



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO



ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – EPQB

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE
DESTERPENÇÃO DO ÓLEO DE LARANJA *CITRUS SINENSIS***

Victor de Mello Santos

Engenheiro Químico

Rio de Janeiro

2019

Victor de Mello Santos

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE
DESTERPENAÇÃO DO ÓLEO DE LARANJA *CITRUS SINENSIS***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadoras: Prof^a Verônica Calado - D.Sc.

Prof^a Ninoska Bojorge Ramirez - D.Sc.

Rio de Janeiro

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Victor de Mello Santos

SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE DESTERPENAÇÃO DO ÓLEO DE LARANJA *CITRUS SINENSIS*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em _____ / _____ / _____

Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc., UFRJ

Ninoska Isabel Bojorge Ramirez, D.Sc., UFF

Suely Pereira Freitas, D.Sc., UFRJ

Álvaro José Boareto Mendes, D.Sc., IME

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

S237s Santos, Victor de Mello
SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DO PROCESSO DE
DESTERPENIZAÇÃO DO ÓLEO DE LARANJA CITRUS SINENSIS /
Victor de Mello Santos. -- Rio de Janeiro, 2019.
86 f.

Orientadora: Verônica Maria de Araújo Calado.
Coorientadora: Ninoska Isabel Bojorge Ramirez.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de
Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Laranja. 2. Resíduo . 3. Limoneno. 4. Linalol.
5. Simulação . I. Calado, Verônica Maria de Araújo,
orient. II. Ramirez, Ninoska Isabel Bojorge ,
coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que antes de tudo me deu fé, coragem e força me fazendo acreditar que essa desafiadora e difícil caminhada seria possível.

Aos meus pais e toda sua igreja pelo suporte e força que me deram em oração.

Agradeço aos meus amigos Caio, João, Thiago e Vinicius que se tornaram minha família no Rio de Janeiro.

Às minhas amigas Dominique e Luciane por terem sempre me incentivado a seguir em frente e não desistir dos meus objetivos.

Aos meus primos Clarissa e Leandro com os conselhos e suporte oferecido.

Aos meus amigos Alfredo e Felipe pelas dicas e a ajuda oferecida.

Agradeço também a CNPq pelo incentivo ao desenvolvimento da pesquisa, a todos os professores por terem compartilhado seu conhecimento, aos meus colegas de turma que me acompanharam e incentivaram a dar sempre o melhor durante o mestrado.

Um abraço especial a Professora Dr. Ninoska Ramirez, e a Professora Dr. Verônica Calado pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

*Sobre tudo o que se deve guardar,
guarda o teu coração, porque dele procedem
às fontes da vida.*

Provérbios 4:23

RESUMO

SANTOS, Victor de Mello. **Simulação e análise econômica do processo de desterpenação do óleo de laranja *Citrus Sinensis***. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A grande produção de laranjas leva à geração de toneladas de subprodutos. Nesse sentido, o estudo é motivado devido ao grande potencial de transformar resíduos da indústria alimentícia, como o óleo obtido das cascas de laranja, em produtos de maior valor agregado, como o Limoneno e Linalol, que chegam a ter valor comercial até quatro vezes maior que sua matéria-prima. Portanto, utilizando um simulador comercial, buscou-se estudar e analisar a viabilidade econômica do processo de extração de Limoneno e Linalol com CO₂ supercrítico do óleo da casca da laranja *Citrus Sinensis*. O processo é implementado no simulador em fluxo contínuo, utilizando o modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para descrever a interação entre o Limoneno e CO₂. De modo a proporcionar um processo otimizado, foi realizado um Planejamento Fatorial 3³ com o *Software* Statistica, visando determinar as melhores condições de operação das variáveis do processo, como temperatura, pressão e vazão de alimentação de solvente. A partir dos resultados simulados encontrados, foi confirmado que o uso do CO₂ como fluido supercrítico mostrou-se eficaz na extração de Limoneno do óleo da casca de laranja. O estudo das variáveis do processo, dentro da faixa estudada, mostrou que a quantidade de alimentação de CO₂ teve influência no rendimento global do processo. A análise da faixa de temperatura e da faixa de pressão mostrou que o processo de separação do Limoneno do CO₂ é fortemente favorecido a 40°C, e pressão em torno de 30 bar. O rendimento global máximo obtido no processo de desterpenação do óleo da casca de laranja *Citrus Sinensis* foi de 97,5%. A análise da viabilidade econômica mostrou que o processo proposto de desterpenação é viável, com retorno de capital inferior a um ano, com uma margem de lucro superior a 69% ao ano.

Palavras-Chaves: Laranja. Resíduo. Limoneno. Linalol. Simulação de Processos.

ABSTRACT

SANTOS, Victor de Mello. **Simulation and economic analysis of the desterpenation process of *Citrus Sinensis* orange oil.** Rio de Janeiro, 2019. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Process Engineering) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The large production of oranges leads to the generation of tons of by-products. In this sense, the study is motivated due to the great potential of transforming food industry residues, such as oil obtained from orange peels, into higher added value products, for example, Limonene and Linalool, which have a commercial value up to four times greater than its raw material. Therefore, using a commercial simulator, we aimed at studying and analyzed the economic viability of the Limonene and Linalool extraction process with supercritical CO₂ of the orange peel oil *Citrus Sinensis*. The process is implemented to a specific simulator in a continuous flow, using the Soave-Redlich-Kwong thermodynamic model (SRK). In order to provide an optimized process, a 3³ factorial design was used to determine the best operating conditions of the process variables such as temperature, pressure, and solvent feed rate. From the simulated results, it was confirmed that CO₂ as a supercritical fluid was effective in extracting Limonene from orange peel oil. The study of the process variables within the analyzed range showed that the amount of CO₂ had influenced the overall yield of the process. The analysis of temperature range and pressure range showed that the Limonene separation process of CO₂ is strongly favored at 40°C, and at pressure around 30 bar. The maximum overall yield obtained in the *Citrus Sinensis* orange peel oil decontamination process was 97.5%. The economic viability analysis of the process showed that Limonene production is profitable, returning the investment in less than one year, with a profit margin above 69% per year.

Key-words: Orange. Residue. Limonene. Linalool. Simulation Process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Morfologia da laranja.	5
Figura 2: Composição Química da Laranja doce.	6
Figura 3: Sistema Agroindustrial Citrícola.	7
Figura 4: Demanda do mercado de óleos essenciais em todo o mundo de 2010 a 2020 (em milhões de toneladas).	19
Figura 5: Diferentes funções químicas atribuídas a monoterpenos e monoterpenoides.	21
Figura 6: Estrutura química do Limoneno.	22
Figura 7: Estrutura química do Linalol.	23
Figura 8: Diagrama de fases para o CO ₂	28
Figura 9: Fluxograma do processo de desterpenação com fluido supercrítico.	35
Figura 10: Passos para realizar a simulação.	36
Figura 11: Designer® do processo de desterpenação do óleo de laranja.	39
Figura 12: Modelo da árvore de decisão.	40
Figura 13: Esquema representativo da Coluna de Extração Líquido-Vapor.	42
Figura 14: Demanda de operadores por equipamento utilizado no processo.	47
Figura 15: Gasto energético nas etapas de condensação, de aquecimento, de separação e de transporte.	47
Figura 16: Gráfico de Pareto para rendimento máximo de Limoneno. Os fatores e suas interações que apresentam significância estatística são aqueles em que as barras excedem à linha tracejada, correspondente ao p-level de 0,05.	53
Figura 17: Gráficos das médias exibindo as tendências do rendimento de obtenção de Limoneno em relação à temperatura, pressão e quantidade de alimentação de solvente.	54
Figura 18: Superfície de resposta 3D da interação entre as variáveis independentes no rendimento do processo.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades dos componentes de óleos cítricos obtidos por prensagem a frio	15
Tabela 2: Principais óleos essenciais no mercado mundial	18
Tabela 3: Exemplos de estudos sobre os processos extração supercrítica, em função das matérias-primas, extratos obtidos e as variáveis de processo otimizadas referenciadas na literatura	27
Tabela 4: Sumário dos componentes simulados	37
Tabela 5: Planejamento Fatorial 3 ³	44
Tabela 6: Parâmetros de avaliação econômica para a totalidade dos projetos	44
Tabela 7: Resumo dos equipamentos utilizados no processo	45
Tabela 8: Custo de matéria-prima	46
Tabela 9: Simulação de parâmetros	52
Tabela 10: Custo de Manufatura estimado do projeto sem CRW	56
Tabela 11: Análise econômica para o processo de desterpenação do óleo de laranja	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AACE	Association for the Advancement of Cost Engineering International
CNA	Conselho nacional da Agricultura
CO ₂	Dióxido de Carbono
COL	Cost of Operational Labor
CRM	Cost of Raw Material
CRW	Cost of Waste Treatment
CUT	Cost of Utilities
EFS.	Extração com Fluido Supercrítico
ELV	Equilíbrio-Líquido-Vapor
FAOSTAT	Food and Agriculture Organization Statistical Database
FCI	Fixed Cost of Investment Fundecitrus Fundo de Defesa da Citricultura
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFRA	International Fragrance Association
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
MESH	Massa, Equilíbrio, Somatórios e Entalpia
NRTL	Non-Random Two-Liquid
NTP	National Toxicology Program
OE	Óleo essencial
P	Pressão
PIB	Produto Interno Bruto
PPM	Partes por milhão
PR	Peng-Robinson
RPC	Resíduo de processamento cítrico
SLCC	Suco de Laranja Concentrado Congelado
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Temperatura
V	Vapor

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE SÍMBOLOS	XI
SUMÁRIO	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Laranja <i>Citrus Sinensis</i>	5
3.1.1. Panorama geral da citricultura.....	7
3.1.1.1. Panorama da Citricultura no Brasil	9
3.2. Resíduos da Indústria da Laranja.....	11
3.3. Óleos essenciais.....	13
3.3.1. Mercado de Óleos essenciais no Mundo.....	16
3.3.2. Mercado de Óleos essenciais no Brasil.....	19
3.4. Compostos Terpênicos	21
3.5. Compostos Oxigenados.....	23
3.6. Desterpenação	24
3.7. Métodos de Extração	25
3.7.1. Fluidos supercríticos.....	25
3.8. Simulador de processo	30
3.8.1. SuperPro Designer®	30
3.8.1.1. Análise econômica.....	33
3.9. Análise Estatística	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Metodologia para implementar o processo de Simulação.....	36
4.1.1. Modo de operação.....	36
4.2. Definição da composição das correntes	37

4.2.1. Correntes de alimentação	37
4.3. Construção do diagrama de fluxo do processo de desterpenação	38
4.3.1. Correntes de saída	38
4.4. Modelo termodinâmico.....	40
4.4.1. Processo de Extração	41
4.4.2. Separação do Limoneno na corrente do refinado	42
4.3 Processo da Simulação	43
4.4 Planejamento Experimental.....	43
4.5 Análise de viabilidade econômica	44
4.5.2 Custo de Investimento Fixo (FCI).....	45
4.5.3 Custo de Matéria-Prima (CRM).....	45
4.5.4 Custos de mão-de-obra (COL).....	46
4.5.5 Custo de utilidades (CUT).....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1. Extrator	49
5.2. Efeito da razão de alimentação óleo essencial/CO ₂	50
5.3. Análise do Separador (Flash01)	51
5.4. Recuperação de CO ₂	56
5.5. Viabilidade econômica do processo	56
6. CONCLUSÕES	58
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
9. ANEXOS	70
10. APÊNDICES.....	71
10.1. Resumo da avaliação econômica do processo de desterpenação do óleo da casca de laranja.....	71

1. INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais possuem expressiva importância no mercado internacional, movimentando no ano de 2011 cerca de US\$ 3,57 bilhões em importações e cerca de US\$ 3,54 bilhões em exportações (GONÇALVES, 2017).

Utilizadas por indústrias de bebidas, de cosméticos, de fármacos e de aditivos naturais, os óleos essenciais são matérias-primas de origem vegetal (NAVARRETE *et al.*, 2011). Um tipo de óleo essencial que se destaca nacionalmente é o de laranja, e o Brasil se destaca no mercado global como o maior produtor mundial de laranjas.

De toda a produção agroindustrial nacional de laranjas, cerca de 80% é destinada às indústrias produtoras de suco e 20% ao mercado doméstico ou ao consumo *in natura* (NEVES *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2013). Em 2017, o Brasil produziu cerca de 70% do suco de laranja industrial do mundo, muito à frente do rival mais próximo, EUA, que produziu apenas 10%. A maior colheita aconteceu no período de 2017/2018 e fez com que o Brasil produzisse 400 milhões de caixas de 60 kg de laranja, nas quais cerca de 65% foram exportadas para a Europa (KACEY CULLINEY, 2018).

A *Citrus Sinensis* L Osb. é a espécie da laranja da qual o Brasil é o maior produtor do mundo e também o maior exportador de suco da fruta, o qual chega a quase todos os países (ALCANTARA, 2017). A técnica geralmente utilizada para produção de suco de laranja é a prensagem a frio (CARVALHO *et al.*, 2012). Nela, são extraídos simultaneamente o suco e o óleo presentes na casca do fruto. Após a extração, eles são separados. O óleo extraído é composto principalmente por hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados. Dentre os oxigenados, encontram-se, por exemplo, os aldeídos e os álcoois, que são os componentes que mais interessam para as indústrias que necessitam de compostos responsáveis pelo aroma do óleo. Entretanto, a maior parcela do óleo de laranja é composta por terpenos, sendo esta superior a 90% em massa (REVERCHON *et al.*, 1997).

Os terpenos são alcenos naturais que apresentam na sua composição ligações duplas de carbono (C = C) e possuem alta instabilidade a

fatores como temperatura e exposição a oxigênio. Portanto, a presença dominante de terpenos no óleo de laranja faz com que a concentração de compostos oxigenados no óleo seja um critério de qualidade, pois representa a redução de componentes instáveis, bem como o aumento no teor de componentes responsáveis pelo odor e sabor. A forma de aumentar a concentração dos compostos oxigenados é realizada por meio do processo de desterpenação (GONÇALVES *et al.*, 2015).

Tradicionalmente, obtêm-se os óleos essenciais pela extração com solventes orgânicos ou pela destilação (CHEMAT *et al.*, 2015). No entanto, tais métodos apresentam certos problemas, como a separação do solvente e do extrato após o processamento, geralmente por evaporação, o que pode vir a degradar compostos termolábeis, por exemplo (ARCE *et al.*, 2008).

Além disso, a crescente busca por processos que requeiram menos energia conduz não somente a comunidade acadêmica como também a indústria a pesquisar novas operações de separação. Para tanto, surgem os fluidos supercríticos como alternativa aos métodos mais comuns, uma vez que podem ser utilizados a relativamente baixas temperaturas. Geralmente utiliza-se o dióxido de carbono como solvente, por ser relativamente barato, inerte e atóxico; além disso as propriedades que determinam seu ponto crítico - temperatura e pressão críticas - não assumem valores muito elevados (DIAZ *et al.*, 2005).

A extração de compostos terpênicos, utilizando dióxido de carbono como solvente, ocupa um lugar de destaque nas pesquisas nacionais sobre a tecnologia de fluidos supercríticos (MATILHA *et al.*, 2008). As razões do crescente aumento de pesquisas nacionais envolvendo a extração de compostos terpênicos e oxigenados dos óleos essenciais com fluidos supercríticos são várias, destacando-se a obtenção de produtos com grande valor agregado no mercado como: Limoneno e Linalol, amplamente utilizados pelas indústrias de cosméticos e alimentícia (SHARMA *et al.*, 2017).

A indústria tem sido cada vez mais pressionada devido à crescente demanda por produtos alimentícios e farmacêuticos de origem renovável. O Brasil possui uma flora abundante e diversificada favorecendo essa obtenção de novos produtos naturais.

Existe uma escassez de trabalhos de simulação computacional que discutam profundamente o processo de desterpenação e o estudo das variáveis do processo. A utilização da simulação torna-se viável devido à possibilidade de realizar otimizações e análises do processo de desterpenação utilizando fluidos supercríticos.

O simulador permite a mudança das condições operacionais proporcionando a verificação de distintos cenários. Dessa maneira, a simulação aliada a um planejamento experimental foi utilizada neste trabalho para permitir explorar a utilização de CO₂ supercrítico como fluido de extração, e estudar as variáveis significativas do processo, não apenas nas fases iniciais, mas adentrando no comportamento da coluna de extração e das torres de separação. Além disso, o simulador possibilitou a realização da análise da viabilidade econômica para implementação do processo de desterpenação do óleo da casca de laranja em escala industrial.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de desterpenação do óleo da casca de laranja utilizando um fluido supercrítico como solvente extrator empregando um simulador comercial.

2.1. Objetivos Específicos

De modo a estudar o processo de desterpenação do óleo da casca de laranja e entender a influência das variáveis sobre o rendimento do processo, os seguintes objetivos específicos devem ser atingidos:

- a) Avaliar a eficiência do CO₂ supercrítico como fluido de extração de Limoneno do óleo da casca de laranja.
- b) Estudar a significância estatística das variáveis envolvidas no processo, analisando dentro dos limites preestabelecidos as melhores condições de operação de simulação do processo.
- c) Analisar a eficiência da torre de separação na obtenção de Limoneno puro.
- d) Analisar a viabilidade econômica do processo proposto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Laranja *Citrus Sinensis*

A laranja pertence ao grupo dos cítricos, que também inclui o limão, a tangerina, a lima, o pomelo, a cidra, entre outros. São originários da Ásia, na região onde hoje estão China, Índia e Malásia. Cientificamente, é classificada em duas espécies: *Citrus Sinensis* (laranja-doce) e *Citrus aurantium* (laranja-azeda). No grupo da laranja-doce destacam-se as variedades Pêra (maturação semi-tardia), Natal (tardia), Valencia (tardia), Bahia (semiprecoce), Baianinha (semi-precoce), Lima, Piralima, Hamlim (semi-precoce), a laranja azeda é representada pelas laranjas-da-terra.

Entre todas as plantas cítricas, a laranjeira é a mais conhecida mundialmente. A laranja foi levada da Ásia para a África, depois para a Europa e chegou à América trazida pelos portugueses (PEGORARO *et al.*, 2012). No Brasil, logo no início da colonização, a laranja encontrou no país melhores condições para vegetar e produzir do que nas próprias regiões de origem, expandindo-se por todo o território nacional (NEVES *et al.*, 2010).

Hoje em dia, as laranjas são cultivadas em climas tropicais e subtropicais e, morfologicamente, elas são compostas por semente, vasos de suco, endocarpo, flavedo e albedo (AWAN *et al.*, 2013), como mostra a Figura 1.

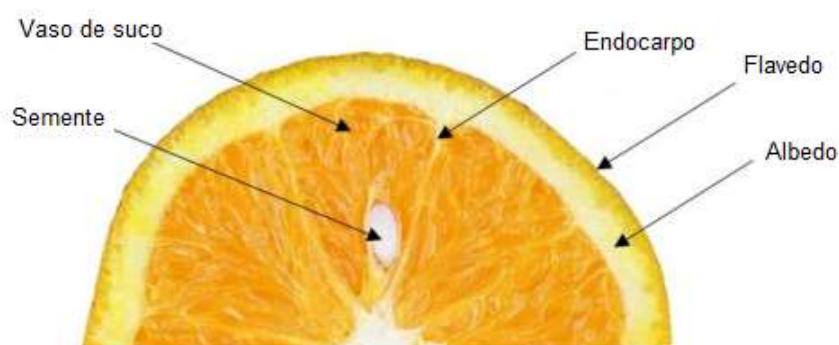


Figura 1: Morfologia da laranja.

Fonte: Adaptado (REIS, 2010).

A laranja pêra é uma fruta bastante consumida in natura e utilizada para a produção de suco e geleias por possuir um sabor adocicado (PEREIRA, 2008). Estudos determinam que 50% da fruta são convertidos em suco enquanto o restante é transformado em bagaço, conhecido também como resíduo de processamento cítrico (RPC) (WILKINS *et al.*, 2007). Esse fruto possui um formato mais alongado com casca fina e lisa, coloração amarelo-avermelhada e uma polpa succulenta. O clima do Brasil favorece o período de colheita dessa variedade de laranja, que ocorre de março a dezembro (PEREIRA, 2008).

A laranja apresenta 72-86% de água, além de polissacarídeos como a celulose, hemicelulose e pectina e açúcares fermentáveis como glicose, frutose e arabinose (RAB *et al.*, 2010). As quantidades desses componentes são mostradas na Figura 2.

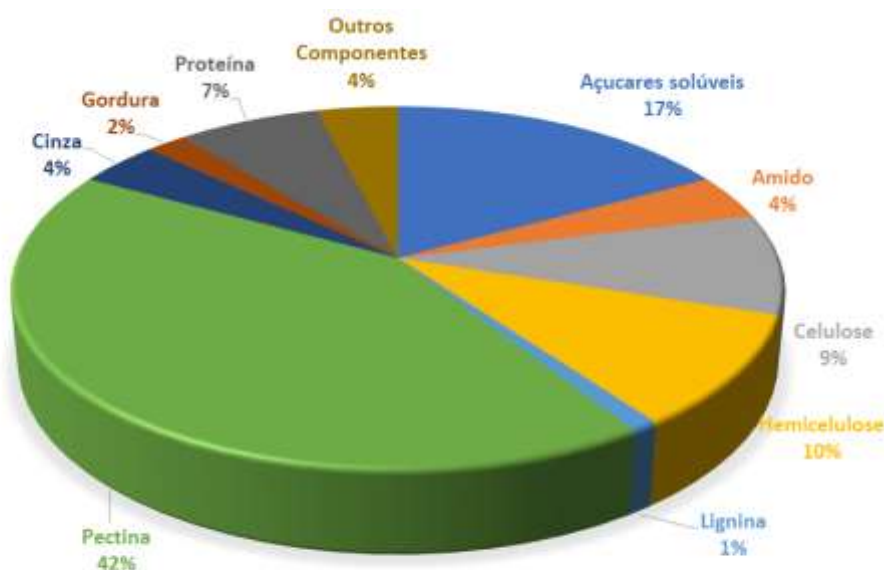


Figura 2: Composição Química da Laranja doce.

Fonte: (WIKANDARI *et al.*, 2015).

Na Figura 2, os outros componentes referem-se a quantidades pequenas de hesperidina, vitamina C (ácido ascórbico) e ácidos orgânicos como: oxálico, cítrico, malônico e málico. Segundo BERMEJO *et al.*, (2011), a casca da laranja apresenta em sua composição flavonoides, principalmente flavonoides polimetoxilados, carotenoides, terpenoides, como o Limoneno e Linalol; e outros óleos voláteis, além

de macro nutrientes como cálcio e potássio. Por isso a laranja é considerada um alimento de alto valor nutricional.

3.1.1. Panorama geral da citricultura

A citricultura se subdivide basicamente nos seguintes produtos finais: a fruta in natura ou o suco da fruta. Como mostra a Figura 3, existem outros produtos derivados das frutas, um co-produto que têm atraído atenção são óleos essenciais.



Figura 3: Sistema Agroindustrial Citrícola.

Fonte: (ZULIAN *et al.*, 2013).

Além de ser o maior produtor mundial de laranjas, o Brasil também é o maior exportador do suco de laranja, atendendo a diversos países. Segundo o diretor executivo da Citrus-BR, Ibiapaba Netto, entre os meses de julho de 2017 e junho de 2018, os volumes embarcados totalizaram 1.150.714 toneladas de suco de laranja concentrado, congelado equivalente a 66 graus brix ante 894.669 mil toneladas exportadas na safra 2016/17. A escala brix é utilizada na indústria de alimentos para medir a quantidade aproximada de açúcares em sucos de fruta, vinhos e na indústria de açúcar. Os dados são convertidos a 66 graus brix para permitir a comparação entre produtos diferentes.

Os principais importadores do suco de laranja brasileiro são a União Europeia, Estados Unidos, Japão e China. Até novembro de 2016, as exportações da bebida para a União Europeia somaram US\$ 1,13 bilhões, equivalente a 1,5 milhões de toneladas. Os Estados Unidos importaram US\$ 311,61 milhões, 485,1 mil toneladas de suco. No ano de 2016 foram exportados US\$ 900 milhões para o Japão e US\$ 53,7 milhões para a China, correspondente a 57,1 e 30,8 mil toneladas, respectivamente (FRANCO, 2016).

Em faturamento, as exportações somaram um total de US\$ 2,107 bilhões, crescimento de 30% em relação ao valor de US\$ 1,62 bilhão registrado no mesmo período da safra anterior, sendo que o Brasil é responsável por 34% da produção mundial de suco de laranja e 75% do que ele produz são exportados. Ou seja, de cada cinco copos de suco de laranja consumidos no mundo, três são produzidos nas fábricas brasileiras e, além disso, o suco de laranja é a bebida de frutas mais consumida no mundo, com 35% de participação entre os sucos (NEVES *et al.*, 2010).

Com o resultado desse sucesso na produção citrícola, e segundo o presidente da Comissão Nacional de Fruticultura, do Conselho nacional da Agricultura (CNA), Antônio Marcos Ribeiro do Prado, “os números gerados pela citricultura têm grande importância no aumento do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. São aproximadamente R\$ 9 bilhões e 250 mil empregos criados na área rural”. Cabe destacar que outro setor que está ganhando destaque mundial dentro do sistema agroindustrial citrícola é o mercado de óleos essenciais cítricos. O Brasil encontra-se entre os principais países fornecedores dos óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os quatro grandes produtores mundiais (ZULIAN *et al.*, 2013). Segundo dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), No ano de 2011, o Brasil chegou a exportar cerca de 25 milhões de quilos de óleo essencial de laranja, que renderam aproximadamente 112 milhões de dólares (ARAGÃO, 2013).

Ao analisar os dados da *Food and Agriculture Organization Statistical Database* (FAOSTAT), o maior banco de dados mundial de estatísticas de alimentos e agricultura, em 2017, nota-se que o Brasil é o maior produtor mundial de laranja e produziu em 2016 um total de 14.350.000 toneladas, o maior volume desde 2001. Esse montante foi cultivado em 843.088 hectares de terras brasileiras e representou 27,5% do total produzido no mundo. A produtividade da safra não apresenta

grandes variações entre 2011 e 2016, resultando, aproximadamente, em 22 mil laranjas por hectare. Os Estados Unidos ocupam o segundo lugar, mas têm uma proporção bem menor de laranjas produzidas: 5.371.000 em 2016, que representa 9,8% da produção mundial (FAO, 2016)

O Sudeste é a região que mais produz laranjas no Brasil, com uma expressiva produção de 78,73% do total nacional, sendo o estado de São Paulo o representante mais significativo, dominando 72,28% da produção brasileira na safra 2015/2016 (IBGE, 2018). Apenas a produção no estado de São Paulo é superior ao segundo maior produtor mundial, a China. Segundo a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos, de acordo com um levantamento realizado pelo Fundo de Defesa da Citricultura – Fundecitrus, a safra de laranja no cinturão citrícola de São Paulo e triângulo mineiro em 2015/2016 foi de 300,65 milhões de caixas de 40,8 kg cada, o que equivale a pouco menos de 12,3 milhões de toneladas do fruto (NEVES *et al.*, 2010).

3.1.1.1. Panorama da Citricultura no Brasil

O Brasil já conseguiu uma boa eficiência na cadeia citrícola. Desde mudas e viveiros certificados, plantio e cultivo da laranja, produção do suco de laranja até a distribuição internacional em sistemas integrados a granel com caminhões-tanques, terminais portuários e navios dedicados que levam ao consumidor europeu, norte-americano e asiático produtos citrícolas com dezenas de especificações e blends para as mais variadas aplicações com uma excelência inigualável. Tudo isso com competência e know-how nacional. Produz-se a metade do suco de laranja do planeta, cujas exportações trazem de US\$ 1,5 bilhão a US\$ 2,5 bilhões por ano ao país (NEVES, 2014). Em praticamente 50 anos, a cadeia produtiva trouxe diretamente do consumidor mundial de suco de laranja quase US\$ 60 bilhões ao Brasil a preços de hoje.

Essa riqueza está distribuída em centenas de empresas diretamente ligadas ao setor, em milhares de propriedades rurais, gerando mais de 200 mil empregos diretos e indiretos, recolhendo impostos, movimentando estabelecimentos como a Escola Técnica Edson Galvão, em Itapetininga-SP; Qualiciclo Agrícola, em Limeira-SP; Citrograf Mudas Cítricas, em Ipeúna-SP; André Brinquedos, Morada do Sol e FMC, em Araraquara-SP; Restaurante Pantheon e a Casa da Cultura, em Matão-

SP; Supermercado Alvorada, em Itápolis-SP; Fido Construções Metálicas, em Olímpia-SP; Guarnieri Veículos, em Colina-SP; Mercadão dos Tratores, em São José do Rio Preto-SP; Bar Café da Esquina, em Catanduva; Auto Posto Pratão, em Prata-MG; e outras tantas empresas localizadas nos quase 400 municípios paulistas que se dedicam ao cultivo da laranja, de onde saem 80% da produção nacional. Em todo o Brasil são mais de 3.000 municípios onde a cultura está presente (NEVES *et al.*, 2010).

Ultimamente o mercado doméstico de laranja in natura se tornou um grande consumidor da produção brasileira. Mais de 100 milhões de caixas de laranja (40,8 kg), equivalentes a aproximadamente 30% da produção nacional, são consumidas pelo povo brasileiro, que tem à sua disposição uma fruta nutritiva e saudável a um preço competitivo, o sonho de milhares de pessoas ao redor do mundo (CITRUSBR, 2016).

Em todo o mundo, a produção de citrinos é de cerca de 80 milhões de toneladas por ano. Quase 33% das culturas, incluindo laranjas, limões, toranjas e tangerinas, são processadas industrialmente para a produção de suco, onde cerca de metade dos citros processados, incluindo cascas, membrana do segmento e sementes, acabam como resíduos (WILKINS *et al.*, 2007).

Devido a esse percentual tão representativo que é destinado à indústria produtora de suco, surge um problema: a elevada quantidade de resíduo resultante do processamento. Na produção de suco, mais de 50% do peso da fruta torna-se resíduo (casca, polpa, sementes), que na maior parte das vezes é descartado, sendo utilizado como matéria-prima para alimentação animal ou, simplesmente, queimado (SAHRAOUI *et al.*, 2011; REZZADORI *et al.*, 2012). Isso causa problemas econômicos e ambientais, como alto custo de transporte, falta de locais de despejo e acúmulo de material de alto conteúdo orgânico. A partir dos dados da Citrus-BR (2016), na safra de 2015/2016, apenas no cinturão citrícola de São Paulo e triângulo mineiro, foi estimado que a quantidade de resíduos provenientes da indústria de suco, foi cerca de 4,9 milhões de toneladas.

O Brasil está colocado mundialmente como o maior produtor e exportador do suco de laranja, o que gera o acúmulo de toneladas de subprodutos, sendo que tais resíduos possuem grande potencial nutritivo e econômico. Os materiais de descartes são cascas, albedo, sementes, aparas e vesículas que possuem

capacidade econômica e nutricional elevada (CARVALHO *et al.*, 2012). Vários estudos têm proposto outros usos para os resíduos da laranja.

Atualmente, tem se fortalecido a ideia de sustentabilidade e responsabilidade ambiental. Consumidores e empresas estão mais exigentes quanto à qualidade dos produtos e preocupados com os impactos ambientais gerados pela sua produção e descarte. Em virtude desse pensamento, é crescente o interesse por desenvolver tecnologias ambientalmente seguras, que garantam a qualidade dos produtos, gerando o mínimo de rejeito possível e aproveitando os coprodutos da sua produção.

3.2. Resíduos da Indústria da Laranja

Atualmente o uso principal dos resíduos da laranja é como complemento para a ração animal, tendo boa aceitação por bovinos e caprinos. Uma das alternativas para melhorar a gestão desses resíduos e agregar valor ao subproduto é a implementação de novos processos para sua recuperação, por exemplo, pela produção de fertilizantes orgânicos, pectina, bio-óleos, óleos essenciais e compostos antioxidantes, ou como substrato para a produção de diversos compostos com alto valor agregado, como proteínas microbianas, ácidos orgânicos, etanol, enzimas e metabólitos secundários e materiais adsorventes biologicamente ativos. Essas são excelentes alternativas para evitar a poluição ambiental e agregar valor a essas substâncias (Abecitrus, 2008). Apesar de todas essas possibilidades, os resíduos das indústrias de suco de laranja permanecem em sua maior parte inutilizados (GARZÓN; HOURS, 1992).

Após a extração do suco das laranjas, a casca, as sementes e a polpa são geralmente transformadas em farelo peletizado para alimentação animal. Entre os resíduos líquidos derramados no meio ambiente, o resíduo conhecido como “água amarela” é de grande preocupação, pois possui alto teor de matéria orgânica, tornando-se um agente com alto potencial poluidor (REZZADORI *et al.*, 2012)

Outra alternativa bastante rentável para os resíduos gerados durante o processamento da laranja é a extração de óleos essenciais, ou seja, óleos voláteis extraídos da casca de frutas cítricas (CARVALHO *et al.*, 2012). Esses óleos essenciais têm diversas aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia. O

Limoneno é uma fração oleosa considerado uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico sendo utilizada na produção de tintas e solventes.

Além disso, esses óleos podem conter compostos com atividade biológica, como os limonóides e seus glicosídeos, que causam a inibição de tumores cancerígenos induzidos em ratos, camundongos e hamsters. Várias técnicas podem ser usadas para a extração de óleo essencial, como extração supercrítica, hidrodestilação, destilação e micro-ondas (VIUDA-MARTOS *et al.*, 2008; REZZADORI; BENEDETTI, 2009).

De acordo com a CitrusBr (2018), existem algumas formas de explorar os potenciais desses resíduos como:

a) Comminuted Citrus Base: Produto resultante da moagem da fruta inteira ou de um pouco de suco concentrado misturado à casca moída, utilizado como ingrediente para bebidas à base de frutas.

b) Polpa: São os gomos de suco rompidos e paredes internas do fruto que sobram após o processo de extração do suco. Pode ser re-adicionada ao suco.

c) Suco extraído da polpa: Suco obtido após a lavagem da polpa, contendo sólidos provenientes da fruta. Pode ser usado em bebidas à base de frutas ou como fonte de açúcares.

d) Óleo da casca de laranja (Cold-Pressed Oil): Óleo extraído da casca de laranja, utilizado na produção de compostos para bebidas, cosméticos e produtos químicos.

e) Essência: Composta pelos componentes resultantes do processo de evaporação, separados em uma fase aquosa e uma oleosa. Ambas as fases são matérias-primas para as indústrias de bebidas e alimentos e podem ser re-adicionadas ao suco.

f) D-Limoneno ou Terpeno Cítrico: O principal componente do óleo da casca da laranja. É utilizado nas indústrias de plásticos como matéria-prima para a fabricação de resinas sintéticas e adesivos.

g) Farelo de Polpa Cítrica: Produto resultante do processamento do suco, formado a partir dos resíduos úmidos do fruto, que passam por processo de secagem e formam uma forragem concentrada transformada em Pellets, os quais servem de alimentação fibrosa de ovelhas e gado.

h) Pectina: Produto menos comum, proveniente da casca de laranja e utilizado em geleias, marmelada e gelatinas.

i) Álcool: A prensagem do bagaço de laranja produz um líquido cuja fermentação resulta em álcool.

3.3. Óleos essenciais

Os óleos essenciais são definidos como produtos obtidos de parte de plantas, por meio de destilação por arraste de vapor d'água, como também por prensagem do pericarpo de frutos cítricos (SILVA, 2005). Esses óleos são geralmente incolores ou amarelados. São muito instáveis à presença de calor, ar, luz, umidade e metais, sendo a maioria opticamente ativa, propriedades essas usadas na sua identificação e controle de qualidade (PINTO, JOSÉ E.B.P. *et al.*, 2002).

Os componentes dos óleos essenciais, são substâncias que apresentam características de volatilidade e baixa massa molar. Normalmente são líquidos de aparência oleosa, odoríferos, solúveis em solventes orgânicos tendo solubilidade limitada em água. A composição dos óleos essenciais é muito diversa, têm-se hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas e compostos com enxofre. Normalmente em uma mistura, um dos compostos apresenta maior concentração, outros compostos apresentam menores teores e alguns em quantidades muito pequenas, apenas traços (FILIPPIS, 2001).

O perfil terpênico apresenta normalmente substâncias constituídas de moléculas de 10 e de 15 carbonos (monoterpenos e sesquiterpenos), mas, dependendo do método de extração e da composição da planta, terpenos menos voláteis podem aparecer na composição do óleo essencial (assim como podem se perder os elementos mais leves) (SILVEIRA *et al.*, 2012). A composição do óleo essencial varia consideravelmente de espécie para espécie, em função de parâmetros climáticos e de fatores agrônômicos, como fertilização, irrigação e, especialmente, a fase de desenvolvimento na planta durante a colheita (KERROLA *et al.*, 1994).

As principais características de um óleo essencial são sua fragrância e suas atividades antimicrobianas e antioxidantes. Portanto, esse óleo é utilizado em indústrias de perfume, de aditivos naturais para aromatizar alimentos, indústrias farmacêuticas, por conter estruturas fenólicas que o tornam ativo contra microrganismos e em indústrias de cosméticos (NAVARRETE *et al.*, 2011).

Nas indústrias que produzem suco de laranja, o óleo essencial é obtido durante o processamento por prensagem a frio. Nesse processo, os frutos inteiros são despejados em uma prensa hidráulica a qual realiza o esmagamento dos mesmos, extraindo o suco e o óleo presente na casca simultaneamente (SILVA *et al.*, 2009).

Por possuir uma densidade inferior à do suco, o óleo essencial deposita-se sobre o mesmo após a prensagem, sendo, em seguida, removido mecanicamente por meio de jatos d'água, formando uma emulsão pouco concentrada contendo, além do óleo, fragmentos sólidos e outros detritos que são removidos posteriormente por um ciclone. A emulsão resultante passa por um processo de clarificação em uma sequência de centrífugas, obtendo, por decantação, um sistema ternário com três fases resultantes: uma fase leve (rica em óleo), uma fase pesada (rica em sólidos insolúveis) e uma fase intermediária (rica em água). A fração leve passa por um novo processo de centrifugação, seguido por decantação para a obtenção do produto final, o óleo essencial (SILVA, 2016).

Pode-se ainda extrair o óleo de casca de laranja por destilação a vapor, processo que apresenta vários inconvenientes, entre eles a degradação térmica do óleo e o alto consumo de energia. No entanto, a qualidade do produto extraído por meio de prensagem é maior, apresentando-se límpido, de cor amarelo-escura, com um aroma forte e amargo. Além disso, o óleo essencial obtido por destilação oxida mais facilmente (JONHSON, 1983).

A grande quantidade de resíduo gerado pelas indústrias produtoras de suco de laranja tem levado às buscas de diferentes formas de agregar valor ao mesmo. Uma alternativa é a geração de um coproduto: o óleo essencial de laranja. Trata-se de uma mistura multicomponente, tendo principalmente compostos terpênicos e oxigenados em sua composição (SILVA, 2016). A Tabela 1 descreve a quantidade dos componentes de óleos cítricos obtidos por prensagem a frio.

Tabela 1: Quantidades dos componentes de óleos cítricos obtidos por prensagem a frio

Componente	Concentração no Óleo (%)					
	Laranja	Grapefruit	Tangerina (Mandarim)	Limão (Siciliano)	Lima Ácida (Limão Tahiti)	Bergamota
Acetato de linalila						34,71
Bisaboleno					2,5	0,44
β -Cariofileno	0,08				1,5	0,45
Citronelal	0,51		0,13	0,03		
Citronelil acetato				0,17		
Decanal	0,39		0,17	0,06		
Decil acetato				0,05		
Dodecanal	0,06					
β -Elemeno	0,05		0,07			
γ -Elemeno			0,15			
Δ -Elemeno			0,1			
β -Farneseno	0,02					
Geranial	0,15	0,2	0,07	0,61	5,1	0,27
Geranil acetato				0,4		
Limoneno	95	93	88	72	48	38,16
Linalol	0,51	0,36	0,87	0,08		15,3
<i>cis</i> -Linalol óxido		0,03				
<i>trans</i> -Linalol óxido		0,03				
Metil heptenona				0,06		
Mirceno	2	1,9	2,3			0,94
Neral	0,07			0,51	3,2	0,18
Neril acetato					3	0,5
Nonanal				0,09		
Ocimeno		0,36				
Octanal	0,27	0,56		0,15		
Octanol		0,76				
Octil acetato				0,04		
α -Pino	0,53	0,64	0,81	2,7	2,4	0,64
β -Pino				12,7	12	3,05
Sabineno		0,68				0,61
α -Sinensal	0,04		0,18			
β -Sinensal	0,09					
γ -Terpineno			2,2	8,5	16	4,12
Terpinen-4-ol		0,08				
α -Terpineol		0,16	0,06			
Terpinoleno					0,63	0,17
Tetrahydrogeraniol				0,11		
Timol			0,04			
Timol metil eter			0,1			
α -Tujeno						0,15
Valenceno	0,1					
Não voláteis	1	7	4,2	2	7,5	

Fonte: (FRANCESCHI *et al.*, 2004).

Nessa tabela, estão destacados os teores de Limoneno, Linalol, Neral e Geranial presentes nos óleos mencionados anteriormente. Pode-se notar, com base nos dados apresentados na Tabela 1, que o Limoneno é de fato o composto mais abundante presente nos óleos cítricos, enquanto que o teor de compostos oxigenados, Linalol e citral (Neral e Geranial), por exemplo, é altamente variável (FRANCESCHI *et al.*, 2004).

Rezzadori *et al.* (2012) salientam que uma maneira de agregar valor a esse coproduto é por meio do destino dado a ele. Em consequência das suas características como o agradável aroma e as atividades antimicrobiana, cicatrizante, analgésica, antisséptica e antioxidante, ele pode ser utilizado como matéria-prima por indústrias de perfumes, passando pelas indústrias farmacêuticas, de bebidas, de cosméticos e de aditivos naturais (NAVARRETE *et al.*, 2011). Também é utilizado como herbicidas, pesticidas e compostos anticancerígenos (PRINS *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2013), além de ter aplicações em diversos ramos da medicina, tais como farmácia, balneoterapia, homeopatia e massoterapia (GROOT; SCHMIDT, 2016).

3.3.1. Mercado de Óleos essenciais no Mundo

Qualquer que possa ser considerada como data do início da produção industrial, os óleos essenciais, em conjunto com uma gama de produtos relacionados - ceras, resinas, extratos, destilados, concretos, e assim por diante - eram os únicos ingredientes de sabor e fragrância até o final do século XIX. Nessa fase, o crescimento do consumo de óleos essenciais como aromatizantes estimulou o surgimento de um grande número de fabricantes na França, Reino Unido, Alemanha, Suíça e Estados Unidos.

A principal razão para a expansão da produção de óleos essenciais e a crescente demanda por produtos foi o desenvolvimento das indústrias de alimentos, sabão e cosméticos. As indústrias multinacionais de hoje, os principais usuários de fragrâncias e sabores, evoluíram diretamente do desenvolvimento ocorrido durante o século XIX (BRUD, 1995).

O mercado mundial de óleos essenciais foi avaliado em US \$ 6,63 bilhões em 2016, crescendo a uma taxa de 9,7% ao ano. O aumento das aplicações em aromaterapia, juntamente com a crescente demanda por fragrâncias e sabores em

alimentos e bebidas e cuidados pessoais, deverá impulsionar o crescimento do mercado de óleos essenciais (MARKET RESEARCH REPORT, 2018)

A crescente demanda por sabores, odores e ingredientes farmacêuticos é outro fator importante que impulsiona o crescimento de produtos em diversos setores de uso final. Os intensos avanços tecnológicos impulsionam o desenvolvimento do mercado nas economias emergentes.

Espera-se que a rápida expansão das indústrias de alimentos e bebidas e o aumento da renda disponível dos consumidores contribuam para a demanda por fragrâncias e sabores produzidos com óleos essenciais. Esses aromas proporcionam estimulação na aromaterapia, massagens e outras técnicas de relaxamento. Inúmeros benefícios gerais para a saúde associados aos óleos essenciais são esperados para impulsionar a demanda de produtos em aplicações médicas e farmacêuticas.

Os principais mercados para os óleos essenciais são os Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido, Japão e França. Nos países produtores, muitas vezes há uma longa cadeia de abastecimento de grandes quantidades a partir de pequenas produções artesanais. Os grandes produtores de óleo essencial são capazes de estabelecer o preço, que pode ser em dólar ou euro (BASER; BUCHBAUER, 2015)

O continente asiático, com sua diversidade de climas, é umas das regiões mais importantes na produção de óleos essenciais. China e Índia têm um papel importante, seguido pela Indonésia, Sri Lanka e Vietnã. Muitos óleos incomuns são provenientes do continente australiano, Nova Zelândia e Nova Caledônia. Os maiores produtores no continente africano incluem Marrocos, Tunísia, Egito e Argélia, além da Costa do Marfim, África do Sul, Gana, Quênia, Tanzânia, Uganda e Etiópia, porém esses últimos desempenham um papel menor. O continente americano é também um dos maiores produtores de óleo essencial. Os Estados Unidos, Canadá e México possuem uma riqueza de matéria-prima aromatizante. Na América do Sul, os óleos essenciais são produzidos no Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai (GROOT; SCHMIDT, 2016)

Os principais exportadores de Óleos Essenciais são os Estados Unidos (\$609 Milhões), a Índia (\$536 Milhões), a China (\$486 Milhões), a França (\$398 Milhões) e o Brasil (\$327 Milhões). Os principais importadores são o Estados Unidos (\$1,06 Bilhão), a França (\$387 Milhões), a Alemanha (\$311 Milhões), o Reino Unido (\$290 Milhões) e a Índia (\$210 Milhões). De acordo com a Statistics MRC, o Mercado

Global de Óleos Essenciais foi responsável por US \$ 5,91 bilhões em 2016. Espera-se alcançar aproximadamente USD 12,56 bilhões por 2023, ao se registrar em uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 9.63% durante o período de previsão (GLOBAL BUNKER OIL MARKET, 2018).

Os 18 principais óleos essenciais comercializados no mundo podem ser vistos na Tabela 2:

Tabela 2: Principais óleos essenciais no mercado mundial

Óleo Essencial	Espécie
Cânfora	Cinnamomum camphora (L.) J. Presl.
Cedro (China)	Chamaecyparis funebris (Endl.) Franco
Cedro (EUA)	Juniperus virginiana L. e J. ashei Buchholz
Citronela	Cymbopogon winterianus Jowitt e C. nardus (L.) Rendle
Coentro	Coriandrum sativum L.
Cravo-da-índia	Syzygium aromaticum (L.) Merr. e L. M. Perry
Eucalipto (tipo cineol)	Eucalyptus globulus Labill., E. polybractea R.T. Baker e Eucalyptus spp.
Eucalipto (tipo citronela)	Eucalyptus citriodora Hook.
Grapefruit	Citrus paradisi Macfady
Hortelã-pimenta	Mentha piperita L.
Laranja (Brasil)	Citrus Sinensis (L.) Osbeck Lavandim
Lavandula intermedia	Emeric ex Loisel
Lima destilada (Brasil)	Citrus aurantifolia (Christm. & Panz.) Swingle
Limão	Citrus limon (L.) N.L. Burm.
Patchouli	Pogostemon cablin (Blanco) Benth.
Menta japonesa (Índia)	Mentha arvensis L. f. piperascens Malinv. ex Holmes
Sassafrás (China)	Cinnamomum micranthum (Hayata) Hayata
Spearmint (nativa)	Mentha spicata L.

Fonte: (SILVEIRA *et al.*, 2012).

O site statista.com, que é uma plataforma especializada em estudos de estatísticas sobre o mercado global, mostra a demanda do mercado de óleos essenciais em todo o mundo de 2010 a 2015 com previsão até 2020 (Figura 4). Em 2015, a demanda mundial de óleos essenciais chegou a aproximadamente 174 milhões de toneladas e está prevista para atingir cerca de 245 milhões de toneladas até 2020.

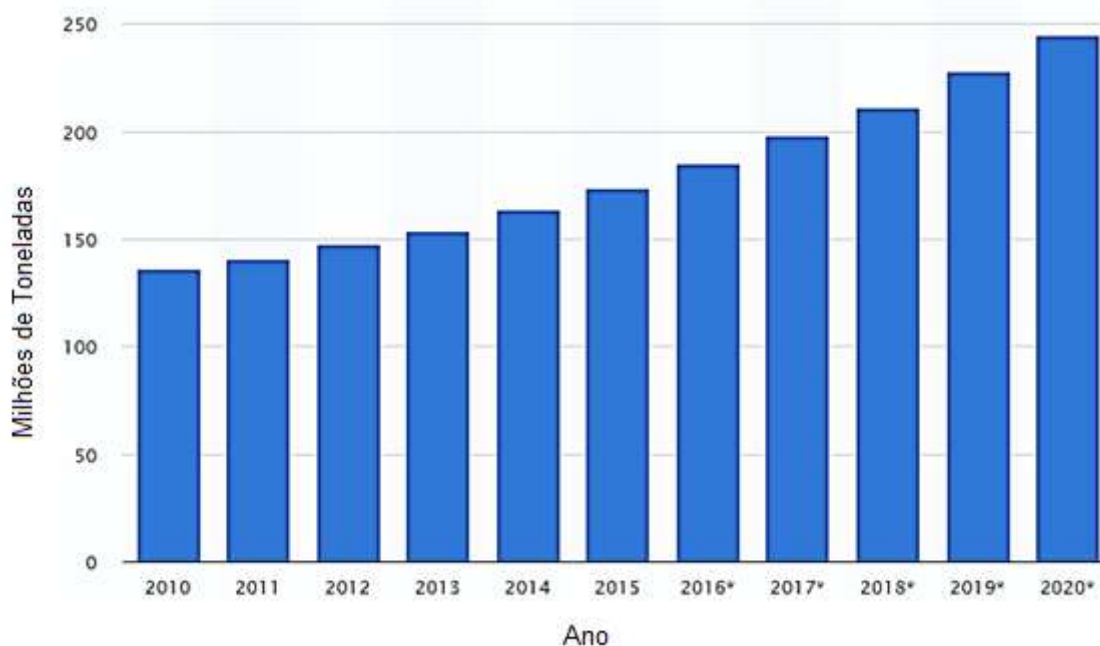


Figura 4: Demanda do mercado de óleos essenciais em todo o mundo de 2010 a 2020 (em milhões de toneladas).

Fonte: (STATISTA, 2016).

3.3.2. Mercado de Óleos essenciais no Brasil

O desenvolvimento da indústria de óleos essenciais (OE) no Brasil foi impulsionado, em primeiro momento, pela escassez de matérias-primas durante e logo após a Segunda Guerra Mundial. A China, grande fornecedora do período antecedente à guerra, permaneceu em conflito interno após 1945, retardando a retomada das exportações de óleo. Nesse cenário, floresceram as exportações de óleo de sassafrás, pau-rosa, menta e cítricos. Esses últimos como subprodutos da indústria de suco (BIZZO *et al.*, 2009).

Na atualidade, é crescente o mercado de óleos essenciais, corantes, nutracêuticos, alimentos funcionais, fitoterápicos e outros produtos derivados de vegetais. Pesquisas mostram o grande número de aplicações possíveis de substâncias produzidas pelo metabolismo de plantas nativas de regiões tropicais (SILVEIRA *et al.*, 2012). Esse mercado de óleos essenciais é próspero para países que dispõem de uma vasta biodiversidade, como o Brasil, e que possuem condições de agregar valor às suas matérias-primas, ou seja, transformando-as em produtos beneficiados (JAKIEMIU, 2008).

Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais e, ao lado da Índia, China e Indonésia, é considerado um dos quatro grandes produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se, basicamente, aos óleos essenciais cítricos, obtidos como subprodutos da indústria de sucos. Há, pelo menos, 300 óleos essenciais de interesse comercial no mundo e, entre os 18 mais importantes, o Brasil lidera a produção de dois: laranja (*Citrus Sinensis*) e lima destilada (*Citrus aurantifolia*) (GOMES, 2016).

No passado, o país teve destaque como exportador de óleos essenciais de sassafrás, pau-rosa e menta. Nos dois últimos casos, passou à condição de importador (BIZZO *et al.*, 2009). Atualmente, o Brasil se posiciona como o 3º maior exportador de óleos essenciais do mundo, sendo que 91% das exportações são de óleo essencial de cítricos, principalmente da laranja (80%) (SOUZA *et al.*, 2010).

De acordo com dados do Observatory of Economic Complexity, as exportações de óleos essenciais do Brasil totalizaram \$328 milhões de dólares no ano de 2016. A nível mundial os países em que houve uma maior taxa de importação dos óleos essenciais do Brasileiros são: Estados Unidos com 32%, seguido da Holanda e Alemanha com 12% e 11% respectivamente.

No período de janeiro de 2015 a outubro de 2017, a exportação de óleos essenciais (OE) de cítricos pelo Brasil foi de 287.759 t. O OE de laranja foi responsável por 86% das exportações, o de limão 8%, os de lima 3%, outros cítricos 2% (como toranja, cidra, tangerina, entre outros) e os de bergamota e petit grain por aproximadamente 1%, em conjunto. O valor aproximado do óleo de laranja no período foi de US\$ 2/kg. O principal estado produtor é São Paulo e a norma ISO 3140:2005 determina os padrões de qualidade a serem seguidos para o óleo de laranja (*Citrus Sinensis L. Osbeck*) (BIZZO *et al.*, 2009).

Segundo publicação da revista Química e Derivados, os óleos de bergamota, limão, mandarina, tangerina e laranja estão entre as composições cítricas (*blends*) mais vendidas no mundo para a perfumaria. Atualmente, a Symrise, criada em 2002 com a fusão de duas grandes empresas concorrentes em fragrâncias, aromas e químicos, a Dragoco e a Haarmann & Reimer, ingressou fortemente no setor de biotecnologia e ativos naturais para fins cosméticos e já responde por 16% de participação no mercado brasileiro.

Esse panorama demonstra que a produção de óleos essenciais no Brasil é, não somente viável, mas rentável. É importante ressaltar que, além dos incentivos

governamentais — necessários, mas não suficientes —, a formalização de parcerias entre centros de pesquisa, universidades e iniciativa privada, é fundamental para que técnicas modernas de cultivo, seleção e melhoramento de plantas, sejam desenvolvidas e aplicadas.

3.4. Compostos Terpênicos

Muitas plantas foram estudadas com base na sua composição química volátil e a classe de substâncias mais comum é a dos terpenos. Nos últimos anos, estudos científicos têm sido conduzidos com o objetivo de identificar as substâncias químicas que compõem os óleos essenciais de plantas da Amazônia brasileira (ZOGHBI *et al.*, 1998; SILVA *et al.*, 2014).

Os terpenos ou terpenóides formam uma diversificada classe de substâncias naturais, ou metabólitos secundários de origem vegetal, especialmente das coníferas, de fórmula química geral $(C_5H_8)_n$. Quimicamente, os terpenos podem ser definidos como “alcenos naturais”, isto é, apresentam uma dupla ligação carbono-carbono sendo caracterizado como um hidrocarboneto insaturado (FELIPE; BICAS, 2017). Por outro lado, se um terpeno contém oxigênio, o mesmo é denominado de terpenoide, podendo apresentar diferentes funções químicas, entre as quais: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos (Figura 5).

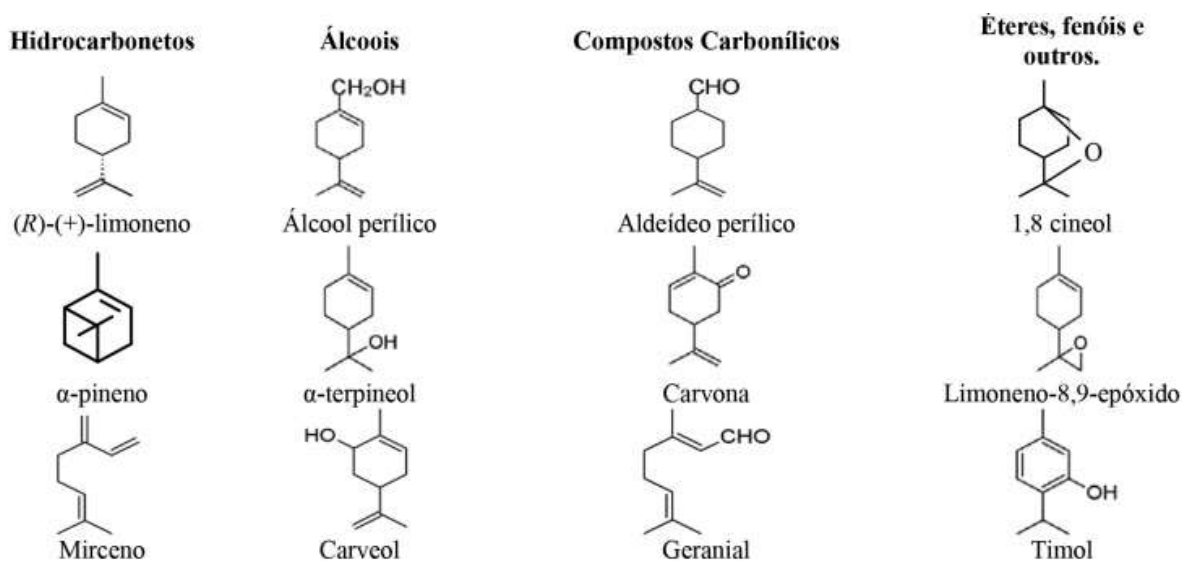


Figura 5: Diferentes funções químicas atribuídas a monoterpenos e monoterpenoides.

Fonte: Adaptado de (FELIPE; BICAS, 2017).

Quando $n = 2$, trata-se de hidrocarbonetos chamados monoterpenos, exemplificado pelo limoneno, o qual é bastante relevante para este trabalho, sendo sua estrutura representada pela Figura 6. Quando $n=3$, são chamados de sesquiterpenos, cujo principal exemplo presente no óleo de laranja é o valenceno. Esses dois tipos de terpenos são frequentemente encontrados nos óleos essenciais (LOOMIS; CROTEAU, 1980)

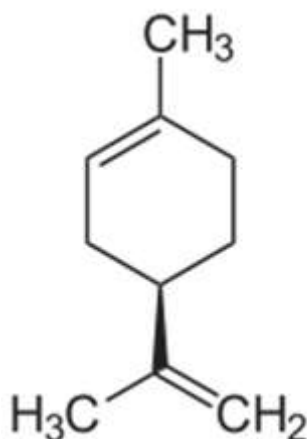


Figura 6: Estrutura química do Limoneno.

Fonte: Adaptado de (LOOMIS; CROTEAU, 1980).

Os terpenos podem ser acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, como também aromáticos. Suas propriedades químicas, físicas e biológicas dependerão do tamanho de suas estruturas, bem como dos grupos funcionais nelas presentes. De acordo com o número de unidades de isopreno ou unidades C5 presentes, os terpenos são classificados como:

- C5: hemiterpenos;
- C10: monoterpenos;
- C15: sesquiterpenos;
- C20: diterpenos;
- C30: triterpenos;
- C40: tetraterpenos ou carotenoides;
- Unidades maiores: politerpenos.

A grande maioria dos monoterpenos é volátil e constituinte básico de azeites aromáticos (óleos essenciais ou essências), como o mentol, Linalol e citral, presentes na hortelã (*Mentha x piperita*, *Lamiaceae*), alfazema (*Lavandula*

angustifolia L., *Lamiaceae*) e no capim-limão (*Cymbopogon citratus*, *Poaceae*) (SIMÕES *et al.*, 2002).

A maior parte dos óleos essenciais é composta por hidrocarbonetos terpênicos, cerca de 90 a 95%, em massa (LAGO, 2013). Por serem formados por moléculas insaturadas e não polares, tornam-se mais vulneráveis às reações de degradação. Exemplos de reações de degradação são a polimerização e a rancificação ou a oxidação, que ocorrem na exposição do componente ao ar e à luz.

Esses tipos de degradações podem causar a perda de compostos de grande importância, a alteração de concentrações de aroma ou a alteração individual de compostos de aroma, resultado conhecido como *off-flavor*, que causa mudanças sensoriais no aroma original do óleo (BRUD, 1995; HAYPEK *et al.*, 2000)

3.5. Compostos Oxigenados

Os compostos oxigenados pertencem a diferentes classes químicas, como ésteres, álcoois, éteres, aldeídos, lactonas, cetonas e fenóis (KOSHIMA *et al.*, 2012). Alguns exemplos são citronelal, neral, octanal, nonanal (aldeídos), Linalol, terpinen-4-ol (álcool) e o butirato de etila (éster). Eles são os componentes mais interessantes para as indústrias que necessitam de componentes aromatizantes como matéria-prima, pois detêm a responsabilidade pelo odor característico dos óleos essenciais.

Neste trabalho, o componente oxigenado mais relevante é o Linalol, o qual a estrutura representativa é mostrada abaixo na Figura 7.

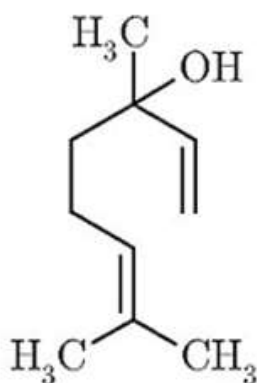


Figura 7: Estrutura química do Linalol.

Fonte: Adaptado (NESTL *et al.*, 2017).

3.6. Desterpenação

Com o objetivo de melhorar a qualidade dos óleos essenciais e sua capacidade aromatizante, alguns processos têm sido desenvolvidos para enriquecer a mistura com compostos oxigenados, os quais são reportados como os principais responsáveis pelo aroma característico da fruta. Tal processo é comumente conhecido como desterpenação e consiste na concentração desses compostos oxigenados pela retirada de hidrocarbonetos terpênicos do óleo (GONÇALVES *et al.*, 2015).

O processo de desterpenação consiste, de maneira simplificada, no fracionamento do óleo essencial em duas frações, sendo uma dela rica em compostos terpênicos e a outra em compostos oxigenados. Essa separação se faz necessária para aumentar a estabilidade do óleo, bem como seu valor comercial, uma vez que os extratos ricos em compostos oxigenados são os preferidos pelas indústrias devido ao seu elevado poder aromatizante e qualidade.

A separação dos componentes terpênicos e oxigenados pode ser feita a partir da destilação fracionada a vácuo ou por meio de fluidos supercríticos, no qual o resultado é um óleo com melhor estabilidade, solubilidade e flavor – o último em virtude do enriquecimento dos terpenóides oxigenados das classes das cetonas e álcoois quando comparado ao óleo não beneficiado. Quanto ao grau de concentração, ele é determinado pela estabilidade exigida pela aplicação e por fatores econômicos, sendo o mais usado o óleo tipo 5 fold (ou 5X), embora existam outros como 2, 8 e 10, 15 e 20 fold. Por exemplo, o óleo tipo 2 fold é o resultado da retirada de 50% do total dos compostos terpênicos presentes no óleo bruto; já o 3 fold é obtido a partir do próprio 2 fold, ao qual são retirados mais 50% dos terpenos ali presentes e assim sucessivamente (MENDES *et al.*, 1997; DIAZ *et al.*, 2005).

Processos de extração supercrítica com CO₂ também foram estudados por CAPPARUCCI *et al.* (2013) que analisaram o comportamento do sistema supercrítico CO₂-Óleo essencial de laranja, utilizando modelo termodinâmico tendo como base a equação de estado de Peng-Robinson. Já MADZIMBAMUTO *et al.* (2016) estudaram a viabilidade da desterpenação usando CO₂ supercrítico pela análise do comportamento de fase dos componente; e ambos obtiveram resultados em que a interação binária entre compostos terpênicos e CO₂ supercrítico é muito maior que a interação dos compostos oxigenados com o CO₂ supercrítico.

Consta na literatura uma quantidade limitada de trabalhos relacionados a processos de desterpenação por extração líquido-líquido com etanol e água. Normalmente os estudos de desterpenação se restringem ao levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido (ANTOSIK; STRYJEK, 1992; ARCE *et al.*, 2003, 2004a, 2004b; TAMURA; LI, 2005; CHÁFER *et al.*, 2005; ARCE; SOTO, 2008; SEVGILI *et al.*, 2008; ., 2008; CHIYODA *et al.*, 2011; KOSHIMA *et al.*, 2012; LAGO, 2013; CAPPARUCCI *et al.*, 2013).

Estudos que utilizam simuladores como ferramentas para analisar esse processo de separação são ainda mais raros e necessitam do conhecimento tanto do processo, quanto da manipulação do simulador. O uso dessas ferramentas permite explorar esse processo de separação em diferentes condições operacionais baseadas no comportamento termodinâmico do sistema. Assim, é possível verificar o impacto das condições iniciais do processo na composição do produto final.

3.7. Métodos de Extração

Os óleos essenciais podem ser extraídos em quantidade suficiente para serem utilizados em sínteses químicas ou como novos materiais para uso científico ou comercial (SERAFINI *et al.*, 2002). Há milhares de anos, os óleos essenciais vêm sendo extraídos de plantas e usados nas indústrias de perfumes, cosméticos e fármacos de uso medicinal. A importância econômica que as plantas aromáticas representam à Região Amazônica está associada à aplicação de seus óleos essenciais e uso de seus aromas em processos tecnológicos.

No processo de extração de óleo essencial, podem ser aplicados diversos métodos que variam de acordo com a volatilidade do óleo e com a proposta de utilização do mesmo. Os métodos mais comuns são: destilação por arraste a vapor, extração com solvente orgânico de forma contínua e descontínua, prensagem e extração com fluidos supercríticos (SILVEIRA *et al.*, 2012).

3.7.1. Fluidos supercríticos

Um fluido supercrítico é aquele em que o gás se encontra a uma temperatura em que o mesmo não pode ser liquefeito por compressão isotérmica. A temperatura

a partir da qual esse fenômeno acontece é chamada de temperatura crítica. Quando o gás está em uma condição em que tanto a pressão quanto a temperatura encontram-se em níveis superiores aos valores críticos, diz-se que o gás está em seu estado supercrítico. Nessas condições, o gás comprimido apresenta baixa viscosidade e elevada densidade, permitindo a utilização dos mesmos em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas (SARTOR, 2009).

A extração por fluidos supercríticos vêm conquistando um lugar de destaque, tanto na química analítica quanto nos processos industriais. Esse processo teve seu início na Alemanha, com o processo de remoção da cafeína do café no final dos anos 70 e apresenta uma importante vantagem quando comparada a outras técnicas: o fato de ser uma tecnologia limpa, atóxica e não residual, capaz de manter a total integridade das matérias-primas em questão, dando origem a produtos de alta qualidade para as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de perfumaria (MAUL *et al.*, 1996).

Atualmente é uma tecnologia bastante estudada em função de sua alta seletividade, diminuição do tempo de extração comparado com os demais processos e, principalmente, pela eficiência aliada às condições de pressão e baixa temperatura, fator de grande importância para extração de compostos a partir de matérias-primas naturais, tais como ervas, compostos bioativos, óleos, entre outros (BARROSO *et al.*, 2011).

Existem muitas variáveis no processo de extração supercrítica que podem afetar a eficiência de uma extração, tais como, pressão, tempo, temperatura, vazão do solvente, tipo e concentração de cossolvente, tamanho da partícula, porosidade, densidade, diâmetro e altura do leito (MD SALLEH *et al.*, 2008). Sendo assim, é de fundamental importância a otimização dessas variáveis a partir de experimentos para o desenvolvimento de uma extração eficiente. Na Tabela 3, são apresentadas variáveis que foram utilizadas para otimizar o processo de extração em diferentes aplicações.

Tabela 3: Exemplos de estudos sobre os processos extração supercrítica, em função das matérias-primas, extratos obtidos e as variáveis de processo otimizadas referenciadas na literatura

Amostra	Extrato	Variáveis	Referências
Folhas de alecrim venezuelanas	Compostos antioxidantes (carnosol e ácido carnosol)	Pressão, temperatura e tempo de extração	(CALDERA <i>et al.</i> , 2012)
Flor de Borago officinalis L.	Ácidos graxos	Pressão, temperatura, volume de cossolvente e tempo estático de extração	(RAMANDI <i>et al.</i> , 2011)
Helianthus annuus L.	Compostos bioativos	Pré-tratamento da amostra, temperatura, pressão e cossolvente	(CASAS <i>et al.</i> , 2007)
Diplotaemia cachrydifolia	Óleo essencial	Pressão, temperatura, volume de cossolvente e tempo estático e dinâmico da extração	(KHAJEH, 2012)

Fonte: Adaptado de (SHARIF *et al.*, 2014).

O processo de extração supercrítica ocorre em batelada ou contínuo. Os principais equipamentos utilizados em um processo de extração supercrítica são: vaso de extração, compressor ou bomba, trocadores de calor, válvula de expansão e vaso separador. A maioria das referências consultadas (PENEDO; COELHO, 1997; CALDERA *et al.*, 2012; LINDY *et al.*, 2015) utilizaram bombas (escala laboratorial ou piloto) como equipamento para pressurização do fluido extrator.

Várias substâncias podem ser utilizadas como solventes supercríticos, tais como metano, etano e etileno. Porém o CO₂ apresenta algumas características que o elegeram como uma opção diferenciada, entre elas está a facilidade de separação do soluto por ser extremamente volátil, não tóxico, não inflamável, relativamente barato e não apresentam odor (SILVEIRA *et al.*, 2012).

Entre as razões pelas quais o CO₂ supercrítico é indicado para extração, pode-se citar a sua baixa temperatura crítica, $T_C = 31,04^\circ\text{C}$, permitindo que as extrações sejam realizadas a uma temperatura que não prejudique as propriedades organolépticas e química dos extratos. Sua pressão crítica, $P_C = 73,8$ bar é de fácil obtenção para o CO₂ em um processo de produção industrial. O CO₂ não oferece riscos a reações secundárias, pois é inerte (MAUL *et al.*, 1996).

Na região supercrítica, existe somente uma fase que possui propriedades físicas intermediárias entre o vapor e o líquido típico. Nessas condições, a força de solubilização dos fluidos supercríticos é maior que os dos vapores e líquidos.

O estado físico de uma substância pode ser apresentado em um diagrama de fases pressão versus temperatura. A Figura 8 mostra o diagrama para o CO₂. Esse diagrama mostra três curvas: curva de sublimação, curva de fusão e curva de ebulição. Essas curvas definem as regiões correspondentes aos estados gasoso, líquido e sólido. Os pontos de pressão versus temperatura ao longo da curva definem as situações onde existe equilíbrio entre as duas fases. A curva definida pelos limites gás-líquido, denominada de pressão de vapor, termina em um ponto, isto é, no ponto crítico.

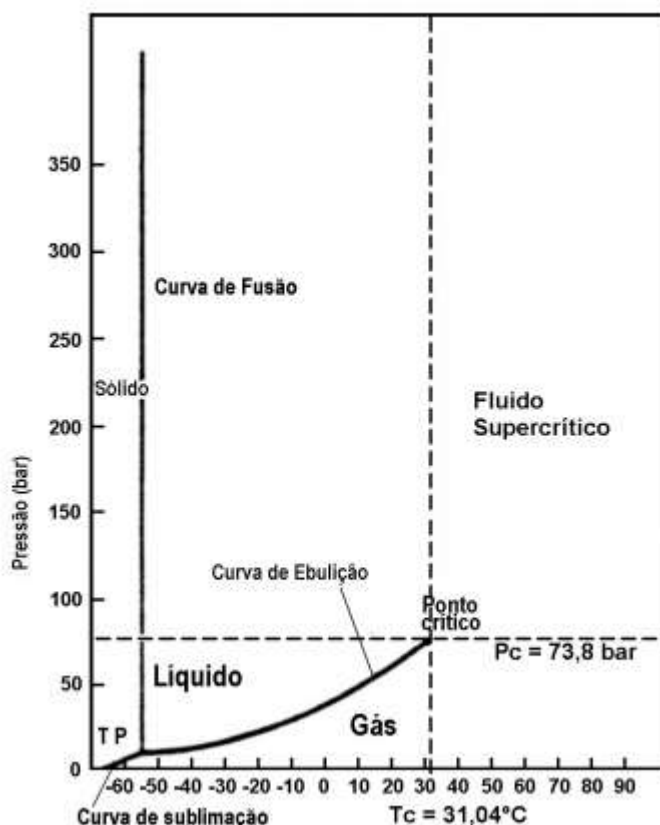


Figura 8: Diagrama de fases para o CO₂.

Fonte: Adaptado de (WITKOWSKI *et al.*, 2014).

Materiais apolares têm parâmetros críticos relativamente baixos, como o CO₂ ($T_C = 31,04^\circ\text{C}$, $P_C = 73,8 \text{ bar}$), enquanto que compostos polares apresentam elevados parâmetros críticos, como o NH₃ ($T_C = 132,5^\circ\text{C}$, $P_C = 109,8 \text{ bar}$), sendo uma característica de cada substância (TAYLOR, 1996).

A extração supercrítica baseia-se na utilização de um componente puro orgânico mantido à temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, em relação à solubilidade dos mesmos em fluidos na fase vapor. Em geral, o dióxido de carbono é o composto mais comumente utilizado (SERAFINI *et al.*, 2002). No caso de extração utilizando CO₂, costuma-se empregar condições onde a pressão é de até 200 atmosferas e a temperatura é de 33°C (SILVA *et al.*, 2009). Nessas condições, estando o CO₂ em estado de fluido supercrítico, ele recebe as partes da planta que têm o óleo extraído, nas quais age como um solvente.

Após o equilíbrio entre a pressão da substância e a pressão do ambiente, o CO₂ volta ao estado gasoso restando apenas o óleo essencial (MATILHA *et al.*, 2008). O CO₂ é utilizado de forma a alcançar um estado em que sua viscosidade corresponde a de um gás, mas sua capacidade de solubilidade é igual à de um líquido (DESCHAMPS, 2009).

Para a extração de óleos essenciais, a biomassa é colocada dentro de um cilindro que possui, em ambas as pontas, uma capa de metal poroso que tem por finalidade permitir a livre circulação do fluido supercrítico e das substâncias dissolvidas. O CO₂, então, passa através das matérias-primas, onde os óleos são dissolvidos e extraídos até um nível de solubilidade de equilíbrio (cerca de 10% p/p). Na sequência, a solução gasosa sai do extrator e passa por uma válvula redutora de pressão, causando a precipitação dos componentes no separador. Nesta etapa, o óleo é separado do gás carbônico, que, em seguida, é reciclado pelo compressor dando início a um novo ciclo. Os ciclos, por fim, repetem-se até que todos os componentes sejam extraídos e coletados no separador (SILVA *et al.*, 2009).

Uma das vantagens da extração com fluidos supercríticos é a condição operacional de extração, visto que, nesse tipo de processo, são utilizadas baixas temperaturas, o que permite a extração de produtos termossensíveis, sem que ocorra alteração nas propriedades dos compostos extraídos. Além disso, considera-se também a tecnologia de fluidos supercríticos como sendo limpa, pois utilizam-se apenas solventes atóxicos com elevada solubilidade. Porém, como desvantagem do uso dessa técnica, ressalta-se o alto grau de periculosidade, devido às altas pressões empregadas na mesma (SILVA *et al.*, 2009).

3.8. Simulador de processo

A análise e identificação de processos industriais melhora a percepção do engenheiro acerca das ações que devem ser tomadas em diversos cenários na indústria. Na área da engenharia de controle, o entendimento do processo é essencial para que a sintonia e a configuração de controladores tenham resultados satisfatórios. Porém, a análise pode ser dificultada caso o processo seja muito complexo e também caso controladores avançados sejam utilizados, tornando essa sintonia dispendiosa e lenta.

Além disso, buscar conhecimento na literatura sobre um processo específico e tentar reproduzi-lo, mesmo que em pequena escala, muitas vezes é inviável tanto por questões financeiras, quanto por limitação pelo tempo de implantação e de operação do processo; nem sempre é possível encontrar na literatura processos com as especificações idênticas às desejadas.

Dessa forma, simuladores podem ser empregados para auxiliar na sintonia do controlador, na análise do processo e na tomada de decisão em diferentes cenários, reduzindo o tempo gasto realizando essas tarefas.

Várias ferramentas de simulação de processos estão comercialmente disponíveis. Isso inclui Aspen Plus, Aspen HYSYS, Superpro designer, PRO II, PROSYS, CHEMCAD dentre outros. A escolha do software usado para o processo de simulação é baseada nos detalhes requeridos como, equipamentos que vão a ser utilizados do processo, pacote termodinâmico e custo do software.

Dentre os vários simuladores industriais no mercado, o SuperPro Designer® tem-se destacado como uma ferramenta de alta qualidade que torna possível a simulação de diferentes cenários industriais, possibilitando também a sintonia de controladores das variáveis e a análise e estudo do processo. O SuperPro Designer® foi escolhido dentre esses levando em consideração fatores como custo do software, fácil linguagem e interação com o usuário e a possibilidade de estimar custos e analisar parâmetros de operação utilizando o próprio software.

3.8.1. SuperPro Designer®

Segundo a INTELLIGEN (2018), o SuperPro Designer® é um conjunto de ferramentas computacionais para projeto e avaliação de especialidades químicas,

farmacêuticas, agroquímicas, alimentos, reciclagem e tratamento de resíduos. Ele possibilita a simulação de processos, avaliação econômica e o planejamento de atividades, sendo amplamente utilizado por cientistas e diversas companhias do mundo como ADM, Arthur D. Little, Bayer, BristolMyers Squibb, Du Pont, Eli Lilly, Foster-Wheeler, Genentech, Hemosol (Canadá), John Brown Engineers, Kraft, Merck, Novo Nordisk (Denmark), Pfizer, Procter & Gamble, Ranbaxy (India), R.J. Reynolds, Schering-Plough, Snamprogetti, Unilever, U.S. DOA, DOD, DOE, Westinghouse e etc.

O simulador SuperPro Designer® engloba as seguintes facilidades:

- Interativo e apresenta interface gráfica;
- Recursos completos de simulação incluindo balanços de massa e de energia, assim como dimensionamento de equipamentos;
- Modelo para mais de 80 operações unitárias utilizadas em indústrias de processos;
 - Engenharia econômica;
 - Planejamento de processos em operações de batelada;
 - Assessoramento em impacto ambiental;
 - Rigoroso controle de emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs).
 - Previsão de desgaste de equipamentos;
 - Extenso banco de dados de equipamentos de processo, componentes químicos e materiais estruturais;
- Compatível com uma variedade de gráficos, planilhas e processadores de texto.

A instrumentação, ou seja, os transmissores e controladores do processo, no SuperPro Designer®, pode ser representada por um equipamento genérico no qual pode ser manipulado somente os fluxos mássicos.

O simulador não disponibiliza diagramas de controle P&I detalhado, mas inclui em seu custo de capital fixo o item de instrumentação dos equipamentos. Apesar do pouquíssimo recurso de controle de processo, o simulador considera o controle intrinsecamente em cada equipamento, de forma que o custo da instrumentação é calculado multiplicando o custo total do equipamento por um fator adotado pelo próprio simulador.

Além das propriedades termodinâmicas do sistema, o simulador também é capaz de auxiliar no dimensionamento dos equipamentos a partir da determinação

de algumas variáveis. Por exemplo, para uma coluna de destilação, determinando-se a composição da corrente de entrada, as frações mássicas de dois componentes na corrente de topo e a razão de refluxo, o simulador é capaz de dimensionar a coluna, fornecendo o número de pratos teóricos, o prato de alimentação, as composições da corrente de saída, a pressão e a temperatura em cada prato, além de realizar o dimensionamento do interior da coluna como altura e diâmetro.

Alguns estudos utilizando simulador vêm sendo realizados, como o descrito por LEAL *et al.* (2007), em que o simulador SuperPro Designer® 6.0 foi utilizado para avaliar o impacto da etapa de separação (tanque flash) não ideal no custo de manufatura do extrato de cravo-da-índia obtido via tecnologia supercrítica.

O estudo de MEIRELES (2006) utilizou o simulador SuperPro Designer® 6.0 na simulação das condições de operação da etapa de separação dos extratos vegetais obtidos via tecnologia supercrítica. Nesses estudos, procuraram-se obter informações quanto à perda na corrente de saída do extrato de CO₂ durante o ciclo e à perda de extrato na corrente de saída do CO₂. Esse estudo contou com ensaio experimental posteriormente realizado para a simulação da perda de extrato. O estudo verificou que existe uma perda de extrato na etapa correspondente ao tanque flash, sendo a melhor condição de trabalho quando o flash opera a 4 MPa e 303K apresentando uma perda de extrato em torno de 2%.

MATILHA *et al.* (2008) propõem um modelo de simulador para o processo de extração supercrítica do óleo essencial de laranja, utilizando o simulador Aspen Plus. O resultado obtido é considerado adequado pelo autor para a maioria dos equipamentos dos processos analisados, sendo recomendado para processos similares de extração de outros óleos essenciais.

No estudo de CARVALHO *et al.* em 2012, foi simulado o processo de desterpenação do óleo de laranja utilizando um extrator de 25 estágios com reciclo, operando a pressão de 100 bar, temperatura de 50°C e óleo de casca de laranja com composição de 80% de Limoneno e 20% de Linalol. A taxa de recuperação de Limoneno puro obtido foi de 98% para Limoneno e de 90% para o Linalol.

Existe um crescente interesse na utilização de simuladores por parte da indústria, com o intuito de diminuir custos e tempo de pesquisa. Nesse contexto o SuperPro Designer® possibilita o desenvolvimento e estudo de uma variedade de cenários do processo.

3.8.1.1. Análise econômica

A análise de investimentos tem o propósito de avaliar o efeito do capital investido em um determinado projeto e mapear os seus resultados futuros. O objetivo de toda empresa é ter sucesso em seus investimentos, revertido em lucro. Isso é conseguido fabricando produtos com alto valor de mercado com matéria-prima de baixo custo.

Segundo HOJI (2017), a finalidade da avaliação econômica financeira de investimentos consiste em avaliar o fluxo futuro, gerado pelo investimento realizado. O fluxo de caixa de um projeto de investimento nada mais é do que a projeção de geração líquida de caixa; isto é, projeção de lucro líquido excluído de itens que não afetam o caixa (depreciação e amortização), acrescentando o desembolso em investimentos fixos.

Para se obter uma estimativa do custo de manufatura para uma dada planta industrial, o custo da maior parte dos equipamentos precisa ser conhecido. Portanto, é necessário conhecer o fluxograma do processo a ser estudado, contendo informações quanto ao balanço de massa, energia e tamanho/capacidade estimados de forma apropriada às condições delineadas pelo processo.

A forma mais adequada de estimativa de custo é realizar uma cotação de preço junto a um fornecedor de confiança. A segunda alternativa é utilizar informações de custo relativo a um equipamento do mesmo tipo anteriormente adquirido. Finalmente, a última alternativa de se obter dados em relação ao custo de obtenção de um equipamento é por meio de gráficos disponíveis para os mais variados tipos de equipamentos geralmente encontrados em uma indústria (TURTON, 2003).

A estimativa de custo tem por finalidade avaliar a viabilidade de implantação de um projeto levando em consideração em seus cálculos fatores conhecidos pelo avaliador e estimando fatores variáveis ou desconhecidos. De acordo com a AACE (Association for the Advancement of Cost Engineering International), as diferentes etapas de definições de um projeto, segundo a avaliação econômica, podem ser classificadas em cinco diferentes classes, na qual é considerada a Classe 5, o nível de estimativa mais distante do custo real do projeto, e a Classe 1, o nível mais próximo do custo real de um projeto.

O simulador de processo SuperPro Designer®, utilizado neste trabalho para simular processos e estimar o custo de manufatura (COM), pode ser classificado como um simulador de custo Classe 3 devido à necessidade de se ter um fluxograma completo e de se conhecer os equipamentos envolvidos no processo a ser estudado. Quando existe a necessidade de estimar algum parâmetro não conhecido de um processo a fim de se obter o custo de manufatura, algumas das metodologias mais utilizadas são a de Chilton e a de Turton (TURTON, 2003).

3.9. Análise Estatística

Uma forma mais econômica para pesquisar problemas de vários fatores é a utilização de experimentos fatoriais (frações de experimentos completos), arranjando os fatores e observações de acordo com um plano em que todos os fatores variam simultaneamente. Fazendo a escolha adequada, é então possível determinar, não somente o efeito de cada fator, mas também o modo que cada um deles interage com os demais (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Com base nessa constatação inicial, nesta pesquisa focaliza-se atenção especial ao planejamento que utiliza a metodologia de planejamento fatorial, que permitem a redução de observações do experimento e ainda assim obter informações relevantes e confiáveis (BOX *et al.*, 1978; CALADO; MONTGOMERY, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do processo de extração do Limoneno do óleo essencial da laranja *Citrus Sinensis* foi realizado utilizando como ferramenta o simulador de processos químicos e bioquímicos SuperPro Designer® v9. O fluxograma do processo foi adaptado tomando como base o trabalho de otimização do processo de desterpenação do óleo da casca de laranja de DIAZ *et al.* (2005), em que propunha duas rotas de reciclo de CO₂: uma por compressão e outra por condensação. Neste trabalho, como sugerido pelo estudo de modelagem e otimização de processos com fluidos supercríticos de CARVALHO *et al.*, (2012), optou-se pelo método de compressão para o reciclo de CO₂.

A Figura 9 mostra o fluxograma do processo de desterpenação do óleo da casca de laranja implementado no simulador.

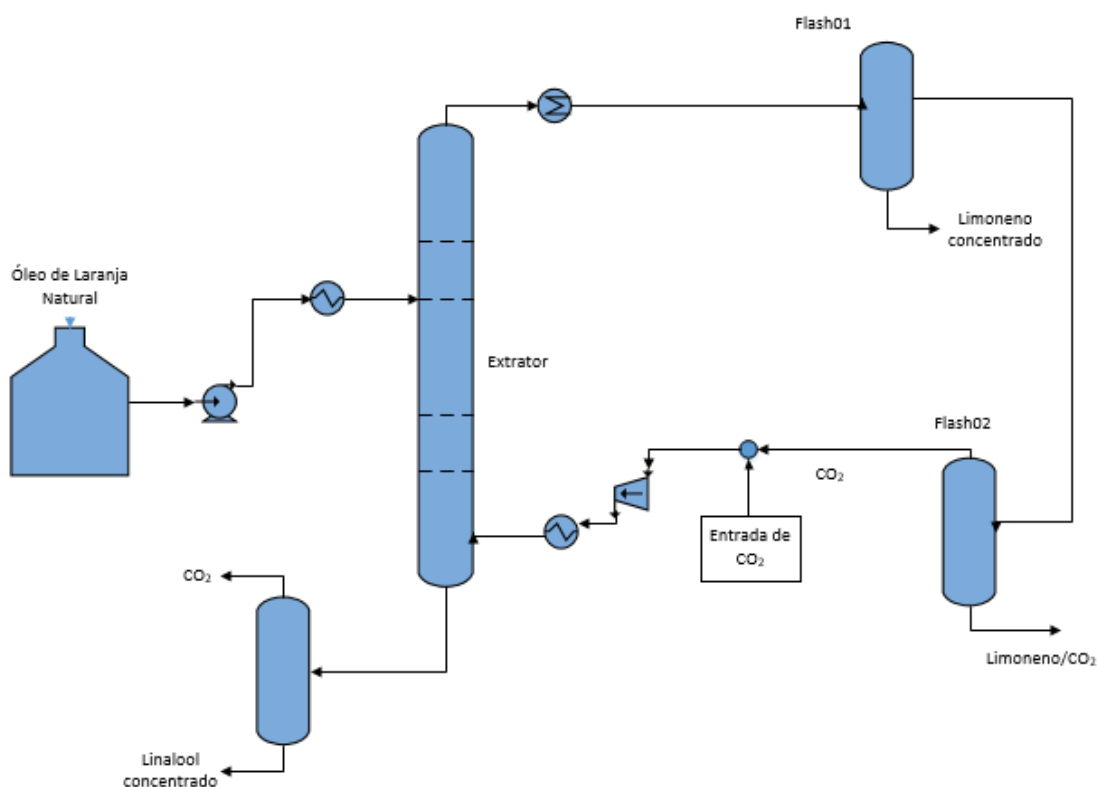


Figura 9: Fluxograma do processo de desterpenação com fluido supercrítico.

Fonte: Adaptado de (ESPINOSA *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2012).

4.1. Metodologia para implementar o processo de Simulação

A Figura 10 representa os passos adotados para simular o processo de desterpenação.

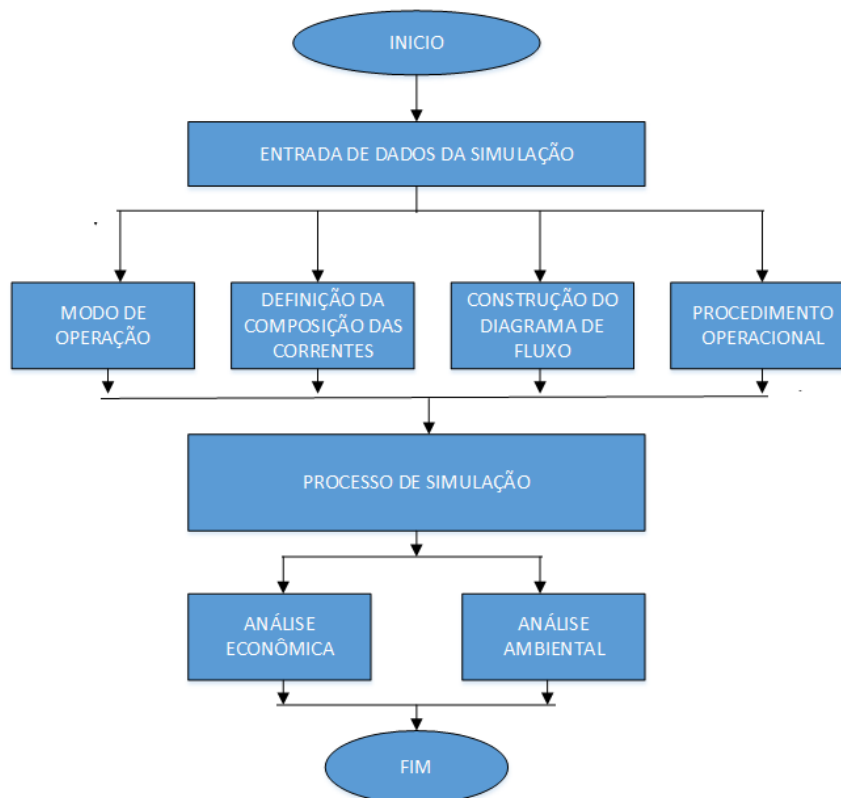


Figura 10: Passos para realizar a simulação.

A seguir, têm-se os principais passos que abrangem as etapas do processo de simulação.

- Entrada de dados para a simulação

4.1.1. Modo de operação

Uma escala de produção industrial de regime contínuo foi considerada para o processo proposto neste trabalho e os dados utilizados na simulação representam dados propostos em trabalhos anteriores, visando uma aproximação do potencial de obtenção de Limoneno a partir do resíduo da indústria cítrica. As considerações feitas ao longo da estruturação do processo foram descritas com maior detalhamento possível.

4.1.2. Definição da composição das correntes

A segunda etapa foi a inclusão dos compostos e das misturas já existentes na lista de base de dados registrados do simulador. Vários compostos já se encontravam no banco de dados do simulador, como CO₂, água etc. Outras variáveis como Limoneno, Linalol e o óleo de laranja tiveram de ser adicionados ao *software* com suas respectivas propriedades físicas, como ponto de fusão, ponto de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, e algumas propriedades econômicas como, preço de compra e preço de venda.

4.1.3. Correntes de alimentação

Estando o processo de desterpenação definido, as correntes de alimentação foram implementadas no *Software Superpro Designer*® e foram definidas as composições das correntes de alimentação do extrator.

Os óleos essenciais são misturas bastante complexas formadas por mais de 200 componentes. Para fins de simulação, assim como nos trabalhos de DIAZ *et al.* (2005), ESPINOSA *et al.* (2005), CARVALHO *et al.* (2012) e ARCE *et al.*, (2008), o óleo de laranja foi representado por uma mistura dos componentes-chave representantes das frações terpênica e oxigenada: Limoneno e Linalol, respectivamente. Para fins de estudo do processo de simulação, foi considerada para simular o óleo essencial de laranja *Citrus Sinensis*, uma fração mássica de 0,95 para o Limoneno e 0,05 para Linalol.

A Tabela 4 resume os componentes e misturas e as condições iniciais consideradas neste trabalho.

Tabela 4: Sumário dos componentes simulados

Componente	Fórmula	Propriedades Físicas			Condição Inicial	
		MM (g(gmol))	TF (°C)	TE (°C)	T (°C)	P (bar)
Limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136,23	-65,75	175,85	25	1
Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	-28,25	195,55	25	1
Dióxido de Carbono	CO ₂	44,01	-56,57	-78	25	58

4.1.4. Construção do diagrama de fluxo do processo de desterpenação

Inicialmente, os equipamentos foram selecionados pelo menu (Unit Procedures/), incluíram-se unidades para transporte, tanque de armazenamento, coluna extratora, trocadores de calor, bombas e tanques de separação. Em seguida, adicionaram-se as correntes de materiais, as quais representam a entrada, os produtos intermediários e os produtos finais.

A Figura 11 mostra o fluxograma do processo de desterpenação implementado no simulador. Foi definido como base para simulação que o óleo essencial fosse alimentado na corrente nas condições iniciais de temperatura e pressão (25°C e 1 bar), a 100 kg/h. Essa corrente segue por um processo de bombeamento e troca de calor, para que entre no extrator a uma temperatura de 50°C e pressão de 74 bar. A corrente de alimentação de solvente do processo é definida puramente com CO₂, sendo necessário que a corrente de alimentação do solvente seja adequada a parâmetros ideais para que haja extração supercrítica. Então, um compressor seguido de um trocador de calor é necessário para que o solvente chegue ao extrator nas condições ótimas de operação, que no estudo em questão foi realizado a uma temperatura de 50°C e pressão equivalente a 74 bar. Simulações foram feitas variando a quantidade da corrente de alimentação de CO₂ de 1930 kg/h a 1970 kg/h de CO₂ no extrator, para posteriormente analisar o processo e definir melhores as condições de operação.

4.1.5. Correntes de saída

No fluxograma proposto na Figura 11, há três correntes de saída, definidas como Limoneno (produto principal), Linalol e Resíduo. A principal corrente de produto Limoneno acontece na saída do Flash01. Resíduos de Limoneno também são encontrados na saída do vaso Flash02. A corrente Linalol é composta majoritariamente por Linalol e quantidades ínfimas de Limoneno.

Uma corrente de reciclo de CO₂ é implementada ao processo na saída superior do vaso Flash 02, na qual é realimentada ao processo pela linha de corrente Reciclo CO₂.

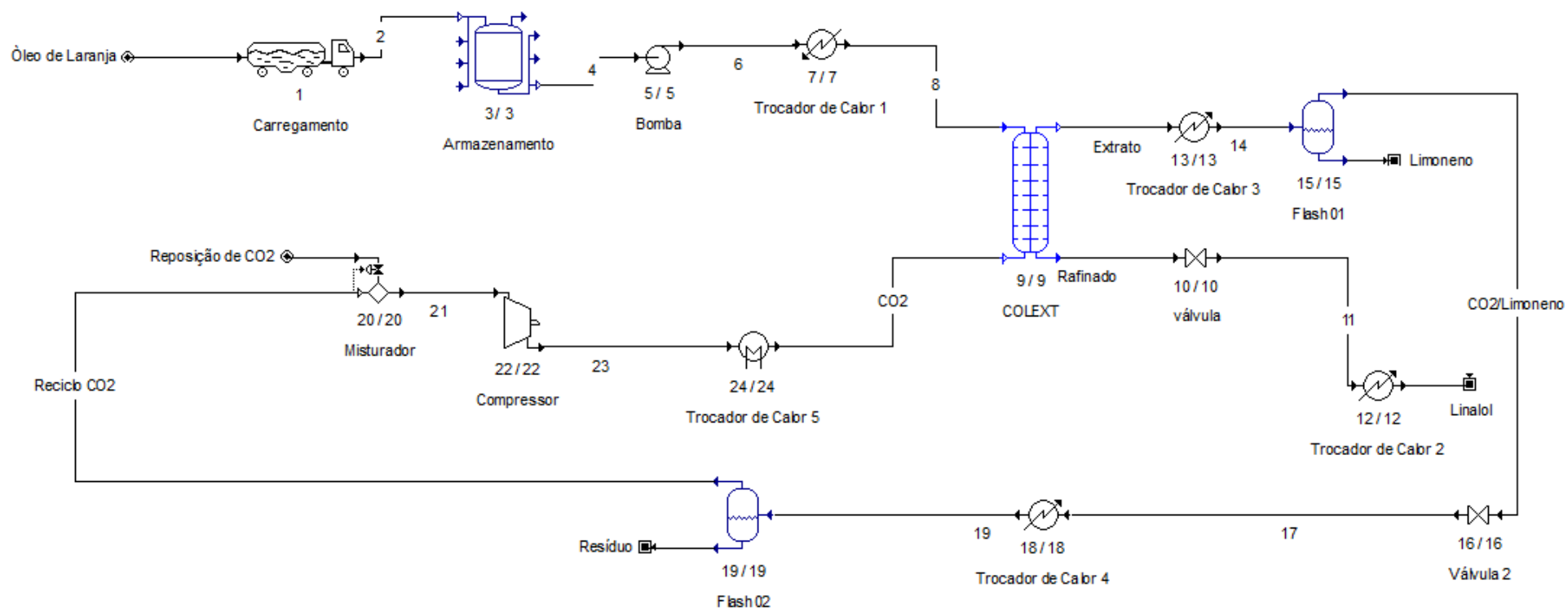


Figura 11: Designer® do processo de desterpenação do óleo de laranja.

4.2. Modelo termodinâmico

No projeto e/ou otimização de processos, é necessário o conhecimento da solubilidade dos componentes de óleos essenciais no solvente em função das variáveis físicas envolvidas (P e T). Isso acarreta a necessidade de um grande número de experimentos para que se possa estabelecer a relação entre a solubilidade e essas variáveis. Entretanto, o uso de um modelo termodinâmico que seja preditivo do equilíbrio de fases requer um número menor de informações experimentais.

O modelo termodinâmico deste trabalho foi escolhido por meio do critério da árvore de decisão (CARLSON, 2008), a qual é apresentada na Figura 12:

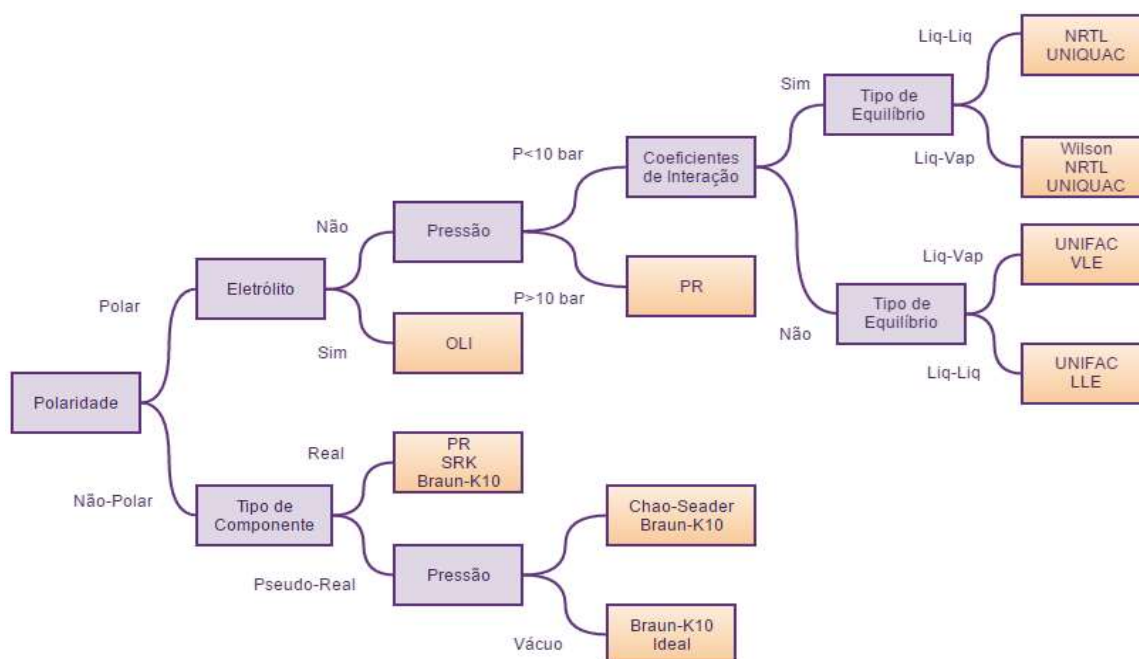


Figura 12: Modelo da árvore de decisão.

Fonte: (SILVA, 2016).

Dados de equilíbrio de fases a pressões elevadas dos sistemas binários CO₂-Limoneno e CO₂-Linalol e do sistema ternário CO₂-Limoneno-Linalol foram coletados da literatura e usados na modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Esses dados foram as propriedades críticas, fator acêntrico, parâmetros de interação binária, condições de

temperatura e pressão do sistema, além da composição do soluto na fase pesada em base livre do solvente (x_i^*) o que fixa a proporção de um para com outro.

Nas condições de pressão e temperatura analisadas, o solvente puro apresenta-se como fluido supercrítico enquanto que os solutos apresentam-se como líquido em condições de pressão acima de seus valores de pressão crítica e temperaturas inferiores aos seus valores críticos. A partir dos parâmetros de interação binária ajustados e adotando parâmetros nulos entre Limoneno e Linalol, foi possível prever o comportamento do equilíbrio de fases da mistura ternária CO₂-Limoneno-Linalol.

4.2.1. Processo de Extração

Uma das fases mais críticas do processo acontece na extração do Limoneno do óleo essencial da casca da laranja pelo CO₂ supercrítico. Essa etapa é determinante no rendimento global do sistema e afeta diretamente todas as outras etapas do processo.

Para a coluna de extração, foi necessário definir as duas correntes de entrada: Alimentação e solvente. As correntes de saída da coluna são denominadas Extrato e Refinado, sendo a corrente Extrato rica em soluto e a Refinado rica em diluente. No sistema em estudo, o diluente é o Linalol e o soluto é o Limoneno. A coluna de extração (COLEXT) opera em contracorrente e realiza cálculos rigorosos de equilíbrio líquido-líquido; ou seja, aqueles que resolvem simultaneamente o sistema de equações não lineares oriundos das equações MESH (equações de balanço de **M**assa, relações de **E**quilíbrio, **S**omatórios de frações molares e balanços entálpicos de energia – **H**).

Para o set da coluna de extração, o simulador exige a especificação dos componentes-chave de cada fase. De acordo com o manual do software de simulação, os componentes-chave são os mais abundantes em cada uma das fases. Sendo a corrente de topo a fase 1 (Alimentação) e a de fundo a fase 2 (Solvente), o componente-chave da fase 1 foi o Limoneno e o Linalol e da fase 2, o CO₂.

Neste trabalho, a corrente formada pelos componentes menos densos entra pelo fundo da coluna, enquanto que a corrente composta pelos mais densos entra

pelo topo. Tal configuração utiliza a gravidade a favor da transferência de massa. A Figura 13 ilustra a coluna de extração e suas correntes.

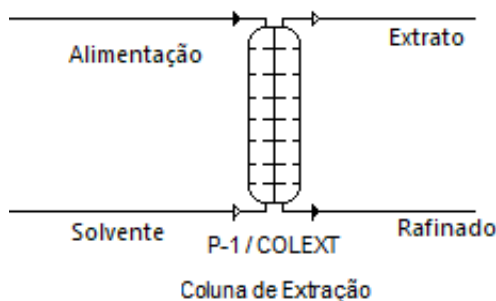


Figura 13: Esquema representativo da Coluna de Extração Líquido-Vapor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As condições de operação da Coluna de Extração foram de 50°C e 74 bar, faixa em que o CO₂ se encontra em condições supercríticas de operação, comportando-se como um fluido com propriedades de gás e líquido simultaneamente. Parâmetros de interação binária entre os componentes do óleo essencial e o CO₂ também foram ajustados no extrator de acordo com o trabalho realizado por BENVENUTI e GIRONI, (2001). A alimentação do óleo essencial se deu no primeiro estágio e a alimentação da corrente de solvente foi no último estágio. Os produtos do Extrator, como o refinado, ocorreu no último estágio e o produto do extrato ocorreu no primeiro estágio de operação.

4.2.2. Separação do Limoneno na corrente do refinado

A implementação de seguidos vasos flash foi feita de modo a se obter a separação completa do Limoneno do CO₂ na corrente do refinado. As simulações foram realizadas do modo a alcançar condições ótimas para a separação do Limoneno presente no CO₂. Para este estudo, uma faixa de pressão foi definida de 15 bar a 45 bar e uma faixa de temperatura de 40°C a 60°C, sendo esses valores baseados em estudos de simulação de processos de desterpenação como o de (ESPINOSA *et al.*, 2000; CHIYODA *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2012), obedecendo às limitações do simulador.

A separação dos componentes da corrente do refinado foi calculada pelos modelos de Equilíbrio-Líquido-Vapor (ELV) utilizando o modelo Ghama-Phi,

coeficiente de fugacidade calculado pelo método de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e coeficiente de atividade non-random two-liquid model (NRTL). As propriedades relacionadas ao processo, como tempo de residência em cada vaso flash, volume e dimensão, foram definidas pelo próprio simulador.

4.3 Processo da Simulação

Para representar o comportamento das substâncias no equilíbrio de fases do sistema Limoneno-Linalol-CO₂, dados experimentais de BERNÁ *et al.* (2000) foram utilizados para determinação dos parâmetros de interação binária dos componentes envolvidos. Foram feitas 27 simulações de acordo com os dados fornecidos pelo planejamento experimental por meio do *Software* Estatística, em que primeiramente se estudaram as melhores condições de funcionamento do extrator, tendo como variável de resposta a maior quantidade possível de Limoneno separada do Linalol. Posteriormente, foram analisadas as melhores condições para separação do Limoneno do CO₂ na corrente do refinado, variando a pressão e temperatura do destilador e observando o rendimento máximo de separação obtida. O rendimento máximo foi observado considerando a quantidade de Limoneno total obtida pela quantidade de óleo essencial alimentado ao processo.

4.4 Planejamento Experimental

Levando em consideração todos os aspectos apresentados pela literatura a respeito da influência das variáveis envolvidas no processo de simulação, foi elaborado um planejamento fatorial, visando analisar os efeitos de três variáveis relevantes; temperatura, pressão e alimentação do solvente. Para cada experiência, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável foram avaliadas e analisada a interdependência entre as mesmas.

O planejamento fatorial com 3 fatores e 3 níveis foi representado por 27 experimentos (Tabela 5). Pelo fato de ser um experimento computacional, não se consideraram réplicas nos experimentos.

O planejamento fatorial teve por base avaliar o efeito das variáveis independentes (Temperatura, pressão e quantidade de alimentação de CO₂) na

variável dependente rendimento ou quantidade de Limoneno obtida ao final do processo de desterpenação.

Tabela 5: Planejamento Fatorial 3³

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Alimentação CO₂ (kg/h)
-1	40	15	1930
0	50	30	1950
1	60	45	1970

4.5 Análise de viabilidade econômica

O custo de manufatura (COM) foi estimado pela ferramenta de estimativa de custo presente no simulador de processos SuperPro Designer® que se baseia na metodologia de TURTON (2003). Assim como a metodologia de Turton, o custo estimado pelo simulador é representado pela seguinte equação:

$$\text{COM} = \text{FCI} + \text{CRM} + \text{COL} + \text{CUT} + \text{CRW} \quad (1)$$

em que leva em consideração cinco fatores: o investimento fixo (FCI – fixed cost of investment), custo de matéria-prima (CRM - cost of raw material), custo de mão-de-obra (COL – cost of operational labor), custo de utilidades (CUT – cost of utilities) e custo de tratamento de resíduos (CRW – cost of waste treatment).

O Super Pro Designer disponibiliza, em seu banco de dados, parâmetros fixos de análise (Tabela 6), os quais foram aplicados igualmente e integralmente aos processos estudados.

Tabela 6: Parâmetros de avaliação econômica para a totalidade dos projetos

Parâmetros de Tempo	Padrões
Ano de análise	2019
Ano início da construção	2019
Período de construção	30 meses
Tempo de vida do projeto	15 anos

4.5.2 Custo de Investimento Fixo (FCI)

Quando se adquire uma unidade de extração supercrítica, adquire-se juntamente com as bombas os separadores e as linhas de tubulação entre as etapas do Material e Método de processo. Portanto, não é necessário estimar os custos de todos os equipamentos existentes, mas apenas a unidade supercrítica como um todo.

O simulador de processos SuperPro Designer® utiliza a taxa de depreciação, o custo dos equipamentos envolvidos no processo e o custo de instalação do equipamento para realizar os cálculos da parcela do custo fixo. Os outros dados utilizados são a quantidade inicial de solvente e cossolvente e de matéria-prima necessária para iniciar o processo. Para realização do estudo, foi considerado como custo fixo a unidade de extração em aço inoxidável e todos os equipamentos envolvidos no processo.

No presente trabalho, foram estimados os COM a partir do custo de equipamentos fornecidos pelo mercado americano.

Tabela 7: Resumo dos equipamentos utilizados no processo

Equipamentos		
Tipo	Quantidade	Preço de custo (US\$/Unidade)
Mixer	1	12.000,00
Tanque Armazenamento	1	300.000,00
Compressor	1	115.000,00
Trocador de calor	4	54.000,00
Bomba	1	12.000,00
Flash	2	300.000,00
Válvula	2	1.000,00
Extrator Diferencial	1	3.000.000,00

4.5.3 Custo de Matéria-Prima (CRM)

O custo de matéria-prima considerou o custo de transporte e de pré-processamento incluído no modelo e preço dos seguintes materiais envolvidos na produção:

- CO₂
- Óleo Essencial de Laranja *Citrus Sinensis*

- Limoneno
- Linalol

Nos casos estudados para compor os custos de matéria-prima, foram consideradas as correntes de matéria-prima e de reposição de CO₂. Os custos das matérias-primas utilizadas neste estudo foram cotados de acordo com o Companhia Norte Americana de produtos químicos Sigma-Aldrich e estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8: Custo de matéria-prima

Matéria-Prima	Custo (US\$/kg)
Óleo Essencial	150,00
CO ₂	12,62
Limoneno	350,00
Linalol	540,00

Fonte: Sigma Aldrich (2019).

4.5.4 Custos de mão-de-obra (COL)

A demanda de mão-de-obra é estimada pela soma das necessidades de mão-de-obra de cada operação. O custo unitário da mão-de-obra e os multiplicadores de benefícios e supervisão adicionais são especificados ao longo da seção.

O número de operadores utilizados no processo é calculado pelo próprio *software*. A Figura 14, retirada do próprio simulador, sumariza a quantidade de trabalhadores necessários por hora em cada equipamento e a respectiva porcentagem de uso de mão-de-obra por hora.

Labor Type	Amount (Labor-hrs/hr)	Usage (%)
Main Section	3.62	100.0
P-1	1.43	39.5
EXTRACT-1	1.43	39.5
P-10	0.71	19.6
FLASH-1	0.71	19.6
P-12	0.14	3.9
COOL-1	0.14	3.9
P-13	0.07	1.9
PRESS-DROP-1	0.07	1.9
P-14	0.71	19.6
FLASH-1	0.71	19.6
P-4	0.07	1.9
COMPRESS-1	0.07	1.9
P-5	0.14	3.9
COOL-1	0.14	3.9
P-6	0.14	3.9
HEAT-1	0.14	3.9
P-7	0.07	1.9
PUMP-1	0.07	1.9
P-9	0.14	3.9
COOL-1	0.14	3.9

Figura 14: Demanda de operadores por equipamento utilizado no processo.

O custo de mão-de-obra é considerado como 360 dias no ano em trabalho de duas jornadas de seis horas cada, totalizando 4320 horas por ano de operação. Os encargos trabalhistas foram considerados pelo software.

4.5.5 Custo de utilidades (CUT)

O custo de utilidades se refere à energia envolvida no processo nas etapas de condensação, de aquecimento, de separação e de transporte de solvente (Figura 15). O CUT utilizado foi obtido pelo balanço de energia realizado pelo simulador SuperPro Designer® em cada etapa do processo descrito anteriormente.

Power Type	Amount (kW-h/hr)	Usage (%)
Std Power	391.81	
Main Section	391.81	100.0
P-4	317.28	81.0
COMPRESS-1	317.28	81.0
P-5	74.25	19.0
COOL-1	74.25	19.0
P-7	0.27	0.1
PUMP-1	0.27	0.1

Figura 15: Gasto energético nas etapas de condensação, de aquecimento, de separação e de transporte.

O custo da energia elétrica utilizado foi de 0,13 US\$/kWh, referindo-se ao preço praticado pela empresa Light de energia elétrica do estado do Rio de Janeiro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como primeiro passo, foram considerados, para efeitos de simulação, uma alimentação base de 100 kg de óleo essencial da Laranja *Citrus Sinensis*, de composição 95% de Limoneno e 5% Linalol. As simulações foram feitas utilizando, como alimentação de solvente, 1930 kg/h a 1970 kg/h de CO₂ puro. Tais condições foram delimitadas devido ao Equilíbrio-Líquido-Vapor (ELV) que deve haver entre o óleo essencial e o CO₂ para que haja uma extração em condições supercríticas.

5.1. Extrator

Uma coluna de extração contracorrente de 12 estágios, com alimentação no primeiro estágio e solvente no último estágio em regime de fluxo contínuo, foi projetada no simulador, em condições de operação de extração supercrítica de 74 bar e 50°C, com fluxo de 302 L/h.

A condições de operação do extrator foram escolhidas com base em dados da literatura, em que se objetivou utilizar condições mínimas de temperatura e de pressão dentro dos parâmetros para uma extração com CO₂ supercrítico. O Limoneno presente no óleo essencial tem maior afinidade com o CO₂ do que com o Linalol. Sua extração é favorecida em condições de altas pressões devido ao efeito de solvatação produzido pelo aumento da densidade do solvente.

O efeito da temperatura é mais complexo. A solubilidade é completa a baixas temperaturas, nas quais altas densidades de solvente produzem altos efeitos de solvatação. Perto do ponto crítico, o aumento da temperatura reduz fortemente a densidade de CO₂ e, conseqüentemente, a solubilidade do soluto. Em temperaturas mais altas que as críticas, o aumento da pressão de vapor do soluto torna-se predominante. Portanto, a solubilidade aumenta lentamente, mas de forma constante. O mínimo da solubilidade é, portanto, encontrado perto da temperatura crítica. Em 50°C e 74 bar, a solubilidade da mistura é alta o suficiente para produzir a completa solubilização do Limoneno no solvente.

Além disso, uma das limitações encontradas pelos óleos essenciais é sua instabilidade frente ao aumento da temperatura, que pode degradar os compostos oxigenados presentes no óleo afetando suas propriedades fisiológicas e aroma.

As respostas do simulador quanto ao comportamento do extrator na desterpenação do óleo de laranja em condições supercríticas foram consideravelmente relevantes, apresentando uma eficiência de extração de 99,5%, superior ao trabalho de CARVALHO *et al.* em 2012, no qual se obteve um rendimento de 98% na extração de Limoneno do óleo de laranja.

Após o processo de extração, a corrente do extrato é rica em Limoneno e CO₂. A corrente do refinado possui uma vazão de 5,47 kg/h de óleo essencial rico em Linalol, correspondendo a 91,3% da composição mássica da corrente; o restante, 8,7% da composição mássica, corresponde ao Limoneno não extraído do óleo essencial.

Os valores obtidos para os percentuais de recuperação do Limoneno na fase extrato foram analisados para propor as condições operacionais dos três cenários: (1) uma menor razão de alimentação solvente/soluto para produzir óleo desterpenado; (2) a que obtém a maior quantidade de óleo desterpenado, ou seja o melhor rendimento; (3) aquela que obtém um melhor balanceamento entre parâmetros de operação e rendimento.

5.2. Efeito da razão de alimentação óleo essencial/CO₂

Uma avaliação da ordem de magnitude das condições de alimentação foi feita usando a solubilidade do óleo essencial de 0,05 kg de óleo/kg CO₂ (CARVALHO *et al.*, 2012). Esse valor está entre os mais altos que se pode esperar para que haja interação entre o soluto e solvente. Portanto, as avaliações das taxas de alimentação levam a fluxos de CO₂ consideravelmente altos. Ao realizar as simulações, foi notado que o ELV em condições supercríticas de extração não é alcançado no extrator a uma vazão de alimentação menor de 1930 kg de CO₂ para cada 100 kg de óleo essencial.

Além disso, vazões de alimentação maiores que 1970 kg/h de CO₂ sugerem não ter importância significativa na quantidade de Limoneno extraído do óleo essencial. Logo, visando a minimização de custos com matéria-prima e

operacionais, as simulações posteriormente feitas, foram realizadas utilizando a quantidade mínima de 1930 kg de CO₂ para cada 100 kg de óleo essencial.

5.3. Análise do Separador (Flash01)

No presente trabalho, a corrente do extrato rica em Limoneno e CO₂ passa por um processo de resfriamento de modo a reduzir a solubilidade do Limoneno em CO₂ supercrítico antes da despressurização. As condições de operação do vaso Flash foram determinantes na obtenção do Limoneno puro na corrente inferior. Portanto, por meio de um planejamento experimental fatorial de 3 níveis e 3 fatores, 27 simulações foram feitas. Os resultados da simulação do vaso Flash01 é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Simulação de parâmetros

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Alimentação CO₂ (kg/h)	Rendimento (%)
40	15	1930	94,93
40	15	1950	94,87
40	15	1970	94,83
40	30	1930	97,06
40	30	1950	97,04
40	30	1970	97,02
40	45	1930	96,99
40	45	1950	96,96
40	45	1970	96,94
50	15	1930	91,05
50	15	1950	90,97
50	15	1970	90,87
50	30	1930	95,33
50	30	1950	95,28
50	30	1970	95,24
50	45	1930	95,61
50	45	1950	95,57
50	45	1970	95,53
60	15	1930	84,44
60	15	1950	84,28
60	15	1970	84,13
60	30	1930	92,53
60	30	1950	92,45
60	30	1970	92,38
60	45	1930	93,49
60	45	1950	93,43
60	45	1970	93,37

Os efeitos de cada variável (temperatura, pressão e quantidade de alimentação de solvente) foram analisados no Software Statistica. O gráfico de Pareto, mostrado na Figura 16, mostra a significância estatística dos fatores em um nível de significância de 5%. Os 3 fatores foram estatisticamente significativos para o rendimento global do processo. O gráfico de Pareto mostra a ordem de influência das variáveis independentes sobre o rendimento global do processo. O termo linear da temperatura é o de maior importância, em que o seu aumento diminui o rendimento global do processo. Outra característica importante é que nas temperaturas de 50°C e 60°C estudadas o aumento da pressão favoreceu a

obtenção de Limoneno. Isso é observado pelo resultado do teste t-student sinalizado como o número que aparecem ao lado da barra do gráfico de Pareto.

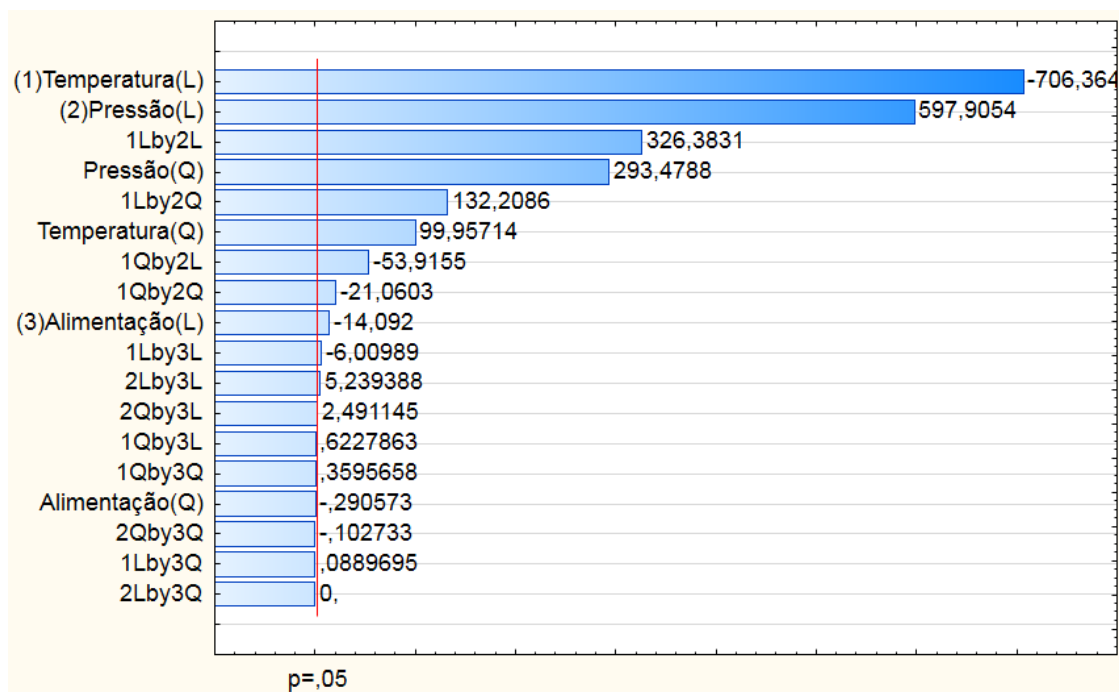


Figura 16: Gráfico de Pareto para rendimento máximo de Limoneno (L- Linear, Q-Quadrático).

Os fatores e suas interações que apresentam significância estatística são aqueles em que as barras excedem à linha tracejada, correspondente ao p-level de 0,05.

A Figura 17 apresenta o gráfico das médias, em que se pode verificar facilmente como os 3 fatores considerados influenciaram o rendimento.

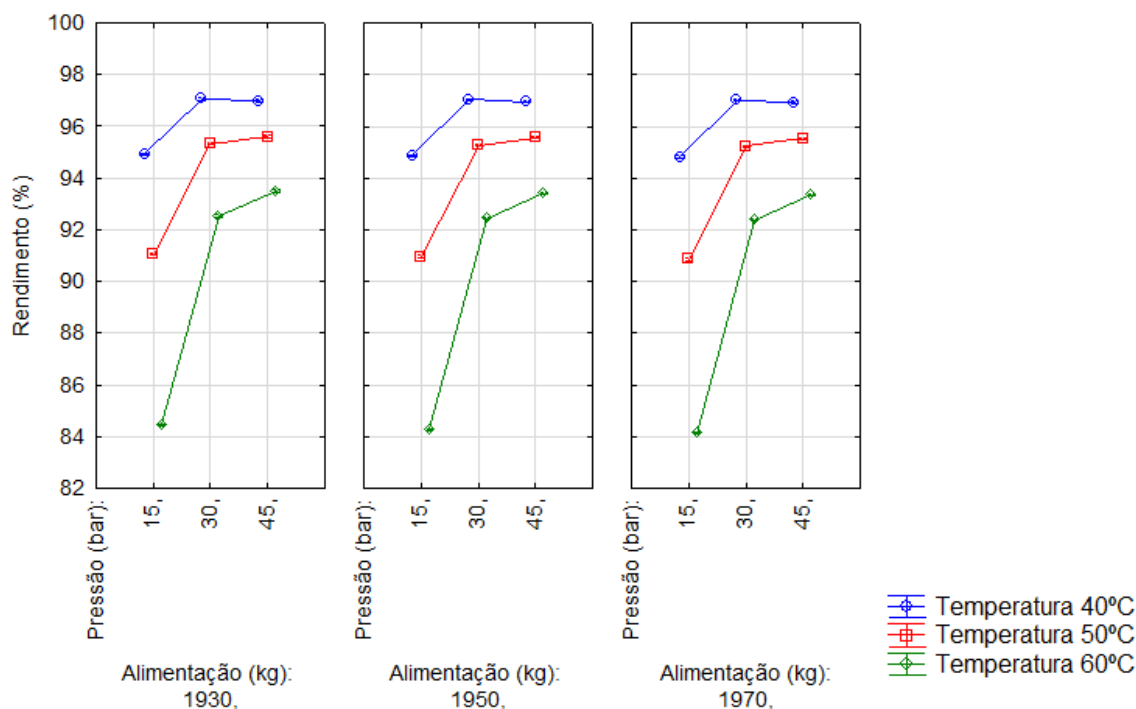


Figura 17: Gráficos das médias exibindo as tendências do rendimento de obtenção de Limoneno em relação à temperatura, pressão e quantidade de alimentação de solvente.

É possível observar com o resultado do planejamento experimental, representado também na Figura 17, que a variação da quantidade de alimentação, mesmo variando outros fatores, não teve significativa influência na variável dependente, respondendo de maneira constante ao aumento da quantidade de alimentação ao extrator. Portanto, optou-se em utilizar a menor vazão de alimentação de modo a diminuir gastos com matéria-prima.

A temperatura mostrou ter grande influência no rendimento global do processo, sendo a separação do limoneno do CO_2 favorecida a 40°C .

A solubilidade dos compostos do óleo essencial em CO_2 , principalmente do Limoneno, é favorecida em condições de pressão menores que 70 bar. Nas temperaturas maiores trabalhadas de 50°C a 60°C , percebe-se um aumento da eficiência global do processo de cerca de 84% a 95% com o aumento da pressão. Porém, ao se utilizar a temperatura mínima de operação de 40°C , a eficiência do processo é máxima quando a pressão é em torno de 30 bar.

O gráfico da superfície de resposta 3D, mostrado na Figura 18, permite uma melhor visualização da interação entre as variáveis independentes, estatisticamente significativas, e sua influência na variável de resposta.

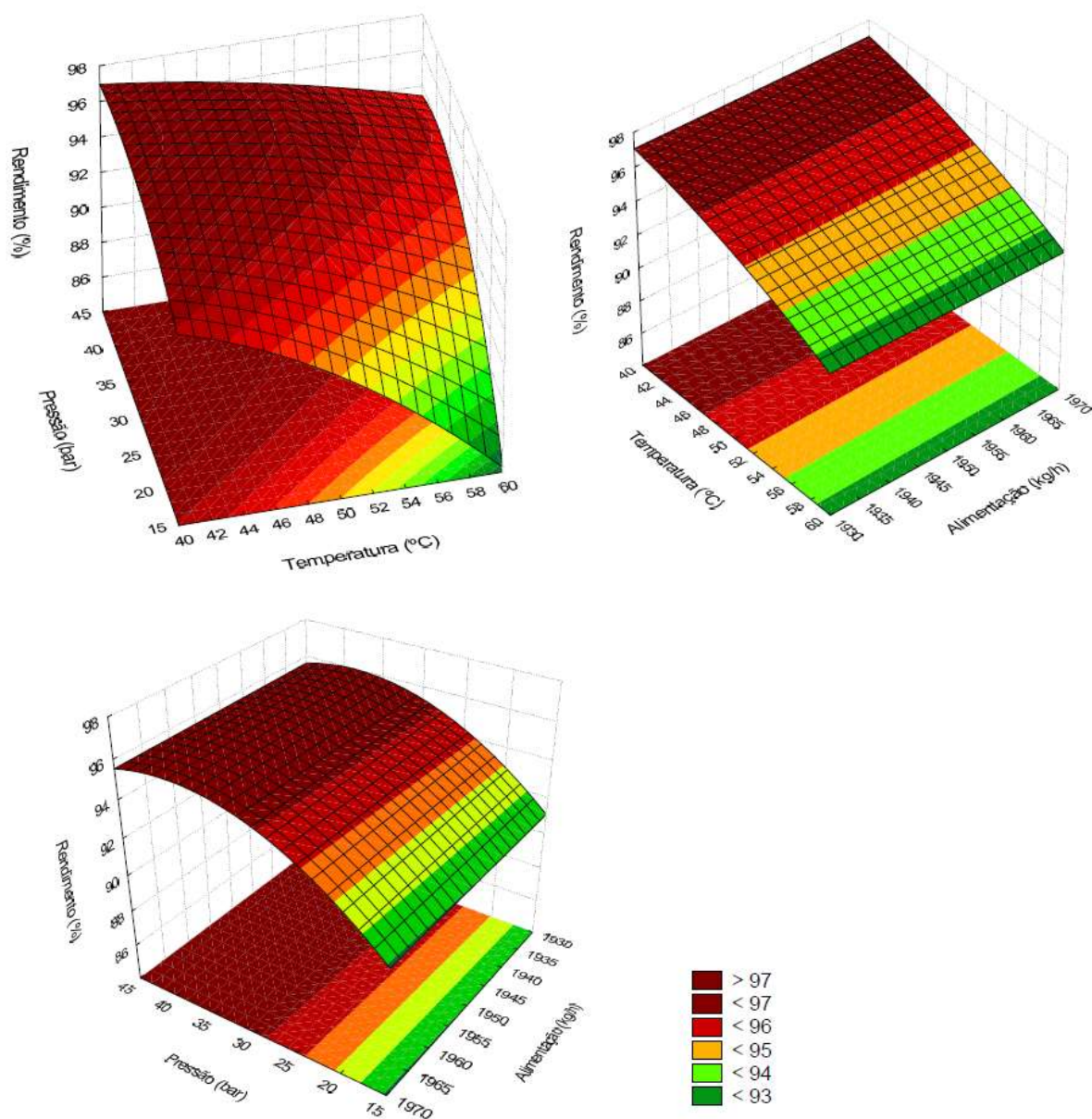


Figura 18: Superfície de resposta 3D da interação entre as variáveis independentes no rendimento do processo.

Não foi possível identificar um ponto ótimo de operação, mas pode-se observar uma região onde se obtém o maior rendimento possível com alimentação média de 1950 kg/h, representado pela cor vermelho escura, em que se identifica que na temperatura de 40°C e pressão superior a 30 bar, está delimitada a área de maior rendimento obtido, com eficiência global superior a 96%.

5.4. Recuperação de CO₂

Após a recuperação de Limoneno no Flash01, o CO₂ separado ainda possui vestígios de Limoneno. Então um segundo vaso Flash02 é utilizado para a recuperação do CO₂. O separador Flash02 opera em condições de temperatura e pressão ambiente, 25°C e 1 bar, respectivamente. A corrente superior rica em CO₂ é utilizada como reciclo na corrente de alimentação de solvente. Cerca de 90% de todo CO₂ utilizado no processo é recuperado.

5.5. Viabilidade econômica do processo

A viabilidade econômica do processo de extração com fluidos supercríticos depende fortemente do desenvolvimento de um procedimento operacional eficiente e da escolha de parâmetros de processo que gerem condições de extração, tanto técnicas quanto econômicas.

A Tabela 10 sumariza o custo estimado por ano pelo simulador do transporte e dos quatro fatores de investimento considerados: FCI, CRM, COL e CUT.

Tabela 10: Custo de Manufatura estimado do projeto sem CRW.

Parâmetro	Valor (US\$/ano)
Custo de Investimento Fixo (FCI)	5.355.000,00
Custo de Matéria-Prima (CRM)	50.732.205,00
Custos de mão-de-obra (COL)	1.575.566,00
Custo de utilidades (CUT)	369.138,00
Transporte	60.480,00

Foi constatado que o custo de matéria-prima (CRM) é o principal fator na composição do custo de manufatura (COM), correspondendo a 91% do custo de operação anual de um processo de extração supercrítica em larga escala, contrariando algumas referências de literatura, que apontam o custo fixo de investimento como o maior responsável pelo valor do COM em um processo EFS.

A Tabela 11 apresenta a análise econômica para o processo, considerando-se o preço de venda do Limoneno a 325,00 US\$/kg e Linalol a 500 US\$/kg.

Tabela 11: Análise econômica para o processo de desterpenação do óleo de laranja

Parâmetros	Valores
Investimento Total de capital (US\$)	43.633.000,00
Custo operacional anual (US\$)	58.975.000,00
Custo unitário da produção (US\$/kg)	148,04
Receita total (US\$/ano)	127.477.000,00
Margem Bruta (%)	53,74
Retorno de investimento (anos)	1
Taxa interna de retorno (%)	69,3
Valor presente líquido a 7% (US\$)	276.083.000,00

A análise do processo de desterpenação do óleo de laranja mostrou que o processo de extração utilizando o CO₂ como fluido supercrítico, apresenta um retorno do investimento do capital em menos de um ano. Além disso, a conversão de matéria-prima de baixo custo em um produto de maior valor agregado, aliado ao baixo custo de operação, devido à autonomia dos equipamentos, faz com que o processo se torne rentável, apresentando uma margem de lucro anual de 69,3% e com uma receita superior a 127 milhões de dólares por ano.

6. CONCLUSÕES

Por meio de simulação computacional, foi estudado o processo de desterpenação do óleo da casca de laranja. O uso do CO₂ como fluido supercrítico para extração se mostrou eficaz, garantindo um processo com 97% de eficiência global na extração de 398,365 kg/ano de Limoneno com custo de operação anual de U\$ 58.975.000,00.

Apesar do *software* SuperPro Designer® v9 não possuir uma biblioteca de propriedades termodinâmicas que contemple a maioria dos produtos naturais, a ferramenta de simulação se mostrou satisfatória. A dificuldade encontrada foi em especificar um modelo termodinâmico que representasse a interação entre Limoneno-Linalol-CO₂. Porém, o modelo de interação binária proposto para simulação do processo representou de maneira eficaz com resultados próximos ao da literatura.

O *Software* Statistica permitiu a análise da significância das variáveis envolvidas no processo, mostrando que todas as variáveis estudadas afetam o rendimento do processo. Ao analisar a temperatura e a pressão de separação do Limoneno, concluiu-se que esses fatores demonstraram ter a maior influência no rendimento global do processo.

O estudo de estimativa de custo do processo industrial de extração supercrítica foi importante para avaliar a sua viabilidade de implantação. O processo estudado se mostrou viável ao estimar um retorno de investimento em menos de um ano.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Desenvolver um pacote termodinâmico para o simulador de modo a descrever a interação entre Limoneno, Linalol e CO₂.
- ✓ Incrementar novos processos à fase refinado para obtenção de Linalol puro.
- ✓ Considerar para fins de análise econômica, o tratamento de resíduos do processo.
- ✓ Dar continuidade ao processo, utilizando Limoneno como matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor agregado.
- ✓ Testar a extração de Limoneno de outros tipos de óleos essenciais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, M. R. **A competitividade na produção de laranja: uma análise comparativa de custos no Brasil e Estados Unidos com ênfase na gestão e controle do Huanglongbing (HLB/Greening)**. 2017. 96 f. Universidade Estadual de Campinas. 2017.

ANTOSIK, M.; STRYJEK, R. Liquid-liquid equilibria in ternary α -pinene + Δ^3 -carene + polar compound systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 71, n. 3, p. 321–331, 1992.

ARAGÃO, L. D. H. A. **Caracterização química de óleos essenciais em folhas de laranjeira azeda e mexeriqueira**. 2013. 67 f. Universidade Federal Do Recôncavo Da Bahia. 2013.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M.; SOTO, A. Citrus Essential Oil Deterpenation by Liquid-Liquid Extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, n. 2, p. 366–370, 2008.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Propanediols for separation of citrus oil: liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + (1,2-propanediol or 1,3-propanediol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 211, n. 1, p. 129–140, 2003.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Liquid-Liquid Equilibria of Linalool + Ethanol + Water, Water + Ethanol + Limonene, and Limonene + Linalool + Water Systems. **Journal of Solution Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 561–569, 2004a.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Phase stability of the system limonene+linalool+2-aminoethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 121–127, 2004b.

ARCE, A.; SOTO, A. Citrus Essential Oils: Extraction and Deterpenation. **Tree and Forestry Science and Biotechnology**, v. 2, n. Special Issue 1, p. 1–9, 2008.

AWAN, A. T.; TSUKAMOTO, J.; TASIC, L. Orange waste as a biomass for 2G-ethanol production using low cost enzymes and co-culture fermentation. **RSC Advances**, v. 3, n. 47, p. 25071, 2013.

BARROSO, M. S. T.; VILLANUEVA, G.; LUCAS, A. M.; *et al.* Supercritical fluid extraction of volatile and non-volatile compounds from schinus molle L.

Brazilian Journal, v. 28, n. 02, p. 305–312, 2011.

BASER, K. H. C. (KEMAL H. C.; BUCHBAUER, G. Trade of Essential Oils. **Handbook of essential oils : science, technology, and applications**. p.1112, 2015.

BENVENUTI, F.; GIRONI, F. High-Pressure Equilibrium Data in Systems Containing Supercritical Carbon Dioxide, Limonene, and Citral. **Journal of Chemical Engineering Data**, 2001.

BERMEJO, A.; LLOSÁ, M. J.; CANO, A. Analysis of Bioactive Compounds in Seven Citrus Cultivars. **Food Science and Technology International**, v. 17, n. 1, p. 55–62, 2011.

BERNA, A.; CHÁFER, A.; MONTÓN, J. B. Solubilities of essential oil components of orange in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 5, p. 724–727, 2000.

BIASI, L. A.; DESCHAMPS, C. **Plantas aromáticas do cultivo à produção de óleo essencial**. Layer Studio Gráfico e Editora Ltda, 2009.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters : an introduction to design, data analysis, and model building**. Wiley, 1978.

BRUD, W. . Formulation and Evaluation of Fragrance for Perfumery Cosmetics and Related Products. **A Manual on the Essential Oil Industry**. p.231, 1995.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. 1st ed. E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CALDERA, G.; FIGUEROA, Y.; VARGAS, M.; SANTOS, D. T.; MARQUINA-CHIDSEY, G. Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Antioxidant Compounds from Venezuelan Rosemary Leaves. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 4, 2012.

CAPPARUCCI, C.; FRATTARI, S.; GIRONI, F. Supercritical Equilibrium Data of the Systems Carbon Dioxide—Linalool and Carbon Dioxide—Orange Essential Oil. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 04, n. 12, p. 763–770, 2013.

CARLSON, E. Cyclical preferences and rational choice. **Theoria**, v. 62, n. 1–2, p. 144–160, 2008.

CARVALHO, P. I. N.; OSORIO-TOBÓN, J. F.; ROSTAGNO, M. A.; *et al.* Optimal design of supercritical fluid processes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 1, p. 1301–1307, 2012.

CASAS, L.; MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, M.; *et al.* Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Helianthus annuus* L. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, n. 1, p. 43–49, 2007.

CHÁFER, A.; LA TORRE, J. DE; MUÑOZ, R.; BURGUET, M. C. Liquid–liquid equilibria of the mixture linalool+ethanol+water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n. 1, p. 72–76, 2005.

CHEMAT, F.; BOUTEKEDJIRET, C. Extraction // Steam Distillation☆. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, 2015.

CHIYODA, C.; CAPELLINI, M. C.; GEREMIAS, I. M.; *et al.* Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid–Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2362–2370, 2011.

CITRUSBR. Mercado Externo - Consumo de suco de laranja. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/mercadoexterno/?me=08>>. Acesso em: 26/12/2018.

DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; BRIGNOLE, E. A. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids: Optimal process and solvent cycle design. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 1, p. 49–61, 2005.

DOZ, M. B. G. DE; CASES, A. M.; SÓLIMO, H. N. (Liquid + liquid) equilibria of (water + linalool + limonene) ternary system at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 11, p. 1575–1579, 2008.

ESPINOSA, S.; DIAZ, M. S.; BRIGNOLE, E. A. Process optimization for supercritical concentration of orange peel oil. **Latin American Applied Research**, v. 35, n. 4, p. 321–326, 2005.

ESPINOSA, S.; DIAZ, S.; BRIGNOLE, E. A. Optimal design of supercritical fluid processes. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, n. 2–7, p. 1301–1307, 2000.

FAO. Citrus Fruit Fresh And Processed Statistical Bulletin 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i8092e.pdf>>. Acesso em: 26/12/2018.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química e Sociedade**, v. 39, p. 120–130, 2017.

FILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ Supercrítico de Óleos Essenciais de Hon-sho e Ho-sho – Experimentos e Modelagem**. 2001. 114 f. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. 2001.

FRANCESCHI, E.; GRINGS, M. B.; FRIZZO, C. D.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 1–8, 2004.

FRANCO, A. SILVA M. **O suco de laranja brasileiro no mercado global**. 2016.

GARZÓN, C. G.; HOURS, R. A. Citrus waste: An alternative substrate for pectinase production in solid-state culture. **Bioresource Technology**, v. 39, n. 1, p. 93–95, 1992.

GLOBAL BUNKER OIL MARKET. Global Bunker Oil Market 2018 | Manufacturers, Countries, Type and Application, Forecast to 2023 – iCrowdNewswire. Disponível em: <<http://icrowdnewswire.com/2018/12/26/global-bunker-oil-market-2018-manufacturers-countries-type-and-application-forecast-to-2023/>>. Acesso em: 27/12/2018.

GOMES, I. A. **Uso tecnológico de óleos essenciais**. 2016.

GONÇALVES, D. **Estudo do Processo de Desterpeação de Óleos Essenciais Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados**. 2017. 180 f. Universidade de São Paulo. 2017.

GONÇALVES, D.; TESCHKE, M. E. E.; KOSHIMA, C. C.; *et al.* Fractionation of orange essential oil using liquid–liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 399, p. 87–97, 2015.

GROOT, A. C. DE; SCHMIDT, E. **Essential oils : contact allergy and chemical composition**. 2016.

HAYPEK, E.; SILVA, L. H. .; BATISTA, E.; *et al.* Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4–7, p. 705–712, 2000.

HOJI, M. **Administração financeira e orçamentária**. Grupo Gen - Atlas,

2017.

IBGE. Agropecuária Estatística da produção agrícola. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/media/com_mediaibge/arquivos/62ff13bdd3554efec8535a90712651b9.pdf>. Acesso em: 26/12/2018.

INTELLIGEN, I. Intelligen, Inc., Batch Process Simulation, Process Design, Process Optimization, Cycle Time Reduction, Cost Analysis, Production Scheduling, Pollution Prevention. Disponível em: <<http://www.intelligen.com/>>. Acesso em: 29/12/2018.

JAKIEMI, E. A. R. **Uma contribuição ao estudo do óleo essencial e do extrato de tomilho (*Thymus vulgaris* L.)**. 2008. Universidade Federal do Paraná. 2008.

JONHSON, J. D.; VORA, J. D. **Food technology**. Institute of Food Technologists, 1983.

KACEY CULLINEY. Brazil orange juice sector, Rabobank Brazil talks challenges and opportunities. Disponível em: <<https://www.foodnavigator-latam.com/Article/2018/05/09/Brazil-orange-juice-sector-Rabobank-Brazil-talks-challenges-and-opportunities>>. Acesso em: 11/12/2018.

KERROLA, K.; GALAMBOSI, B.; KALLIO, H. Volatile Components and Odor Intensity of Four Phenotypes of Hyssop (*Hyssopus officinalis* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 776–781, 1994.

KHAJEH, M. Optimisation of supercritical fluid extraction of essential oil components of *Diplotaenia cachrydifolia*: Box–Behnken design. **Natural Product Research**, v. 26, n. 20, p. 1926–1930, 2012.

KOSHIMA, C. C.; CAPELLINI, M. C.; GEREMIAS, I. M.; *et al.* Fractionation of lemon essential oil by solvent extraction: Phase equilibrium for model systems at T = 298.2 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 54, p. 316–321, 2012.

LAGO, S. G. DE D. **Phase equilibria for extraction processes with designer solvents**. 2013. 149 f. Universidade de Santiago de Compostela. 2013.

LEAL, P. F. .; TAKEUCHI T.M.; ORESTES T.; ROSA P.T.V.;; MEIRELES, M. A. M. Simulation of Flash Tank Operation Conditions to Improve Anethole Obtaining from Two Different Sources by Supercritical Tecnology. **VII Iberoamerican conference on phase equilibria and fluid properties for process design**. v. 259, p.866–878, 2007.

LINDY, J.; HORVAT, G.; ALADIĆ, K. **Supercritical fluid extraction : technology, applications and limitations**. Nova Publishers, 2015.

LOOMIS, W. D.; CROTEAU, R. Biochemistry of Terpenoids. Lipids: Structure and Function: In: P.K. Stumpf (Ed.); **The Biochemistry of Plants**. Elsevier ed., p.710, 1980.

MADZIMBAMUTO, T. F. N.; SCHWARZ, C. E.; KNOETZE, J. H. Supercritical fractionation of *Agathosma* (buchu) essential oil. Part I: Measurement of binary phase equilibria. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 612–623, 2016.

MARKET RESEARCH REPORT. **Essential Oils Market Size & Trends | Industry Research Report, 2025**. 2018.

MATILHA, A.; FILHO, L. C.; WOLFF, F. Simulação do processo de desterpenação supercrítica do óleo essencial de laranja. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1433–1437, 2008.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, n. 2, p. 185–200, 1996.

MD SALLEH, L.; RAHMAN, R.; SELAMAT, J.; RAHMAT, A.; BIMAK, M. Supercritical carbon dioxide extraction of bioactive flavonoids from *Strobilanthes crispus*. **Planta Medica**, v. 74, n. 09, 2008.

MEIRELES, A. Impact of Non-Ideal Flash Separation on the Economical Evaluation of Clove Bud Oil Obtained via Supercritical Technology. **Conference: VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design**. 2006.

MENDES, M.; OLIVEIRA, J. V.; ULLER, Â. Fracionamento de óleos de citros utilizando fluidos supercríticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, p. 441–445, 1997.

NAVARRETE, A.; WALLRAF, S.; MATO, R. B.; COCERO, M. J. Improvement of Essential Oil Steam Distillation by Microwave Pretreatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 8, p. 4667–4671, 2011.

NESTL, B. M.; GEINITZ, C.; POPA, S.; *et al.* Structural and functional insights into asymmetric enzymatic dehydration of alkenols. **Nature Chemical Biology**, v. 13, n. 3, p. 275–281, 2017.

NEVES, M. F. **The Future of Food Business**. WORLD SCIENTIFIC, 2014.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; *et al.* O retrato da citricultura

brasileira. , p. 138, 2010.

PEGORARO, J.; FERES, N.; SALEM, M.; *et al.* Uso do bagaço da laranja na alimentação animal. **VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**. p.13, 2012.

PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. Desenvolvimento e projeto de uma unidade de extração supercrítica para purificação de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, p. 377–379, 1997.

PEREIRA, C. D. L. F. **Avaliação da Sustentabilidade Ampliada de Produtos Agroindustriais . Estudo de caso : Suco de Laranja e Etanol**. 2008. 268 f. Universidade Estadual de Campinas. 2008.

PINTO, JOSÉ E.B.P.; BERTOLUCCI, S. . K. V. **Cultivo e processamento de plantas medicinais**. 2002. Universidade Federal de Lavras. 2002.

PRINS, C. L.; VIEIRA, I. J. C.; FREITAS, S. P. Growth regulators and essential oil production. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 22, n. 2, p. 91–102, 2010.

RAB, A.; HAQ, S.; KHALIL, A.; ALI, S. G. **Fruit quality and senescence related changes in sweet orange cultivar blood red uni-packed in different packing materials**. 2010.

RAMANDI, N. F.; NAJAFI, N. M.; RAOFIE, F.; GHASEMI, E. Central Composite Design for the Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Fluid Extraction of Fatty Acids from *Borago Officinalis* L. Flower. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 9, p. C1262–C1266, 2011.

REIS, A. História da Laranja. Disponível em: <<http://alarranja.blogspot.com/>>. Acesso em: 12/12/2018.

REVERCHON, E.; MARCIANO, A.; POLETTO, M. Fractionation of a Peel Oil Key Mixture by Supercritical CO₂ in a Continuous Tower. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 11, p. 4940–4948, 1997.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. , p. 11, May. 2009.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 606–614, 2012.

SAHRAOUI, N.; VIAN, M. A.; MAATAOUI, M. EL; BOUTEKEDJIRET, C.;

CHEMAT, F. Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD). **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 2, p. 163–170, 2011.

SANTOS, R. M. DOS; NÄÄS, I. DE A.; MOLLO NETO, M.; VENDRAMETTO, O. An overview on the Brazilian orange juice production chain. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 1, p. 218–225, 2013.

SARTOR, R. B. **Modelagem, simulação e otimização de uma unidade industrial de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. 2009. 99 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

SERAFINI, L. A.; SANTOS, A. C. A. DOS; TOUGUINHA, L. A.; AGOSTINI, G.; DALFOVO, V. **Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais**. EDUCS, 2002.

SEVGILI, L. M.; ŞAHIN, S.; KIRBAŞLAR, S. I. Liquid–Liquid Equilibria of (Limonene + Linalool + Ethylene Glycol or Diethylene Glycol or Triethylene Glycol or 1,2-Propylene Glycol) Ternary Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 3, p. 737–741, 2008.

SHARIF, K. M.; RAHMAN, M. M.; AZMIR, J.; *et al.* Experimental design of supercritical fluid extraction – A review. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 105–116, 2014.

SHARMA, K.; MAHATO, N.; CHO, M. H.; LEE, Y. R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. **Nutrition**, v. 34, p. 29–46, 2017.

SILVA, D.; BRAIBANTE, M. E. F.; BRAIBANTE, H. T. S.; PAZINATO, M. S.; TREVISAN, M. C. Óleos Essenciais: a Química dos cheiros. **33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.

SILVA, F. M.; BERTINI, L. M.; ALVES, L. A.; *et al.* Análise da composição química do óleo essencial de capim santo (*Cymbopogon citratus*) obtido através de extrator por arraste com vapor d'água construído com materias de fácil aquisição e baixo custo. **HOLOS**, v. 4, n. 0, p. 144, 2014.

SILVA, R. DA. **Crescimento e teor do óleo essencial de *Aloysia triphylla* (L'Hérit) britton (Verbenaceae), em função da adubação orgânica, sazonalidade, horário de colheita e processamento pós-colheita**. 14. Feb. 2005. 64 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. 14. Feb. 2005.

SILVA, T. C. DA. **Análise do processo de desterpenação do óleo de laranja por extração líquido-líquido utilizando solventes hidroalcoólicos através de simulação computacional**. 2016. 113 f. Universidade Estadual de Campinas. 2016.

SILVEIRA, J. C.; BUSATO, N. V.; COSTA, A. O. S.; levantamento e análise de métodos de extração de óleos essenciais. **Enciclopédia Biosfera**, v. 15, p. 2038–2052, 2012.

SIMÕES, O. C. M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; **Farmacognosia da Planta ao Medicamento**. 6th ed. Porto Alegre: UFSC, 2002.

SOUZA, S.; MEIRA, M.; FIGUEIREO, L.; MARTINS, E.; Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 10, p. 11, 2010.

STATISTA. • Essential oils market demand worldwide 2010-2020 | Statistic. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/750725/global-essential-oils-market-demand/>>. Acesso em: 27/12/2018.

TAMURA, K.; LI, H. Mutual Solubilities of Terpene in Methanol and Water and Their Multicomponent Liquid–Liquid Equilibria. **Journal of Chemical Engineering**, , n. 50, p. 2013–2018, 2005.

TAYLOR, L. T. **Supercritical fluid extraction**. Wiley, 1996.

TEIXEIRA, B.; MARQUES, A.; RAMOS, C.; *et al.* Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 587–595, 2013.

TURTON, R. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes**. Prentice Hall, 2003.

VIUDA-MARTOS, M.; RUIZ-NAVAJAS, Y.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. **Food Control**, v. 19, n. 12, p. 1130–1138, 2008.

WIKANDARI, R.; NGUYEN, H.; MILLATI, R.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Improvement of biogas production from orange peel waste by leaching of limonene. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

WILKINS, M. R.; SURYAWATI, L.; MANESS, N. O.; CHRZ, D. Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* and *Kluyveromyces marxianus* in the

presence of orange-peel oil. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 23, n. 8, p. 1161–1168, 2007.

WILKINS, M. R.; WIDMER, W. W.; GROHMANN, K. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 12, p. 1614–1619, 2007.

WITKOWSKI, A.; MAJKUT, M.; RULIK, S. Analysis of pipeline transportation systems for carbon dioxide sequestration. **Archives of Thermodynamics**, v. 35, n. 1, p. 117–140, 2014.

ZOGHBI, M. DAS G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. H. L.; MAIA, J. G. S. Essential oils of *Lippia alba* (Mill.) N. E. Br growing wild in the Brazilian Amazon. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 13, n. 1, p. 47–48, 1998.

ZULIAN, A.; DÖRR, A. C.; ALMEIDA, S. C. Citricultura E Agronegócio Cooperativo No Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 11, n. 11, p. 2291–2306, 2013.

9. ANEXOS

O modo e o tempo de operação anual podem ser alterados em qualquer momento pela da opção ‘Set Mode of Operation” do menu principal, como mostrado na Figura a seguir.

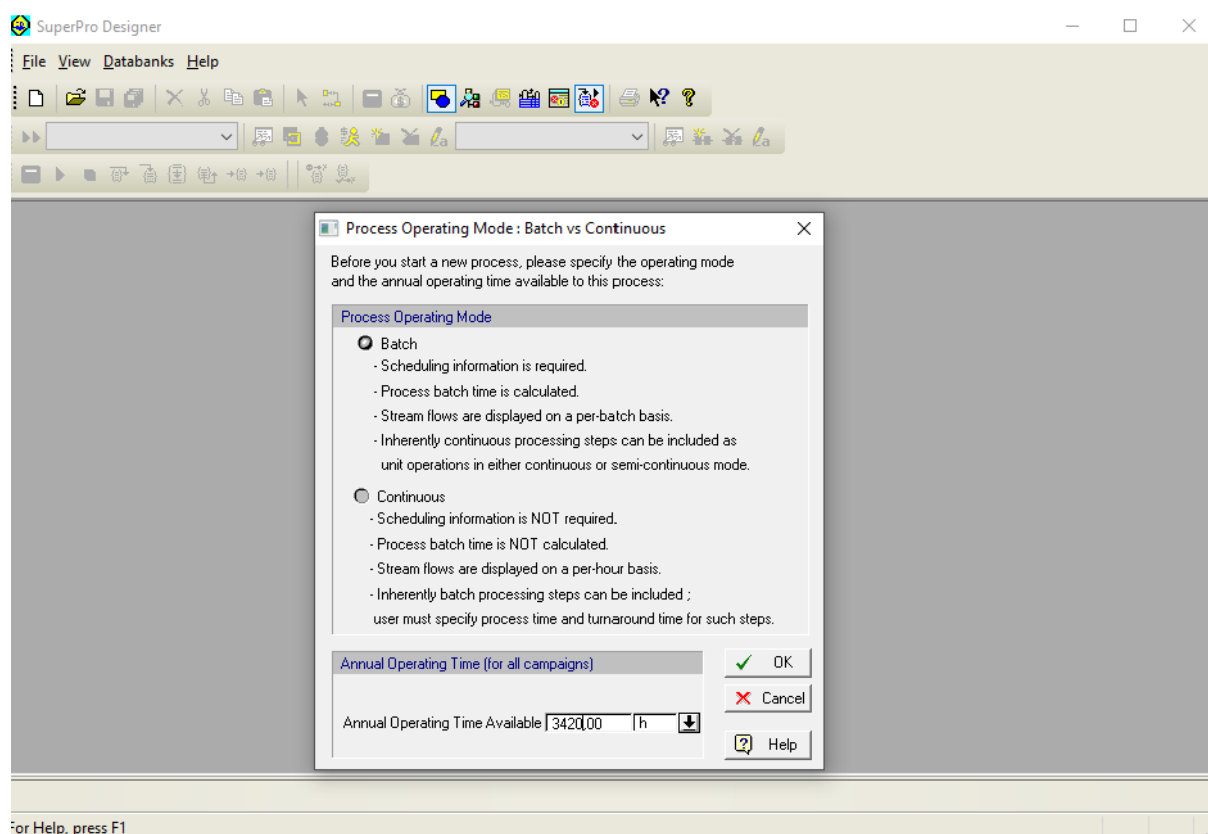


Figura A1: Tela de início do SuperPro Designer.

10. APÊNDICES

10.1. Resumo da avaliação econômica do processo de desterpenação do óleo da casca de laranja.

Economic Evaluation Report for *verst*9.3

February 22, 2019

1. EXECUTIVE SUMMARY (2018 prices)

Total Capital Investment	43,633,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	43,633,000 \$
Operating Cost	58,975,000 \$/yr
Net Operating Cost	58,974,637 \$/yr
Revenues	127,477,000 \$/yr
Cost Basis Annual Rate	398,365 kg MP/yr
Unit Production Cost	148.04 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	148.04 \$/kg MP
Unit Production Revenue	320.00 \$/kg MP
Gross Margin	53.74 %
Return On Investment	101.43 %
Payback Time	0.99 years
IRR (After Taxes)	69.30 %
NPV (at 7.0% Interest)	276,083,000 \$

MP = Total Flow of Stream 'Limoneno'

2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2018 prices)

Quantity/ Stand by/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	MX-102	Mixer Size/Capacity = 1930.00 kg/h	12,000	12,000
1 / 0 / 0	G-101	Centrifugal Compressor Compressor Power = 317.28 kW	115,000	115,000
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 0.01 m ²	54,000	54,000
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump Pump Power = 0.27 kW	12,000	12,000
1 / 0 / 0	EC-101	Electric Cooler Electric Power = 74.25 kW	28,000	28,000
1 / 0 / 0	V-102	Flash Drum Vessel Volume = 8.29 L	300,000	300,000
1 / 0 / 0	GTV-102	Gate Valve Valve Diameter = 0.18 cm	1,000	1,000
1 / 0 / 0	HX-103	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 0.19 m ²	54,000	54,000
1 / 0 / 0	V-103	Flash Drum Vessel Volume = 0.20 L	300,000	300,000
1 / 0 / 0	DX-101	Differential Extractor Extractor Volume = 11418.29 L	3,000,000	3,000,000
1 / 0 / 0	HX-101	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 0.20 m ²	54,000	54,000
1 / 0 / 0	GTV-101	Gate Valve Valve Diameter = 0.01 cm	1,000	1,000
1 / 0 / 0	HX-104	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 0.00 m ²	54,000	54,000
1 / 0 / 0	V-101	Receiver Tank Vessel Volume = 105.39 L	300,000	300,000
		Unlisted Equipment		1,071,000
			TOTAL	5,355,000

3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2018 prices in \$)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)	
1. Equipment Purchase Cost	5,355,000
2. Installation	2,618,000
3. Process Piping	1,874,000
4. Instrumentation	2,142,000
5. Insulation	161,000
6. Electrical	536,000
7. Buildings	2,410,000
8. Yard Improvement	803,000
9. Auxiliary Facilities	2,142,000
TPDC	18,040,000
3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)	
10. Engineering	4,510,000
11. Construction	6,314,000
TPIC	10,824,000
3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)	
TPC	28,864,000
3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)	
12. Contractor's Fee	1,443,000
13. Contingency	2,886,000
CFC = 12+13	4,330,000
3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)	
DFC	33,193,000

4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	69.00	22,834	1,575,566	100.00
TOTAL		22,834	1,575,566	100.00

5. MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY

Bulk Material	Unit Cost (\$)	Annual Amount		Annual Cost (\$)	%
Carb. Dioxide	12.620	83,376	kg	1,052,205	2.07
Limoneno	115.000	410,400	kg	47,196,000	93.03
Linalol	115.000	21,600	kg	2,484,000	4.90
TOTAL				50,732,205	100.00

NOTE: Bulk material consumption amount includes material used as:

- Raw Material
- Cleaning Agent
- Heat Transfer Agent (if utilities are included in the operating cost)

8. UTILITIES COST (2018 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)	%
Std Power	0.130	2,115,779	kW-h	275,051	74.51
Steam	12.000	1,987	MT	23,849	6.46
Cooling Water	0.050	3,834	MT	192	0.05
Chilled Water	0.400	175,116	MT	70,047	18.98
TOTAL				369,138	100.00

10. PROFITABILITY ANALYSIS (2018 prices)

A.	Direct Fixed Capital	33,193,000 \$
B.	Working Capital	8,779,000 \$
C.	Startup Cost	1,660,000 \$
D.	Up-Front R&D	0 \$
E.	Up-Front Royalties	0 \$
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	43,633,000 \$
G.	Investment Charged to This Project	43,633,000 \$
H. Revenue/Savings Rates		
	Limoneno in 'Limoneno' (Main Revenue)	398,365 kg Limoneno/yr
I. Revenue/Savings Price		
	Limoneno in 'Limoneno' (Main Revenue)	320.00 \$/kg Limoneno
J. Revenues/ Savings		
	Limoneno in 'Limoneno' (Main Revenue)	127,476,805 \$/yr
1	Total Revenues	127,476,805 \$/yr
2	Total Savings	0 \$/yr
K. Annual Operating Cost (AOC)		
1	Actual AOC	58,975,000 \$/yr
2	Net AOC (K1-J2)	58,975,000 \$/yr
L. Unit Production Cost /Revenue		
	Unit Production Cost	148.04 \$/kg MP
	Net Unit Production Cost	148.04 \$/kg MP
	Unit Production Revenue	320.00 \$/kg MP
M.	Gross Profit (J-K)	68,502,000 \$/yr
N.	Taxes (40%)	27,401,000 \$/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	44,255,000 \$/yr
	Gross Margin	53.74 %
	Return On Investment	101.43 %
	Payback Time	0.99 years

MP = Total Flow of Stream 'Limoneno'