatadas como efeito citoprotetor (ARREDONDO *et al.*, 2004), hepatoprotetor em ratos (KADARIAN *et al.*, 2002), antiinflamatório (DE SOUZA *et al.*, 2007), antioxidante (DESMARCHELIER *et al.*, 1998; POLYDORO *et al.*, 2004), antiespasmódico (LANGELOH & SCHENKEL, 1985), imunológica (PUHLMANN *et al.*, 1992), imunomodulatória (SANTOS *et al.*, 1999; COSENTINO *et al.*, 2008) e bactericida (LEMOS *et al.*, 2000).

Análises fitoquímicas da planta revelaram a presença de flavonóides, flavononas, ésteres, terpenos e óleos voláteis (FERRARO *et al.*, 1981; MESQUITA *et al.*, 1986; BROUSSALIS *et al.*, 1988; LORENZO *et al.*, 2000; HNATYSZYN *et al.*, 2004).

Flavonóides são compostos polifenólicos encontrados comumente em plantas. Estudos mostram que alguns flavonóides podem contribuir na prevenção do câncer e na inibição da proliferação de alguns tipos de células cancerígenas além de possuírem atividade antioxidante (REN *et al.*, 2003). RUFFA *et al.* (2002) analisaram extratos metanólicos de oito plantas medicinais utilizadas na Argentina, entre elas a *A. satureioides*, e observaram a atividade citotóxica sobre o carcinoma hepatocelular humano *in vitro*, o que indicaria potencialidade no tratamento de tumores. Propriedades antioxidantes em extratos aquosos de “macela” também já foram relatadas, como no estudo desenvolvido por GUGLIUCCI & MENINI (2002) que observaram esse efeito sobre a oxidação da LDL humana *in vitro*.

FERRARO *et al.* (1981) obtiveram flavonóides em extratos alcoólicos de *A. satureioides* sendo a quercetina, a luteonina e a 3-o-metilquercetina os principais

constituintes. MORQUITO *et al.* (2005) relataram que extratos de *A. satureioides* misturados a base de cosméticos e aplicados em pele de coelhos foram eficazes na proteção contra a radiação ultravioleta atribuindo o fato à presença de flavonóides como quercetina, a luteonina e a 3-o-metilquercitina. DE SOUZA *et al.* (2002) desenvolveram uma metodologia que possibilita a separação e quantificação destes três flavonóides através de cromatografia líquida em extratos de *A. satureioides*.

DICKEL *et al.* (2007) realizaram um levantamento das plantas populares usadas na perda de peso, na cidade de Porto Alegre - RS encontrando um grande número de espécies, entre elas a *A. satureioides* que, segundo dados de estudos pré-clínicos, apresenta potencial no controle de altos níveis de glicose no sangue.

DE SOUZA *et al.* (2007) estudaram a atividade anti-inflamatória da quercitina e de extrato alcoólico de *A. satureioides* quando administrados em ratos via oral. Avaliaram também a influência do solvente, do adjuvante tecnológico e dos processos de liofilização e secagem por atomização na atividade anti-inflamatória. Foi constatado que extratos obtidos a partir da maceração de solução etílica a 40% de *A. satureioides* e posterior secagem por liofilização apresentaram efeito inibidor no processo de inflamação. Extratos obtidos de soluções etílicas a 40% e 80% secos por atomização também se mostraram eficientes na inibição do processo inflamatório. SENNA *et al.* (1997) descreveram uma metodologia de preparação e caracterização de extrato de marcela secos por atomização. O extrato seco em pó obtido apresentou boas propriedades físicas como higroscopicidade, forma da partícula e tamanho.

KADARIAN *et al.* (2002) estudaram o extrato aquoso das partes aéreas de *Achyrocline satureioides* em camundongo e observaram a ação hepatoprotetora, atribuindo esse efeito à presença de flavonóides e suas propriedades antioxidantes.

LEAL *et al.* (2006) determinaram o rendimento dos extratos de folhas e ramos de *A. satureioides* obtidos por baixa pressão com etanol, hidrodestilação e SFE. A extração supercrítica foi realizada nas pressões de 100, 200 e 300 bar e na temperatura de 30 e 40°C sendo o extrato caracterizado por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-MS). Os principais componentes encontrados foram o trans-cariofileno e o α -humuleno. Determinaram também a influência da temperatura e pressão no processo de SFE e avaliaram a atividade antioxidante dos vários extratos obtidos.

TAKEUCHI *et al.* (2009) estudaram o efeito da variação da pressão (10, 20 e 30 MPa) e temperatura (303 e 318 K) na SFE de macela, utilizando etanol (20% v/v) como co-solvente. As propriedades funcionais dos extratos foram avaliadas através da determinação da atividade antioxidante e das concentrações dos compostos fenólicos totais e da análise de flavonóides totais. Estudou-se também a influência da temperatura e pressão nessas propriedades. Os resultados indicaram que a influência da temperatura foi significativa no desempenho do processo bem como nas propriedades funcionais. Já o efeito da pressão não apresentou grande influência sobre os resultados obtidos à 303K.

TAKEUCHI & MEIRELES (2007) estudaram a influência da geometria do leito na cinética da SFE da macela através da validação das equações propostas por CARVALHO JUNIOR *et al.* (2005) e MOURA *et al.* (2005).

PEREIRA *et al.* (2008) determinaram o rendimento global, a composição e a atividade antioxidante de extratos de *Achyrocline satureioides* obtidos por diferentes

técnicas de extração. Seus resultados demonstraram a presença de flavonóides em todos os extratos obtidos.

É importante relatar que RIVERA *et al.* (2004) demonstraram em estudos toxicológicos que extratos aquosos de “macela” são seguros e não causam nenhum efeito prejudicial *in vivo*.

2.6. *Eugenia caryophyllus* – cravo-da-índia

O cravo é usado como condimento, ativando a secreção gástrica e facilitando a digestão; como aromatizante e usado na preparação de várias fórmulas. Dos seus subprodutos destaca-se o óleo essencial, pelas suas propriedades anti-sépticas e odontológicas. A Figura 3 ilustra os botões de cravo-da-índia.



Figura 3 – Cravo-da-índia - *Eugenia caryophyllus* (COSMETICOS, 2010)

VELLUTI *et al.* (2003) estudaram o efeito inibitório do óleo de cravo no crescimento e produção de fumonisina B1 por *Fusarium proliferatum* em grãos de milho. O óleo de cravo mostrou-se eficiente na inibição do crescimento do *F. proliferatum* em atividade aquosa de 0,995 nas temperaturas de 20 °C e 30 °C.

O Laboratório de Tecnologia Supercrítica: extração, fracionamento e identificação de extratos vegetais da UNICAMP (LASEFI) realizou diversos estudos com o cravo-da-índia (CORAZZA, *et al.*, 2004; SOUZA *et al.*, 2004a; SOUZA *et al.*, 2004b; TAKEUCHI *et al.*, 2006; MARTÍNEZ *et al.*, 2007). Devido à grande disponibilidade de dados experimentais sobre o sistema cravo-da-índia/ CO₂, o mesmo foi empregado neste trabalho como um sistema modelo para validação de equipamentos e métodos.

3. Material e Métodos

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima selecionada para este trabalho foi a *Achyrocline satureioides* (Macela). Esta matéria-prima foi fornecida em 01/04/2008 pela Anidro do Brasil Extrações. Entretanto, nas etapas de desenvolvimento do equipamento foi utilizado como matéria-prima o cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*); esta planta foi adquirida no comércio local de Campinas-SP, bem como fornecida pela Anidro do Brasil Extrações.

3.1.1 Preparo da matéria-prima

As matérias-primas foram moídas em moinho de facas (Marconi, MA340, Piracicaba, SP). Após a moagem as partículas foram peneiradas em peneiras da série padrão Tyler distribuindo-as em bandejas de 18 - 80. As peneiras foram agitadas em agitador de peneiras (Bertel, modelo N1868, Caieiras, SP) por 10 minutos para que houvesse a separação das partículas por tamanho.

As amostras foram empacotadas em sacos plásticos e armazenadas em freezer doméstico (Metalfrio, HC-4, São Paulo, SP).

3.1.2 Caracterização da matéria-prima

3.1.2.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método de destilação com xilol (JACOBS, 1973). Este método é recomendado para produtos que contém óleo volátil.

A Figura 4 representa o equipamento utilizado na determinação da umidade.

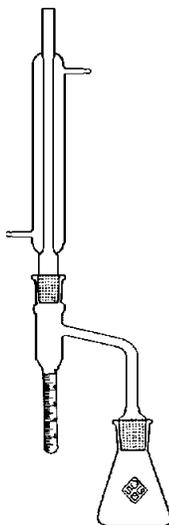


Figura 4 - Esquema usado na determinação da umidade (JACOBS, 1973).

O sistema é constituído de um condensador, um tubo coletor graduado para receber a água evaporada da amostra, manta de aquecimento e um balão. Cerca de 15 g de macela foram colocadas em um balão de fundo redondo de 250 mL. Cobriu-se a mesma com 75 mL de xilol (99,95 %) e, em seguida, ligou-se a manta aquecedora (Fisaton, modelo 102, São Paulo, SP), deixando o material em refluxo durante 3 h, tempo suficiente para o esgotamento da água.

Determinou-se a umidade de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Umidade} = (\text{volume de } H_2O \cdot \rho_{H_2O} / \text{massa de amostra}) \times 100 \quad (25)$$

3.1.2.2 Determinação da densidade real, densidade aparente e porosidade do leito.

A densidade real das partículas (d_r) foi determinada pelo método da picnometria com o uso de gás hélio na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

A densidade aparente (d_a) foi determinada utilizando-se o volume da coluna de extração (V_l) e a massa de macela (m) utilizada na coluna de acordo com a Equação (26):

$$d_a = \frac{m}{V_l} \quad (26)$$

Onde: m é a massa de amostra contida na célula de extração e V_l é o volume da célula de extração.

Com os dados da densidade real e a densidade aparente é possível determinar a porosidade total do leito de partículas de acordo com a Equação (27):

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (27)$$

Onde:

ε = porosidade do leito;

d_a = densidade aparente do leito (kg/m^3);

d_r = densidade real das partículas (kg/m^3);

3.2 Extração Supercrítica – Unidade SFE I

Neste trabalho foram utilizadas duas unidades de extração supercrítica. A primeira unidade de extração (SFE-I) foi utilizada somente com a macela com o objetivo de caracterização inicial da amostra. Nesta unidade foram realizadas determinações do rendimento global e da cinética de extração.

A unidade SFE-I é constituída por duas bombas de alta pressão, uma utilizada com o CO₂ (Thermo Separation Products, ConstaMetric® 3500, Fremont, EUA) e a outra com cossolvente (Thermo Separation Products, ConstaMetric® 3200 P/F, Fremont, EUA). As porcentagens de CO₂ e cossolvente utilizados são ajustadas na bomba de circulação de cossolvente que controla o funcionamento de ambas as bombas.

O sistema possui dois banhos termostáticos, um para o controle da temperatura de resfriamento do CO₂ antes da entrada na bomba (Marconi, Modelo MA-184, Piracicaba, SP), e outro banho que controla a temperatura no do extrator (PolyScience, Modelo 9510, Niles, EUA). Os banhos eram ligados previamente para se permitir alcançar a temperatura de trabalho.

Ainda fazem parte da unidade SFE-I manômetros (Record, Modelo 1679 Vila Prudente, SP), totalizador de gás (LAO, Modelo G 0.6, Osasco, SP) e uma célula de extração que possui aproximadamente 220 cm³ e suporta pressões até 400 bar.

3.2.1 Determinação do Rendimento Global

3.2.1.1 Sem utilização de cossolvente.

Para a determinação do rendimento global foram realizadas extrações exaustivas usando-se dióxido de carbono (99.0 %, GAMA Gases, Campinas, SP) como solvente.

A matéria-prima utilizada foi a *Achyrocline satureioides*. Os ensaios foram realizados na unidade de extração supercrítica SFE-I.

Previamente à extração, eram ligados os banhos termostáticos para que atingissem as temperaturas necessárias. O banho que controla o resfriamento do CO₂ antes da bomba

foi ajustado para 263,15 K, enquanto o segundo banho foi ajustado para a temperatura de extração.

Aproximadamente 55 g de matéria-prima foram empacotadas em cestas confeccionadas de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente na célula e evitar a formação de caminhos preferenciais. Após o empacotamento as células eram introduzidas na coluna de extração. O uso da célula de nylon foi para facilitar o empacotamento do leite e a remoção do sólido após a extração.

O sistema era então pressurizado até a pressão de operação e mantido nestas condições por um período estático de 60 minutos antes de iniciar a extração. O período estático foi utilizado de forma a possibilitar que o sistema atingisse o equilíbrio de temperatura e pressão das condições de extração.

Os experimentos foram realizados em duplicatas nas temperaturas de 303,15 K, 313,15 K e 318,15 K e pressões de 10, 20 e 30 MPa.

3.2.1.2 Com utilização de cossolvente.

Os ensaios foram realizados na unidade de extração supercrítica SFE-I descrita anteriormente. Para a determinação do rendimento global foram realizadas extrações utilizando-se dióxido de carbono (99,0 %, GAMA Gases, Campinas, SP) como solvente (80 %, vol.) e etanol (Pureza > 99,5 %, Ecibra, Santo Amaro, SP) como cossolvente (20 %, vol.). Como matéria-prima foi utilizada a *Achyrocline satureioides*.

Aproximadamente 30 g de matéria-prima foram empacotadas em cestas confeccionadas de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente na célula e

evitar a formação de caminhos preferenciais. A fim de se evitar o volume morto o restante da célula foi preenchido com esferas de vidro.

Após o empacotamento, o leito era instalado na unidade de extração e o sistema pressurizado até a pressão de operação. O dióxido de carbono + etanol (20% v/v) eram alimentados na célula de extração pela parte inferior, passando primeiramente pelo leito inerte (esferas de vidro) e posteriormente pela matriz vegetal (macela). O percentual de cossolvente utilizado baseou-se em estudo prévio realizado do TAKEUCHI (2009).

O sistema era então mantido nestas condições por um período estático de 60 minutos antes de iniciar a extração.

Os experimentos foram realizados em duplicatas nas condições de temperatura de 318,15 K e pressões de 10, 20 e 30 MPa.

3.2.2 Estudo da Cinética de Extração

3.2.2.1 Sem utilização de cossolvente.

Foi realizado um experimento cinético utilizando-se dióxido de carbono como solvente e *Achyrocline satureioides* como matéria-prima.

O ensaio foi realizado na unidade de extração supercrítica SFE-I na temperatura de 318,15 K e pressão de 20 MPa.

Aproximadamente 47 g de *Achyrocline satureioides* foram empacotadas em cesta confeccionada de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente no interior da célula. Após o empacotamento a célula foi introduzida na coluna de extração sendo então o sistema pressurizado até 20 MPa. Manteve-se o sistema nestas condições por um período estático de 60 minutos antes de iniciar a extração.

Frações do extrato de macela foram coletadas em frascos a intervalos de tempo pré-estabelecidos. Estes frascos foram previamente pesados de forma a se medir a massa de extrato obtida.

3.2.2.2 *Com utilização de cossolvente.*

Para o experimento cinético foram realizadas extrações usando-se dióxido de carbono como solvente e etanol como cossolvente na proporção volumétrica de 80 % de CO₂ e 20 % etanol. Aproximadamente 30 g de *Achyrocline satureioides* foram empacotadas em cesta confeccionada de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente no interior da célula. Os ensaios foram realizados na unidade de extração supercrítica SFE-I.

As amostras de extrato de macela foram coletadas em frascos a intervalos de tempo pré-estabelecidos. O etanol era eliminado dos frascos através do uso de um evaporador rotativo (Heidolph, Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) conectado a uma bomba a vácuo (Heidolph, Rotavac, Viertrieb, Alemanha). Estes frascos foram previamente pesados de forma a se medir a massa de extrato obtida. Os experimentos foram realizados na temperatura de 318,15 K e pressões de 10 e 30 MPa.

3.3. Extração Supercrítica - Unidade de extração SFE-2x1L

3.3.1 Montagem e teste da unidade de extração supercrítica

A unidade de extração supercrítica SFE-2x1L corresponde ao equipamento em desenvolvimento no Laboratório de Tecnologia Supercrítica: extração, fracionamento e identificação de extratos vegetais da Unicamp (LASEFI).

Inicialmente foi realizada a construção da unidade de extração SFE-2x1L e posteriormente foram feitos ensaios com a finalidade de testar e validar o equipamento montado.

Devido à necessidade de procedimentos de ajuste e controle de cada componente da unidade foi realizado um ciclo de melhoria PDSA (Plan, Do, Study, Act). O ciclo PDSA (planejar, fazer, estudar e agir) é um método padrão de trabalho que proporciona um processo eficaz de experiência e aprendizagem em quase todas as atividades, principalmente quando é necessário coletar dados para responder dúvidas sobre um determinado problema. (PROGRAMA BLACK BELT, 2007). O ciclo PDSA ajuda a preparar e executar planos de trabalho, auxiliando a reconhecer os problemas levando a melhoria do sistema (FERREIRA, 2005). A primeira etapa do ciclo é PLANEJAR, onde são descritos os objetivos específicos de cada ciclo bem como definidas as questões a serem respondidas e as previsões existentes. Na segunda etapa (FAZER), executa-se o plano e observa-se quaisquer eventos não previstos que possam afetar a interpretação dos dados. É nesta etapa em que se dá início ao processo de análise dos dados a fim de responder as questões pré-estabelecidas. Na terceira etapa (ESTUDAR) conclui-se a análise de dados e compara-se com as previsões estabelecidas, verificando se os resultados do plano estão proporcionando melhorias. A diferença entre os resultados do teste e as previsões leva a um novo conhecimento adquirido onde é verificado se o objetivo do ciclo foi alcançado. A última etapa (AGIR) consiste na implementação das modificações estudadas e na verificação de novas dúvidas, gerando novas questões a serem respondidas, sendo possível então definir quais os objetivos do próximo ciclo. Dessa forma o ciclo

PDSA atua na melhoria contínua do processo estudado (FERREIRA, 2005; PROGRAMA BLACK BELT, 2007).

3.3.2. Validação da unidade de extração supercrítica

3.3.2.1 Sem o uso do sistema de reciclo.

Foram realizadas extrações para determinação do rendimento global utilizando como matéria-prima a *Achyrocline satureioides* na unidade SFE-2x1L sem o uso do sistema de reciclo de CO₂.

Aproximadamente 148 g de matéria-prima foram empacotadas em cestas confeccionadas de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente em seu interior e evitar a formação de caminhos preferenciais. Após o empacotamento, as cestas eram introduzidas na coluna de extração e o sistema era então pressurizado até a pressão de operação. Mantinha-se o sistema por um período estático de 15 minutos, uma vez que o CO₂ entrava aquecido no extrator.

Os experimentos foram realizados em duplicatas, para as temperaturas de 303,15 K e 313,15 K e nas pressões de 10, 20 e 30 MPa. A pressão utilizada no primeiro separador foi de 5 MPa e no segundo separador foi de 2 MPa.

O procedimento operacional foi executado de acordo com o manual de operação do equipamento previamente elaborado conforme apresentado no Capítulo 4.

3.3.2.2 Com o uso do sistema de reciclo.

Realizaram-se extrações para determinação do rendimento global utilizando como matéria-prima a *Achyrocline satureioides* na unidade SFE-2x1L com o uso do sistema de reciclo de CO₂.

Aproximadamente 148 g de matéria-prima foram empacotadas em cestas confeccionadas de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente no interior da célula e evitar a formação de caminhos preferenciais. Após o empacotamento as células eram introduzidas na coluna de extração. Após o empacotamento do leito o sistema era pressurizado até a pressão de operação onde era mantido por um período estático de 15 minutos.

Foi utilizada no primeiro separador a pressão de 6 MPa e no segundo separador a pressão foi de 5 MPa.

Os experimentos foram realizados em duplicatas, para as temperaturas de 303,15 K e 313,15 K e nas pressões de 10, 20 e 30 MPa.

O procedimento operacional foi executado de acordo com o manual de operação do equipamento previamente elaborado conforme apresentado no Capítulo 4.

3.3.3. Estudo da Cinética de Extração

Foi realizado um experimento cinético utilizando-se dióxido de carbono como solvente e *Achyrocline satureioides* como matéria-prima, sem o uso do sistema de reciclo de CO₂.

O ensaio foi realizado na unidade de extração supercrítica SFE-2x1L na temperatura de 318,15 K e pressão de 20 MPa.

Aproximadamente 143 g de *Achyrocline satureioides* foram empacotadas em cesta confeccionada de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente no interior da célula. Após o empacotamento a célula foi introduzida na coluna de extração sendo então o sistema pressurizado até 20 MPa. Manteve-se o sistema nestas condições por um período estático de 15 minutos antes de iniciar a extração, uma vez que o CO₂ entrava aquecido no extrator.

As frações do extrato de macela foram coletadas em frascos a intervalos de tempo pré-estabelecidos. Estes frascos foram previamente pesados de forma a se medir a massa de extrato obtida.

A pressão utilizada nos frascos foi de 2 MPa tendo em vista que uma pressão maior poderia proporcionar o estouro dos mesmos.

O procedimento operacional foi executado de acordo com o manual de operação do equipamento previamente elaborado conforme apresentado no Capítulo 4.

3.4. Cálculo de Custos de Manufatura

O cálculo do custo de manufatura (COM) foi baseado no estudo desenvolvido por ROSA & MEIRELES (2005b) onde apresentaram uma metodologia simples e rápida de estimativa do COM de extratos obtidos através de extração supercrítica. O cálculo do COM baseia-se na metodologia proposta por TURTON *et al.* (1998). Nesta metodologia o COM é definido por 5 fatores principais: i) Custo da matéria-prima (CRM); ii) custo da mão-de-obra operacional (COL); iii) custo de utilidades (CUT); iv) custo do tratamento de resíduos (CWT) e v) custo fixo dos investimentos (FCI). Cada custo apresenta peso diferente sobre o COM de acordo com a Equação (28):

$$\text{COM} = 0,304 \text{ FCI} + 2,73 \text{ COL} + 1,23 (\text{CUT} + \text{CWT} + \text{CRM}) \quad (28)$$

ROSA & MEIRELES (2005b) consideraram uma unidade de extração supercrítica industrial (SFE) composta por duas colunas de extração de 0,4 m³ cada, um tanque de separação, um condensador de CO₂, uma bomba usada para compressão do CO₂, um reservatório de CO₂ e um trocador de calor para manter a temperatura de operação do CO₂. Esta unidade corresponde a um FCI de US\$ 2.000.000,00.

Foi considerado que o total anual de horas de operação da unidade como sendo de 7920 h por ano, o que corresponderia a unidade operando 24 h diárias durante um período de 330 dias ao ano. Considerou-se que o custo do operador (COL) foi US\$ 3,00/h conforme ROSA & MEIRELES (2005b) com a utilização de dois operadores.

O custo da matéria-prima é composto pelo custo da matriz vegetal de onde será obtido o extrato, bem como o custo do pré-processamento necessário no preparo da matéria-prima para a extração, como secagem, limpeza, moagem e classificação. São incluídos também os custos do CO₂ perdido durante o processo.

SOARES et al. (2007) realizaram a avaliação econômica da produção comercial de *Achyrocline satureioides*. Seus resultados mostram que o cultivo de macela propicia lucratividade ao produtor. Neste caso, o ciclo de produção da macela é de aproximadamente 7 meses e a produção de massa seca de flores é de 676,92 kg.ha⁻¹. O lucro líquido presente para o período de 7 meses foi de R\$ 17.407,79/ha.

A Tabela 1 apresenta o custo por hectare de cada atividade relacionada à produção de macela, desde o cultivo até a secagem.

Tabela 9 – Custos do plantio comercial de macela

Atividade	Custo (R\$.ha⁻¹)
Implantação	1.986,09
Capina	211,50
Irrigação	665,55
Colheita	850,00
Secagem	255,00

Fonte: SOARES *et al.* (2007)

Observa-se na Tabela 1 que o custo total do plantio comercial de macela é de R\$ 3.968,14 por hectare. As informações de receitas foram pesquisadas na Feira dos Produtores Rurais de Dourados-MS onde a embalagem contendo 50 g de flores secas é comercializada por R\$ 2,00, sendo assim o valor da flor seca é de R\$ 40,00/kg. A cotação do dólar para o dia 16 de outubro de 2008 era de R\$ 2,163. Dessa forma o CRM para a macela será de US\$18,49/kg.

Segundo ROSA & MEIRELES (2005b) 2% do CO₂ utilizado durante a extração é perdido durante o processo sendo o seu custo estimado como sendo de US\$ 0,10/kg.

O custo de tratamento de resíduos normalmente pode ser considerado nulo tendo em vista que o CO₂ não necessita de tratamento para ser reciclado e a matriz vegetal que constitui o leito pode ser diretamente incorporada ao solo. Em alguns casos essa matriz ainda pode apresentar valor comercial e ser vendida. Entretanto, quando se realiza extração com cossolvente será necessária a remoção do mesmo do extrato e do resíduo. Em todo caso, para este estudo foi considerado nulo o CWT.

No cálculo do custo de utilidades (CUT) foi considerada a energia consumida pelos equipamentos envolvidos no processo. De acordo com ROSA & MEIRELES (2005), o

custo da água de resfriamento utilizado no condensador é de US\$ 83,7/kcal, o custo de energia elétrica usada na bomba é de US\$ 70,3/kcal e o custo de energia utilizado no trocador de calor é de US\$ 13,3/kcal.

Os cálculos foram realizados utilizando o programa Tecanalysis 2006 desenvolvido no LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP. Para o desenvolvimento dos cálculos foram utilizadas curvas cinéticas obtidas conforme apresentado nos itens e 3.2.2 e 3.3.3.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da matéria-prima

4.1.1 Umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método de destilação com xilol (JACOBS, 1973). O valor médio obtido para a umidade da macela foi igual a $6,8 \pm 0,2 \%$.

4.1.2 Determinação da densidade real, densidade aparente e porosidade do leite

A densidade real das partículas (d_r) foi de $(1,7 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Os resultados estão expressos como média e estimativa do desvio padrão de 10 determinações.

A densidade aparente média do leite (d_a) obtida foi de $202 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ sendo a porosidade (ε) calculada igual a 0,88.

4.2. Unidade de extração SFE-2x1L

4.2.1 Montagem e descrição da unidade SFE-2x1L

A etapa inicial foi a montagem da estrutura de suporte de alumínio do extrator. O detalhe do projeto da bancada pode ser observado nas Figuras 5 e 6. A bancada serve como suporte para o equipamento facilitando a montagem e fixação dos seus componentes além de promover a sua locomoção caso seja necessário.

Em seguida, os componentes da unidade SFE-2x1L como extratores, bomba, separadores, válvulas, banhos, manômetros e demais constituintes foram instalados na bancada de alumínio montada no LASEFI.

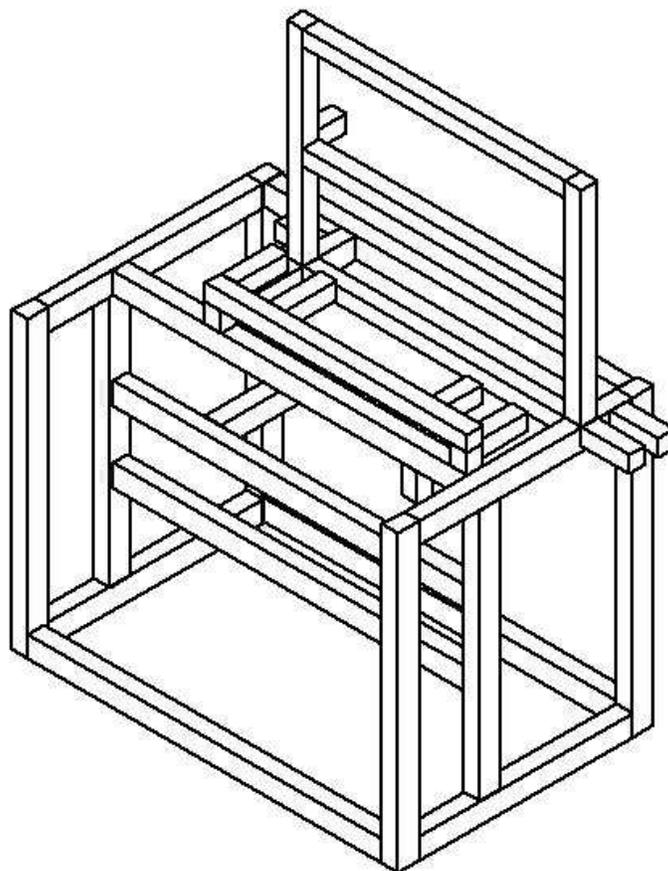


Figura 5 – Vista isométrica da estrutura do equipamento em alumínio.

O equipamento conta com um cilindro de CO₂; uma bomba (Maxpro Technologies INC., Série GX, Pensilvania, EUA), um compressor de ar (Schulz, MS 3/30, São Paulo, SP), um totalizador de gás (LAO, Modelo G 0.6, Osasco, SP) capaz de medir o volume de CO₂ utilizado.

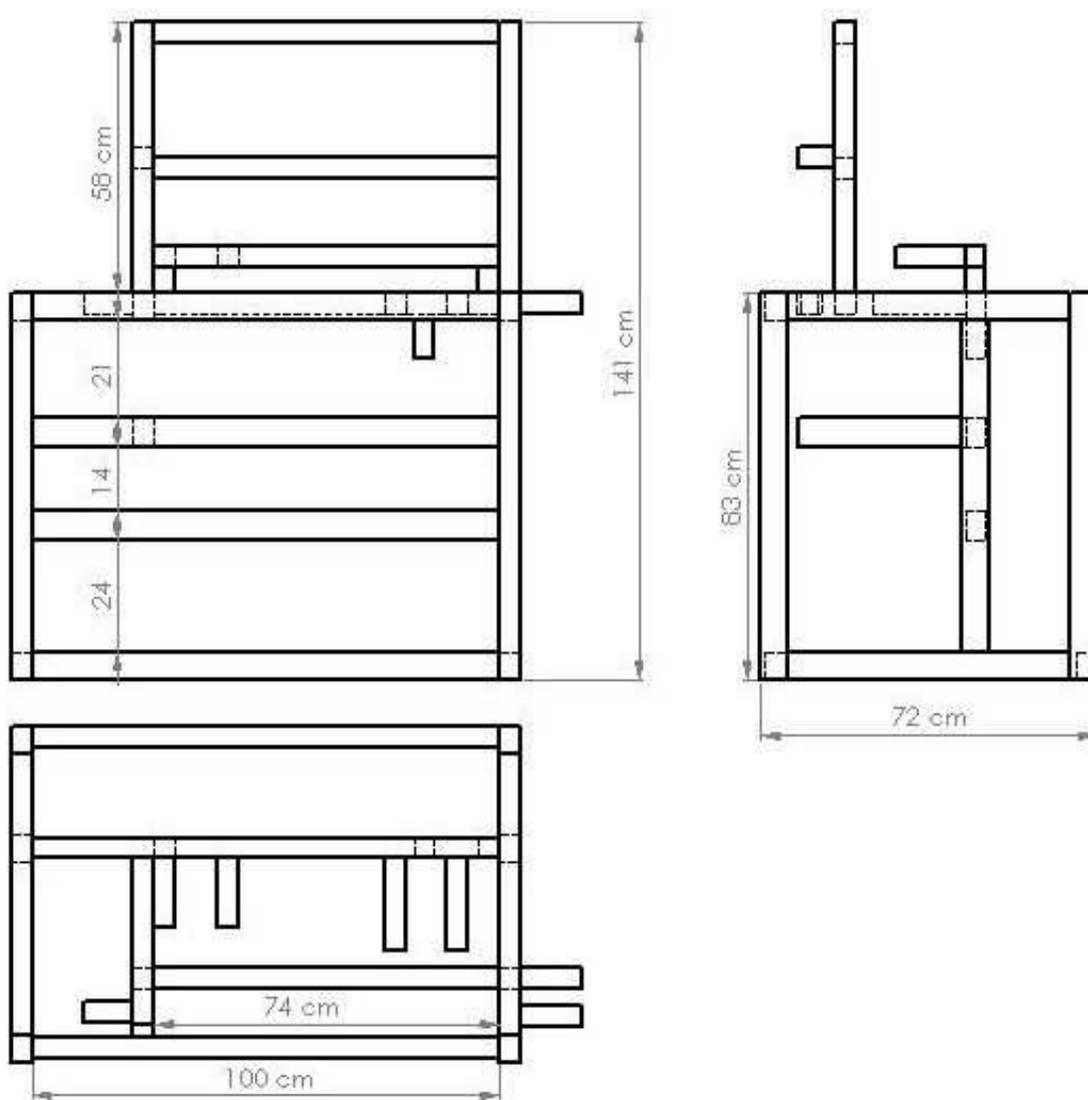


Figura 6 – Vistas frontal, esquerda e superior da estrutura do equipamento em alumínio.

Para certificar que o CO_2 está liquefeito antes de ir para a bomba, e assim evitar a sua cavitação, é necessário o emprego de um banho termostático (Marconi, Modelo MA-184, Piracicaba, SP) para o resfriamento e condensação do CO_2 . É usada uma mistura refrigerante no banho composta por 50 % de água e 50 % de etileno glicol permitindo que a mistura seja resfriada e mantida uma temperatura de 263,15 K. Dentro do banho foi

colocada uma serpentina com 7,5 metros de comprimentos e 1/8 pol. de diâmetro, com a finalidade de favorecer a troca térmica entre o CO₂ e o fluido refrigerante, garantindo que o CO₂ seja resfriado. A área de troca térmica da serpentina foi calculada como descrita no item 4.2.2.1.

O equipamento conta ainda com um segundo banho termostático (Marconi, Modelo MA-116/BO/E, Piracicaba, SP) para o aquecimento prévio do CO₂ antes da sua entrada nos extratores. Dentro deste banho foi colocada uma serpentina com 10 metros de comprimentos e 1/8 pol. de diâmetro de forma a garantir o aquecimento do CO₂ até a temperatura de extração. A área de troca térmica da serpentina foi calculada como descrita no item 4.2.2.2.

Os extratores são aquecidos através de uma camisa de aquecimento com controle digital de temperatura (Marconi, Modelo MA-152/FEA/A-B, Piracicaba, SP) o que permite manter e controlar a temperatura de extração. A capacidade de cada um dos extratores é de 1 L, podendo operar sobre pressões de até 40 MPa. O primeiro extrator possui 5,70 centímetros de diâmetro e 41 centímetros de altura. O segundo extrator possui 8 centímetros de diâmetro e 21 centímetros de altura. O emprego de extratores com diferentes geometrias possibilitará o futuro estudo desta geometria (relação entre a altura e o diâmetro do leito).

O equipamento foi projetado para ser utilizado com dois extratores alternadamente de forma que o processo se torne contínuo. As extrações poderão ser realizadas de acordo com o esquema apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Esquema de extração contínua.

Período	1	2	3	4	5	6	7	8
Extrator 1	Extração		Desp.	Compac	Extração		Desp.	Compac
Extrator 2		Compac	Extração		Desp.	Compac	Extração	

Compac. – Compactação; Desp. – Despressurização e descompactação

Como pode ser observado na Tabela 2, o equipamento poderá ter um extrator operando na fase de pressurização/extração enquanto que um segundo extrator estará na fase de despressurização/desempacotamento do leito/compactação do leito, o que garantirá que o processo ocorra simulando um processo contínuo.

A Figura 7 representa a unidade de extração supercrítica SFE-2x1L desenvolvida de acordo com o referido projeto. A figura mostra o equipamento montado detalhando algumas de suas partes: (1) cilindro de CO₂; (2) válvula reguladora de pressão; (3) duas colunas de extração com capacidade de 1L cada; (4) duas colunas de separação; (5) banho termostático para resfriamento do CO₂; (6) totalizador de gás; (7) bomba de CO₂, (8) compressor de ar; (9) banho termostático para aquecimento do CO₂; (10) controladores de temperatura dos extratores; (11) manômetros dos extratores e separadores; (12) válvulas micrométricas; (13) controlador de temperatura das válvulas micrométricas.

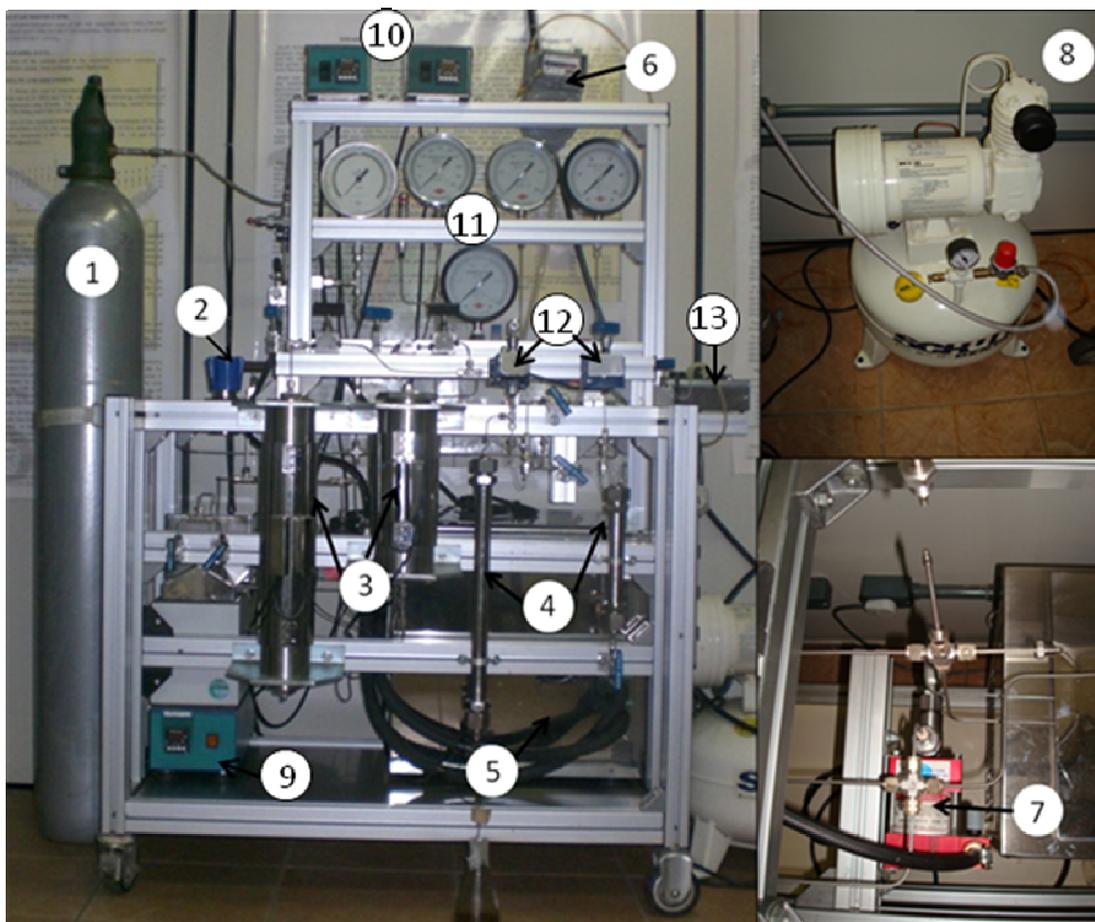


Figura 10 - Unidade de extração SFE-2x1L.

Para promover a separação dos extratos obtidos a unidade conta com duas colunas de separação que estão dispostas em série. Os dois separadores podem operar em pressões diferentes, o que resulta em uma maior seletividade na separação do extrato. Cada coluna de separação pode suportar pressões de até 10 MPa. A coluna 1 apresenta um volume total de 179 cm^3 , possuindo 2,563 centímetros de diâmetro e 34,80 centímetros de altura. A coluna 2 apresenta um volume de 144 cm^3 , possuindo 2,565 centímetros de diâmetro e 28 centímetros de altura. O equipamento pode ser utilizado trabalhando-se com as duas colunas de separação ao mesmo tempo, ou caso seja necessário com apenas a coluna 1.

A pressão nos separadores é ajustada através de 2 válvulas micrométricas (Swagelok, modelo SS-3 NR4, Sólon, EUA) posicionadas cada uma na entrada de cada coluna de separação. Ao serem abertas permitem a passagem do CO₂ para os separadores, ocorrendo uma expansão do mesmo e ocasionando a diminuição da temperatura devido ao efeito Joule-Thomson. Desta forma, as válvulas precisam ser aquecidas impedindo o seu congelamento. O aquecimento das válvulas micrométricas é controlado através de um controlador de temperatura (Cole-Parmer®, Dyna-Sense® Thermoregulator Control Systems Model EW-02156-40, Vernon Hills, Illinois).

A unidade também possui: válvulas de bloqueio (Autoclave Engineers, modelo 10V2071, Eire, EUA) que permitem o fechamento das linhas do sistema; uma válvula reguladora de pressão do sistema (Tescom, modelo 26-1700, Elkriver, USA); além de 2 válvulas anti-retorno, uma impede que o CO₂ na linha retorne ao cilindro e outra que impede que a pressão maior na linha faça o CO₂ retornar aos separadores.

O equipamento pode ser utilizado com um sistema de reciclo do CO₂, o que pode representar uma grande vantagem de economia nos processos de extração, uma vez que o fluido ao invés de ser liberado para a atmosfera será reutilizado na extração, recirculando pela linha, como pode ser observado pela Figura 8 a qual representa o fluxograma da unidade de extração. Assim, o CO₂ após sair do último separador tem a possibilidade de ser retornado ao sistema de extração, passando pelo banho para resfriamento (Banho - B2) e em seguida bombeado novamente ao extrator. Como o equipamento ainda possibilita a sua operação, caso necessário, sem o reciclo do CO₂ bastando apenas o fechamento e abertura de determinadas válvulas.

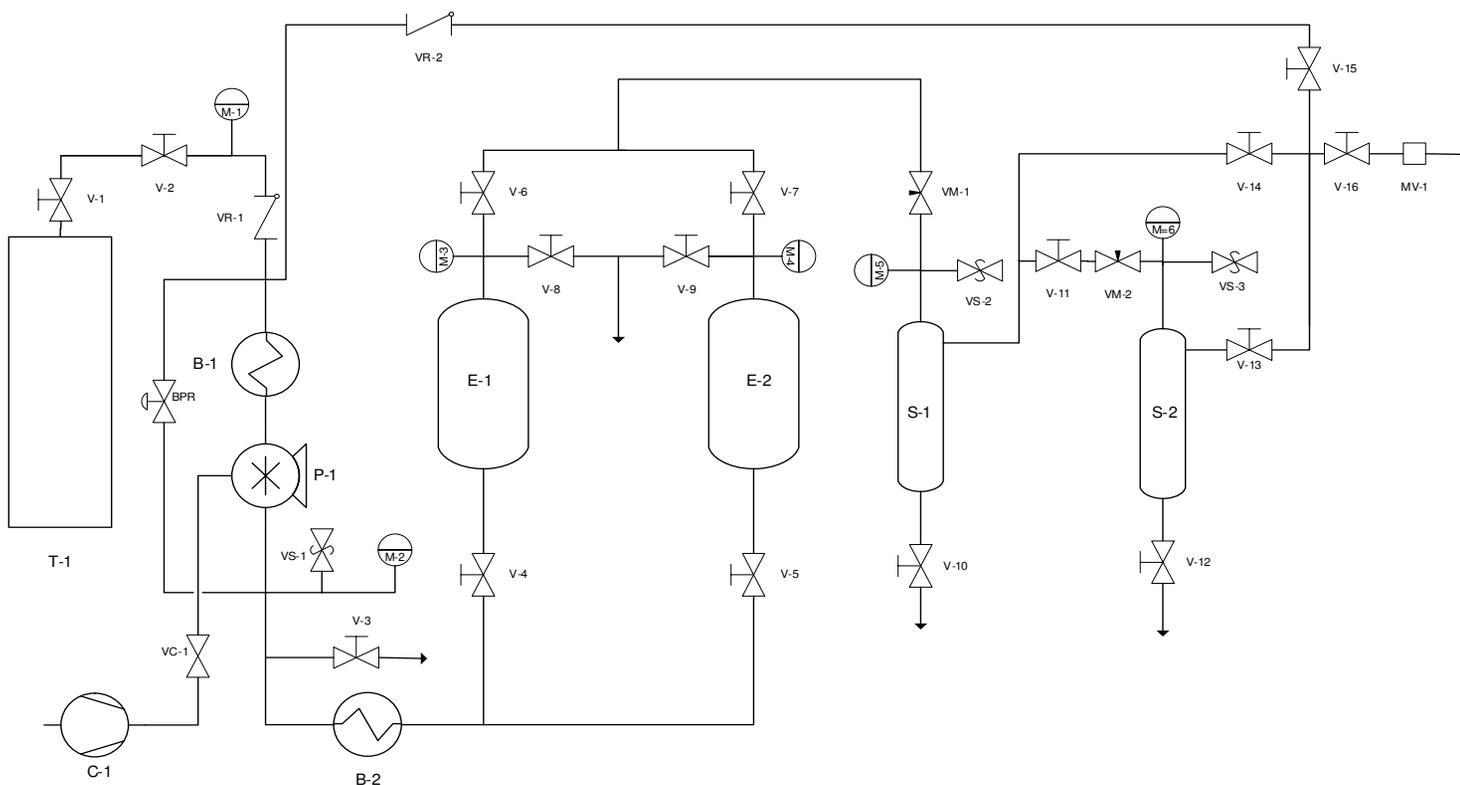


Figura 8 – Diagrama da unidade de extração SFE-2x1L

C1 – Compressor de ar
 T1 – Cilindro de CO₂
 B1 – Banho de resfriamento do CO₂
 B2 – Banho de aquecimento do CO₂
 P1 – Bomba de CO₂
 E1 e E2 – Extratores 1 e 2
 S1 e S2 – Separadores 1 e 2

MV1 – Medidor de vazão
 VR-1 – Válvula anti-retorno (cilindro)
 VR-2 – Válvula anti-retorno (linha)
 M1 – manômetro do cilindro de CO₂
 M3 e M4 – manômetro dos extratores 1 e 2
 M5 e M6 – manômetro dos separadores 1 e 2

VS1 e 2 – válvula de segurança dos separadores 1 e 2
 V1 – válvula de bloqueio do cilindro de CO₂
 V2 – válvula de controle de vazão da bomba
 V3 – válvula de controle de pressão do extrator
 V4 a V15 – válvulas de bloqueio

4.2.2 Determinação da carga térmica dos banhos termostáticos

Primeiramente o CO₂, após deixar o cilindro, passa por um banho termostático com uma mistura de 50 % de água e 50 % de etileno glicol que permite o não congelamento da solução e que possa manter a temperatura do banho seja mantida a uma temperatura de 263,15 K. Dentro do banho encontra-se uma serpentina de forma a favorecer a troca térmica e assegurar que o CO₂ se mantenha líquido evitando a cavitação da bomba.

Após a bomba, o CO₂ passa por um segundo banho termostático para aquecê-lo o seu aquecimento antes da entrada no extrator. Dentro deste banho encontra-se uma serpentina de forma a garantir o aquecimento do CO₂ até a temperatura de extração.

Entretanto deve-se conhecer a área de troca térmica necessária para que as condições exigidas, tanto no resfriamento do CO₂ quanto no seu aquecimento, sejam atendidas e, conseqüentemente, os comprimentos das serpentinas no interior do banho devem ser determinados.

Foi aplicado o cálculo para determinação da expressão da taxa total de transferência de calor. Este desenvolvimento encontra-se no Anexo I. Os cálculos para a determinação do coeficiente global de transferência de calor (U) basearam-se no método empregado por KERN (1999) para serpentina submersa em um tanque e considerando-se escoamento laminar.

4.2.2.1 *Cálculo da área de troca térmica da serpentina para o banho de resfriamento.*

Com a finalidade de evitar que o CO₂ não esteja na forma líquida antes de ir para a bomba e assim não haver cavitação da bomba é necessário o emprego de um banho termostático para o resfriamento do CO₂.

Para os cálculos considerou-se que a temperatura de refrigeração (T_{∞}) é 263,15 K; a temperatura de entrada do CO₂ na serpentina ($T_{m,e}$) como sendo a temperatura ambiente de 303,15 K; e a temperatura de saída do CO₂ ($T_{m,s}$) de 263,65 K.

Os cálculos foram realizados da seguinte forma:

1º passo: Cálculo da quantidade de calor necessária.

A quantidade de calor total é calculada segundo a Equação (29):

$$q_{conv} = \dot{m}c_p(T_{m,e} - T_{m,s}) \quad (29)$$

Para a vazão da alimentação, \dot{m} , foi utilizada a vazão máxima obtida nos ensaios efetuados no equipamento que corresponde a $2,61 \times 10^{-4}$ kg/s.

Foi determinada na temperatura média do CO₂ de acordo com a expressão:

$$T_{m,CO_2} = \frac{T_{m,e} - T_{m,s}}{2} \quad (30)$$

Logo, $T_{m,CO_2} = 283,40$ K.

Os valores das propriedades físico-químicas foram obtidas no NIST (2009) na condição de 40 MPa e 283,40 K e encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedade físico-químicas do CO₂ à 40 MPa e 283,40 K.

Propriedades	Constante
Calor específico (c_p)	2717,0 J/(kg.K)
Viscosidade (μ)	0,0868 cP
Condutividade térmica (k)	365,18 J/(m.h.K)
Densidade (ρ)	879,86 kg/m ³

A partir da Equação (31) para os dados apresentados na Tabela 3 determinou-se a quantidade de calor necessária (q) igual a 100839 J/h o que corresponde a 28,01 W. Este valor está abaixo da potência especificada informada pelo fabricante do banho de resfriamento que é de 500 W, o que significa que o mesmo é capaz de resfriar o CO₂ nas condições estabelecidas.

2º Passo: Determinação da média logarítmica das diferenças de temperatura (ΔT_{ml}).

$$\Delta T_{ml} = \frac{(\Delta T_s - \Delta T_e)}{\ln\left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e}\right)} \quad (31)$$

Calculando, obteve-se $\Delta T_{ml} = 282,16$ K.

3º Passo: Determinação do coeficiente global de transferência de calor (U).

O tubo utilizado na serpentina possui o diâmetro nominal de 1/8 pol. De acordo com KERN (1999) a área da seção transversal de escoamento no interior do tubo (at) é igual a $3,7419 \times 10^{-5}$ m², sendo seu diâmetro externo (d_e) igual a $1,029 \times 10^{-2}$ m e o diâmetro interno (d_i) igual a $6,83 \times 10^{-3}$ m.

Inicialmente determinou-se o fluxo de acordo com a seguinte equação (32) obtendo-se um fluxo mássico (G) de $= 2,511 \times 10^4$ kg/(m².h).

$$G = \frac{\dot{m}}{at} \quad (32)$$

Com o valor do fluxo mássico pode-se calcular o número de Reynolds (Re) de acordo com a seguinte expressão:

$$Re = \frac{d_i G}{\mu} \quad (33)$$

O número de Reynolds obtido foi de $Re = 549,02$.

Uma vez que Re foi menor que 2100, pode-se determinar o valor de h_i/ϕ de acordo com a Equação (34) utilizada para fluxo laminar:

$$\frac{h_i}{\phi} = 1,86 \frac{k}{d_i} \left(\frac{d_i G c_p \mu d_i}{\mu k L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (34)$$

Onde:

h_i é o coeficiente de transferência de calor;

L é o comprimento da serpentina;

ϕ é a razão de viscosidade $\left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14}$;

μ_p é a viscosidade do CO_2 na temperatura da parede do tubo.

Como este valor não era conhecido estimou-se inicialmente como sendo de 7,5 m. Dessa forma obteve-se h_i/ϕ igual a $1,0454 \times 10^5 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$.

A etapa seguinte foi determinar a temperatura na parede do tubo (T_p) de acordo com a Equação (35) para quando o fluido quente está no interior do tubo.

$$T_p = T_\infty + \frac{\frac{h_i}{\phi}}{\frac{h_i}{\phi} + h_\infty} (T_{m,\text{CO}_2} - T_\infty) \quad (35)$$

Foi considerado o valor de h_{∞} como o valor do coeficiente de transferência de calor para a água, isto é $3,0663 \times 10^6 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$ de acordo com KERN (1999). O valor de T_p encontrado foi de 263,81K.

Com o valor de T_p e para a pressão de 6 MPa, pelo NIST (2009) obteve-se a viscosidade do CO_2 na temperatura da parede (μ_p) como sendo de 0,1239 cP.

Para o cálculo de ϕ utilizou-se a Equação (36) abaixo, obtendo-se um valor de 0,9515.

$$\phi = \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14} \quad (36)$$

Com o valor de ϕ pode-se obter o valor de h_i multiplicando-se a equação $h_i = (h_i/\phi)$ por ϕ , obtendo-se um h_i igual a $9,9466 \times 10^4 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$.

Com o valor de h_i obteve-se o coeficiente de transferência de calor referente ao diâmetro externo do tubo (h_{i0}) a partir da Equação (37):

$$h_{i0} = h_i \frac{d_i}{d_e} \quad (37)$$

Logo, o valor de h_{i0} encontrado foi de $66065 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$

Uma vez obtido o valor de h_{i0} e considerando que não há incrustação na tubulação, U foi determinado pela equação (38):

$$U = \frac{h_{i0} h_{\infty}}{h_{i0} + h_{\infty}} \quad (38)$$

Assim, o coeficiente global de troca térmica obtido foi de 64671 J/h.m.K. A partir de U pôde-se determinar a área de troca térmica e o comprimento do tubo pelas equações (39) e (40):

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{ml}} \quad (39)$$

$$L = \frac{A}{S_{ext}} \quad (40)$$

Sendo S_{ext} a superfície por metro linear do tubo obtido que, de acordo com KERN (1999) para tubos com diâmetro nominal de 1/8 pol. S_{ext} é igual a 0,032309 m²/m. Os valores obtidos para a área de troca térmica e comprimento da serpentina foram, respectivamente, 0,17 m² e 5,35 m.

O valor obtido para o comprimento do tubo foi inferior ao estipulado inicialmente. Desta forma, substituiu-se então o valor encontrado pelo valor estipulado e procedeu-se novamente com os cálculos até que os valores estipulado e obtido coincidissem. Obteve-se assim o comprimento final da serpentina de 4,55 m.

O comprimento da serpentina utilizado no banho é de 7,50 m que foi o mesmo valor utilizado na estimativa inicial do cálculo da área de troca térmica. Uma vez que o comprimento da serpentina calculado de 4,55 m é inferior ao comprimento real utilizado, pode-se dizer os 7,50 m de serpentina no interior do banho garante satisfatoriamente que o CO₂ seja resfriado até a temperatura requerida.

4.2.2.2 *Cálculo da área de troca térmica da serpentina para o banho de aquecimento.*

O grande volume do extrator faz com que o tempo necessário para que a matéria-prima em seu interior leve para atingir a temperatura de trabalho seja alto. O uso de um sistema de pré-aquecimento do CO₂ irá otimizar este processo.

Para os cálculos considerou-se a temperatura de aquecimento (T_{∞}) como sendo de 334,15 K; a temperatura de entrada do CO₂ na serpentina ($T_{m,e}$) como sendo a temperatura do banho de 263,15 K; e a temperatura de saída do CO₂ ($T_{m,s}$) de 333,15 K.

Os cálculos foram realizados da seguinte forma:

1º passo: Cálculo da quantidade de calor necessária.

A quantidade de calor total é calculada segundo a Equação (41):

$$q_{conv} = \dot{m}c_p(T_{m,e} - T_{m,s}) \quad (41)$$

Para a vazão da alimentação, \dot{m} , foi utilizada a vazão máxima obtida nos ensaios efetuados no equipamento que corresponde a $2,61 \times 10^{-4}$ kg/s.

Foi determinada na temperatura média do CO₂ de acordo com a expressão:

$$T_{m,CO_2} = \frac{T_{m,e} + T_{m,s}}{2} \quad (42)$$

Logo, $T_{m,CO_2} = 298,15$ K.

Os valores das propriedades físico-químicas foram obtidas pelo NIST (2009) na condição de 10 MPa e 298,15 K e encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedade físico-químicas do CO₂ à 6 MPa e 283,4 K.

Propriedades	Constante
Calor específico (c_p)	2867,9 J/kg.K
Viscosidade (μ)	0,2660 kg/h.m
Condutividade térmica (k)	328,66 J/m.h.K
Densidade (ρ)	817,63 kg/m ³

A partir da Equação (43) para os dados apresentados na Tabela 4 determinou-se a quantidade de calor necessária (q) igual a 188676 J/h o que corresponde a 52,40 W. Este valor está abaixo da potência do equipamento que é de 500 W, o que significa que o mesmo é capaz de resfriar o CO₂ nas condições estabelecidas.

2º Passo: Determinação da média logarítmica das diferenças de temperatura (ΔT_{ml}).

$$\Delta T_{ml} = \frac{(\Delta T_s - \Delta T_e)}{\ln\left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e}\right)} \quad (43)$$

Calculando, obteve-se $\Delta T_{ml} = 289,57$ K.

3º Passo: Determinação do coeficiente global de transferência de calor (U).

O tubo utilizado na serpentina possui o diâmetro nominal de 1/8 pol. De acordo com KERN (1999), a área da seção transversal de escoamento no interior do tubo (at) é igual a $3,7419 \times 10^{-5}$ m², onde seu diâmetro externo (d_e) corresponde a $1,029 \times 10^{-2}$ m e o diâmetro interno (d_i) é igual a $6,83 \times 10^{-3}$ m.

Inicialmente determinou-se o fluxo de acordo com a seguinte Equação (44) obtendo-se um fluxo mássico de $G = 2,511 \times 10^4$ kg/m².h

$$G = \frac{\dot{m}}{at} \quad (44)$$

Com o valor do fluxo mássico pode-se calcular o número de Reynolds (Re) de acordo com a seguinte expressão:

$$Re = \frac{d_i G}{\mu} \quad (45)$$

O número de Reynolds obtido foi de $Re = 644,74$

Uma vez que Re foi menor que 2100, pode-se determinar h_i/ϕ de acordo com a Equação (46) para fluxo laminar:

$$\frac{h_i}{\phi} = 1,86 \frac{k}{d_i} \left(\frac{d_i G c_p \mu d_i}{\mu k L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (46)$$

Onde:

h_i é o coeficiente de transferência de calor;

L é o comprimento da serpentina;

ϕ é a razão de viscosidade $\left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14}$;

μ_p é a viscosidade do CO_2 na temperatura da parede do tubo.

Como este valor não era conhecido estimou-se inicialmente como sendo de 10 m. Dessa forma obteve-se h_i/ϕ igual a $1,2403 \times 10^5 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$.

A etapa seguinte foi determinar a temperatura na parede do tubo (T_p) de acordo com a Equação (47) para quando o fluido quente está no interior do tubo.

$$T_p = T_{m,CO_2} + \frac{h_\infty}{\frac{h_i}{\phi} + h_\infty} (T_\infty - T_{m,CO_2}) \quad (47)$$

Foi considerado o valor de h_∞ como o valor do coeficiente de transferência de calor para a água, isto é $3,0663 \times 10^6 \text{ J/h.m}^2.\text{K}$ de acordo com KERN (1999). O valor de T_p encontrado foi de 332,75 K.

Com o valor de T_p e para a pressão de 10 MPa, pelo NIST (2009) obteve-se a viscosidade do CO₂ na temperatura da parede do tubo (μ_p) como sendo de 0,0859 kg/m.h.

Para cálculo de ϕ utilizou-se a Equação (48) abaixo, obtendo-se um valor de 1,1713.

$$\phi = \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14} \quad (48)$$

Com o valor de ϕ pode-se obter o valor de h_i multiplicando-se a equação $h_i = (h_i/\phi)$ por ϕ , obtendo-se um h_i igual a $1,0560 \times 10^5$ J/h.m².K.

Com o valor de h_i obteve-se o coeficiente de transferência de calor referente ao diâmetro externo do tubo (h_{io}) a partir da Equação (49):

$$h_{io} = h_i \frac{d_i}{d_e} \quad (49)$$

Logo, o valor de h_{io} encontrado foi de 70138 J/h.m².K

Uma vez obtido o valor de h_{io} e considerando que não há incrustação na tubulação, U foi determinado pela equação (50):

$$U = \frac{h_{io} h_{\infty}}{h_{io} + h_{\infty}} \quad (50)$$

Assim, o coeficiente global de troca térmica obtido foi de 68569 J/h.m.K. A partir de U pôde-se determinar a área de troca térmica e o comprimento do tubo pelas equações (51) e (52):

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{ml}} \quad (51)$$

$$L = \frac{A}{S_{ext}} \quad (52)$$

Sendo S_{ext} a superfície por metro linear do tubo obtido que, de acordo com KERN (1999) para tubos com diâmetro nominal de 1/8 pol. S_{ext} é igual a 0,032309 m²/m. Os valores obtidos para a área de troca térmica e comprimento da serpentina foram, respectivamente, 0,17 m² e 5,18 m.

O valor obtido para o comprimento do tubo foi um inferior ao estipulado inicialmente. Desta forma, substituiu-se então o valor encontrado pelo valor estipulado e procedeu-se novamente com os cálculos até que os valores estipulado e obtido coincidissem. Obteve-se assim o comprimento final da serpentina de 3,80 m.

O comprimento da serpentina utilizado no banho é de 10 m que foi o mesmo valor utilizado na estimativa inicial do cálculo da área de troca térmica. Uma vez que o comprimento da serpentina calculado de 3,80 m é inferior ao comprimento real utilizado, pode-se dizer os 10 m de serpentina no interior do banho garante satisfatoriamente que o CO₂ seja aquecido até a temperatura requerida.

4.2.3 Testes da unidade SFE-2x1L

Os testes iniciais realizados no equipamento tiveram as seguintes finalidades:

- a) Assegurar a correta montagem da unidade SFE-2x1L (Construção da bancada de suporte de alumínio e instalação dos componentes da unidade de extração);
- b) Verificar e ajustar possíveis vazamentos na linha e checagem da unidade;
- c) Elaborar o procedimento operacional e do manual de operação;
- d) Estabelecer a vazão máxima da bomba e cálculo das áreas de troca térmica necessárias para os banhos termostáticos;
- e) Verificar o tempo de pressurização e despressurização dos extratores;
- f) Testar os separadores;
- g) Verificar o aquecimento dos extratores;
- h) Ajustar o controle de temperatura das válvulas micrométricas.

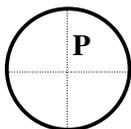
Nesta fase os componentes da unidade foram testados separadamente. Foram observados diversos pontos de vazamento de CO₂ nas diversas conexões existentes entre os tubos e as válvulas e também vazamento nas conexões dos separadores. Problemas iniciais no equipamento também foram identificados como no funcionamento inadequado da bomba e no aquecimento das válvulas micrométricas. Como havia a necessidade de correção dos problemas identificados, bem como da elaboração de procedimentos de ajuste e controle de cada componente da unidade, foi elaborado um projeto usando o ciclo de melhoria PDSA para a realização desta etapa.

4.2.3.1 Verificações de vazamentos da CO₂ na linha

O primeiro teste consistiu na pressurização de toda linha do sistema onde foi observado vazamentos de CO₂ em alguns pontos da linha. Dessa forma, elaborou-se o Ciclo PDSA nº1 (Figura 9) com objetivo de corrigir os vazamentos e verificar a correta instalação das válvulas e dos manômetros. Após aplicação do ciclo e correção dos pontos de vazamento foi realizada nova pressurização da linha não sendo observados novos pontos de vazamento.

Foi observado que a cruzeta normalmente utilizada na linha responsável pela conexão do extrator não era uma boa opção, uma vez que em toda a operação do equipamento desconectava-se da cruzeta a tampa do extrator. Como a cruzeta não era fixa ao equipamento observou-se que a abertura da conexão comprometia as outras conexões da cruzeta. Dessa forma empregou-se uma cruzeta fixa ao equipamento que impediu o comprometimento das demais conexões.

Figura 9 - Ciclo nº 01 – Verificação de vazamentos de CO₂ na linha.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

- Verificar o vazamento de CO₂ na linha da unidade SFE-2x1L.
- Instalação de válvulas para despressurização do equipamento.
- Instalação de manômetro no extrator.

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- Existe vazamento de CO₂ entre as conexões na linha do sistema?
- Se as instalações foram realizadas com sucesso.
- Se a cruzeta adquirida foi satisfatória e facilita a conexão do extrator à linha.

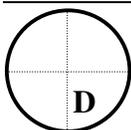
PREDIÇÕES

Uma vez que o equipamento acabava de ser montado possíveis vazamentos devido a má conexão entre os componentes do sistema poderiam ser encontrados.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como).

Metodologia

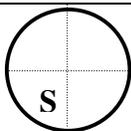
- Pressurizar toda a linha do equipamento até a pressão de 10 MPa.
- Verificar se há vazamentos.
- Apertar as conexões (quando possível) e trocar as conexões (se necessário).
- Realizar pressurização do sistema e verificar se os vazamentos persistem.



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

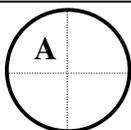
Foi observado que havia diversos pontos de vazamento na linha, entretanto, após o aperto das conexões o problema foi resolvido.



ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

Deve-se sempre verificar a correta conexão entre os tubos e válvulas a fim de se evitar vazamentos de CO₂.



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

Realizar revisões periódicas das conexões, principalmente aquelas que são constantemente desconectadas.

É necessária a utilização de uma cruzeta fixa ao suporte do equipamento a fim de evitar a fragilização das conexões com o uso de uma cruzeta convencional.

4.2.3.2 Teste dos banhos termostáticos

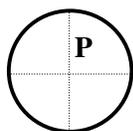
Foi realizada a instalação de serpentinas no interior dos banhos termostáticos. Para o banho de aquecimento utilizou-se uma serpentina de 10 m de comprimento e para o banho de resfriamento de 7,5 m de comprimento.

Os Ciclos PDSA nº2 e nº3, Figuras 10 e 11 respectivamente, foram elaborados com a finalidade de verificar a correta instalação dos banhos de resfriamento e aquecimento do CO₂. Os Ciclos também avaliam a eficiência de troca térmica das serpentinas colocadas no interior dos banhos verificando se os cálculos para determinação da área de troca térmica efetuados no item 4.2.2 estão condizentes.

Foi observado que as áreas de troca térmica calculadas foram satisfatórias e não foram observado vazamentos nas conexões da linha.

As informações referentes ao procedimento operacional do banho foram colocadas em um manual de operação que estava sendo elaborado.

Figura 10 - Ciclo nº 02 – Banho de Resfriamento.

**PLANEJAR****OBJETIVO DO CICLO**

- Instalação do banho de resfriamento do CO₂.
- Instalação da serpentina no interior do banho.
- Verificar eficiência de troca térmica do comprimento da serpentina calculado no item 4.2.2.1 .

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

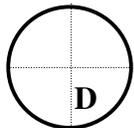
- Se a instalação do banho de resfriamento B-1 foi realizada com sucesso.
- Se o comprimento da serpentina no interior do banho foi satisfatória.
- Se os cálculos de área térmica realizados no item 4.2.2.1 foram satisfatórios.

PREDIÇÕES

Para se certificar que o CO₂ esteja na forma líquida antes de ir para a bomba e assim evitar a sua cavitação é necessário o emprego de um banho termostático para o resfriamento do CO₂. Dentro do banho foi colocada uma serpentina com a finalidade de favorecer a troca térmica entre o CO₂ e o fluido refrigerante, garantindo dessa maneira que o CO₂ esteja líquido. A área de troca térmica da serpentina foi calculada como descrita no item 4.2.2.1.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)**Metodologia**

- Introduzir o banho de resfriamento ao equipamento utilizando-se 7,5 m de serpentina em seu interior.
- Verificar possíveis vazamentos ao conectar a linha.
- Testar o resfriamento do banho.
- Verificar se o CO₂ está sendo resfriado observando se há o congelamento do cabeçote da bomba quando o dióxido de carbono líquido é bombeado.

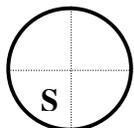


FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

Foi observado que o tamanho da serpentina foi satisfatório promovendo o devido resfriamento do CO₂.

Não houve vazamento nas conexões da serpentina.



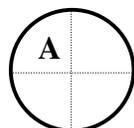
ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

Os cálculos realizados para dimensionamento da serpentina foram satisfatórios.

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO

A troca térmica foi eficiente.

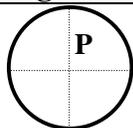


AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO MANUAL DE OPERAÇÃO?

Colocar no manual do equipamento a operação do banho termostático.

Figura 11 - Ciclo nº 03 – Banho de Aquecimento.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

- Instalação do banho de aquecimento do CO₂ e da serpentina no interior da bomba.
- Verificar eficiência de troca térmica e se os cálculos de área térmica foram satisfatórios.

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- Se a instalação do banho foi realizada com sucesso.
- Se o comprimento da serpentina no interior do banho foi satisfatório.
- Se os cálculos de área de troca térmica foram satisfatórios.

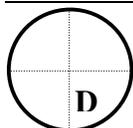
PREDIÇÕES

O grande volume do extrator faz com que o tempo que a matéria-prima em seu interior leve para atingir a temperatura de trabalho seja elevado. O uso de um sistema de pré-aquecimento do CO₂ irá otimizar este processo. A área de troca térmica da serpentina foi calculada como descrita no item 4.2.2.2.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)

Metodologia

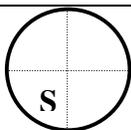
- Introduzir o banho de aquecimento ao equipamento utilizando-se 10 m de serpentina em seu interior e verificar possíveis vazamentos ao conectar a linha e testar o aquecimento do banho.



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

Foi observado que o tamanho da serpentina foi satisfatório promovendo o devido aquecimento do CO₂.



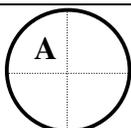
ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

Durante o experimento foi observado que seria mais adequado que o leito fosse pré-pressurizado até a pressão do cilindro durante o aquecimento do extrator. Isso faria com que a matéria-prima no interior do leito aquecesse mais rapidamente. Para que isso fosse feito bastaria somente abrir a válvula do cilindro de CO₂. Este procedimento deveria ser realizado após o banho atingir a temperatura de operação.

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO

Realizar uma pré-pressurização do leito utilizando-se o CO₂ aquecido.



AGIR

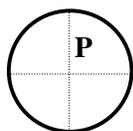
QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO MANUAL DE OPERAÇÃO?

Colocar no manual do equipamento a operação do banho termostático e o procedimento para a pré-pressurização do leito.

4.2.3.3 Resolução do problema de cavitação da bomba de CO₂

Ao tentar pressurizar o sistema a bomba apresentava grandes oscilações na vazão e começava a cavitatar em pressões superiores a 10 MPa. Desenvolveu-se então os Ciclos PDSA nº4 ao nº7 (Figuras 12-15) a fim de se determinar a causa da cavitação da bomba. Diversas hipóteses foram analisadas como a perda de carga do compressor de ar que opera em conjunto com a bomba e a provável sujidade do cabeçote da bomba devido ao acúmulo de extrato e óleo no mesmo, além da queda de pressão entre o extrator e a bomba. Porém constatou-se que nenhuma dessas hipóteses era a causa do problema. Observou-se então, que o funcionamento dos banhos termostáticos promove o aquecimento do ambiente em sua volta. A proximidade dos banhos à bomba poderia ocasionar elevação da temperatura do CO₂ e, desta forma, levar a cavitação da bomba. Sendo assim, uma mangueira fina foi conectada ao sistema de circulação do banho de refrigeração e enrolada no cabeçote da bomba. Posteriormente a tubulação foi isolada bem como o cabeçote da bomba. Com o fluido refrigerante do banho passando por dentro da tubulação foi possível refrigerar o cabeçote e evitar a cavitação da bomba. A bomba foi isolada dos banhos termostáticos com a utilização de placas de isopor.

Figura 12 - Ciclo nº 04 – Teste do Compressor de ar.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Verificar se a perda de carga do compressor de ar afeta a pressurização do sistema

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

A distância entre o compressor e a bomba compromete o seu perfeito funcionamento.

PREDIÇÕES

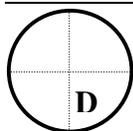
O bomba apresenta grande oscilação na vazão e não consegue pressurizar a linha a pressão superior a 10 MPa. O motivo da oscilação da bomba poderia ser a perda de carga do compressor.

O compressor encontra-se a uma grande distância da bomba.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)

Metodologia

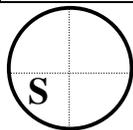
- Conectar o compressor ao lado do equipamento diminuindo a sua distância da bomba.
- Pressurizar o leito até uma pressão superior a 10 MPa e verificar a estabilidade da bomba.



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

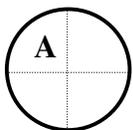
O sistema foi testado e a bomba apresentou cavitação não conseguindo atingir pressão superior a 8 MPa.



ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

A distância entre o compressor e a bomba não foi o fator primordial para a cavitação da bomba.



AGIR

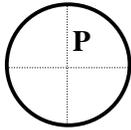
QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

Continuar utilizando o compressor próximo a bomba

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Desmontar a bomba e verificar se houve acúmulo de óleo.

Figura 13 - Ciclo nº 05 – Limpeza da Bomba.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

- Desmontar a bomba e verificar se houve acúmulo de óleo.

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- Se há acúmulo de óleo na bomba.
- A limpeza da linha e da bomba promoverá o seu devido funcionamento?

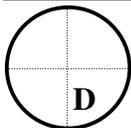
PREDIÇÕES

Sabe-se previamente que o acúmulo de sujidades atrapalha o bombeamento de CO₂.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)

Metodologia

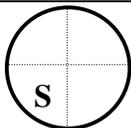
- Retirar a bomba do sistema e promover a limpeza do cabeçote da bomba.
- Limpar a linha com solvente e CO₂.
- Recolocar a bomba, conectar a linha e realizar pressurização do sistema.



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

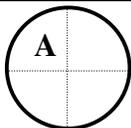
Foi observado que havia pouco acúmulo de óleo no interior do cabeçote da bomba.
Após a limpeza a bomba continuou apresentando problemas para pressurizar a linha a pressões superiores a 10 MPa.



ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

Outros fatores podem estar afetando o desempenho da bomba como a diferença de pressão entre a linha e o extrator. Após a pré-pressurização do extrator a válvula que permite a passagem do CO₂ para o extrator é fechada. Com o aquecimento do leito a pressão no extrator fica superior à pressão da linha anterior à válvula. Ao iniciar a extração a válvula é reaberta. Esta diferença de pressão ocorrida entre o extrator e a linha pode ocasionar o funcionamento indevido da bomba.



AGIR

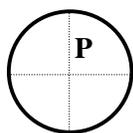
QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

Pressurizar a linha até a pressão superior ao do extrator.

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Testar o ajuste de pressão na linha.

Figura 14 - Ciclo nº 06 –Ajuste de Pressão entre o extrator e a bomba.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Ajustar a diferença de pressão entre o extrator e a bomba

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

Se a diferença de pressão entre o extrator e a linha pode gerar problemas na pressurização.

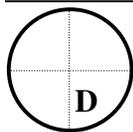
PREDIÇÕES

A pré-pressurização do extrator e o aquecimento do CO₂ em seu interior fazem com que a pressão no extrator fique superior a pressão da linha. Ao iniciar a extração esta diferença de pressão ocorrida entre o extrator e a linha pode ocasionar o funcionamento indevido da bomba.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)

Metodologia

- Manter o extrator na pressão do cilindro.
- Fechar a válvula que conecta o extrator à linha e despressurizar somente a linha.
- Repressurizar a linha até pressão superior à registrada no extrator.
- Abrir a válvula que conecta o extrator à linha.

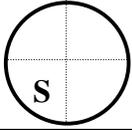


FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

A bomba conseguiu pressurizar o extrator até a pressão de trabalho e por um tempo não apresentou problemas de oscilação em sua vazão durante a extração. Entretanto, após certo tempo de extração novamente houve cavitação.

Com funcionamento do equipamento os banhos termostáticos sofrem aquecimento promovendo um aquecimento do ambiente em torno da bomba. A proximidade dos banhos à bomba pode ocasionar a elevação de temperatura do CO₂ e, conseqüentemente, levando a cavitação da bomba.

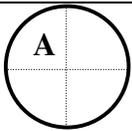


ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

A diferença abrupta de pressão entre o extrator e a bomba pode comprometer o seu funcionamento. Deve-se sempre manter o equilíbrio de pressão entre eles.

Outro fatores devem estar interferindo no adequado funcionamento da bomba.



AGIR

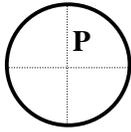
QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

Manter a pressão entre o extrator e a bomba equilibrada

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Isolar a bomba dos banhos.

Figura 15 - Ciclo nº 07 –Isolamento da bomba.



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

- Verificar se o isolamento da bomba evita sua cavitação e funcionamento irregular.

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- A elevação da temperatura ao redor da bomba interfere em seu funcionamento?

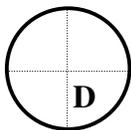
PREDIÇÕES

O aquecimento do ambiente ao redor da bomba pode levar à elevação de temperatura do CO₂ e dessa forma a cavitação da bomba.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (O que, Onde, Quando, Como)

Metodologia

- Isolar a bomba dos banhos.
- Testar o sistema.

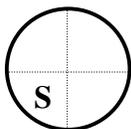


FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

A bomba conseguiu pressurizar o extrator até a pressão de trabalho não apresentando problemas de oscilação na sua vazão durante a extração.

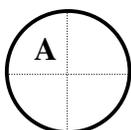
Com funcionamento do equipamento os banhos termostáticos sofrem aquecimento promovendo um aquecimento do ambiente em torno da bomba. A proximidade dos banhos à bomba pode ocasionar a elevação de temperatura do CO₂ e, conseqüentemente, levando a cavitação da bomba.



ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

O aumento de temperatura do ambiente ao redor da bomba afeta o seu funcionamento adequado.



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

Uma mangueira fina foi conectada ao sistema de circulação do banho de refrigeração e enrolada envolta do cabeçote da bomba. Posteriormente a mangueira foi isolada. Com o fluido refrigerante do banho passando por dentro da tubulação foi possível refrigerar o cabeçote e evitar a cavitação da bomba. A bomba foi isolada dos banhos termostáticos com a utilização de placas de isopor servindo como meio isolante.

4.2.4 Elaboração do Manual do Equipamento

Como próxima etapa, foi realizado um estudo para se estabelecer uma seqüência sistemática de utilização do equipamento, o que resultou na elaboração de um manual de operação. Neste manual encontra-se detalhado o procedimento prático que deve ser seguido para a utilização da unidade SFE-2x1L.

Para esses experimentos utilizou-se como matéria-prima o cravo-da-índia. O uso do cravo-da-índia nesses ensaios iniciais deve-se ao fato de diversos trabalhos já terem sido realizados no LASEFI e, conseqüentemente, existem uma grande disponibilidade de dados experimentais.

Nas extrações utilizou-se aproximadamente 700 g de matéria-prima que foram empacotadas em cestas confeccionadas de nylon de forma a acomodar as partículas uniformemente na célula e evitar a formação de caminhos preferenciais. Após o empacotamento as células eram introduzidas na coluna de extração. A Figura 16 ilustra o extrator preenchido com a célula de nylon empacotada com o cravo.

Após o empacotamento do leito o sistema era pressurizado até a pressão de 15 MPa e temperatura de 313,15 K. O sistema era mantido nestas condições por um período estático de 60 minutos antes de iniciar as extrações. Este período estático foi realizado de forma a possibilitar que o sistema atingisse o equilíbrio de temperatura e pressão. Após o término da extração o óleo de cravo obtido era coletado em erlemmeyer de 250 mL.

Durantes estes ensaios determinou-se a capacidade da bomba de pressurização do extrator de 1L, obtendo-se o tempo de 15 minutos para se pressurizar até a pressão de 15

MPa. A vazão máxima de CO₂ obtida nos ensaios efetuados no equipamento correspondeu a $2,61 \times 10^{-4}$ kg/s.

O tempo de empacotamento de cravo-da-índia calculado foi de 30 minutos.

Testes de aquecimento dos extratores foram realizados verificando a necessidade de se ligar o sistema com 1 hora de antecedência da utilização do equipamento.



Figura 16 - Extrator com a célula de nylon empacota com cravo.

Durante estes testes os componentes do equipamento foram devidamente etiquetados sendo suas referências colocadas no manual de operação. Com isso, possibilita-se que o usuário do equipamento seja capaz de identificar cada item e operá-lo de acordo com o manual.

Manual de Operação

Unidade SFE-2x1L

1. Banho termostático

O banho termostático deverá ser ligado uma hora antes da utilização do equipamento para que se atinja a temperatura de trabalho de 263,15 K.

Obs.: É importante verificar se a temperatura do banho já atingiu a temperatura de 263,15 K antes de utilizar o equipamento. Desta forma certifica-se que o CO₂ esteja na forma líquida e assim evita-se a cavitação da bomba.

Procedimento:

- a) Verificar se o banho termostático contém solução aquosa a 50 % de etileno glicol;
- b) Conectar a tomada do banho (220 V) à fonte de alimentação e ligar o banho pressionando o botão I/O;
- c) Definir a temperatura de operação do banho (set point) em 263,15 K.

2. Aquecimento do sistema

2.1. Aquecimento do extrator

A camisa de aquecimento do extrator deverá ser ligada uma hora antes da utilização do equipamento para que se atinja a temperatura desejada de trabalho. Cada extrator possui um controle de temperatura independente (AE1 e AE2). O procedimento para cada um dos controles é idêntico.

Procedimento:

- a) Conectar a tomada da camisa de aquecimento (220 V) à fonte de alimentação e ligar o controle pressionando o botão I/O;
- b) Definir a temperatura de operação (set point) na temperatura de extração desejada. A temperatura da camisa de aquecimento pode ser um pouco acima da temperatura de operação (em torno de 278,15 K) durante a pressurização do sistema, mas deve ser baixada para a temperatura de operação ao final da pressurização.

2.2. Aquecimento da válvula micrométrica

O aquecimento das válvulas V11 e V13 deverá acontecer uma hora antes da utilização do equipamento para que se atinja a temperatura ideal. Estas válvulas são responsáveis pela liberação do CO₂ para cada um dos separadores. Ao serem abertas há a expansão do CO₂ fazendo com que aja a diminuição da temperatura (efeito Joule-Thomson). O aquecimento impede o congelamento das válvulas. Cada válvula possui um controle de aquecimento independente (AV1 e AV2). O procedimento para o aquecimento de cada uma das válvulas é idêntico.

Procedimento:

- a) Conectar a tomada do controle de aquecimento (110 V) à fonte de alimentação e ligar o controle pressionando o botão I/O;
- b) Ajustar o seletor do controle para 30.

3. Empacotamento do extrator

O equipamento foi desenvolvido para que funcione de forma alternada utilizando dois extratores, realizando a extração com um extrator de cada vez. Enquanto um deles está em operação, o segundo deve estar na etapa de despressurização e empacotamento. O procedimento descrito refere-se ao Extrator 1, e deve ser similarmente utilizado para o Extrator 2.

Procedimento:

- a) Retirar a tampa do extrator a ser operado;
- b) Colocar a célula de nylon no interior do extrator;
- c) Preencher a célula com a matéria-prima, previamente moída e peneirada, no interior do leito adicionando-a aos poucos e prensando-a com o uso de um socador a fim de se obter uma compactação adequada. Deve-se tomar cuidado para que partículas não fiquem retidas na rosca superior do extrator, danificando assim o isolamento;
- d) Fechar a célula de nylon com barbante a fim de que partículas não sejam arrastadas para fora da mesma;
- e) Fechar a tampa do extrator manualmente;
- f) Conectar os tubos T1 ou T2 (dependendo do extrator a ser operado) ao extrator.

4. Processo de extração

4.1. Pressurização do Extrator

Procedimento:

- a) Verificar se as válvulas V3, V4, V5, V6, V7, V8, V9, V10, V11, V12, V13, V14, V15 e V16 estão fechadas;
- b) Abrir a válvula V1 do cilindro de CO₂ lentamente observando se o ponteiro do manômetro sobe suavemente;
- c) Abrir a válvula V4 ou V5, localizada na entrada de CO₂ no extrator, de acordo com o extrator a ser utilizado;
- d) Abrir a válvula V2. A bomba começará a bombear o CO₂ para o extrator. Esta válvula regula a vazão de CO₂, quanto mais aberta maior será a vazão;
- e) Abrir a válvula V3.

4.2. Período estático

O sistema pode ser mantido por um período estático antes do início da extração. O período estático pode ser realizado de forma a possibilitar que o sistema atinja o equilíbrio de temperatura e pressão.

Procedimento:

- a) Quando a pressão de operação for atingida fechar a válvula V2. Desta forma a bomba irá parar de bombear CO₂ para o extrator em uso;
- b) Cronometrar o tempo estipulado para o período estático;
- c) Após o término do período ir para o item 4.3.

4.3. Extração

Após a pressão de operação ser atingida ou quando o período estático terminar pode-se começar efetivamente ao procedimento de extração.

Procedimento:

- a) Abrir a válvula V8 ou V9 de acordo com o extrator em uso;
- b) Abrir a válvula V10;
- c) Abrir a válvula V11 aos poucos para começar o processo de extração;
- d) Quando o primeiro separador atingir a pressão desejada abrir a válvula V13 aos poucos a fim de controlar a pressão no separador;
- e) Para extração sem reciclo de CO₂ abrir a válvula V15 e manter a válvula V16 fechada. Para extração com reciclo de CO₂ manter fechada a válvula V15 e abrir a válvula V16;
- f) Controlar a pressão no Separador 2 pela válvula V15 ou V16, dependendo se o sistema está operando com reciclo de CO₂ ou sem reciclo de CO₂;
- g) A pressão no Separador 1 deve ser inferior à pressão de extração e a pressão no Separador 2 deve ser inferior à do Separador 1;
- h) Para a coleta de amostras, abrir a válvula V12 para o primeiro separador e V14 para o segundo separador;
- i) As válvulas V12 e V14 podem ser abertas durante o processo ou ao final do mesmo;
 - a. As válvulas podem ser abertas levemente durante o processo de extração a fim de recolher o extrato continuamente. Neste caso deve-se garantir que o local seja aberto e possua boa ventilação;
 - b. As válvulas podem ser abertas ao final do processo. Neste caso, proceder conforme descrito no item 4.4.

IMPORTANTE:

- Nunca ultrapassar a pressão de 10 MPa nas colunas de separação que é o limite de segurança dessas colunas.
- Nas extrações com reciclo manter a pressão do segundo separador em 50 bar para evitar cavitação da bomba.
- O controle e ajuste da pressão no extrator deverá ser feito pela válvula V3. Esta válvula é extremamente sensível e deve ser operada com delicadeza.

- Ao fechar as válvulas V3, V11 e V13, JAMAIS apertá-las. Quando sentir uma ligeira resistência ao fechá-las deve-se cessar o fechamento.

4.4. Troca de extratores

Quando se desejar realizar um processo de extração contínuo, ao esgotar um leite, o segundo deve ser colocado em operação. O extrator a ser colocado em operação deve estar previamente empacotado como descrito no item 3 e ser previamente aquecido seguindo os passos descritos no item 2.1;

Antes do término da extração do 1º extrator deve-se pressurizar o segundo extrator.

Procedimento:

- a) Abrir a válvula V4 ou V5, localizada na entrada de CO₂ no extrator, de acordo com o extrator a ser utilizado;
- b) Esperar que se atinja a pressão desejada;
- c) Fechar a válvula V4 ou V5, localizada na entrada de CO₂ no extrator, de acordo com o extrator a ser utilizado.

Para trocar o extrator deve-se:

- a) Abrir a válvula V8 ou V9 do segundo extrator, de acordo com o extrator em uso;
- b) Fechar a válvula V8 ou V9 do primeiro extrato de acordo com o extrator em uso.

4.5. Fim da extração

Procedimento:

- a) Interromper o funcionamento da bomba fechando a válvula V2;
- b) Fechar a válvula V8 ou V9, dependendo do extrator que estiver sendo utilizado;
- c) Fechar as válvulas V10, V11 e V13;
- d) O extrator que foi retirado da linha deve ser despressurizado abrindo-se a válvula V6 ou V7 de acordo com o extrator em uso. A despressurização deve ser realizada em local aberto e com ventilação;
- e) Abrir a tampa e retirar a célula de extração;

- f) Empacotar novamente o leito de acordo com o item 3 e conectá-lo novamente à linha de extração a fim de possibilitar um processo de extração semi-contínuo;
- g) Fechar a válvula V2;
- h) Fechar o cilindro de CO₂ (válvula V1);
- i) A despressurização final pode ser realizada de duas maneiras:
 - a. Despressurizar o extrator abrindo a válvula V6 ou V7 (de acordo com o extrator em uso). Esperar até que a pressão alcance 0,1 MPa em cada separador e não haja CO₂ saindo pela linha;
 - b. Aguardar até que todo o CO₂ escoe para fora do sistema seguindo o caminho da linha de extração. Caso se esteja trabalhando com reciclo, fechar a válvula V16 e abrir a válvula V15. As válvulas V11, V13 e V15 devem ser abertas aos poucos a fim de possibilitar a despressurização dos separadores. Finalmente, deve-se abrir as válvulas V12, V14 a fim de recuperar o extrato;
- j) Desligar os controladores de temperatura (AV1 e AV2) e retirar da tomada;
- k) Desligar os controladores de temperatura (AE1 e AE2) e retirar da tomada;
- l) Desligar o banho.

5. Limpeza dos separadores

A limpeza dos separadores deverá ser realizada sempre que o equipamento for desligado ou quando for extraída outra matéria-prima. Deve ser realizada em ambiente arejado;

Procedimento:

- a) Desconectar os tubos entre os separadores e as válvulas V11 e V13;
- b) Abrir e retirar as tampas superiores dos separadores;
- c) Lavar o interior dos separadores com etanol, recolhendo pelas válvulas V12 e V14;
- d) Desconectar os tubos entre os separadores e as válvulas V12 e V14;
- e) Abrir e retirar as tampas inferiores dos separadores;
- f) Limpar as tampas inferiores e superiores com etanol. Limpar as roscas das tampas com etanol;
- g) Colocar novamente as tampas na parte superior e inferior dos separadores. Tentar não forçar muito a mesma. As tampas devem ser rosqueadas com a mão;
- h) Conectar novamente os tubos;
- i) Fechar as válvulas V12 e V14.

4.2.5 Teste dos separadores

Primeiramente foi realizado um teste no separador 2 que apresenta menor volume (148 ml). Para este teste não foi utilizado o sistema de reciclo uma vez que o objetivo era avaliar o separador. O extrator utilizado foi o E2. O procedimento experimental foi de acordo com o manual de operação elaborado para o equipamento.

Aproximadamente 708 g de cravo-da-índia foram empacotados na cesta de nylon. A densidade do leito foi de 671 kg/m^3 . Após o empacotamento as células foram introduzidas na coluna de extração. Utilizou-se um período estático de 60 minutos antes de iniciar a extração. A extração foi realizada a pressão de 15 MPa e temperatura de 313,15 K. A pressão do separador foi de 4 MPa.

Inicialmente utilizou-se uma vazão de CO_2 de $2,61 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$. Durante a extração observou-se que a válvula V11 responsável pela pressão no separador e a tubulação posterior a ela, de acordo com a Figura 17, estavam congelando. Foi necessário um ajuste no controle de aquecimento da válvula de forma a aumentar sua temperatura evitando o congelamento. Com isso a tubulação não voltou mais a congelar. Esta modificação foi corrigida no manual de operação do equipamento.

No decorrer da extração, após um breve período foi observado que começou a haver condensação de óleo de cravo na mangueira de silicone que liga a válvula V15 (Figura 17) ao totalizador de CO_2 . Este fato indicou que estava havendo grande arraste de óleo no separador e que a separação do sistema óleo de cravo/ CO_2 não estava sendo eficiente. Reduziu-se então a vazão de CO_2 para $9,92 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$, de forma a eliminar esse problema. Entretanto, novamente após um período de extração observou-se a formação de óleo de

cravo na mangueira, indicando que a diminuição da vazão não resultou na resolução do problema e demonstrando que o separador estava sendo ineficiente.

A Figura 17 ilustra o esquema interno do separador. A válvula V11 regula a entrada do CO₂ + extrato no interior do separador. Um tubo partindo da válvula se estende até o interior do separador tendo sua extremidade voltada para a parede, sendo por esse tubo que sai o extrato + CO₂. Ao sair desse tubo o extrato fica depositado no separador e o CO₂ sai pelo tubo ligado à válvula V13. O extrato é recolhido posteriormente pela válvula V12. O tubo de entrada do extrato + CO₂ não pode ficar muito próximo da saída de CO₂ pois dessa forma uma grande quantidade de extrato sairia junto com o CO₂, devendo ser colocado mais perto da metade do separador de forma a favorecer a separação.

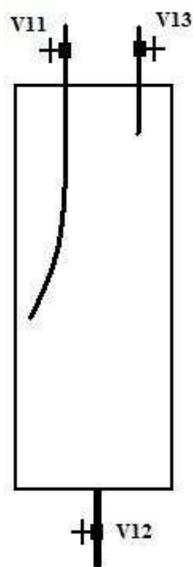


Figura 17 – Esquema interno do separador 2.

O separador 2 possui o volume interno pequeno com cerca de 148 mL devido as suas pequenas dimensões (28 cm x 2,6 cm), principalmente em relação ao diâmetro de apenas 2,6 cm. Como o tubo de entrada foi colocado aproximadamente na metade do

separador (14 cm), o volume útil dele é de somente 72 mL. Devido à grande vazão e ao volume reduzido deste separador a separação do óleo de cravo do CO₂ não aconteceu de forma eficiente. O rendimento de óleo de cravo foi de apenas 4,2 %. Em parte esse baixo rendimento pode ser explicado pela grande quantidade de óleo perdido devido à separação ineficiente, embora o experimento tenha sido interrompido antes do esgotamento do leite.

Para se constatar o problema do tamanho do separador, trocou-se o separador 2 pelo separador 1 que possui maior dimensão.

Para a extração com o separador 1 manteve-se as mesmas condições utilizadas com o separador 2. O volume total deste separador é de 179 mL. Inicialmente colocou-se o tubo V11 a 2/3 da altura a partir da entrada do separador. Procedeu-se então a extração na pressão de 15 MPa e temperatura de 313,15 K. A pressão do separador foi de 4 MPa. Utilizou-se inicialmente uma vazão de $2,49 \times 10^{-4}$ kg/s. Durante a extração observou-se a condensação de óleo de cravo na mangueira que liga a válvula V15 ao totalizador de CO₂. Este fato indicou que, assim como ocorrido com o separador 2, este separador também apresentava grande arraste de óleo. Reduziu-se então a distância do tubo V11 para metade da altura do separador à partir da entrada, e reduziu-se também a vazão para $9,5 \times 10^{-5}$ kg/s. Novamente, após um período de extração observou-se a formação de óleo de cravo na mangueira, entretanto a quantidade de óleo presente no tubo diminuiu consideravelmente. O rendimento de óleo foi de aproximadamente 9,8 %. Este rendimento foi relativamente baixo o que pode indicar uma grande perda devido ao arraste.

Apesar da altura de ambos os separadores ser relativamente grande seus diâmetros são pequenos o que acarreta em seus pequenos volumes. Com isso há a necessidade de abrir a válvula V12 para recolhimento de extrato ainda durante a extração. Provavelmente a

utilização de separadores com maior capacidade eliminaria tanto o problema do arraste quanto o da necessidade de abertura da válvula V12.

Foi observado também durante os testes que a parede externa dos separadores ficava fria e em alguns casos havia condensação de água e até mesmo congelamento da parede. Isto indica a necessidade de um aquecimento do separador.

A etapa seguinte foi realizar a extração operando com 2 separadores em série para dessa forma diminuir o problema do arraste e melhorar a separação. Os 2 separadores foram conectados em série da seguinte forma: 1º o separador 1 que possui o maior volume e ligado a ele o separador 2 de menor volume.

Empacotou-se 712 g de cravo no extrator. A extração foi realizada à pressão de 15 MPa e temperatura de 313,15 K. Utilizou-se um período estático de 60 minutos antes de iniciar a extração. Durante a extração a pressão no separador 1 foi mantida em 6 MPa e no segundo separador em 4 MPa. A vazão utilizada foi de $1,728 \times 10^{-4}$ kg/s e a densidade do leite foi de $675,9 \text{ kg/m}^3$. Após 60 minutos de extração observou-se pouca formação de óleo de cravo na mangueira o que indica que o uso dos separadores em série aumentou a eficiência de separação.

Devido ao fato dos separadores suportarem pressões de até 10 MPa, por medida de segurança a pressão utilizada nos separadores nunca foi superior a 6 MPa. Pode-se dizer que é necessário o uso de separadores com maior capacidade e que suportem pressões mais elevadas.

4.3 Determinação do rendimento Global sem utilização de cossolvente

4.3.1 Determinação do rendimento global sem utilização de reciclo

O rendimento global de um processo de extração supercrítica pode ser expresso pela razão entre a massa de extrato obtida e a massa de matéria-prima usada.

Foi determinado o rendimento global do extrato de macela nas temperaturas de 303,15 K e 313,15 K e nas pressões de 10, 20 e 30 MPa utilizando a unidade de extração SFE-2x1L sem a utilização do sistema de reciclo de CO₂. Durante a extração, a vazão de CO₂ foi de $2,26 \pm 0,04 \times 10^{-4}$ kg/s. O tempo de cada extração foi de aproximadamente 220 minutos.

Foram empacotados $148,2 \pm 0,9$ g de macela em cada experimento. A densidade do leite foi de $174,8 \pm 0,8$ kg/m³. A razão entre a massa de CO₂ e a massa de macela (S/F) foi mantida em 20.

O procedimento operacional utilizado está descrito no manual de operação do equipamento.

Foi determinado também o rendimento global do extrato de *macela* nas temperaturas de 303,15 K, 313,15 K e 318,15 K e pressões de 10, 20 e 30 MPa na unidade de extração SFE-I. Desta forma, foi possível comparar os resultados nas duas unidades de extração.

Durante a extração a vazão do solvente foi mantida em $8,9 \pm 0,1 \times 10^{-5}$ kg/s. O tempo de cada extração foi de aproximadamente 210 minutos. Foi utilizada uma massa de CO₂ em torno de 1,12 kg por experimento, e $59,0 \pm 0,2$ g de matéria-prima foram

empacotadas no leito. A densidade do leito foi de $202 \text{ kg/m}^3 \pm 1$. A razão entre a massa de CO_2 e massa de matéria-prima (S/F) foi mantida em torno de 20.

Os extratos, em ambas as unidades, possuem aspecto amorfo, grudentos e de coloração amarela levemente esverdeados.

A Tabela 5 apresenta os rendimentos globais obtidos para a macela em ambas as unidades de extração.

Os resultados apresentados são a média de dois experimentos realizados. Para a unidade SFE-I, a massa total de extrato corresponde à massa obtida no frasco coletor durante a extração e a despressurização, mais a massa obtida através da lavagem da linha de extração com etanol.

Tabela 5 – Rendimentos globais obtidos nas condições de processo estudada.

Temperatura (K)	Pressão (MPa)		
	10	20	30
Unidade de Extração:	SFE-I		
303,15	$2,0 \pm 0,1$	$2,04 \pm 0,04$	$1,99 \pm 0,04$
313,15	$1,63 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,09$	$2,41 \pm 0,04$
318,15	$1,40 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,05$	$2,60 \pm 0,10$
Unidade de Extração:	SFE-2x1L		
303,15	$2,39 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,03$	$2,57 \pm 0,04$
313,15	$1,98 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,04$	$3,08 \pm 0,04$

Quando comparados os dados de rendimentos obtidos na unidade SFE-2x1L com os dados de rendimento obtidos na unidade SFE-I (Tabela 5) observa-se que os rendimentos para as mesmas condições de extração são maiores na unidade SFE-2x1L. Apesar da vazão utilizada na unidade SFE-I ter sido menor a relação S/F foi a mesma. Dessa forma pode-se dizer que a unidade SFE-2x1L apresentou melhor rendimento frente à unidade SFE-I.

A Figura 18 apresenta as isotermas de rendimentos globais obtidas através dos dados apresentados na Tabela 5. Observa-se que com o aumento da pressão para as isotermas de 313,15 K e 318,15 K houve também um aumento no rendimento global, consequência do aumento da solubilidade do extrato. A densidade do CO₂ supercrítico aumenta com a elevação da pressão a temperatura constante, sendo que a capacidade de solubilização do CO₂ no estado supercrítico depende da sua densidade (DANIELSKI *et al.*, 2007).

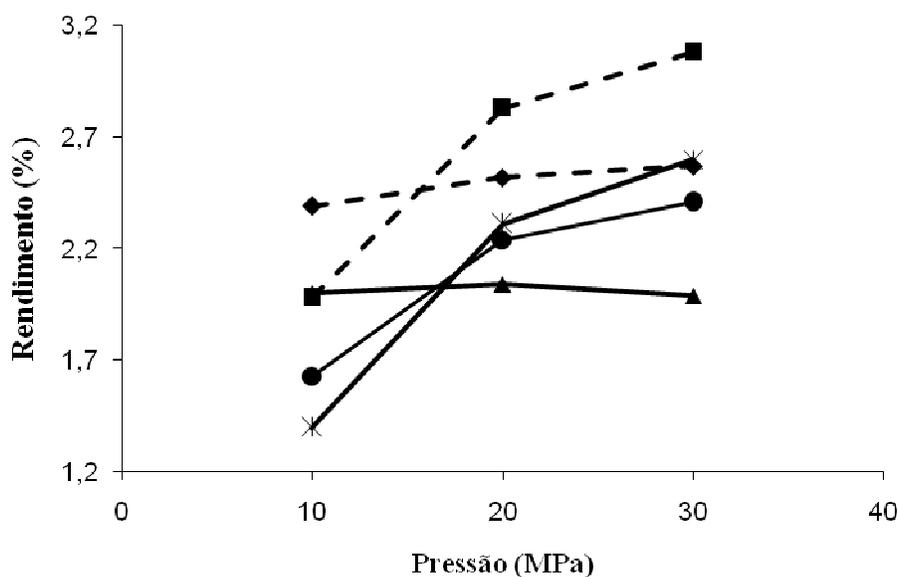


Figura 18 - Isotermas de rendimento global; Unidade SFE-I: ▲ - 303,15 K, ● - 313,15 K, * - 318,15 K; Unidade SFE-2x1L: ◆ - 303,15 K, ■ - 313,15 K.

Observa-se que com o aumento da pressão houve também o aumento do rendimento. Entretanto ficou mais evidente que a influência da pressão é maior para as isotermas de 313,15 K e 318,15 K do que para as isotermas de 303,15 K, onde a variação do rendimento em relação a pressão foi pequena. Dessa forma pode-se dizer que a pressão exerce pouca influência sobre o rendimento a 303,15 K.

Para a unidade SFE-I, observa-se que na pressão de 18 MPa suas isothermas se cruzam. Abaixo de 18 MPa o rendimento global para a isoterma de 313,15 K é ligeiramente maior do que o rendimento da isoterma de 318,15 K. Este comportamento é influenciado pela densidade do solvente. Aumentando-se a temperatura reduz-se a densidade do solvente ocasionando a diminuição da solubilidade do extrato em CO₂, e com isso menor rendimento. Acima da pressão de 18 MPa há uma inversão. Com aumento da temperatura a pressão de vapor aumenta o que resulta também no aumento da solubilidade, efeito inverso à redução da densidade pelo aumento da temperatura. Entretanto, acima de 18 MPa o efeito da pressão de vapor do soluto torna-se mais importante do que o efeito do solvente e, conseqüentemente, há o aumento do rendimento global.

Para a unidade SFE-2x1L o fenômeno da inversão fica nítido próximo a pressão de 15 MPa onde as isothermas se cruzam. Abaixo de 15 MPa o rendimento global da isoterma de 303,15 K é maior do que o rendimento da isoterma de 313,15 K. Acima de 15 MPa o rendimento da isoterma de 313,15 K torna-se maior.

Observar-se também na pressão de 10 MPa um comportamento onde há o efeito da solubilidade em relação à densidade. Com a diminuição da temperatura houve o aumento do rendimento global devido ao aumento da densidade e da solubilidade do extrato em CO₂.

LEAL *et al.* (2006) estudaram a obtenção do extrato das folhas de macela obtendo rendimentos menores do que os obtidos nesse experimento. Isso demonstra a maior recuperação de extratos das flores de macela do que o obtido das folhas.

Na Tabela 6 pode-se observar o percentual de extrato obtido em cada um dos separadores da unidade SFE-2x1L nas diferentes condições de extração.

Observa-se que a maior quantidade de extrato de macela foi obtido no separador 1, onde mais de 85 % do extrato foi recolhido e uma pressão do separador de 5 MPa. No separador 2 a pressão foi mantida em 2 MPa.

Tabela 6– Comparação do percentual de extrato obtido nos separadores (%).

Temperatura (K)	Pressão (MPa)					
	10		20		30	
	Separador 1	Separador 2	Separador 1	Separador 2	Separador 1	Separador 2
303,15	89,8	10,2	90,2	9,8	85,3	14,7
313,15	85,9	14,1	87,5	12,5	89,5	10,5

4.3.2 Determinação do rendimento global com utilização de reciclo

Determinou-se o rendimento global do extrato de macela nas temperaturas de 303,15 K e 313,15 K e nas pressões de 10, 20 e 30 MPa na unidade SFE-2x1L utilizando-se o sistema de recirculação de CO₂. O tempo utilizado em cada extração foi de aproximadamente 180 minutos. Foram empacotados $148,5 \pm 0,9$ g de macela em cada experimento. A densidade do leito foi de $176,3 \pm 0,7$ kg/m³.

Normalmente, durante as extrações a quantidade de CO₂ consumida, bem como a sua vazão, foi medida pelo uso de um totalizador de gás que se encontra na saída do separador. Entretanto, este medidor possui um limite de pressão que pode suportar, não sendo possível utilizá-lo quando o sistema opera com o reciclo de CO₂. Logo, a operação com o sistema de reciclo apresentou uma deficiência devido ao fato de não ser possível medir a vazão do CO₂ durante a extração, necessitando de um medidor na linha que possa trabalhar sobre pressão elevada. Uma das possibilidades de medição testada foi a de iniciar a extração sem o sistema estar operando com reciclo, medir a vazão do sistema, e

posteriormente iniciar o sistema de reciclo. Dessa forma, iniciou-se a extração sem o reciclo para que se pudesse medir a vazão do sistema. Somente após a medição da vazão é que a recirculação de CO₂ foi feita. A vazão média obtida foi de $2,21 \pm 6 \times 10^{-4}$ kg/s. Todavia, como o totalizador não opera na linha de reciclo não foi possível determinar se houve oscilação da vazão durante a extração.

Inicialmente pretendia-se trabalhar com a pressão no primeiro separador em 6 MPa e no segundo separador em 2 MPa. Entretanto, observou-se que a pressões inferiores a 4,5 MPa no segundo separador a bomba começava a cavitatar. Dessa forma, optou-se por utilizar no separador 1 a pressão de 6 MPa e no separador 2 pressão de 5 MPa.

O equipamento mostrou-se estável durante a operação com reciclo apresentando somente uma ligeira oscilação na pressão dos separadores, mas que era facilmente controlada através do ajuste das válvulas micrométricas na entrada dos separadores.

Os rendimentos encontrados nas extrações utilizando-se o sistema de reciclo foram próximos aos encontrados nas extrações sem a utilização do reciclo, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7– Comparação dos rendimentos globais obtidos na extração com reciclo e sem reciclo de CO₂.

Temperatura (K)	Pressão (MPa)		
	10	20	30
Com reciclo			
303,15	$2,55 \pm 0,03$	$2,63 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,04$
313,15	$2,08 \pm 0,01$	$3,00 \pm 0,04$	$3,26 \pm 0,03$
Sem reciclo			
303,15	$2,39 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,03$	$2,57 \pm 0,04$
313,15	$1,98 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,04$	$3,08 \pm 0,04$

A Figura 19 apresenta as isotermas de rendimento global obtidas pelos dados da Tabela 7.

Pode-se observar que as isotermas obtidas com a extração, utilizando-se o reciclo de CO₂, são semelhantes às encontradas na extração sem o uso de reciclo, sendo que o rendimento obtido com reciclo é em média 5% superior ao obtido sem o sistema de reciclo.

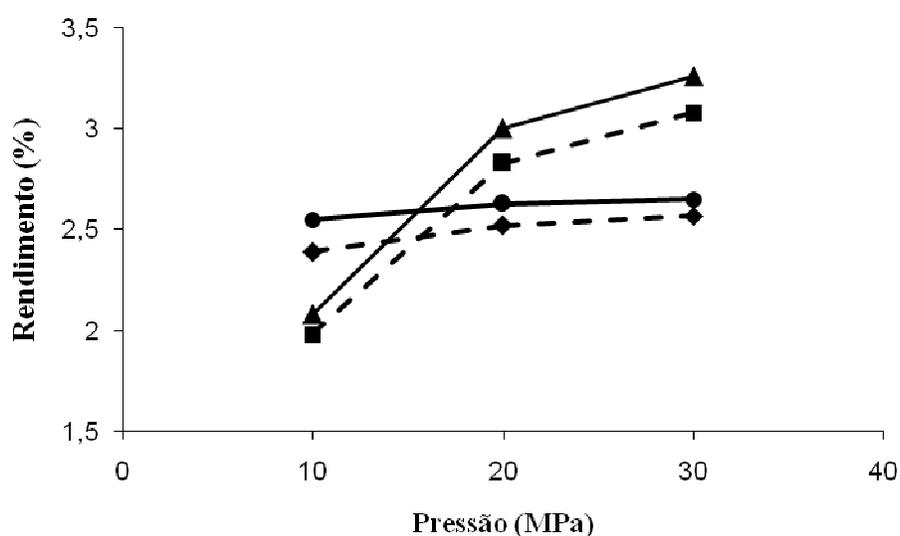


Figura 19 – Isotermas de rendimento global; Com reciclo de CO₂: ● – 303,15 K, ▲ – 313,15 K; Sem reciclo de CO₂: ◆ -- 303,15 K, ■ -- 313,15 K.

4.4 Determinação do rendimento Global com o uso de cossolvente.

Estes experimentos tiveram como objetivo determinar o rendimento global na temperatura de 318,15 K e pressões de 10, 20 e 30 MPa, utilizando a unidade SFE-I.

A macela, entretanto, apresenta uma característica especial em relação à utilização de etanol como cossolvente na extração supercrítica. Estudos anteriores desenvolvidos no LASEFI (TAKEUCHI, 2009) demonstraram que mesmo após 7 horas de extração o

esgotamento do leite não pôde ser atingido. Desta forma, estudos da cinética de extração utilizando-se etanol como cossolvente já foram realizados previamente no laboratório. Estes testes consistiram em cinéticas de extração cuja finalidade foi determinar a quantidade aproximada de solvente necessária para o esgotamento do leite de extração, a porcentagem de cossolvente que deveria ser utilizada, bem como o uso de um período estático. Para a determinação das melhores condições de pressão e temperatura foi utilizada a metodologia de PEREIRA (2005), segundo a qual a razão entre a massa de solvente/massa de alimentação (S/F) deve ser mantida constante para todos os experimentos.

Dessa forma, de acordo com TAKEUCHI (2009), foi estabelecido que para a determinação das isotermas de rendimento global (IRG) as massas de amostra deveriam ser de aproximadamente 33,0 g de macela e que a densidade do leite seria de 170 kg/m^3 . A porcentagem volumétrica de cossolvente (etanol) utilizado deverá corresponder a 20 % (v/v). De acordo com a metodologia descrita por PEREIRA (2005), a quantidade de solvente foi fixada em 1,0 kg de CO_2 .

A mistura dos solventes é realizada automaticamente pelas bombas durante a extração. O etanol entra na bomba a temperatura ambiente enquanto que o CO_2 encontra-se líquido a 263,15 K. Para essas condições, as densidades do etanol e do CO_2 são, respectivamente, $787,6 \text{ kg/m}^3$ e 1004 kg/m^3 , o que representa uma proporção de CO_2 :etanol utilizada em base mássica de 83,6:16,4 (m/m). Portanto, aproximadamente 0,196 kg de etanol foram utilizados em cada extração, o que resulta num total aproximado de 1,196 kg de solvente por experimento de rendimento global e numa razão de S/F de 36,1, aproximadamente.

Para este experimento as extrações realizadas para a determinação das IRG foram obtidas de acordo com os dados alcançados em estudos anteriores realizados no laboratório (TAKEUCHI, 2009).

Durante a extração a vazão do solvente foi mantida em $7,02 \pm 0,08 \times 10^{-5}$ kg/s. Em cada experimento o tempo de extração foi de aproximadamente 240 minutos sendo que a massa de CO₂ e a etanol utilizada por experimento foi de 1,01 kg e 0,20 kg, respectivamente. A massa de matéria-prima empacotada no leito foi $30,3 \text{ g} \pm 0,5$. O espaço vazio do leito foi preenchido com esferas de vidro. A densidade do leito foi de $196 \text{ kg/m}^3 \pm 1$. A razão entre a massa de CO₂ e massa de matéria-prima (S/F) foi mantida de 36,1.

Os dados obtidos para o rendimento global encontram-se na Tabela 8. Os resultados apresentados são a média de dois experimentos realizados. A massa total de extrato corresponde à massa obtida no frasco coletor durante a extração e a despressurização, mais a massa obtida através da lavagem da linha de extração com etanol.

Tabela 8 – Rendimentos globais obtidos nas condições de processo estudadas com uso de cossolvente.

Temperatura (K)	Pressão (MPa)		
	10	20	30
318,15	$3,20 \pm 0,05$	$2,64 \pm 0,09$	$3,49 \pm 0,07$

Observou-se que o rendimento obtido a 30 MPa é cerca de 9% maior do que o rendimento obtido a 10 MPa. Entretanto, a 20 MPa o rendimento apresenta uma redução significativa (> 17%) em relação ao rendimento obtido a 10 MPa. Quando se aumenta novamente a pressão para 30 MPa observa-se que o rendimento volta a aumentar.

TAKEUCHI (2009) encontrou rendimentos ligeiramente superiores aos demonstrados na Tabela 8. Entretanto, também foi observada uma grande redução de rendimento na pressão de 20 MPa.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de rendimentos globais obtidos na isoterma de 318,45K para a extração da macela utilizando-se somente o CO₂ como solvente bem como os dados obtidos utilizando-se CO₂ + etanol (80% – 20%, v/v).

Tabela 9 – Rendimentos globais obtidos na isoterma de 318,18 K para extrações de macela com e sem a utilização de cossolvente.

Solvente	Pressão (MPa)		
	10	20	30
CO ₂ + etanol	3,20 ± 0,05	2,64 ± 0,09	3,49 ± 0,07
CO ₂	1,40 ± 0,02	2,31 ± 0,05	2,60 ± 0,10

Pode-se observar que para todas as pressões de extração estudadas a utilização de cossolvente proporcionou o incremento do rendimento obtido. Este fato pode ser relacionado ao aumento da polaridade do solvente devido à adição do etanol. O aumento da polaridade pode ter ocasionado a extração de compostos que apresentem maior afinidade à maior polaridade.

4.5. Estudo da Cinética de Extração

4.5.1 Sem utilização de cossolvente

Primeiramente foi realizado o estudo cinético na unidade de extração SFE-I. Foi realizada a extração da “macela” na temperatura de 318,15 K e pressão de 20 MPa de forma a se determinar a curva cinética global. O ensaio foi feito em duplicata. A Figura 20 apresenta a curva cinética obtida.

Para a determinação da curva cinética utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 47,0 g de “macela”, onde a densidade do leito foi de 220 kg/m³. A vazão de CO₂ foi de 9,94 x 10⁻⁵ kg/s sendo o tempo de extração igual a 260 minutos. A massa de CO₂ utilizada foi de 1,55 kg. A razão entre a massa de CO₂ e massa de matéria-prima (S/F) foi de 32,6. O rendimento obtido após 260 minutos de extração foi de 2,25%.

Determinou-se também a curva cinética da macela na unidade de extração SFE-2x1L, sem a utilização do sistema de reciclo. A extração foi realizada na temperatura de 318,15 K e pressão de 20 MPa sendo o ensaio foi feito em duplicata. Para a determinação da curva cinética utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 143,0 g de macela, onde a densidade do leito foi de 171 kg/m³. A vazão de CO₂ foi de 1,18 x 10⁻⁴ kg/s sendo o tempo de extração igual a 215 minutos. A massa de CO₂ utilizada foi de 1,52 kg. A razão entre a massa de CO₂ e massa de matéria-prima (S/F) foi de 10,6. O rendimento obtido após 215 minutos de extração foi de 2,48%. Figura 20 apresenta a curva cinética obtida.

Comparando as curvas obtidas (Figura 20), pode-se observar que nos primeiros 50 minutos de extração o rendimento obtido em ambos os equipamentos foi próximo. Entretanto, a partir dos 50 minutos o rendimento obtido na unidade de extração SFE-2x1L foi superior ao da unidade SFE-I.

Os parâmetros cinéticos foram ajustados com o auxílio do programa SAS Learning Edition 1.0. Para a curva cinética obtida na unidade de extração SFE-I o t_{CER} foi de 48 min e o R_{CER} foi de 1,02%. Em relação a curva cinética obtida na unidade SFE-2x1L o t_{CER} foi de 53 min e o R_{CER} de 1,31%. Com os dados cinéticos foi possível calcular o custo de manufatura dos extratos.

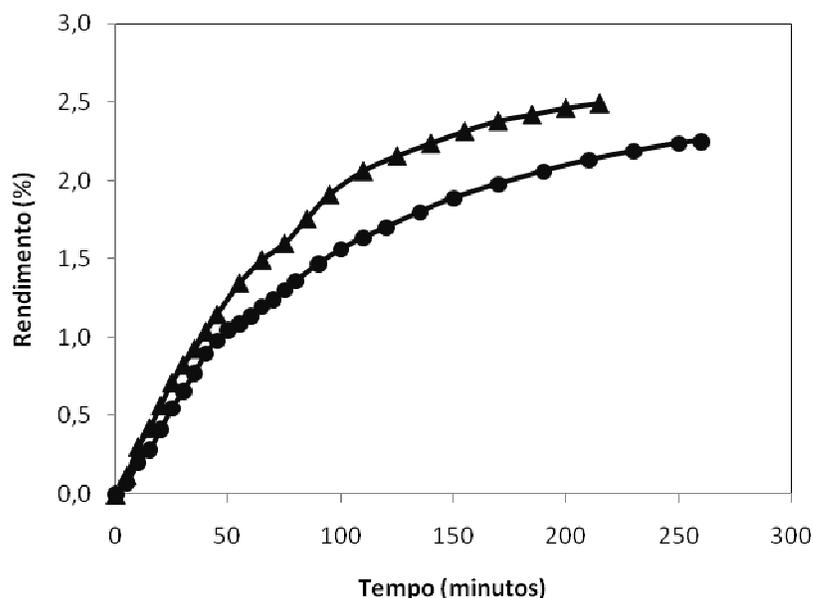


Figura 20 – Curva cinética de extração para o sistema macela/CO₂; Unidade SFE-I: ● - 318,15 K, 20 MPa / $Q_{CO_2} = 9,94 \times 10^{-5}$ kg/s; Unidade SFE-2x1L: ▲ - 318,15 K, 20 MPa / $Q_{CO_2} = 1,18 \times 10^{-4}$ kg/s

4.5.2. Com utilização de cossolvente.

Estes experimentos tiveram como objetivo determinar a cinética de extração na temperatura de 318,15 K e pressões de 10 e 30 MPa. A Figura 21 apresenta as curvas de cinéticas de extração da macela.

Para a determinação das curvas cinéticas utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 30,0 g de macela e a densidade do leito de extração foi de 210 kg/m³. A porcentagem de cossolvente (etanol) utilizada foi de 20% (v/v). De acordo com a metodologia descrita por PEREIRA (2005), a quantidade de solvente foi fixada em 1,0 kg de CO₂ e a razão de S/F foi de 32, aproximadamente. Durante a extração, a vazão do

solvente foi mantida em $7,83 \pm 0,1 \times 10^{-5}$ kg/s. Em cada experimento o tempo de extração foi de aproximadamente 220 minutos.

Os rendimentos totais após 220 minutos de extração foram de 3,03% para a extração a 318,15 K e 10 MPa e 3,26% a 318,15 K e 30 MPa.

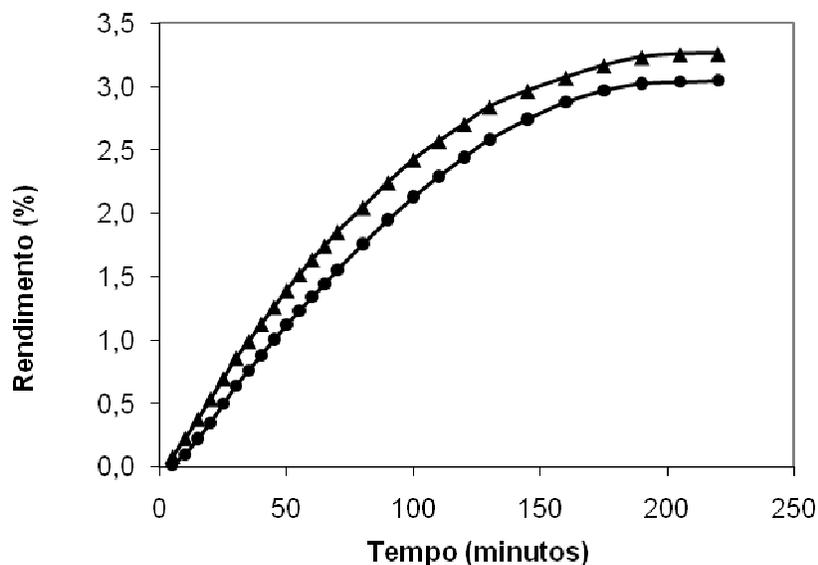


Figura 21 – Curva de extração para o sistema macela/ CO_2 /etanol (20%); 318,15 K/ $7,83 \times 10^{-5}$ kg/s; ● – 10 MPa, ▲ – 30MPa.

Os parâmetros cinéticos foram ajustados com o auxílio do programa SAS Learning Edition 1.0. Para pressão de 10 MPa o t_{CER} foi de 88 min e o R_{CER} de 1,90%, já para a pressão de 30 MPa o t_{CER} foi de 77 min e o R_{CER} de 1,97%. Com os dados cinéticos foi possível calcular o custo de manufatura dos extratos.

4.6. Cálculo de Custos de Manufatura

Foi determinado o custo de manufatura do extrato de macela a partir dos dados obtidos nos estudos cinéticos apresentados no item 4.5. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Tecanalysis 2006.

Foram considerados 4 condições de análise de acordo com a Tabela 10:

Tabela 10 – Condições estudadas na obtenção do custo de manufatura.

Condição	Equipamento	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Solvente
1	SFE-I	318,15	10	CO ₂ + etanol (80% / 20%, v/v)
2	SFE-I	318,15	30	CO ₂ + etanol (80% / 20%, v/v)
3	SFE-I	318,15	20	CO ₂
4	SFE-2x1L	318,15	20	CO ₂

Para as condições 1 e 2 de análise a vazão de solvente foi de $7,83 \times 10^{-5}$ kg/s para um tempo de extração de 220 min sendo incorporado o custo do etanol ao custo do CO₂. A massa de amostra utilizada nas extrações em laboratório foi de 30 g. Considerando a densidade do leito de 210 kg/m³, a massa necessária para preencher o volume do extrator industrial de 0,4 m³ foi de 84 kg. A razão entre a massa de “macela” no extrator e a vazão de CO₂ (F/Q) foi de 0,1064 h. Com os dados da massa de “macela” no extrator e a razão entre a massa de macela no extrator e a vazão experimental pôde-se calcular a vazão para o extrator industrial como sendo de 789,4 kg/h.

Na condição 1 o t_{CER} utilizado foi de 88 min para um rendimento (R_{CER}) de 1,90%. Para a condição 2 o t_{CER} foi de 77 min e o R_{CER} de 1,97%.

Na condição 3 considerou-se que a vazão de solvente foi de $9,94 \times 10^{-5}$ kg/s para um tempo de extração de 260 min. A massa de amostra utilizada na extração em laboratório foi

de 47 g. Considerando a densidade do leito de 220 kg/m^3 , a massa necessária para preencher o volume do extrator industrial de $0,4 \text{ m}^3$ foi de 88 kg. A razão entre a massa de “macela” no extrator e a vazão de CO_2 (F/Q) foi de 0,1313 h. Com os dados da massa de “macela” no extrator e a razão entre a massa de macela no extrator e a vazão experimental pôde-se calcular a vazão para o extrator industrial como sendo de 664 kg/h. O t_{CER} utilizado foi de 48 min para um rendimento (R_{CER}) de 1,02%.

Para a condição 4 considerou-se que a vazão de solvente foi de $1,18 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ para um tempo de extração de 215 min. A massa de amostra utilizada na extração em laboratório foi de 143 g. Considerando a densidade do leito de 171 kg/m^3 , a massa necessária para preencher o volume do extrator industrial de $0,4 \text{ m}^3$ foi de 68,4 kg. A razão entre a massa de “macela” no extrator e a vazão de CO_2 (F/Q) foi de 0,3366 h. Com os dados da massa de “macela” no extrator e a razão entre a massa de macela no extrator e a vazão experimental pôde-se calcular a vazão para o extrator industrial como sendo de 203 kg/h. O t_{CER} utilizado foi de 53 min para um rendimento (R_{CER}) de 1,31%.

A Tabela 11 apresenta os dados utilizados para o desenvolvimento dos cálculos do custo de manufatura dos extratos através do programa Tecanalysis 2006.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados nos cálculos do custo de manufatura.

Condição	Parâmetros			
	Vazão (kg/h)	Densidade do leito (kg/m^3)	t_{CER}	R_{CER}
1	789,4	210	88	1,90
2	789,4	210	77	1,97
3	664,0	220	48	1,02
4	203,0	171	53	1,31

A Tabela 12 apresenta os custos de manufatura obtidos através do programa Tecanalysis 2006.

Tabela 12 – Custos de manufatura calculados.

Condição	Custo (US\$/kg)
1	1.291,59
2	1.237,08
3	2.328,81
4	1.837,73

Na Tabela 12 observa-se que a condição 2 (30 MPa e 318,15 K) apresentou o menor custo de extração. Entretanto, nesta condição a extração foi realizada com a utilização de cossolvente que proporcionou o incremento de rendimento.

Comparando-se as condições 3 e 4, que não utilizam cossolvente, tem-se que a condição 4 é a mais favorável. Logo, o extrato obtido com o equipamento SFE-2x1L apresentou menor custo do que o extrato obtido com a unidade de extração SFE-I.

Os detalhes do cálculo do COM para cada uma das condições de análise encontram-se no ANEXO II.

5. Conclusões

A construção de uma unidade de extração supercrítica que opere com o uso de um sistema de reciclo representa uma grande vantagem econômica nos processos de extração, tendo em vista que o CO₂ ao invés de ser liberado para atmosfera é recirculado pela linha e dessa forma reutilizado.

A unidade SFE-2x1L foi montada, testada e validada no LASEFI.

Os testes realizados na unidade certificaram sua adequada montagem. O uso do ciclo PDSA foi de grande valia na execução dos testes do equipamento, permitindo-se a correção das falhas iniciais de montagem e execução bem como facilitando a localização e o ajuste de problemas.

A elaboração de um manual de operação permitiu que a metodologia de extração ao longo dos ensaios fosse mantida sempre a mesma, independente do operador do equipamento. O manual demonstrou-se eficiente para o uso do equipamento.

Para o banho de resfriamento foi calculada uma potência necessária de 28,01 W. Como o equipamento possui potência de 500 W o mesmo é capaz de resfriar o CO₂ para que ele se apresente na fase líquida e assim evite a cavitação da bomba. A área de troca térmica calculada para serpentina introduzida no banho foi de 0,15 m² e o comprimento de 4,55 m, logo o comprimento utilizado para a serpentina de 7,5 m foi satisfatório.

Para o banho de aquecimento foi calculada uma potência necessária de 52,40 W. Como o equipamento possui potência de 500 W o mesmo é capaz de aquecer o CO₂ até a temperatura de extração. A área de troca térmica calculada para a serpentina introduzida no

banho foi de 0,12 m² e o comprimento de 3,80 m, logo o comprimento de 10m utilizado para a serpentina foi satisfatório.

Os testes com os separadores demonstraram que sua pouca capacidade de volume bem como o baixo limite de pressão suportado compromete o sistema, sendo necessária a utilização de separadores maiores e que suportem pressões mais elevadas.

Os resultados dos rendimentos globais obtidos sem o uso de reciclo na unidade SFE-2x1L são comparáveis aos obtidos com a unidade de extração SFE-I o que demonstra que o equipamento apresentou reprodutibilidade.

A utilização de cossolvente proporcionou o incremento do rendimento em relação ao extrato obtido sem a utilização de cossolvente, utilizando-se a unidade de extração SFE-I. O aumento da polaridade pode ter ocasionado a extração de compostos que apresentem maior afinidade à maior polaridade.

O sistema de reciclo apresentou-se estável sendo que o rendimento encontrado foi semelhante ao obtido sem reciclo. Logo, conclui-se que o sistema de reciclo atuou de forma satisfatória, funcionando conforme o esperado.

A operação com reciclo mostrou uma deficiência em relação à medição da vazão sendo necessário um medidor de vazão na linha que possa ser utilizado com altas pressões.

O custo para o extrato obtido na unidade de extração SFE-2x1L foi US\$ 1.837,73/kg enquanto que o custo para as mesmas condições de extração (20 MPa e 318,15 K) obtido na unidade de extração SFE-I foi de US\$ 2.328,81/kg. Logo, o extrato obtido com o equipamento SFE-2x1L apresentou menor custo do que o extrato obtido com a unidade de extração SFE-I.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar:

1. Estudar o efeito de geometria do leito e do aumento de escala.
2. Avaliar novos separadores que melhorem a separação e permita-se utilizar pressões mais elevadas.
3. Estudar processos contínuos de extração.

6. Referências Bibliográfica

ARREDONDO, M. F.; BLASINA, F.; Echeverry, C.; FERREIRA, M.; Abin-Carrquiry, J. A.; LAFON, L. DAJAS, F. Cytoprotection by *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C. and some of its main flavonoids against oxidative stress. *Journal of Ethnopharmacology*, 91, 2004, 13-20.

BOSCEVSKA, M; SOVOVÁ, H. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from yarrow. *Journal of Supercritical Fluids*, 40, 2007, 360-367.

BRAVI, M; BUBBICO, R.; MANNA, F.; VERDONE, N. Process optimization in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, 2753-2764.

BRAVI, M.; SPINOGLIO, F; VERDONE, N.; ADAMI, M.; ALIBONI, A.; D'ANDREA, A.; DE SANTIS, A.; FERRI, D. Improving the extraction of α -tocopherol-enriched oil from grape seeds by supercritical CO₂. Optimization of the extraction conditions. *Journal of Food Engineering*, 78, 2007, 488-493.

BROUSSALIS, A. M.; FERRARO, G. E.; GURNI, A., COUSSIO, J. D. Phenolic constituents of four *Achyrocline* species. *Biochemical Systematics and Ecology*, 16, 1988, 401-402.

BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process. Ed. Springer, Hamburgo, Alemanha, 1994.

CARVALHO JUNIOR, R. N. Obtenção do extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, Campinas, 2004, 151p.

CARVALHO JUNIOR, R. N.; MOURA, S. L.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extracts, global yield, composition, and antioxidant activity. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005, 35, 197-204.

CONDORI, S. Q. Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas da extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenácea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, Campinas, 2005, 239p.

CORAZZA, M. L.; CARDOZO FILHO, L.; SOUZA, A. T.; MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Phase equilibrium measurements for the clove oil + CO₂ system. In: V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos - V EBFS/ V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids, 2004, Florianópolis. Caderno de Resumos do V EBFS - V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos/ V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids. Florianópolis : In Press Gráfica Digital, 2004. p. 114-114.

COSENTINO, M.; BOMBELLI, R.; CARCANO, E.; LUINI, A.; MARINO, F.; CREMA, F.; DAJAS, F.; LECCHINI, S. Immunomodulatory properties of Achyrocline satureioides (Lam.) D.C. infusion: A study on human leukocytes. *Journal of Ethnopharmacology*, 116, 2008, 501-507.

COSMETICOS. Disponível em < cosmeticosorganicosnaturais.blogspot.com>. Acesso em 12/03/2010.

CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1975, 85.

DANIELSKI, L.; MICHIELIN, E. M. Z.; FERREIRA, S. R. S. Horsetail (*Equisetum giganteum* L.) oleoresin and supercritical CO₂: Experimental solubility and empirical data correlation. Journal of Food Engineering, 78, 2007, 1054–1059.

DE SOUZA, K.C.B.; SCHAPOVAL, E.E.S.; BASSANI, V.L. Influence of excipients and technological process on anti-inflammatory activity of quercetin and Achyrocline satureioides (Lam.) D.C. extracts by oral route. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 28, 2002, 771-777.

DE SOUZA, K.C.B.; BASSANI, V.L.; SCHAPOVAL, E.E.S. Influence of excipients and technological process on anti-inflammatory activity of quercetin and Achyrocline satureioides (Lam.) D.C. extracts by oral route. Phytomedicine, 14, 2007, 102-108.

DEL VALLE, J. M; AGUILERA, J. M. Review: High pressure CO₂ extraction. Fundamentals and applications in the food industry. Food Science and Technology International. 5, 1999, 1-24.

DEL VALLE, J. M; DE LA FUENTE, J. C.; CARDARELLI, D. A. Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America. Journal of Food Engineering, 67, 2005, 35-57.

DESMARCHELIER, C.; COUSSIO, J.; CICCIA, G. Antioxidant and free radical scavenging effects in extracts of the medicinal herb Achyrocline satureioides (Lam) DC. (“Marcela”). Brazilian Journal of Medical and Biological Research. 31, 1998, 1163-1170.

DICAS DE JARDINAGEM. Disponível em < www.dicasdejardinagem.com.br>. Acesso em 02/03/2010.

DICKEL, M. L.; RATES, S. M. R.; RITTER, M. R. Plants popularly used for losing weight purposes in Porto Alegre, South Brazil. *Journal of Ethnopharmacology*, 51, 2007, 997-1000.

ESQUÍVEL, M.M.; BERNARDO-GIL, M.G.; KING, M.B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 1999, 16, 43-58.

FERRARO, G. E.; NORBETO, C.; COUSSIO, J.D. Polyphenols from *Achyrocline satureioides*. *Phytochemistry*, 20, 1981, 2053-2054.

FERREIRA, E. Metodologia para análise e solução de problemas. Método de solução de Problemas “QC Story”. Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, 2005.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of oil from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO₂. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17, 1997. 384-388.

FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti (*Mauritia flexuosa*), a fruit from the Amazon region. *Journal of Supercritical Fluids*, 14, 1999, 247-256.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 18, 2000, 35-47.

GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1993, 26, 401-407.

GUAN, W.; LI, S.; YAN, R.; TANG, S.; QUAN, C. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods *Food Chemistry*, 101, 2007, 1558-1564.

GUGLIUCCI, A.; MENINI, T. Three different pathways for human LDL oxidation are inhibited in vitro by water extracts of the medicinal herb *Achyrocline satureioides*. *Life Sciences*, 71, 2002, 693-705.

HNATYSZYN, O.; MOSCATELLI, V.; RONDINA, R.; COSTA, M.; ARRANZ, C.; BALASZCZUK, A.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Flavonoids from *Achyrocline satureioides* with relaxant effects on the smooth muscle of Guinea pig corpus cavernosum. *Phytomedicine*, 11, 2004, 366-369.

JACOBS, M. *The chemical analysis of food and food products*. 3a ed. Robert Krieger Publishing Co. inc., p.22-23, 1973.

KADARIAN, C.; BROUSSALIS, A. M; MIÑO, J.; LOPEZ, P.; GORZALCZANY, S.; FERRARO, G.; ACEVEDO, C. Hepatoprotective activity of *Achyrocline satureioides* (Lam) D. C. *Pharmacological Research*, 45, 2002, 57-61.

KERN, D. Q. *Processos de Transferência de Calor*. Ed. McGraw Hill Book Company, México, 1999.

KHAJEH, M.; YAMINI, Y.; SEFIDKON, F.; BAHRAMIFAR, N. Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*, 86, 2004, 587-591.

LANGELOH, A.; SCHENKEL, E. P. Atividade antiespasmódica do extrato alcoólico de marcela (*Achyrocline satureioides* (Lam.) D.C., compositae) sobre a musculatura lisa genital de ratos. *Caderno de Farmácia*, 1, 1985, 38-44.

LEAL, P. F.; QUEIROGA, C. L.; RODRIGUES, M. V. N.; MONTANARI JUNIOR, I.; MEIRELES, M. A. A. Global Yields, Chemical Compositions, and Antioxidant activities of extracts from *Achyrocline alata* and *Achyrocline satureioides*. *Pharmacognosy Magazine*, 2, 2006, 153-159.

LEMOS, G.C.S.; OLIVEIRA, L. O.; EBERLI, B. B.; MOTTA, O. V.; FOLLY, M. M. Bactericidal activity of macela (*Achyrocline satureioides* (Lam.) DC. and jaborandi-falso (*Piper aduncum* L.) against strains of *Staphylococcus aureus* isolated from subclinical bovine mastitis. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 3, 2000, 67-72.

LORENZO, D.; ATTI-SERAFINI, L.; SANTOS, A. C.; FRIZZO, C. D.; PAROUL, N.; PAZ, D.; DELLACASSA, E.; Moyna, P. *Achyrocline satureioides* Essential Oils from Southern Brazil and Uruguay. *Planta Medica*. 66, 2000, 476-477.

MARTINEZ, J.; MONTEIRO, A.R.; ROSA, P.T.V.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELES, M.A.M. Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng.Chem. Res.*, 2003, 42, 1057-1063.

MARTÍNEZ, J. ; ROSA, P. T. V. ; MEIRELES, M. ANGELA A. Extraction of Clove and Vetiver Oils with Supercritical Carbon Dioxide: Modeling and Simulation. *The Open Chemical Engineering Journal*, v. 1, p. 1-7, 2007.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid desing data (2001-2003). *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 7, 2003, 321-330.

MESQUITA, A. L.; CORRÊA, D. B.; PÁDUA, A. P.; GUEDES, M. L. O.; GOTTLIEB, O. R. Flavonoids from four compositae species. *Phytochemistry*, 25, 1986, 1255-1256.

MOURA, L.S. Obtenção por extração supercrítica do funcho (*Foeniculum vulgare*): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos, e do equilíbrio de fases. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, Campinas, 2004, 149p.

MOURA, L.S.; CARVALHO JR., R.N.; STEFANINI, M.B.; MING, L.C.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 2005, 212-219.

MORQUIO, A.; RIVERA-MEGRET, F.; DAJAS, F. Photoprotection by Topical Application of *Achyrocline satureioides* ('Marcela'). *Phytotherapy Research*, 19, 2005, 486-490.

NIST (National Institute of Standards and Technology). Disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 04 out. 2009.

NOBREGA, L.P., MONTEIRO, A.R., MEIRELES, M.A.A., MARQUES, M.O.M. Comparation of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with that obtained with pressurized dioxide carbon, *Ciência Tecnologia Aliment.* 17, 4, 1997.

NODARI, R. O., GUERRA, M. P. Biodiversidade: aspectos biológicos, geográficos, legais e éticos. In Simões et al. (Eds.). *Farmacognosia: da planta ao medicamento* (p. 833). Universidade - UFRGS: Porto Alegre, Brasil. 1999.

PASQUEL-RUIZ, A. P. Extração dos glicosídeos da estévia com fluidos pressurizados. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, Campinas, 1999, p.170.

PEREIRA, C. G. Obtenção de extratos de leiteira de dois irmãos (*Tabernaemontana catharinensis* A.D.C.), cidrão (*Aloysia thiphilla* L’Herit Britton) e manga (*Mangifera indica* L.) por extração supercrítica: estudo dos parâmetros de processo, caracterização e atividade antioxidante dos extratos. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, DEA – FEA – Unicamp, Campinas, SP, 2005.

PEREIRA, C. G.; GUALTIERI, I. P.; MEIRELES, M. A. A. Effect of Different Extraction Processes on the Recovery of Extracts from *Achyrocline satureioides* D.C.: An Evaluation of Antioxidant Activity. *Separation Science and Technology*. 2008, 43: 6, p.1549-1563.

PERRUT, M. Supercritical fluid application: industrial development and economic issues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, p.4531-4535.

PHILLIPSON, J. D. Phytochemistry and medicinal plants. *Phytochemistry*, 56, 2001, 237-243.

POLYDORO, M.; DE SOUZA, K. C. B.; ANDRADES, M. E.; DA SILVA, E. G.; BONATTO, F.; HEYDRICH, J.; DAL-PIZZOL, F.; SCHAPOVAL, E. E. S.; BASSANI, V. L.; MOREIRA, J. C. F. Antioxidant, a pro-oxidant and cytotoxic effects of *Achyrocline satureioides* extracts. *Life Sciences*, 74, 2004, 2815-2826.

PROGRAMA BLACK BELT. Modelo de melhoria e ferramentas de qualidade. Programa Black Belt. UNICAMP, 2007.

PUHLMANN, J.; KNAUS, U.; TUBARO, L.; SCHAEFER, W.; WAGNER, H. Immunologically active metallic ion-containing polysaccharides of *Achyrocline satureioides*. *Phytochemistry*, 31, 1992, 2617-2621.

REN, W.; QIAO, Z.; WANG, H.; ZHU, L.; ZHANG, L. Flavonoids: Promising Anticancer Agents. *Medicinal Research Reviews*. 23, 2003, 519-534.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*, 10, 1997, 1-37.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*, 38, 2006, 146-166.

RIVERA, F.; GERVAZ, E.; SERE, C.; DAJAS, F. Toxicological studies of the aqueous extract from *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC (Marcela) *Journal of Ethnopharmacology*, 95, 2004, 359-362.

RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A. A.; MARQUES, M. O. M.; Determination of the solubility of extracts from clove essential oil ScCO₂: a standardization of the dynamic method. *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*. In CD-ROM, 2000.

ROSA, P. T. R.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994-2003). *Journal of Supercritical Fluids*, 35, 2005a, 109-117.

ROSA, P. T. R.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, 49, 2005b, 235-240.

RUFFA, M.J.; FERRARO, G.; WAGNER, M.L.; CALCAGNO, M.L.; CAMPOS, R.H.; CAVALLARO, L. Cytotoxic effect of Argentine medicinal plant extracts on human hepatocellular carcinoma cell line. *Journal of Ethnopharmacology*, 22, 2002, 335-339.

SANTOS, A. L. G.; RIPOLL, D.; NARDI, N.; BASSANI, V. L. Immunomodulatory Effect of *Achyrocline satureioides* (LAM.) D.C. Aqueous Extracts. *Phytotherapy Research*, 13, 1999, 65-66.

SENNA, E. L.; PETROVICK, P. R.; ORTEGA, G. G.; BASSANI, V. L. Preparation and Characterization of Spray-dried Powders from *Achyrocline satureioides* (Lam.) DC Extracts. *Phytotherapy Research*. 11, 1997, 123-127.

SILVA, R.E.; MACHADO, R.; RITTER, M. R. Espécies de “Macela” utilizadas como medicinais no Rio Grande do Sul. *Pesquisas, Botânicas*, 2007, 58, 395-406.

SOARES, T. S. ; MOTA, J. H. ; VIEIRA, M. C. . Avaliação econômica da produção comercial de *Achyrocline alata* e *Achyrocline satureioides*. In: Congresso Brasileiro de Olericultura, 47, 2007, Porto Seguro - BA. Horticultura Brasileira. Disponível em http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev_1/A149_T58_Comp.pdf.

SOUZA, A. T.; CORAZZA, M.L.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R.; MEIRELES, M.A.M. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO₂. *J. Chem. Eng. Data*, 2004a, 49, 352-356.

SOUZA, A. T. ; GUIRARDELLO, R. ; CORAZZA, M. L. ; CARDOZO FILHO, L.; MEIRELES, M. A. A. Modeling the phase equilibrium of the clove oil + CO₂ system. In: V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos - V EBFS/ V Brazilian Meeting on

Supercritical Fluids, 2004, Florianópolis. Caderno de Resumos do V EBFS - V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos/ V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids. Florianópolis : In Press Gráfica Digital, 2004b. p. 115-115.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ .I. Modeling of extraction curves. Chemical Engineering Science, 1994, 49, 409-414.

SUFFREDINE, I. B.; SADER, H. S.; GONÇALVES, A. G.; REIS, A. O.; GALES, A. C.; VARELLA, A. D.; YOUNES, R. N. Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest, Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 37, 2004, 379-384.

TAKEUCHI, T. M. ; LEAL, P. F. ; ROSA, P. T. V. ; MEIRELES, M. A. A. Impact of Non-Ideal Flash Separation on the Economical Evaluation of Clove Bud Oil Obtained via Supercritical Technology. In: VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, 2006, Morélia. Proceedings of the VII EQUIFASE. México, 2006.

TAKEUCHI. T. M.; MEIRELES, M. A. A. Study of bed geometry influence on the kinetics of supercritical fluids extraction of *Achyrocline satureioides*. I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids. PROSCIBA. 2007.

TAKEUCHI. T. M. Extração de macela, cravo-da-india e vetiver : aspectos tecnológicos e econômicos. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Unicamp, Campinas, 2009.

TAKEUCHI. T. M.; RUBANO, M. L.; MEIRELES, M. A. A. Characterization and Functional Properties of Macela (*Achyrocline satureioides*) Extracts Obtained by

Supercritical Fluid Extraction Using Mixtures of CO₂ Plus Ethanol. Food Bioprocess Technol, 2009.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of desorption at supercritical conditions. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1989, 35, 1029-1031.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., & SHAEIWITZ, J. A. Analysis, synthesis, and design of chemical process. PTR, Upper Saddle River: Prentice Hall. 1998.

VEDAMARAN, N.; BRUNNER, G.; SRINIVASA KANNAN, C.; RAMABRAHMAM, B.V.; RAO, P.G. Solubility of N-CBZ derivatised amino acids in supercritical carbon dioxide. Journal of Supercritical Fluids, 30, 119-125, 2004.

VELLUTI, A.; SANCHIS, V.; RAMOS, A. J.; EGIDO, J.; MARÍN, S.. Inhibitory effect of cinnamon, clove, lemongrass, oregano and palmarose essential oils on growth and fumonisin B1 production by *Fusarium proliferatum* in maize grain International Journal of Food Microbiology, 89, 2003, 145-154.

WENQIANG, G.; SHUFEN, L.; RUIXIANG, Y.; SHAOKUN, T.; CAN, Q. Comparison of essential oils clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. Food Chemistry, 101 , 1558-1564, 2007.

Anexo I

Considerou-se inicialmente o escoamento do CO₂ dentro da serpentina como o escoamento dentro de um tubo circular com raio r . O escoamento através de um tubo encontra-se completamente limitado ao seu interior, dessa forma um balanço de energia pode ser utilizado para saber como a transferência convectiva total de calor (q_{conv}) está relacionada com a diferença entre as temperatura de entrada e de saída do tubo.

Na Figura 22 pode-se observar o escoamento no interior de um tubo, com uma vazão mássica constante, \dot{m} , onde ocorre transferência de calor por convecção na superfície interna do tubo.

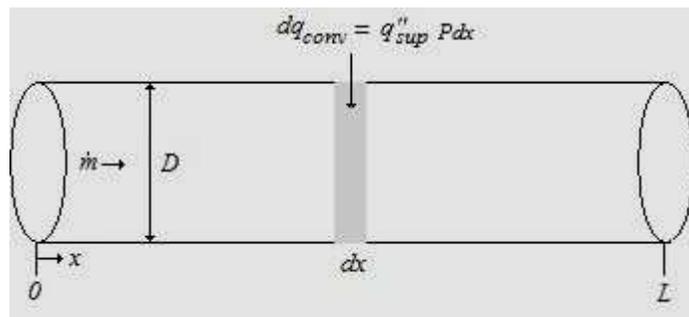


Figura 22 – Escoamento interno no interior de um tubo

A partir da lei de conservação de energia aplicada ao volume diferencial mostrado na Figura 22, tem-se que:

$$dq_{conv} = \dot{m} c_p dT_m \quad (53)$$

Onde:

dq_{conv} = elemento diferencial de transferência de calor;

c_p = calor específico do fluido;

dT_m = elemento diferencial de temperatura.

Integrando a Equação (53) para toda a extensão do tubo, isto é, desde a entrada, e , até a saída, s , segue-se:

$$q_{conv} = \dot{m}c_p(T_{m,e} - T_{m,s}) \quad (54)$$

Onde q_{conv} é a taxa total de transferência de calor no tubo e, $T_{m,e}$ e $T_{m,s}$ são as temperaturas médias de entrada e saída, respectivamente.

A taxa de transferência de calor por convecção também pode ser escrita como:

$$dq_{conv} = q''_{sup} P dx \quad (55)$$

Onde P é o perímetro da superfície da tubulação ($P = \pi D$). Desta forma, igualando as Equações (53) e (55) para dq_{conv} obtêm-se:

$$\frac{dT_m}{dx} = \frac{q''_{sup} P}{\dot{m}c_p} \quad (56)$$

A lei do resfriamento de Newton pode ser representada pela expressão:

$$q''_{sup} = h_{loc}(T_{sup} - T_m) \quad (57)$$

Sendo h_{loc} o coeficiente local de transferência de calor por convecção, T_{sup} a temperatura na superfície do tubo e T_m a temperatura média do fluido. Substituindo então q''_{sup} na Equação (56), tem-se:

$$\frac{dT_m}{dx} = \frac{h_{loc} P}{\dot{m}c_p} \Delta T; \Delta T = T_{sup} - T_m \quad (58)$$

Considerando que a temperatura superficial do tubo é constante, uma vez que ela se manterá em contato com a água de refrigeração do banho, obtém-se:

$$\frac{dT_m}{dx} = -\frac{d(\Delta T)}{dx} = \frac{P}{\dot{m}c_p} h_{loc} \Delta T \quad (59)$$

Separando as variáveis e integrando da entrada até a saída do tubo:

$$\int_{\Delta T_s}^{\Delta T_e} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -\frac{P}{\dot{m}c_p} \int_0^L h_{loc} dx \quad (60)$$

$$\ln \frac{\Delta T_e}{\Delta T_s} = -\frac{PL}{\dot{m}c_p} \bar{h}_L = -\frac{A_{sup}}{\dot{m}c_p} \bar{h}_L \quad (61)$$

Onde \bar{h}_L é o valor médio de h_{loc} em todo o tubo e $A_{sup} = P \cdot L$ é a área superficial do tubo.

Segue-se então que, arrumando a Equação (61) em função de mc_p e multiplicando ambos os termos por $(\Delta T_e - \Delta T_s)$ tem-se:

$$\dot{m}c_p = -\frac{A_{sup} \bar{h}_L}{\ln \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s} \right)} \times (\Delta T_e - \Delta T_s) \quad (62)$$

$$\dot{m}c_p (\Delta T_e - \Delta T_s) = -\frac{(\Delta T_e - \Delta T_s)}{\ln \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s} \right)} A_{sup} \bar{h}_L \quad (63)$$

Tomando-se então a Equação (64) para a taxa total de transferência de calor:

$$q_{conv} = \dot{m}c_p (T_{m,e} - T_{m,s}) = \dot{m}c_p [(T_{sup} - T_{m,e}) - (T_{sup} - T_{m,s})] \quad (64)$$

Obtém:

$$q_{conv} = \dot{m} c_p (\Delta T_s - \Delta T_e) \quad (65)$$

Substituindo a Equação (63) na Equação (65) obtém-se a equação para resfriamento de Newton para toda a superfície do tubo:

$$q_{conv} = \bar{h}_L A_{sup} \Delta T_{ml} \quad (66)$$

Onde ΔT_{ml} é a média logarítmica das diferenças de temperatura para todo o comprimento do tubo.

$$\Delta T_{ml} = \frac{(\Delta T_s - \Delta T_e)}{\ln\left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e}\right)} \quad (67)$$

Em muitos casos é mais conveniente utilizar a temperatura do meio (T_{∞}) ao invés da temperatura da superfície do tubo T_{sup} . Sendo assim:

$$\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e} = \frac{T_{\infty} - T_{m,s}}{T_{\infty} - T_{m,e}} \quad (68)$$

Dessa forma, a expressão para a taxa total de transferência de calor é dada por:

$$q = \bar{U} A_{sup} \Delta T_{ml} \quad (69)$$

Onde U é o coeficiente global de transferência de calor. A partir dessa equação é possível determinar a área de troca térmica. Contudo, é necessário determinar previamente o coeficiente de transferência global.

Anexo II

Neste anexo são apresentados os dados de saída do programa Tecanalysis utilizado para a estimativa do custo de manufatura.

Condição 1: COM para extrato de macela produzido a 10 MPa e 318,15 K, com utilização de cossolvente, na unidade de extração SFE-I.

Initial Data	
Initial Investment:	Investment Name: 2 × 400 L (Lavipharm) Price (US\$): 2.000.000,00 Volume (cm ³): 0,40
Total Annual Operation Time (h):	7920
Operation Labor Cost (US\$/h):	3
Raw Material Cost (US\$/MT):	18490
Initial Humidity (%):	6,8
Final Humidity (%):	6,8
Grinding And Drying Cost (US\$/MT):	30
CO2 Cost (US\$/kg):	0,1
Lost of CO2 (% Of Total Used in a Cycle):	2
Electrical Power Cost (US\$/Mcal):	0,0703
Cooling Water Cost (US\$/Mcal):	0,0837
Saturated Steam (5 barg) Cost (US\$/Mcal):	0,0133
Depreciation (%/Year):	10
Sea Freight Cost (US\$/MT.km):	0
Sea Freight Distance (Km):	0
Total Road Freight Cost (US\$/MT.km):	0

Operational Data	
Extraction Time (min):	88
Extraction Temperature (K):	318,15
Extraction Pressure (MPa):	10
Flash Tank Pressure (MPa):	4
CO2 Flowrate (kg/h):	789,4
Bed Density (kg/m³):	210

Scale-Up Model	
Constant ratio between mass of raw material and CO₂ mass flowrate yield (kg of extract / kg of raw material):	0,0190

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0
Liquid Waste (US\$):	0
Gas Waste (US\$):	0

Resultados

Fraction of Investment	
Total Investment (US\$) - IT:	2.000.000,00
Column Volume (m³) - Cv:	0,40

Operational Labor Cost			
Equipment	Hmo/Hop	Total Hmo (h)	Cost (US\$)
Extractor	1	7920	23.760,00
Flash Distillation	0,1	792	2.376,00
Condenser	0,1	792	2.376,00
CO ₂ Tank	0,5	3960	11.880,00
Pump	0,05	396	1.188,00
Heat Exchange	0,1	792	2.376,00
Total			43.956,00

Raw Material Cost	
Solid Matter Cost (US\$) – CLG	8.387.064,00
CO₂ used in the Process (kg)	6.252.048,00
Lost of CO₂ (%)	2,00
CO₂ Specific Cost (US\$/kg)	0,10
CO₂ Cost (US\$) – CCO₂	12.504,10
Preprocessing Cost (US\$) – CPP	13.608,00
Sea Cargo Cost (US\$) – CTM	0,00
Road Cargo Cost (US\$) – CRC	0,00
Raw Material Cost (US\$) – CRM	8.413.176,10

Utility Cost			
Equipment	Energy (Mcal)	Specific Cost (US\$/MCal)	Cost (US\$)
Flash Distillation	113.172,93	0,0133	1.505,20
Condenser	-319.145,38	0,0837	26.712,47
Pump	8.898,23	0,0703	625,55
Heat Exchange	200.633,51	0,0133	2.668,43
Total			31.511,64

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0,00
Liquid Waste (US\$):	0,00
Gas Waste (US\$):	0,00
Total (US\$) - CWT:	0,00

Cost of Manufacturing			
Variable	Value (US\$)	Value in COM (US\$)	% of COM
Investment (US\$) - IT	2.000.000,00	607.407,40	5,45
Raw Material (US\$) - CRM	8.413.176,10	10.386.636,98	93,13
Operation Labor (US\$) - COL	43.956,00	120.200,67	1,08
Utilities (US\$) - CUT	31.511,64	38.903,26	0,35
Waste Treatment (US\$) - CWT	0,00	0,00	0,00
Cost of Manufacturing (US\$) - COM	11.153.148,30		
Mass of Extract (kg)	8.635,18		
Specific Cost (US\$/kg)	1.291,59		

Condição 2: COM para extrato de macela produzido a 30 MPa e 318,15 K, com utilização de cossolvente, na unidade de extração SFE-I.

Initial Data	
Initial Investment:	Investment Name: 2 X 400 L (Lavipharm) Price (US\$): 2.000.000,00 Volume (cm ³): 0,40
Total Annual Operation Time (h):	7920
Operation Labor Cost (US\$/h):	3
Raw Material Cost (US\$/MT):	18490
Initial Humidity (%):	6,8
Final Humidity (%):	6,8
Grinding And Drying Cost (US\$/MT):	30
CO2 Cost (US\$/kg):	0,1
Lost of CO2 (% Of Total Used in a Cycle):	2
Electrical Power Cost (US\$/Mcal):	0,0703
Cooling Water Cost (US\$/Mcal):	0,0837
Saturated Steam (5 barg) Cost (US\$/Mcal):	0,0133
Depreciation (%/Year):	10
Sea Freight Cost (US\$/MT.km):	0
Sea Freight Distance (Km):	0
Total Road Freight Cost (US\$/MT.km):	0

Operational Data	
Extraction Time (min):	77
Extraction Temperature (K):	318,15
Extraction Pressure (MPa):	30
Flash Tank Pressure (MPa):	4
CO2 Flowrate (kg/h):	789,4
Bed Density (kg/m³):	210

Scale-Up Model	
Constant ratio between mass of raw material and CO2 mass flowrate yield (kg of extract / kg of raw material):	0,0197

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0
Liquid Waste (US\$):	0
Gas Waste (US\$):	0

Resultados

Fraction of Investment	
Total Investment (US\$) - IT:	2.000.000,00
Column Volume (m³) - Cv:	0,40

Operational Labor Cost			
Equipment	Hmo/Hop	Total Hmo (h)	Cost (US\$)
Extractor	1	7920	23.760,00
Flash Distillation	0,1	792	2.376,00
Condenser	0,1	792	2.376,00
CO2 Tank	0,5	3960	11.880,00
Pump	0,05	396	1.188,00
Heat Exchange	0,1	792	2.376,00
Total			43.956,00

Raw Material Cost	
Solid Matter Cost (US\$) – CLG	9.585.217,00
CO2 used in the Process (kg)	6.252.048,00
Lost of CO2 (%)	2,00
CO2 Specific Cost (US\$/kg)	0,10
CO2 Cost (US\$) – CCO2	12.504,10
Preprocessing Cost (US\$) – CPP	15.552,00
Sea Cargo Cost (US\$) – CTM	0,00
Road Cargo Cost (US\$) – CRC	0,00
Raw Material Cost (US\$) – CRM	9.613.272,68

Utility Cost			
Equipment	Energy (Mcal)	Specific Cost (US\$/MCal)	Cost (US\$)
Flash Distillation	225.235,06	0,0133	2.995,63
Condenser	-319.145,38	0,0837	26.712,47
Pump	61.315,16	0,0703	4.310,46
Heat Exchange	57.121,22	0,0133	759,71
Total			34.778,26

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0,00
Liquid Waste (US\$):	0,00
Gas Waste (US\$):	0,00
Total (US\$) - CWT:	0,00

Cost of Manufacturing			
Variable	Value (US\$)	Value in COM (US\$)	% of COM
Investment (US\$) - IT	2.000.000,00	607.407,40	4,81
Raw Material (US\$) - CRM	9.613.272,68	11.868.237,67	93,90
Operation Labor (US\$) - COL	43.956,00	120.200,67	0,95
Utilities (US\$) - CUT	34.778,68	42.936,13	0,34
Waste Treatment (US\$) - CWT	0,00	0,00	0,00
Cost of Manufacturing (US\$) - COM	12.638.781,86		
Mass of Extract (kg)	10.216,63		
Specific Cost (US\$/kg)	1.237,08		

Condição 3: COM para extrato de macela produzido a 20 MPa e 318,15 K, sem utilização de cossolvente, na unidade de extração SFE-I.

Initial Data	
Initial Investment:	Investment Name: 2 X 400 L (Lavipharm) Price (US\$): 2.000.000,00 Volume (cm ³): 0,40
Total Annual Operation Time (h):	7920
Operation Labor Cost (US\$/h):	3
Raw Material Cost (US\$/MT):	18490
Initial Humidity (%):	6,8
Final Humidity (%):	6,8
Grinding And Drying Cost (US\$/MT):	30
CO2 Cost (US\$/Kg):	0,1
Lost of CO2 (% Of Total Used in a Cycle):	2
Electrical Power Cost (US\$/Mcal):	0,0703
Cooling Water Cost (US\$/Mcal):	0,0837
Saturated Steam (5 barg) Cost (US\$/Mcal):	0,0133
Depreciation (%/Year):	10
Sea Freight Cost (US\$/MT.km):	0,01
Sea Freight Distance (Km):	0
Total Road Freight Cost (US\$/MT.km):	0

Operational Data	
Extraction Time (min):	48
Extraction Temperature (°C):	45
Extraction Pressure (bar):	200
Flash Tank Pressure (bar):	40
CO2 Flowrate (kg/h):	664
Bed Density (kg/m³):	220

Scale-Up Model	
Constant ratio between mass of raw material and CO2 mass flowrate yield (kg of extract / kg of raw material):	0,0102

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0
Liquid Waste (US\$):	0
Gas Waste (US\$):	0

Resultados

Fraction of Investment	
Total Investment (US\$) - IT:	2.000.000,00
Column Volume (m³) - Cv:	0,40

Operational Labor Cost			
Equipment	Hmo/Hop	Total Hmo (h)	Cost (US\$)
Extractor	1	7920	23.760,00
Flash Distillation	0,1	792	2.376,00
Condenser	0,1	792	2.376,00
CO2 Tank	0,5	3960	11.880,00
Pump	0,05	396	1.188,00
Heat Exchange	0,1	792	2.376,00
Total			43.956,00

Raw Material Cost	
Solid Matter Cost (US\$) – CLG	16.108.490,00
CO2 used in the Process (kg)	5.258.880,00
Lost of CO2 (%)	2,00
CO2 Specific Cost (US\$/kg)	0,10
CO2 Cost (US\$) – CCO2	10.517,76
Preprocessing Cost (US\$) – CPP	26.136,00
Sea Cargo Cost (US\$) – CTM	0,00
Road Cargo Cost (US\$) – CRC	0,00
Raw Material Cost (US\$) – CRM	16.145.141,76

Utility Cost			
Equipment	Energy (Mcal)	Specific Cost (US\$/MCal)	Cost (US\$)
Flash Distillation	173.283,38	0,0133	2.304,67
Condenser	-268.447,59	0,0837	22.469,06
Pump	29.969,05	0,0703	2.106,82
Heat Exchange	77.182,78	0,0133	1.026,53
Total			27.907,09

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0,00
Liquid Waste (US\$):	0,00
Gas Waste (US\$):	0,00
Total (US\$) - CWT:	0,00

Cost of Manufacturing			
Variable	Value (US\$)	Value in COM (US\$)	% of COM
Investment (US\$) - IT	2.000.000,00	607.407,40	2,94
Raw Material (US\$) - CRM	16.145.141,76	19.932.273,44	96,32
Operation Labor (US\$) - COL	43.956,00	120.200,67	0,58
Utilities (US\$) - CUT	27.907,09	34.453,19	0,17
Waste Treatment (US\$) - CWT	0,00	0,00	0,00
Cost of Manufacturing (US\$) - COM	20.694.334,70		
Mass of Extract (kg)	8.886,24		
Specific Cost (US\$/kg)	2.328,81		

Condição 4: COM para extrato de macela produzido a 20 MPa e 318,15 K, sem utilização de cossolvente, na unidade de extração SFE-2x1L.

Initial Data	
Initial Investment:	Investment Name: 2 X 400 L (Lavipharm) Price (US\$): 2.000.000,00 Volume (cm ³): 0,40
Total Annual Operation Time (h):	7920
Operation Labor Cost (US\$/h):	3
Raw Material Cost (US\$/MT):	18490
Initial Humidity (%):	6,8
Final Humidity (%):	6,8
Grinding And Drying Cost (US\$/MT):	30
CO2 Cost (US\$/Kg):	0,1
Lost of CO2 (% Of Total Used in a Cycle):	2
Electrical Power Cost (US\$/Mcal):	0,0703
Cooling Water Cost (US\$/Mcal):	0,0837
Saturated Steam (5 barg) Cost (US\$/Mcal):	0,0133
Depreciation (%/Year):	10
Sea Freight Cost (US\$/MT.km):	0,01
Sea Freight Distance (Km):	0
Total Road Freight Cost (US\$/MT.km):	0

Operational Data	
Extraction Time (min):	53
Extraction Temperature (°C):	45
Extraction Pressure (bar):	200
Flash Tank Pressure (bar):	40
CO2 Flowrate (kg/h):	203
Bed Density (kg/m³):	171

Scale-Up Model	
Constant ratio between mass of raw material and CO2 mass flowrate yield (kg of extract / kg of raw material):	0,0131

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0
Liquid Waste (US\$):	0
Gas Waste (US\$):	0

Resultados

Fraction of Investment	
Total Investment (US\$) - IT:	2.000.000,00
Column Volume (m³) - Cv:	0,40

Operational Labor Cost			
Equipment	Hmo/Hop	Total Hmo (h)	Cost (US\$)
Extractor	1	7920	23.760,00
Flash Distillation	0,1	792	2.376,00
Condenser	0,1	792	2.376,00
CO2 Tank	0,5	3960	11.880,00
Pump	0,05	396	1.188,00
Heat Exchange	0,1	792	2.376,00
Total			43.956,00

Raw Material Cost	
Solid Matter Cost (US\$) – CLG	11.339.490,00
CO2 used in the Process (kg)	1.607.760,00
Lost of CO2 (%)	2,00
CO2 Specific Cost (US\$/kg)	0,10
CO2 Cost (US\$) – CCO2	3.215,52
Preprocessing Cost (US\$) – CPP	18.398,31
Sea Cargo Cost (US\$) – CTM	0,00
Road Cargo Cost (US\$) – CRC	0,00
Raw Material Cost (US\$) – CRM	11.361.105,56

Utility Cost			
Equipment	Energy (Mcal)	Specific Cost (US\$/MCal)	Cost (US\$)
Flash Distillation	52.976,70	0,0133	704,59
Condenser	-82.070,57	0,0837	6.869,31
Pump	9.162,23	0,0703	644,10
Heat Exchange	23.596,54	0,0133	313,83
Total			8.531,84

Waste Treatment Cost	
Solid Waste (US\$):	0,00
Liquid Waste (US\$):	0,00
Gas Waste (US\$):	0,00
Total (US\$) - CWT:	0,00

Cost of Manufacturing			
Variable	Value (US\$)	Value in COM (US\$)	% of COM
Investment (US\$) - IT	2.000.000,00	607.407,40	4,11
Raw Material (US\$) - CRM	11.361.105,56	14.026.056,01	95,00
Operation Labor (US\$) - COL	43.956,00	120.200,67	0,81
Utilities (US\$) - CUT	8.531,84	10.533,13	0,07
Waste Treatment (US\$) - CWT	0,00	0,00	0,00
Cost of Manufacturing (US\$) - COM	14.764.197,20		
Mass of Extract (kg)	8.033,93		
Specific Cost (US\$/kg)	1.837,73		