



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

**PROJETO DE ENGENHARIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DE CAFEÍNA A PARTIR DA ERVA MATE**

**HELENA DE SOUZA PETERSEN
ENGENHEIRA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE

PROJETO DE ENGENHARIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAFEÍNA DA ERVA MATE

HELENA DE SOUZA PETERSEN

ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). EDUARDO CASSEL

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

PROJETO DE ENGENHARIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAFEÍNA DA ERVA MATE

CANDIDATA: HELENA DE SOUZA PETERSEN

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. EDUARDO CASSEL - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

**DRA. PATRICE MONTEIRO DE AQUIM - MESTRADO EM TECNOLOGIA INDUSTRIAL
E PROCESSOS INDUSTRIAIS - FEEVALE**

DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

Um dia feliz começa com um pensamento de paz, tudo o que desejamos aos outros se tornará nosso futuro. Sempre estaremos atraindo as mesmas energias que emitimos.

(Dilmas)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amores, pois sem eles não seria metade do que sou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Cassel pelas inúmeras horas de dedicação. Foram tantos os momentos que pensei que nunca terminaria este trabalho, mas nunca me faltou um conselho e uma palavra de incentivo.

Aos meus pais pelo amor incondicional que recebo todos os dias. Tudo o que sou, devo a vocês, que me deram à vida!

A minha irmã que com as suas cobranças e todo o conhecimento adquirido nas suas conquistas, me ajudaram e foram meu guia no desenvolvimento deste.

Ao meu marido que foi um companheiro nato por me auxiliar, mesmo cansado, na parte técnica e por me ouvir quando já estava sem esperança.

A minha amiga Jordana por dividir praticamente tudo na minha vida. Foram tantas as conversas, tantos colos, mas principalmente muito amor!

Aos meus colegas da BPI que mesmo longe se fizeram presentes com sugestões e torcida!

A todos os meus amigos, àqueles que acabei de conquistar na FEPAM, e àqueles amigos de uma vida inteira que me apoiaram sempre, mesmo não tendo a menor ideia do que a dissertação se tratava!

Aos colegas do LOPE por todo o apoio durante a realização dos experimentos e informações.

SUMÁRIO

RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Erva Mate	19
3.2. Extração supercrítica	21
3.2.1. Fluido supercrítico	22
3.2.2. O processo	24
3.2.3. Equipamentos	26
3.2.3.1. Bombas	26
3.2.3.2. Compressores	27
3.2.3.3. Vaso de pressão	28
3.2.3.4. Trocadores de calor	30
3.2.4. Aplicações Industriais	32
3.2.5. Aumento de escala	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Vaso de extração	36
4.2. Bomba / compressor	37
4.3. Trocador de calor	40
4.4. Válvula de expansão	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Vaso de extração	42
5.2. Bomba de solvente	45
5.2.1. Bomba de cossolvente	46
5.3. Trocador de calor	47
5.4. Válvula de expansão	50

5.5. Fluxograma da planta em escala industrial	50
6. CONCLUSÕES.....	55
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Esquema de produção de vários produtos oriundos da erva-mate	21
Figura 3.2 – Diagrama pressão <i>versus</i> temperatura do dióxido de carbono	23
Figura 3.3 – Esquema de uma unidade SFE com recirculação de CO ₂	25
Figura 3.5 – Trocador de calor casco e tubos com um único passe no casco e nos tubos	31
Figura 4.6 – Fluxograma do bombeamento de um solvente, indicando as variáveis de entrada usadas no dimensionamento da bomba.....	38
Figura 4.7 – Simulação da temperatura de bombeamento no software Aspen Hysys (v.8.0).....	39
Figura 5.8 – Sistema de fechamento rápida do vaso de extração.....	44
Figura 5.9 – Bomba diafragma proposta pela Lewa	47
Figura 5.10 - Gráfico temperatura <i>versus</i> comprimento do trocador de calor	49
Figura 5.11 - sistema de um ciclo ideal de refrigeração	49
Figura 5.12 – Fluxograma proposto para escala industrial de uma planta de extração supercrítica.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Exemplos de estudos sobre os processos extração supercrítica, em função das matérias-primas, extratos obtidos e as variáveis de processo otimizadas referenciadas na literatura.....	23
Tabela 3.2 – Tabela comparativa de propriedades de fluidos no estado gasoso, líquido e supercrítico	24
Tabela 4.3 – Resultado de otimização de variáveis para a extração supercrítica de erva-mate em escala piloto	35
Tabela 4.4 - Resultado de otimização de variáveis para a extração supercrítica de erva-mate em escala piloto.	35
Tabela 5.5 – Resumo da folha de dados de processo do vaso de extração	44
Tabela 5.6 – Resumo de folha de dados de processo da bomba de solvente	45
Tabela 5.8 – Resumo da folha de dados de processo da bomba de cossolvente.....	46
Tabela 5.9 – Dados das variáveis de entrada para a simulação do trocador de calor	48
Tabela 5.10 – Tabela com os principais resultados do projeto de processo da unidade industrial de produção de erva mate descafeinada, levando em consideração a segunda condição otimizada.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Comparativo de bombas	27
Quadro 3.2 – Tipos de compressores e suas principais faixas de operação.....	28
Quadro 3.3 – Plantas comerciais de extração supercrítica	34

LISTA DE SÍMBOLOS

FSC	Fluido supercrítico	
Q	Vazão	m ³ /h
F	Massa de matéria prima	g
CO ₂	Dióxido de carbono	
SFE	<i>Supercritical Fluid Extraction</i>	
EG	Etilenoglicol	
NPSH	<i>Net Positive Suction Head</i>	
TEMA	<i>Tubular Exchanger Manufactures Association, Inc.</i>	

RESUMO

PETERSEN, Helena. **PROJETO DE ENGENHARIA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CAFEÍNA DA ERVA MATE**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A extração supercrítica emergiu nas últimas décadas como uma tecnologia verde promissora e uma alternativa para o processamento de alimentos e produtos naturais. O processo de extração supercrítica, utilizando CO₂ como solvente, vem sendo extensivamente estudado, mas poucos ainda são os trabalhos que visam o escalonamento do processo. Logo, este trabalho propõe estudar o processo industrial de extração supercrítica de cafeína a partir da erva-mate, que tem como meta produzir erva-mate descafeínada, produto inovador no mercado, e cafeína, um subproduto tão ou mais valorizado que o produto principal. A base de cálculo são os experimentos realizados em escala piloto e a utilização de método de aumento de escala que propõe a manutenção de proporção de massa de solvente e massa de matéria-prima. Sendo assim, foram geradas folhas de dados de processo para os principais equipamentos: vaso extrator, trocadores de calor e bomba de alta pressão. A capacidade diária máxima de extração de cafeína foi prevista em duas toneladas e a vazão mássica de solvente de 22 toneladas/hora foi obtida a partir do equacionamento de tempo de residência do solvente, mantendo constante a porosidade do leito de 0,79 obtida em escala piloto. Além disto, foi proposto um fluxograma para uma planta em escala industrial de extração supercrítica da cafeína a partir da erva mate.

Palavras-Chaves: *Ilex paraguariensis*, descafeinização, extração supercrítica, escala industrial.

ABSTRACT

PETERSEN, Helena. **Process study of caffeine supercritical extraction from yerba mate**. Porto Alegre. 2017. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The supercritical extraction emerged at the last decades as a green technology and as an alternative process to produce natural products and food. The process of supercritical extraction, using CO₂ as a solvent, has been extensively studied, but there are fewer works about scale-up. Therefore, this work proposes to study the industrial supercritical fluid extraction of caffeine from yerba mate to produce decaffeinated yerba mate, an innovative product in the market, and caffeine, a product that has equal or even more value in the market than the main product. Design basis of this work are the experimental results of supercritical extraction in pilot scale and the appliance of a scale-up method based on the maintenance of the solvent mass flow and the raw-material mass flow proportion. Thus, process data sheet of main equipment were generated: extraction vessel, heat exchanger and high pressure pump. The maximum daily caffeine extraction capacity was estimated at two tons and the solvent mass flow rate of 22 t/h was obtained from the equation residence time of the solvent, maintaining constant the porosity of the 0.79 bed obtained in scale pilot. In addition, a process flow diagram was proposed for an industrial scale plant supercritical extraction of caffeine from yerba mate.

Key-words: *Ilex paraguariensis*, decaffeination, supercritical extraction, industrial scale

1. INTRODUÇÃO

A erva-mate é um material vegetal usado tradicionalmente como chimarrão, porém contém compostos como xantinas, flavonoides, vitaminas e saponinas que têm despertado o interesse da comunidade científica (Cassel et al., 2010). Entre os compostos destaca-se a cafeína, visto que a mesma apresenta uma ampla gama de aplicações industriais. Observa-se que a demanda deste produto natural por indústrias é alta e a tendência mundial é de crescimento (Mazzafera, 2012). De acordo com um estudo da agência de pesquisas Euromonitor Internacional, entre 2009 e 2014, o mercado de alimentação saudável cresceu 98% (Sebrae, 2017). Por outro lado, existe uma demanda crescente por produtos descafeinados, visto que o consumo de cafeína é contraindicado quando da presença de enfermidades como úlceras, doenças cardiovasculares severas, insônia e estresse (Cassel et al., 2010). A partir da necessidade mercadológica de cafeína e do aumento da procura por produtos descafeinados é justificada a busca pelo desenvolvimento de um processo industrial de descafeinização de erva mate. Logo, a proposta deste trabalho é propor um fluxograma de processo e projetar os principais equipamentos em escala industrial do processo de extração supercrítica que permita a produção de erva-mate descafeínada e cafeína.

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) é uma espécie sul-americana consumida tradicionalmente como bebida estimulante, principalmente, na região sul da América do Sul. Essa espécie apresenta grande potencial de utilização pela diversidade de seus produtos químicos, sendo alvo de estudos cada vez mais recentes, tais como atividade microbiana do extrato de erva-mate obtido a partir de extração supercrítica utilizando o CO₂ como solvente (Carelli et al., 2011) e a identificação de polifenóis e flavonoides em extratos de erva mate (Brun et al., 2015). Dentre os subprodutos mais conhecidos e com alto valor comercial, destacam-se as metilxantinas, mais especificamente, a cafeína. A presença deste composto é

responsável por uma limitação do consumo de erva-mate por parte de uma parcela da população, como por exemplo, as gestantes já que a mesma atravessa facilmente a barreira placentária. Sendo assim, vem se justificando a remoção parcial deste composto de chás e cafés a fim de se atingir níveis especificados que os caracterizem como produtos descafeinados. De acordo com a Resolução RDC nº227 de 22 de Setembro de 2005, da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, para um produto ser considerado descafeinado deve possuir um teor máximo de cafeína de 0,1% (g/100g) ou 0,3% para produtos solúveis descafeinados. Ao mesmo tempo em que a erva-mate descafeinada apresenta interesse comercial, o principal subproduto do processo de descafeinização, a cafeína também se enquadra na condição de produto de grande interesse industrial. Estudos têm relatado os efeitos do consumo de cafeína, sendo muitos deles contraditórios. A cafeína em baixas doses atua no sistema nervoso central, agindo como estimulante, aumentando a capacidade de concentração e neutralizando o cansaço (Tello et al., 2011). No entanto, se ingerida em excesso cafeína pode provocar agitação, ansiedade, irritabilidade, tremores musculares, insônia, cefaleia, distúrbios sensoriais e até problemas gastrintestinais (Aronson, 2006; Girardi, 2010). Sendo assim, sua extração de chás e de cafés é importante, pois além de evitar seu consumo exagerado, esse alcaloide possui alto valor comercial, sendo utilizado em indústrias farmacêuticas e produtoras de bebidas energéticas e de cola, na composição de medicamentos e de produtos cosméticos, entre outros.

As tecnologias mais usadas para a descafeinização de matérias-primas vegetais são os processos de extração por solventes orgânicos (particularmente acetato de etila e diclorometano) e de extração supercrítica, um método de separação e purificação que utiliza tradicionalmente como solvente o dióxido de carbono (Cassel et al., 2008b; Cassel et al., 2010). A extração supercrítica apresenta-se como alternativa para a indústria de produtos alimentícios ou farmacêuticos, pois é uma tecnologia limpa que apresenta alta seletividade e seus produtos são gerados com uma qualidade superior, permitindo assim, fácil separação do soluto e do solvente apenas por redução de pressão e aumento de temperatura sem a necessidade de exposição dos produtos a solventes orgânicos tóxicos. Além disso, é possível minimizar a produção de resíduos químicos,

adotando condições brandas de pressão e temperatura no processo (Cardozo e Castro, 2014).

A engenharia básica para projetos de equipamentos que utilizam fluidos supercríticos está restrita a poucas empresas que dominam a tecnologia, porém estudos desenvolvidos em escala laboratorial são facilmente encontrados na literatura especializada (Prado, 2010). Muitas pesquisas já foram realizadas a fim de modelar matematicamente este processo, porém as relações de operação realizadas em escala laboratorial, piloto ou industrial nem sempre podem ser abordadas ou previstas de forma simplificada. Poucos dados têm sido publicados na literatura para o cálculo de aumento de escala de unidades de extração supercrítica, principalmente para matrizes sólidas em geral (Prado, 2010).

Sendo assim, este trabalho visa propor soluções tecnológicas para o desenvolvimento do projeto de processo para uma unidade de extração supercrítica de cafeína a partir da erva-mate em escala industrial com capacidade máxima diária de duas toneladas (<0,1%). Foram utilizados dados experimentais em escala piloto (Franceschini, 2017) como dados experimentais das variáveis do processo de extração supercrítica de descafeinização da erva mate e um método de aumento de escala que propõe a manutenção de proporção de massa de solvente e massa de matéria-prima. A vazão mássica de solvente foi obtida a partir do equacionamento de tempo de residência do solvente, mantendo constante a porosidade do leito obtida em escala piloto. Como resultados, obter-se-á dados dimensionais dos principais equipamentos de processo, tais como bomba de alta pressão, vaso extrator e trocador de calor, assim como folhas de dados e fluxograma do processo em escala industrial.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é propor um projeto de engenharia para o processo industrial de produção de erva mate descafeinada e de cafeína, empregando a tecnologia de extração supercrítica.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Definir o método de escalonamento de processos de extração supercrítica (passagem da escala piloto para a escala industrial), tendo como matéria-prima um material vegetal.
- Selecionar e definir as variáveis de operação do processo de extração supercrítica da erva mate cujos dados experimentais são exigidos para o escalonamento do processo.
- Obter os dados experimentais das variáveis do processo de extração supercrítica de descafeinização da erva mate em escala piloto que serão utilizados no escalonamento ao processo industrial.
- Projetar os principais equipamentos do processo de produção de erva mate descafeinada com geração de folha de dados de processo: bomba de extração, trocadores de calor e vaso de extração.
- Propor o fluxograma do processo de descafeinização da erva mate por extração supercrítica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado à revisão da literatura sobre o tema produção de erva mate descafeinada, destacando as pesquisas básicas, a evolução no tema, o estado da arte, as técnicas para monitoramento, análises e interpretação dos fenômenos, os principais resultados divulgados e as tendências de linhas de pesquisa.

3.1. Erva Mate

Foi por um erro de percurso que a erva-mate ganhou o nome científico, em 1820, de *Ilex paraguariensis*, dado pelo botânico francês August de Saint-Hilaire. Ele teve contato com a árvore primeiramente no Paraguai, mas depois se retratou em um livro, hoje guardado em uma biblioteca de Paris. O naturalista reconheceu que seria mais adequado tê-la chamado de *Ilex brasiliensis*, pois descobriu, posteriormente, que era no Brasil que a erva-mate era nativa em maior quantidade e melhor qualidade (Santos, 2011).

O Brasil, atualmente, produz 602,5 kt/ano de erva-mate. Os Estados do Rio Grande do Sul e Paraná são responsáveis por 83,2% da produção, seguidos pelo Estado de Santa Catarina, responsável por 16,4% e por último encontra-se o Estado do Mato Grosso do Sul, com 0,4% da produção. Além do consumo próprio, o Brasil exporta principalmente para o Uruguai (96,5%), Chile (1,4%) e Espanha (0,7%) (Sindimaters, 2015).

Explorada em 482 municípios do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul, a indústria de erva-mate movimentou R\$ 403,1 milhões no ano de 2014 (IBGE, 2015). Além disso, tem aumentado o interesse científico na erva-mate como planta medicinal e/ou alimento funcional (INFORYERBAMATE, 2016).

A infusão de folhas de erva-mate tem o mesmo perfil de composição que o café em relação aos alcaloides e compostos fenólicos (INFORYERBAMATE, 2016). Sabe-se que a produção e o acúmulo na matéria-prima de algum composto de interesse, como as metilxantinas (cafeína e teobromina) e os polifenóis, podem apresentar variações tanto por fatores genéticos como por fatores ambientais (Ruiz et al., 2015). Logo, a identificação de árvores com alta concentração de cafeína, por exemplo, pode permitir a implantação de ervais para atender a um mercado diferenciado que utiliza cafeína como matéria-prima, por exemplo, a indústria de cosméticos (Lagos, 2001).

O IBAMA (Portaria nº118-N de 1992) classifica os produtos da erva-mate em cinco principais grupos: bruta verde, cancheada não padronizada, cancheada padronizada, cancheada padronizada semielaborada, beneficiada-chimarrão e beneficiada-chás. Estes grupos ainda se subdividem em onze padrões de acordo com as exigências do mercado que atende. Esta última classificação se baseia em características de peneiramento e composição de acordo com o percentual de folhas, ramos, palitos, pó, paus e talinhos.

O beneficiamento da erva-mate em pequenas unidades rurais acontece de forma muito similar ao processo histórico utilizando ainda alguns termos como barbaquá e cancheamento. Porém, as grandes empresas evoluíram com relação ao processo empregando novas tecnologias. A Figura 3.1 apresenta de forma sistematizada um fluxograma do processo de diversos produtos de erva-mate (Berté, 2011).

A colheita das folhas verdes e pequenos talos é feita manualmente ou mecanizada e após este material vegetal é encaminhado à unidade de processamento (Isolabella et al., 2011). Os ramos folhosos são submetidos ao branqueamento (sapeco) com temperaturas entre 250 a 550°C (Isolabella et al., 2011). Após esta primeira operação, os ramos folhosos são submetidos à etapa de secagem durante 3 a 18 horas, dependendo da forma que esta etapa é realizada (Berté, 2011; Isolabella, 2011). Então, as folhas são separadas dos ramos e trituradas para obter a erva mate cancheado. Posteriormente este material vegetal segue para a etapa de moagem para obtenção da erva-mate para o chimarrão (Berté, 2011). Para a obtenção de outros produtos, o processo continua para a etapa de torrefação.

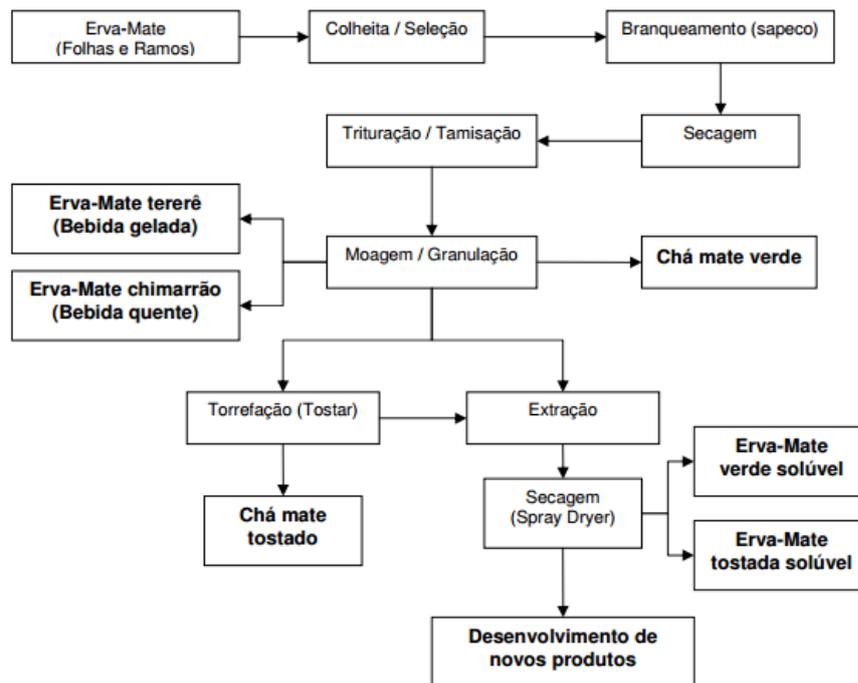


Figura 3.1 – Esquema de produção de vários produtos oriundos da erva-mate

Fonte: Berté (2011)

Em função do objetivo deste trabalho ser a produção de erva mate descafeinada, a descrição do processo de produção de erva mate para chimarrão, contém entre 0,6 a 2,0% de cafeína (Simões et al., 2007), é importante para indicar possíveis etapas para incorporar a operação de extração supercrítica ao processo. Segundo Franceschini (2017), é recomendado promover a extração supercrítica da cafeína após a etapa de sapeco.

3.2. Extração supercrítica

A extração supercrítica foi desenvolvida em 1960 (Lin et al., 1999), porém foi no final da década de setenta que o processo em questão foi implantado industrialmente através da produção de café descafeinado (Cassel et al., 2008). 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.

A extração supercrítica possui diversas vantagens quando comparada com as técnicas de extrações convencionais: é um processo flexível devido à possibilidade de ajuste do poder de solvatação ou da seletividade do fluido supercrítico, dispensa o uso de solventes orgânicos poluentes e elimina a etapa de separação solvente extrato, uma etapa de elevado custo nos processos tradicionais (Machmudah et al., 2011). O solvente mais utilizado para este processo é o CO₂ devido a este ser um gás inerte, de baixo custo e de fácil obtenção, sem odor, não inflamável, ecoamigável, com baixo ponto crítico (pressão e temperatura) e compatível à escala industrial. Porém, ele não é indicado para extração de compostos polares devido a sua natureza apolar, mas a adição de solventes polares ao CO₂, denominados de cossolventes, modifica a polaridade da mistura, promovendo assim a extração de compostos polares. Entre os cossolventes mais utilizados destacam-se etanol, metanol e água (Cassel et al., 2008).

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 (Bimakr et al., 2012). Sendo assim, é de fundamental importância a otimização dessas variáveis a partir de experimentos para o desenvolvimento de uma extração eficiente. Na Tabela 3.1, são apresentadas variáveis que foram utilizadas para otimizar o processo de extração em diferentes aplicações.

3.2.1. Fluido supercrítico

O fluido supercrítico (FSC) se caracteriza por se encontrar em condições acima da temperatura e da pressão críticas em uma única fase. A partir do ponto crítico, não existe mais distinção entre a fase gasosa e a líquida e o fluido não é liquefeito com o aumento da pressão, nem tampouco é transformado em gás pelo aumento da temperatura (Shivonen et al., 1999). A Figura 3.2 ilustra a região de estado supercrítico para o dióxido de carbono no diagrama pressão *versus* temperatura.

Tabela 3.1 - 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 et al. (2012)
Flor de <i>Borago officinalis</i> L.	Ácidos graxos	Pressão, temperatura, volume do cossolvente e tempo estático de extração	Ramandi et al. (2011)
<i>Helianthus annuus</i> L.	Compostos bioativos	Pré-tratamento da amostra, temperatura, pressão e cossolvente	Casas et al. (2007)
<i>Diplotaemia cachrydifolia</i>	Óleo essencial	Pressão, temperatura, volume de cossolvente e tempo estático e dinâmico da extração	Khajeh (2012)

Fonte: Adaptado de Sharif et al. (2014).

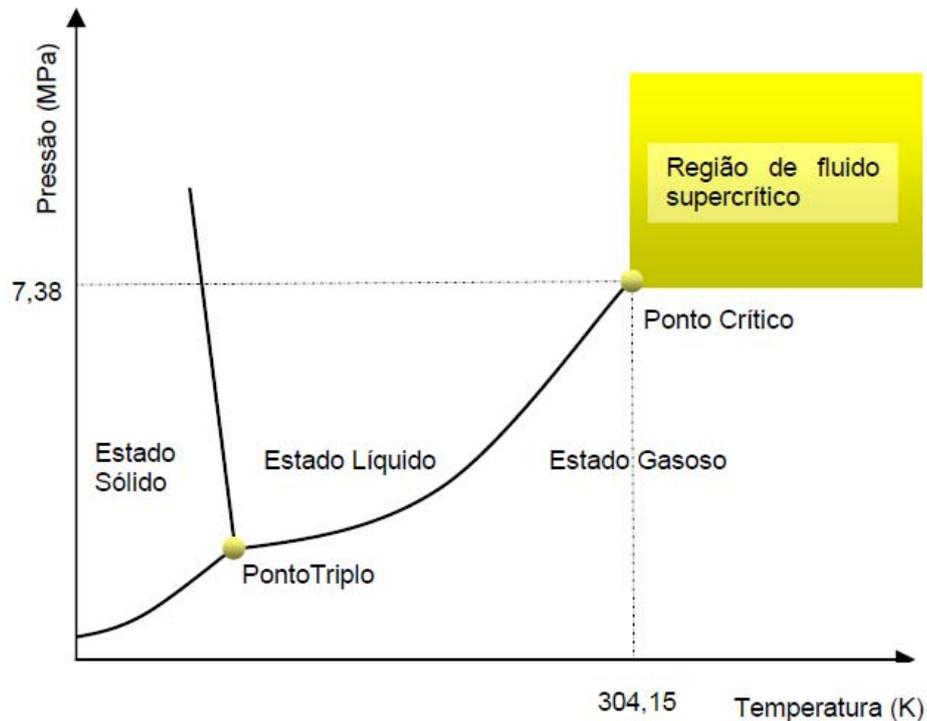


Figura 3.2 – Diagrama pressão *versus* temperatura do dióxido de carbono

Sendo assim, o fluido supercrítico possui propriedades muito peculiares, adotando comportamento tanto de gases como líquidos, simultaneamente. O que torna o processo de extração supercrítica atrativo é que essas propriedades podem

facilmente sofrer significativas variações com uma mudança pequena de pressão e/ou de temperatura, alterando o poder de solvatação de um mesmo composto. Na Tabela 3.2 são apresentadas comparações entre as propriedades típicas de gases e de líquido com as propriedades do fluido supercrítico.

Tabela 3.2 – Tabela comparativa de propriedades de fluidos no estado gasoso, líquido e supercrítico

Estado	Densidade (kg. m⁻³)	Viscosidade (N.s.m⁻²)	Coefficiente de difusão (m².s⁻¹)
Gasoso	1 – 100	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴
Fluido supercrítico	250 – 800	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷
Líquido	800 – 1200	10 ⁻³ – 10 ⁻²	10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁸

Fonte: Taylor (1996).

Como se pode observar, o FSC possui uma densidade muito similar a de um líquido, o que lhe confere um grande poder de solubilização, enquanto que os baixos valores de viscosidade, similar a dos gases, combinados aos altos valores de difusividade, conferem-lhe um grande poder de penetração na matriz do sólido, reduzindo os tempos de processamento.

3.2.2. O processo

A extração supercrítica é um método de separação e purificação que em função da não produção de resíduos (Reverchon, 1997; Gaspar et al., 2003), quando se utiliza como solvente o dióxido de carbono em ciclo fechado, pode ser classificada como uma tecnologia mais limpa.

O processo de extração supercrítica ocorre em batelada. 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. Em escala industrial é comum utilizar mais de um vaso, pois enquanto um ou mais vasos de extração estão em operação, um ou mais vasos estão sendo descarregados e/ou carregados, de modo que possibilite a recirculação contínua do solvente. Caso exista recirculação de solvente, a purificação do solvente é uma etapa necessária. É importante salientar que, ainda hoje, são escassos os estudos para a escolha do método de pressurização do solvente. A maioria das referências

O solvente, após passar pelo primeiro trocador de calor, é pressurizado na bomba de alta pressão (pressão acima da pressão crítica). Em seguida, o CO₂ passa por outro permutador para atingir temperatura superior à temperatura crítica. Quando há adição de cossolvente, este é misturado ao solvente supercrítico antes da entrada no vaso extrator (Prado, 2010). Terminada a fase de extração, o solvente ou solvente + cossolvente e o extrato deixam o extrator e passam pela válvula de expansão, quando ocorre uma redução brusca de pressão, assim como de temperatura, devido ao efeito Joule-Thompson ocorrido com a expansão na válvula, quando se trabalha com dióxido de carbono (Brun, 2012). No momento de redução de pressão, o CO₂ retorna ao seu estado gasoso em condições normais de pressão e temperatura e o extrato fica armazenado no vaso separador. O solvente recircula no equipamento.

Algumas variáveis devem ser controladas durante a etapa de extração tais como pressão, temperatura e vazão de solvente. Portanto, a maioria dos vasos de extração possui algum sistema de controle destas variáveis.

3.2.3. Equipamentos

Neste item são apresentadas características e propriedades dos principais equipamentos do processo de extração supercrítica-

3.2.3.1. Bombas

A bomba é o equipamento mais antigo que se conhece para o deslocamento de fluidos no estado líquido (Sant'anna, 2005). Outra aplicação para as bombas é a elevação de pressão de um líquido. Há diferentes possibilidades para a classificação de bombas. A classificação mais utilizada é aquela baseada na forma com que a energia é cedida ao fluido, resultando, assim em duas classes de bombas: bombas dinâmicas ou turbobombas e bombas de deslocamento positivo ou volumétricas. No Quadro 3.1 é apresentado um comparativo entre os dois grupos de bombas.

Não há um critério único para a seleção de um tipo de bomba, sendo necessária uma análise de diversos parâmetros e variáveis do sistema. Segundo Perry (1999), é necessário conhecer as propriedades do fluido a ser bombeado, as

pressões de sucção e de descarga, a perda de carga total do sistema e ainda sugere um quadro baseado no intervalo de operação para auxiliar na escolha do tipo.

Quadro 3.1 – Comparativo de bombas

Variável	Bombas Volumétricas	Turbobombas
Vazão	Independente do sistema (altura e/ou pressões a serem vencidas), a vazão é proporcional à rotação e ao volume deslocado por ciclo. Variável com o tempo	Depende das características de projeto da bomba, da rotação e das características do sistema. Constante com o tempo
Princípio de funcionamento	O órgão mecânico transmite energia ao líquido sob forma exclusivamente de pressão.	A energia é transmitida pelo órgão mecânico (rotor) sob a forma cinética e posteriormente convertida em energia de pressão, em uma região da bomba denominada difusor.
Partida	Podem iniciar o seu funcionamento com a presença de ar no seu interior	O início de funcionamento deve ser feito sem a presença de ar no seu interior e no sistema de sucção, ou seja, a bomba deve estar preenchida de líquido (escorvada).

Fonte: Macedo (2010)

3.2.3.2. Compressores

Os compressores, assim como as bombas que atuam no sistema, são equipamentos que têm como objetivo elevar a pressão de um determinado fluido que se encontra no estado gasoso. Tal pressurização acontece graças ao acionamento por motores elétricos ou por turbinas (Perry, 1999).

Assim como as bombas, os compressores também se dividem em volumétricos e dinâmicos. Os volumétricos ainda se subdividem em alternativos e rotativos (palhetas, parafusos, lóbulos). Já os dinâmicos, em centrífugos, axiais e ejetores. No Quadro 3.2 são apresentadas as principais faixas de aplicação dos compressores para cada tipo de processo.

Como apresentado no Quadro 3.2, os compressores centrífugos são usados, geralmente, para elevadas razões de compressão e vazões mais baixas que as vazões de operação dos compressores axiais. Porém, vindo de outra perspectiva, os compressores alternativos são utilizados para atender altas pressões, já os centrífugos e axiais são selecionados para operar com altas vazões (Dias e Marques, 2008).

Quadro 3.2 – Tipos de compressores e suas principais faixas de operação

Compressor	Máx Vazão medida na sucção (m³.h⁻¹)	Pressão de descarga máx (bar.a)	Pdescarga/Psucção máx por estágio	Pdescarga/Psucção máx por máquina
Alternativo	8495	2413,0 a 3447,0	-	10,0
Rotativo	84950	6,9 a 17,0	8,0	4,0
Centrífugo	3398	689,5	8,0 a 10,0	3,0 a 4,5
Axial	3398000	5,5 a 9,0	5,0 a 6,5	1,2 a 1,5

Fonte: Dias e Marques (2008).

3.2.3.3. Vaso de pressão

Vasos de pressão, conforme NR13 (2014), são equipamentos que contêm fluidos sob pressão interna ou externa diferente da atmosférica. Há diferentes etapas de projeto de um vaso de pressão: o projeto de processo, o projeto mecânico e o projeto de fabricação. O projeto de processo determina o tipo do equipamento, as dimensões básicas, posição de instalação, elevação necessária, tipo e localização dos internos, posição dos bocais, tipo de isolamento, temperatura e pressão de operação, propriedades dos fluidos e nível do fluido (Silva, 1988).

Os vasos de pressão podem ser do tipo vertical ou horizontal e possuem inúmeras funções dependendo de sua forma, tamanho, resistência mecânica, entre outros. Os usos mais conhecidos vasos de pressão são em processos de separação, no armazenamento, em operações de extração, torres de absorção, torres de destilação ou até mesmo de prover tempo de residência ao processo. Em processos de extração supercrítica se utiliza vasos verticais.

Os vasos verticais são utilizados principalmente quando é necessária a ação da gravidade para o funcionamento do vaso ou para escoamento de fluidos (Silva Telles, 2007), pois favorece a troca térmica e de massa entre fluidos. Vasos muito compridos na vertical são aplicáveis quando há escoamento preferencial na vertical como em torres de destilação e algumas de absorção.

Segundo Silva Telles (2007), a faixa de variação de pressões e de temperatura de trabalho dos vasos de pressão é muito extensa. Existem vasos de pressão trabalhando desde o quase vácuo absoluto até cerca de 4000 kgf/cm² (~3922,66 bar), e desde o próximo de zero absoluto até temperaturas da ordem de 1500 °C. Os vasos de pressão podem ter grandes dimensões e massa, havendo

alguns com mais de 60 m de comprimento, e outros com mais de 200 ton. Contrariamente ao que acontece com quase todos os equipamentos, máquinas, veículos, objetos e materiais de uso corrente, a grande maioria dos vasos de pressão não é um item de linha de fabricação de alguma indústria; salvo raras exceções. Os vasos são, quase todos, projetados e construídos por encomenda, sob medida, para atender, em cada caso, a determinada finalidade ou as determinadas condições de desempenho. Como consequência, o projeto é quase sempre feito individualmente para cada vaso a ser construído.

A maior parte dos vasos é de formato cilíndrico, já que se torna mais fácil o transporte e a fabricação e aplica-se a quase todas as funções. As dimensões que caracterizam um vaso de pressão são o diâmetro interno e o comprimento entre tangentes que significa o comprimento total do vaso entre os dois tampos. Os tampos, por sua vez, são as peças de fechamento de um vaso cilíndrico e podem ser de vários formatos: elíptico, toriesférico, hemisférico, cônico e plano. Qualquer tampo toriesférico é sempre mais fraco do que um elíptico de mesmo diâmetro e com mesma relação de semieixos. O tampo esférico é proporcionalmente o mais resistente entre todos. É empregado para vasos horizontais em geral, vasos verticais de diâmetro muito grande (10 m ou mais), quando as condições de processo permitam e, também, para vasos pequenos e médios que operam a altas pressões, caso em que o tampo é de construção forjada integral.

Conforme Manual de Projetos de Vasos da Petrobras, a recomendação de melhor razão altura/diâmetro é entre 2 e 4 e para valores entre 3 e 5 temos um peso mínimo para o vaso e conseqüente menor custo.

No livro publicado por Moss e Basic (2013), é discutido o que realmente é considerada alta pressão. Neste consta que alta pressão começa a partir de 3000 psi (aproximadamente 207 bar), porém este valor é arbitrário e que não existe norma ou padrão que defina onde inicia a alta pressão. Ele ainda comenta que a melhor maneira de decidir se um vaso é considerado como vaso de alta pressão é a partir da razão R/t (raio do vaso *versus* espessura do tampo). Quanto a razão R/t for menor do que 10 os vasos devem ser tratados como de alta pressão.

Moss e Basic (2013) recomendam que para baixas e médias pressões, a razão altura/diâmetro mais econômica é entre 3 e 5, mas quando a pressão começa a subir, esta relação também sobe para 10, 50, ou até mesmo 100. Isso acontece por razões econômicas que orientam a reduzir os diâmetros e aumentar a altura

para conseguir o mesmo volume de armazenamento. E ainda explica que por esta mesma razão, os bocais devem estar localizados nos tampos e não no casco (parede) do vaso. Considerando um processo de extração supercrítica, segundo Jokic (2015), é recomendado para os vasos extrator e separador tampos aparafusados em função de permitir um rápido sistema de fechamento/abertura dos equipamentos logo após a despressurização do processo.

Prado (2012) realizou uma avaliação econômica do custo de manufatura de uma extração supercrítica a partir da semente da uva através de um simulador comercial. O cálculo deste custo leva em consideração a soma de diversas variáveis, entre elas o custo de investimento de uma unidade de extração industrial. Três unidades de diferentes escalas foram avaliadas, todas utilizando o mesmo projeto, o qual foi baseado no equipamento piloto, porém com volumes de vasos de extração variando de 5 a 500 litros, sendo que o critério de aumento de escala de 50 e 500 litros foi baseado na manutenção da razão entre a massa de solvente e a massa de matéria-prima. Chegou-se a conclusão que o custo de investimento inicial de uma unidade industrial com dois vasos extratores de 5 litros foi de US\$ 100.000,00; enquanto, o custo de uma unidade com dois vasos extratores de cinquenta litros foi de US\$ 300.000,00; já, para uma unidade com dois vasos de 500 litros foi de US\$ 1.150.000,00. Analisando estes dados, é possível concluir que o custo do vaso de extração não aumenta linearmente com o volume do vaso. Isto é, quanto maior a capacidade da unidade industrial, menor é custo da unidade por litro.

3.2.3.4. Trocadores de calor

Trocadores de calor são dispositivos que permitem a troca de calor entre dois fluidos que estão a diferentes temperaturas. Os trocadores de calor podem ser classificados de diversas formas, porém tipicamente costumam ser classificados em função da configuração do escoamento e do tipo de construção (Magalhães, 2007). Os tipos mais conhecidos são os trocadores tipo casco-tubo, trocador de placas, duplo tubo.

Os trocadores de casco e tubo abrangem os serviços mais comuns da engenharia química, pois podem operar em um intervalo amplo de pressão, temperatura e vazão. Porém, conforme norma TEMA (9ª edição), a pressão máxima admissível é de 3000 psi (206,9 bar). Já os trocadores de placas são mais caros e

são empregados, principalmente, quando não se dispõe de muita área física. Por último, os trocadores duplo tubo são excelentes para serviços com altas pressões.

O trocador duplo tubo é composto por dois tubos concêntricos (Magalhães, 2007). A vazão típica é contracorrente e podem ser instalados em série ou em paralelo. Este tipo de trocador de calor é usualmente empregado quando a superfície para a transferência de calor for pequena, aproximadamente até 300 ft² (27,6 m²). Os trocadores casco e tubo, também chamados de multi-tubulares, são divididos de acordo com a norma TEMA (9ª edição) em três partes principais: o cabeçote frontal, o casco e o cabeçote posterior. Os trocadores são descritos a partir de códigos alfabéticos para cada uma das três seções – como, por exemplo, um trocador de calor tipo BFL que possui um carretel com tampo inteiriço, um casco com dois passes com uma chicana longitudinal e um cabeçote posterior de espelho fixo (Mukherjee, 1998). Há diferentes aplicações para cada uma dessas partes do trocador de acordo com as vantagens e desvantagens de cada tipo, permitindo assim, inúmeras possibilidades de uso.

A forma mais simples de um trocador casco tubo envolve um único passe nos tubos e no casco (Figura 3.4). Normalmente são instaladas chicanas para aumentar o coeficiente convectivo no fluido no lado do casco, através da indução de turbulência e de um componente de velocidade na direção do escoamento cruzado. Além disso, as chicanas apoiam fisicamente os tubos, reduzindo a vibração dos tubos induzida pelo escoamento (Bergman et al, 2014).

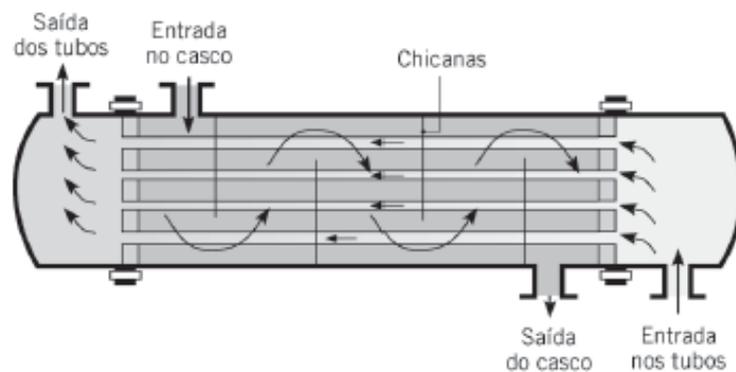


Figura 3.4 – Trocador de calor casco e tubos com um único passe no casco e nos tubos

Fonte: Bergman et.al, 2014.

Nos processos de extração supercrítica, os trocadores de calor possuem um papel de condicionar o fluido para atingir uma temperatura adequada para as

operações de bombeamento, extração, separação e acondicionamento (Del Valle et al., 2014). As principais variáveis para projetar um trocador de calor são: vazão dos fluidos, a perda de carga admissível, as temperaturas de entrada e/ou saída dos fluidos e o fator de incrustação.

3.2.4. Aplicações Industriais

A aplicação industrial da tecnologia em supercríticos iniciou no final da década de setenta na Alemanha com plantas de processamento de café com o objetivo de se obter café descafeinado (Anklam e Muller, 1995). Os processos de extração supercrítica se destacam devido a características como: tecnologia limpa que não gera resíduos, emprego de solventes não tóxicos, tradicionalmente o CO₂, operação a baixas temperaturas, o que não altera as propriedades dos extratos termossensíveis. Apesar das vantagens citadas acima, ela costuma ser descartada antes mesmo de uma avaliação técnica, principalmente porque está associada a altos custos de investimento (Assis, 2010). Entretanto, o desenvolvimento do processo e de equipamentos que se estabeleceu durante as últimas três décadas tem alterado este panorama e os custos iniciais estão cada vez mais baixos devido a este desenvolvimento (Meireles, 2006).

Segundo estudo realizado por Perrut (2000), embasado na experiência profissional, este apresenta uma variável adimensional nomeada índice de preços e relaciona esta com a vazão de solvente supercrítico e volume total de produto em diferentes escalas de operação (laboratorial, piloto e industrial). A partir dos resultados deste estudo foi possível concluir que a amortização do capital decresce com o crescimento da capacidade da planta (Perrut, 2000).

O custo da extração supercrítica é função das inúmeras variáveis associadas direta ou indiretamente ao processo, entre elas o custo energético. Em unidades de pequena e média escala, a energia não representa um custo significativo, principalmente quando o calor é fornecido através de vapor já disponível no local. O aquecimento elétrico é a opção mais flexível, porém deve ser limitado a unidades de pequena escala. Em função do custo relacionado ao consumo de CO₂, é indicada a instalação de unidade de recompressão e recuperação para o reciclo do solvente, principalmente para unidades de alta capacidade industrial (Perrut, 2000).

O uso da tecnologia com fluidos supercríticos deve ser considerado quando comparado aos processos tradicionais empregados na indústria, principalmente, no que tange a aspectos ambientais e econômicos. Como exemplo, o projeto de processos químicos com taxa zero de efluentes e no caso, do dióxido de carbono supercrítico, ele pode ser totalmente reciclado (Brun, 2012). A substituição de solventes orgânicos é um dos objetivos traçados pelos princípios da química verde em processos industriais e a aplicação do processo de extração supercrítica com reciclo de CO₂ atende a esse princípio. (Brun, 2012). No Quadro 3.3 são apresentados alguns exemplos de plantas comerciais de extração supercrítica.

3.2.5. Aumento de escala

O projeto de uma unidade de extração supercrítica visa à otimização de duas variáveis que afetam diretamente a sua viabilidade econômica: tempo de extração e rendimento de processo (Al-Jabari, 2002). A eficiência da extração supercrítica e a sua seletividade dependem das condições operacionais, das propriedades do substrato e das características da unidade experimental (Zetzi et al., 2004), geralmente estudadas em escala laboratorial ou piloto. Sendo assim, o estudo do aumento de escala é importante a fim de estabelecer uma metodologia que permita prever o comportamento do processo de extração supercrítica em escala industrial a partir dos dados obtidos em laboratório (Prado, 2010).

O grande desafio do estudo de aumento de escala é a escolha dos critérios, isto é, quais parâmetros e condições devem ser mantidos constantes, quais devem variar, e como devem variar para reproduzir em grande escala curvas de extração de um processo de extração supercrítica realizado em laboratório (Martínez, 2005).

Prado (2010) estudou os critérios de aumento de escala e chegou a conclusão de que o simples critério de manutenção da proporção entre massa de solvente (S) e massa de matéria-prima (F) e da porosidade do leito se mostrou eficiente para as cinco matérias-primas estudadas: cravo da Índia (*Eugenia caryophyllus*), gengibre (*Zingiber officinale*), resíduo de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*), cidrão (*Aloysia triphylla*) e semente de uva (*Vitis vinifera*). Corroborando com isto, Jokic (2015) também concluiu que, das quatro metodologias propostas por Clavier and Perrut (2004), o melhor critério de aumento de escala de uma planta de extração supercrítica de óleo de soja foi a manutenção da proporção entre vazão mássica de

solvente e de matéria-prima e ainda reforça que além dele, outros pesquisadores também chegaram a mesma conclusão utilizando como matéria-prima o óleo do caroço de pêssigo (Mezzomo et al., 2009), de cravo e de vetiver (Martinez et al., 2007)

Quadro 3.3 – Plantas comerciais de extração supercrítica

Processo	Indústria
Descafeinização de café	General Foods, Eua Kaffe, HAG AG, Alemanha Hermsen, Alemanha Maxwell House, EUA (80 000t/ano) Evonik, Alemanha
Descafeinização de chá	SRW-Trostberg, Alemanha
Pesticidas naturais	Agropharm, Reino Unido
Extrato de lúpulo	Hopfenextraktion, Alemanha Hops Extraction Corp. Of America, EUA J.I.Haas, EUA Carlton, Australia Boatnix, Reino Unido
Condimentos/Aromas/Colorantes/Produtos naturais	SKW-Trostberg-Alemanha Cal Pfizer – França Falvex Gmbh, Alemanha Norac Technologies, Canadá Ogawa Flowers and Fragance, Japão Sensiet Technologies, EUA TakedaKirin Food Company, Japão Valensa International, EUA Fuji Flavor, Japão Flavex, Alemanha
Purificação de cortiça	Diam Bouchage, França (1,2 bilhão/ano) Diamant Techoenologie – Espanha
Óleos essenciais	Proderna Biotech, India e Holanda Honsea Sunshine Biotech, China

Fonte: Adaptado de Brun (2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido a partir dos dados experimentais do processo de descafeinização da erva mate obtidos por Franceschini (2017). O objetivo do trabalho supracitado foi otimizar o processo de extração supercrítica, realizando experimentos em escala piloto, a partir da análise de sete variáveis, de modo a obter um produto considerado descafeinado perante à legislação brasileira. As variáveis analisadas foram granulometria da planta, porosidade do leito, teor de umidade da planta, razão massa de cossolvente/volume de solvente, temperatura, pressão e razão de massa da planta/massa de solvente.

O primeiro conjunto de resultados otimizados por Franceschini (2017) é o seguinte: pressão de 300 bar, temperatura de 60 °C, tempo de extração de 2 h, vazão de CO₂ igual a 1000 g/h e massa de erva mate igual a 8 g. As demais variáveis otimizadas são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultado de otimização de variáveis para a extração supercrítica de erva-mate em escala piloto

tamanho da partícula (mm)	massa planta/massa CO ₂ (kg/kg)	porosidade	teor de cossolvente (m/v)	concentração final de cafeína (%)
0,428	1:250	0,84	5,5%	0,035

Após a primeira etapa de otimização, Franceschini (2017) realizou novas extrações a fim de otimizar a razão de massa de planta/massa de solvente supercrítico. Mantendo as condições de processo pressão (300 bar), temperatura (60 °C) e tempo de extração (2 h), modificaram-se a vazão de CO₂ (1200 g/h) e massa de erva-mate (36,5 g). Os demais valores das variáveis otimizadas são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Resultado de otimização de variáveis para a extração supercrítica de erva-mate em

escala piloto.

tamanho da partícula (mm)	massa planta/massa CO ₂ (kg/kg)	porosidade	teor de cossolvente (m/v)	concentração final de cafeína (%)
0,428	1:65	0,79	5,5 %	0,058

A quantidade de massa de erva mate processada diariamente, utilizada como referência neste trabalho, foi indicada por uma grande empresa do setor ervateiro através a partir de uma estimativa de comercialização de erva mate descafeínada. Sendo assim, a capacidade máxima diária de produção total da unidade industrial foi estimada em 2 toneladas de erva-mate. Além disso, foi solicitado que fosse respeitado o tempo de operação máximo diário de 8 horas.

Portanto, com os dados oriundos das otimizações das variáveis para a extração supercrítica de erva-mate em escala piloto (Tabelas 4.3 e 4.4) e dos dados fornecidos pela empresa em relação à quantidade produzida/dia e o tempo de operação máximo diário, foi possível calcular os principais equipamentos de processo, os quais serão tratados individualmente nos subitens a seguir.

O primeiro cálculo realizado neste estudo de escalonamento foi a vazão de solvente em escala industrial a partir dos métodos de aumento de escala proposto por Prado (2010). Para calcular esta vazão de solvente foi usada a Equação 4.1, considerando a porosidade do leito constante ao longo do processamento.

$$\frac{Q_{CO_2,2}}{Q_{CO_2,1}} = \left(\frac{F_2}{F_1} \right) \quad (4.1)$$

onde Q_{CO_2} é a vazão de solvente e F é a massa da matéria-prima.

4.1. Vaso de extração

De acordo com os dados obtidos em escala piloto por Franceschini (2017) e da definição da capacidade máxima de produção de erva-mate descafeínada, 2 t/dia, a seguir é apresentada a metodologia usada para calcular a capacidade do vaso de extração. Sabendo que a massa específica da erva-mate é de 1311,3 kg/m³

(Franceschini, 2017), calcula-se o volume necessário para atender a produção diária, sendo este valor correspondente ao volume de sólidos (Equação 4.2).

$$Volume_{sólidos} = \frac{\text{produção diária}_{erva-mate}}{\rho_{erva-mate}} \quad (4.2)$$

Utilizando os valores de porosidade (ε) indicados nas Tabelas 4.3 e 4.4 e o volume de sólidos calculado pela Equação 4.2, determina-se o volume de vazios (Equação 4.3) e o volume total do vaso de extração (Equação 4.4), considerando a massa processada de 2 t/dia de erva mate.

$$\varepsilon = \frac{Volume_{vazios}}{Volume_{sólidos} + Volume_{vazios}} \quad (4.3)$$

$$Volume_{total} = Volume_{sólidos} + Volume_{vazios} \quad (4.4)$$

A partir da definição do volume total processado/dia são dimensionados os vasos de extração de forma que seja econômica e tecnicamente viável a sua aplicação em escala industrial.

4.2. Bomba / compressor

Sabendo-se que tecnicamente duas opções de equipamentos são possíveis, bombas de alta pressão e compressores, a definição pelas bombas ocorreu devido as mesmas serem a alternativa mais econômica. Em função da facilidade de operação, precisão e facilidade de atendimento de altas pressões, optou-se pelos modelos de bombas de deslocamento positivo.

Para o cálculo de vazão da bomba, utilizou-se a Equação 4.1 de acordo com o volume de cada batelada. O volume da batelada é transformado em massa de planta (Equação 4.5) e assim obteve-se o valor de F2 da Equação 4.1.

$$m_{planta} = V_{totalbatelada} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho \quad (4.5)$$

A bomba foi calculada utilizando uma tabela excel já validada e empregada em empresas de projeto, visto que possui todos os equacionamentos necessários para o dimensionamento da bomba. Os valores das seguintes variáveis de entrada são solicitados para se dimensionar a bomba (Figura 4.5): pressão no reservatório (P_s), altura estática de sucção (S), perda de carga na tubulação de sucção e nos acessórios (ΔP_1), vazão volumétrica do fluido, perda de carga nas linhas de descarga e nos acessórios (ΔP_2 e ΔP_3), pressão no reservatório de descarga (P_d), altura estática de recalque (R). Além disto, é necessário informar as seguintes propriedades do fluido: temperatura de bombeamento (T_b), pressão de vapor à T_b , viscosidade à T_b , densidade à T_b .

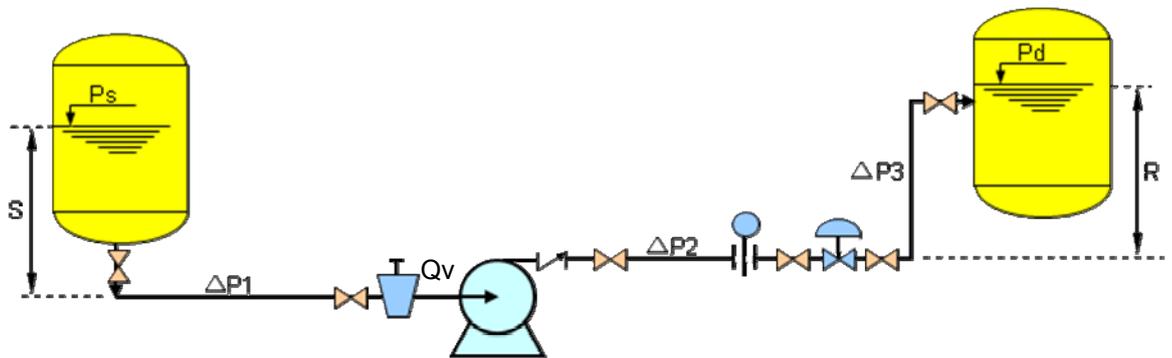


Figura 4.5 – Fluxograma do bombeamento de um solvente, indicando as variáveis de entrada usadas no dimensionamento da bomba.

As variáveis pressão de vapor, densidade e viscosidade do solvente foram obtidas através do software Aspen Hysys (v.8.0), utilizando a equação de estado de Peng Robinson. A temperatura de entrada do CO_2 na bomba foi obtida a partir de simulação no software Aspen Hysys (v.8.0) com o objetivo de estimar qual seria o valor ideal de temperatura para que o fluido não cavitasse no interior da bomba (Figura 4.6). A corrente de entrada de CO_2 foi alimentada com os dados de composição do fluido, pressão de sucção e vazão mássica de solvente. Na corrente de descarga foi somente informado a pressão de descarga. A partir dessas informações, a temperatura do fluido na corrente de entrada foi sendo variada a fim de obter qual o valor máximo de temperatura para iniciar a ocorrência deste fenômeno de cavitação.

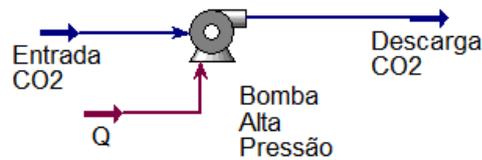


Figura 4.6 – Simulação da temperatura de bombeamento no software Aspen Hysys (v.8.0)

A pressão de sucção utilizada nos cálculos foi definida a partir do valor da menor pressão de operação do cilindro de CO₂, isto é, aproximadamente 55 bar Franceschini (2017). A pressão no reservatório de descarga é a pressão de operação do vaso de extração.

As seguintes variáveis são calculadas com o objetivo de integrar a folha de dados de processo do equipamento (bomba de alta pressão), informações exigidas por fornecedores para indicarem equipamentos comerciais, assim como fornecerem orçamentos:

- Pressão diferencial do equipamento (pressão de descarga – pressão de sucção) ou altura equivalente à pressão diferencial (*head*).

- NPSH (Net Positive Suction Head). O NPSH (Net Positive Scution Head) é um importante parâmetro que mostra a diferença entre a pressão de um líquido em uma tubulação (pressão de sucção da bomba) e a pressão de vapor do líquido a uma dada temperatura (temperatura de bombeamento). O resultado deste cálculo informa se ocorrerá o fenômeno de cavitação na bomba, pois se a pressão de sucção for menor que a pressão de vapor do fluido, este fenômeno acontecerá e conseqüentemente gerará a degradação do equipamento e o mau-funcionamento do mesmo.

A bomba de cossolvente foi dimensionada com o auxílio da mesma planilha em Excel, seguindo os mesmos conceitos da bomba de CO₂. A vazão de cossolvente foi calculada pela Equação 4.6, utilizando os dados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 (5,5% m_{cossolvente}/v_{CO2}).

$$Q_{e \text{ tan ol}} = \frac{\dot{m}_{CO_2} \cdot (5,5\% / 100)}{(1 - 5,5\% / 100) \cdot \rho_{e \text{ tan ol}}} \quad (4.6)$$

A pressão de sucção foi estabelecida de acordo com a pressão líquido-vapor do etanol, obtida através do software Aspen Hysys (v.8.0), considerando que este solvente se encontra armazenado em um tanque à temperatura de 25°C.

As perdas de cargas são calculadas somente após a definição de layout da planta industrial, geralmente definidas na etapa de projeto básico. Para o preenchimento da planilha em Excel que dimensiona a bomba de cossolvente estes valores foram zerados.

4.3. Trocador de calor

O trocador de calor foi projetado com uso do software EDR (v.8.0). Como a pressão de operação do trocador de calor é inferior a 3000 psi (aproximadamente 206,9 bar) é possível trabalhar com trocador do tipo casco-tubo, utilizando os critérios de dimensionamento da Norma TEMA 9ª edição (2007). A norma indica alguns valores padrão de comprimento, espaçamento entre chicanas, tipos de trocador, entre outras variáveis. Estes valores padrão constam como uma das opções de cálculo no simulador, sendo assim foi definido seguir os critérios da Norma TEMA.

Além disto, foram estudados dois tipos de fluidos refrigerantes: água de resfriamento e uma mistura de água (80%) com etileno glicol (20%). A água pura possui uma capacidade calorífica maior que a mistura de água com etileno glicol (EG), porém tem restrições quanto à operação em temperaturas próximas ou abaixo de 0° C, já que a água congela a 0° C. A mistura com EG pode operar com temperaturas abaixo de 0° C.

Para estabelecer a temperatura de entrada e de saída do fluido refrigerante, foram seguidos valores padrão de fornecedores deste tipo de equipamento. A principal restrição do sistema padrão oferecido pelos fabricantes é respeitar uma diferença de temperatura de 5,0 a 5,5°C no máximo entre entrada e saída do fluido refrigerante, sendo que a vazão não é fator determinante para a fabricação deste. Sendo assim, os trocadores de calor para liquefazer o CO₂ foram calculados para respeitar esta condição de contorno de temperatura, deixando livre a vazão necessária para a troca térmica.

Conforme já descrito, a temperatura ótima de saída do solvente é estimada em simulação realizada no software Aspen Hysys, pois este fluido deverá estar totalmente liquefeito, evitando a cavitação na bomba. A seguir são listadas as variáveis de processo utilizadas para o cálculo do trocador de calor:

- Vazão de solvente.
- Pressão de operação no casco e nos tubos.
- Perda de carga admissível no casco e nos tubos.
- Velocidade mínima do fluido refrigerante.
- Propriedades físicas dos fluidos.
- Fator de incrustação de ambos os fluidos.
- Temperatura de entrada e saída da corrente quente.
- Delta de temperatura da corrente fria.

O software citado anteriormente (EDR, v.8.0), além de projetar o trocador de calor, possui uma opção de simulação de operação do equipamento. Sendo assim, para optar entre os fluidos refrigerantes, foram simulados os trocadores utilizando água e a mistura de água mais EG, conforme comentado anteriormente. Esta simulação é possível a partir dos dados de projeto do equipamento já calculados na etapa anterior.

4.4. Válvula de expansão

A válvula de expansão está localizada na saída do vaso de extração, já que a sua operação tem como objetivo uma redução brusca de pressão, para separar o extrato do solvente. Foram previstas duas válvulas de expansão, a primeira entre o vaso de extração e o primeiro separador e uma segunda entre o primeiro vaso separador e o segundo vaso separador. A perda de carga da primeira válvula foi definida como sendo 235 bar e da segunda válvula 10 bar. O dimensionamento da válvula foi realizado no Software Aspen Hysys (v.8.0) tendo como variáveis de entrada a perda de carga de cada válvula e a vazão que foi considerada como a vazão de solvente de cada caso.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados do dimensionamento dos principais equipamentos do processo de descafeinização da erva mate: vaso de extração, trocadores de calor, bomba de alta pressão e válvula de expansão. É também definida a capacidade diária máxima de extração de cafeína e a vazão mássica de solvente a partir do equacionamento de tempo de residência do solvente, mantendo constante a porosidade do leito obtida em escala piloto. Além disto, é apresentado o fluxograma proposto para a planta de extração supercrítica em escala industrial.

5.1. Vaso de extração

O vaso de extração é o equipamento chave em um processo de extração supercrítica. Neste estudo optou-se por operar com vasos de extração com volumes entre 1000 e 400 litros para a unidade de extração supercrítica. Considerando que o processo opera, em relação à extração, em batelada, o objetivo foi definir uma distribuição de vasos em que o processamento fosse contínuo, isto é, enquanto alguns vasos estivessem em operação, outros estariam sendo carregados e descarregados. Desta maneira é possível utilizar somente uma bomba de alta pressão e um único trocador para atender ambas as bateladas de forma que o processo seja um ciclo contínuo. Estas distribuições dos vasos foram feitas para atender as duas condições otimizadas de processo apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Para a primeira condição de projeto (Tabela 4.3): $P = 300$ bar; $T = 60$ °C; $t_{\text{extração}} = 2$ h; $v_{\text{CO}_2} = 1000$ g/h; $m_{\text{erva-mate}} = 8$ g, o volume diário total calculado foi de 9532 litros, considerando o processamento de 2 t/dia. A operação foi dividida em três bateladas de 2 h cada, a fim de cumprir o tempo de trabalho máximo indicado pela empresa do ramo ervateiro. O volume de cada batelada foi calculado dividindo o

volume total obtido por 3. Para tanto, foi considerado uma operação de 06 h diárias de extração e 02 h diárias para carregar e descarregar os vasos, resultando em um volume exigido para a planta industrial de 3200 litros. Uma sugestão de distribuição de vasos de diferentes tamanhos é 02 vasos de 1000 litros e 03 vasos de 400 litros. Esta distribuição não consistiu no foco do dimensionamento, pois a definição do melhor volume de cada vaso e da distribuição dos vasos na unidade industrial é dependente de fornecedores destes equipamentos que dominam os conceitos de materiais de construção em relação à viabilidade técnica e econômica.

Para a segunda condição de projeto (Tabela 4.4): $P = 300 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{extração}} = 2 \text{ h}$; $v_{\text{CO}_2} = 1200 \text{ g/h}$; $m_{\text{erva-mate}} = 36,5 \text{ g}$, o volume diário total calculado foi de 7200 litros, considerando a produção de 2 t/dia. Uma sugestão de distribuição de vasos de diferentes tamanhos é 04 vasos de 600 litros. Considerando uma operação de 06 h diárias de extração e 02 h diárias para carregar e descarregar os vasos, o volume exigido para a planta industrial é 2400 litros.

Na folha de dados desenvolvida para os vasos de extração foi previsto que o vaso deverá ser projetado a fim de que o topo seja de fácil acesso, onde a erva mate será alimentada a partir de um cesto metálico fechado por discos de filtros, geralmente de aço inoxidável sinterizado (Jokic, 2015). O sistema de fechamento/abertura do bocal superior deve ser específico para aplicações de alta pressão e de fechamento rápido com tampo aparafusado ou similar, (Figura 5.7). Para os elementos filtrantes, se possível, a literatura indica (Jokic, 2015) a utilização de filtros certificados com fio de malha de aço inoxidável revestido com papel de filtro fino e substituível para evitar obstruções nas tubulações devido ao arraste de matéria-prima e possíveis sobrepressões. Ainda sim, deverá ser previsto válvula de alívio de pressão (*Pressure Relief valve – PSV*) ou discos de ruptura, item exigido na norma NR13 (2014).

Em se tratando de vasos de alta pressão, todos os instrumentos necessários, como indicador de temperatura, pressão, e todas as válvulas, como *PSV*, devem estar localizados nos tampos, devido a maior fragilidade do casco (parede lateral) do vaso.

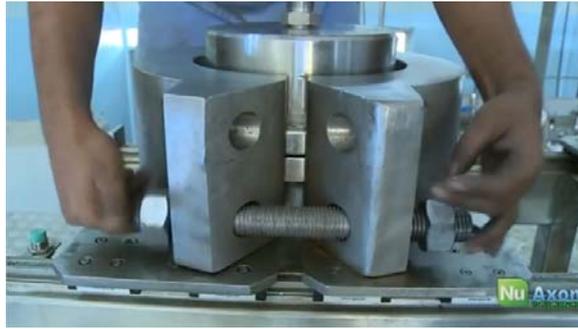


Figura 5.7 – Sistema de fechamento rápida do vaso de extração

Fonte: <http://www.nuaxon.com>, 2017

Foi elaborada a folha de dados de processo dos vasos de extração. As principais informações que constam na folha de dados do vaso de extração são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resumo da folha de dados de processo do vaso de extração

Vaso de extração					
Produto	Erva-mate descafeínada	Subproduto	Cafeína	Modo de Operação	Batelada
Descrição da Matéria prima	Erva-mate com tamanho de partícula de 0,428 mm	Produção diária	2 t/h	Composição da matéria-prima	Erva mate com 5% de água
Massa específica do solvente	1,3113 g/cm ³	Composição química do refinado	0,1% Max de cafeína	Solvente	CO ₂
Cossolvente	Etanol	Temperatura de operação	60 °C	Pressão de Operação	300 bar
Volume total (primeira condição)	9532 litros, Volume de batelada = 3200 litros	Vazão de solvente por batelada (1ª condição)	83 t/h	Vazão de cossolvente por batelada (1ª condição)	6,2 m ³ /h
Volume total (segunda condição)	7200 litros, Volume de batelada = 2400 litros	Vazão de solvente por batelada (2ª condição)	22 t/h	Vazão de cossolvente por batelada (2ª condição)	1,6 m ³ /h

Os vasos de extração (alta pressão) são projetos por encomenda (sob medida). A construção dos vasos de extração para o processo de descafeinização de erva mate utilizará as informações que constam da Tabela 5.5 e os detalhes supracitados como os tipos de tampas, filtros e outros. É importante ressaltar que na

folha de dados de processo são indicadas as normas que devem ser seguidas para a fabricação dos mesmos, principalmente as normas brasileiras como a NR13 (2014), pois a maioria dos fornecedores é estrangeira e podem não estar familiarizados com essas exigências.

5.2. Bomba de solvente

Sabe-se, do meio industrial, que a utilização de bomba ao invés de compressor é a alternativa mais viável, tanto técnica quanto econômica para esta aplicação. Adicionalmente a isto, os estudos sobre extração supercrítica avaliados (Quadro 3.1 e Tabela 3.1) utilizam bombas de alta pressão. A partir dos cálculos demonstrados no capítulo 4 e de informações de fabricantes, o tipo de bomba escolhido foi de deslocamento positivo, pois a pressão não é o fator limitante para este grupo de bombas, mas a vazão necessária sim, ao contrário das bombas centrífugas.

Os dados inseridos na folha de dados de processo para a bomba de alta pressão são mostrados na Tabela 5.6. Para evitar que ocorresse o fenômeno de cavitação na bomba, foi utilizado o software Aspen Hysys (v.8.0) para determinar a temperatura de bombeamento segura para este tipo de operação. Ressalta-se que valores de temperatura acima de 19°C acusam da cavitação.

Tabela 5.6 – Resumo de folha de dados de processo da bomba de solvente

Bomba de CO₂			
Temperatura de bombeamento (TB)	18 °C	Densidade a TB	0,833
Viscosidade a TB	0,075 cP	Pressão de vapor a TB	54,6 kgf/cm ² .g
Vazão volumétrica primeira condição	91 m ³ /h	Vazão mássica primeira condição	83 t/h
Vazão volumétrica segunda condição	26 m ³ /h	Vazão mássica segunda condição	22 t/h
Pressão no reservatório de descarga	300 bar	Pressão de sucção no reservatório	55 bar
NPSH disponível	53 m	Altura equivalente na pressão diferencial	2944,0 m

As folhas de dados da bomba de alta pressão para as duas condições otimizadas foram encaminhadas a alguns fabricantes de bombas de alta pressão, porém somente houve retorno por parte de uma empresa (LEWA). A empresa em questão sugeriu uma bomba diafragma, cuja vazão máxima é de 3,3 m³/h de CO₂ (R\$ 3.100.000,00/bomba). Infelizmente a empresa LEWA não atua no segmento de bombas de alta pressão de altas vazões, pois para atender a demanda de processar 2t/dia de erva mate seriam necessárias 32 bombas (primeira condição otimizada) ou 08 bombas (segunda condição otimizada), o que inviabiliza economicamente o processo de produção de erva mate descafeinada, sendo assim necessário a busca de fabricantes de bombas de alta pressão que operem com altas vazões.

A partir da avaliação dos resultados obtidos em relação ao número de bombas necessárias para operar o processo de extração supercrítica de cafeína a partir da erva mate (bombas da empresa LEWA), repensar a utilização de compressores em vez de bombas de alta pressão, consiste em uma indicação adicional na folha de dados das bombas de alta pressão.

5.2.1. Bomba de cossolvente

Foi também gerada uma folha de dados de processo específica para a bomba de cossolvente de acordo com a vazão calculada do mesmo (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Resumo da folha de dados de processo da bomba de cossolvente

Bomba de Etanol			
Temperatura de bombeamento (TB)	25 °C	Densidade a TB	0,7890
Viscosidade a TB	0,9626 cP	Pressão de vapor a TB	1,169 psia/ 0,0806 bar
Vazão volumétrica primeira condição	6,19 m ³ /h	Vazão mássica primeira condição	4,88 t/h
Vazão volumétrica segunda condição	1,57 m ³ /h	Vazão mássica segunda condição	1,24 t/h
Pressão no reservatório de descarga	300 bar	Pressão de sucção no reservatório	0 bar (atm)
NPSH disponível	12 m	Altura equivalente na pressão diferencial	3807,8 m

Assim como ocorreu para a bomba de CO₂, a fabricante Lewa propôs uma bomba diafragma (Figura 5.8) que permite operar com uma pressão de descarga de 300 bar e um range de vazão de 6 m³/h máximo e 0,6 m³/h mínimo. A proposta é uma bomba de alta pressão para etanol líquido com um quadro e oito cabeçotes. Para o bombeamento do cossolvente, a partir das informações contidas na folha de dados (Tabela 5.8), é necessária somente uma bomba para atender a batelada, independentemente da condição calculada. Uma bomba similar pode ser visualizada na Figura 5.8. O custo estimado desta bomba é de 2 milhões de reais. Para o bombeamento de cossolvente não há a necessidade de avaliar a viabilidade de usar um compressor, pois o etanol é líquido na faixa de operação do processo de extração supercrítica.



Figura 5.8 – Bomba diafragma proposta pela Lewa

Fonte: Catálogo Lewa de bombas diafragmas, 2017

5.3. Trocador de calor

O tipo de trocador escolhido foi o modelo BEM. Este tipo de trocador possui carretel de tampo inteiriço, casco de um único passe e espelho fixo. Entre os motivos que levaram a seleção deste tipo de trocador foi o seu baixo custo devido a sua facilidade de fabricação, visto que estes não necessitam juntas de expansão. Outras vantagens são que os tubos podem ser limpos mecanicamente após a remoção dos cabeçotes e a probabilidade de um vazamento no casco é baixa, desde que o trocador não possua juntas flangeadas. Uma desvantagem deste tipo de trocador é que não se consegue realizar a limpeza na parte externa dos tubos devido ao fato do

feixe ser fixo, porém como o fluido no lado do casco é um fluido limpo não há preocupações ou contraindicações quanto ao tipo de trocador escolhido.

Além da escolha do tipo de trocador, optou-se por trabalhar com arranjo triangular nos tubos, já que este arranjo permite acomodar mais tubos do que o arranjo quadrangular e este arranjo escolhido produz uma maior turbulência resultando em um maior coeficiente de troca térmica. Por recomendação da norma TEMA (9ª edição), optou-se por um trocador com um passo nos tubos de 1,25 vezes o diâmetro externo (OD) do tubo, distância mínima para arranjos triangulares. A folha de dados para os trocadores de calor é mostrada na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Dados das variáveis de entrada para a simulação do trocador de calor

Vazão de CO₂	83 t/h @primeira condição 22 t/h @ segunda condição	Pressão de Operação Casco	~55 bar
Perda de carga admissível casco e tubo	1 bar	Velocidade mínima do fluido refrigerante	1 m/s
Temperatura de projeto de entrada e saída da corrente quente	40 °C e 18 °C	Propriedades físicas dos fluidos	Banco de dados Software Aspen Hysys
Fator de incrustação do CO₂	0,0002 h.°C.m ² /kcal	Fator de incrustação da água de resfriamento e solução	0,0004 h.°C.m ² /kcal
Passe nos tubos	1,25 OD _{tubos}	Arranjo dos tubos	Triangular
Posição dos trocadores	Horizontal	Tipo	BEM

A velocidade mínima recomendada para o fluido refrigerante é de 1 m/s para prevenir a incrustação/sujeira nos tubos do trocador.

Neste trabalho foram estudadas duas alternativas de fluidos refrigerantes: água e a mistura água/etileno glicol. Ambos os fluidos atendem a demanda definida para o trocador de calor, porém optou-se pela mistura de água/etileno glicol porque a mesma tem uma maior flexibilidade operacional, isto é, pode-se variar facilmente a temperatura de operação, já que não existe a restrição de trabalhar com um limite de temperatura de 0°C como ocorre quando se utiliza água. Atualmente este tipo de fluido é largamente utilizado na indústria, sendo uma tecnologia acessível e fácil de operar.

A maior parte da demanda de energia associado ao trocador de calor é para liquefazer o CO_2 , ou seja, troca de calor latente. A partir da simulação realizada no software EDR (v8.0), foi possível observar que esta etapa representa em torno de 71 % do calor total trocado. No gráfico da Figura 5.9 de Temperatura *versus* comprimento do trocador pode-se visualizar que quase a totalidade do comprimento do equipamento é utilizada para a condensação do CO_2 no trocador de calor utilizando como fluido refrigerante a mistura de água/etilenoglicol.

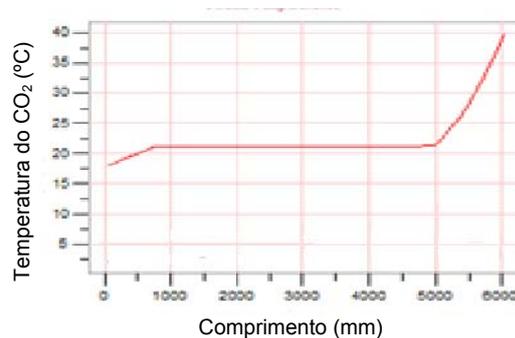


Figura 5.9 - Gráfico temperatura *versus* comprimento do trocador de calor

O sistema de refrigeração do fluido refrigerante do trocador de calor a ser utilizado não foi projetado neste trabalho, porém se sabe que o sistema é composto por um ciclo fechado composto por um compressor, uma válvula de expansão, um condensador e um evaporador (Figura 5.10). Conforme apresentado no subitem 4.3, foram respeitadas as condições padrões para o dimensionamento deste sistema, sendo assim, as informações que deverão ser dadas aos fabricantes são as temperaturas de entrada e saída do fluido refrigerante e a vazão do fluido refrigerante do trocador.

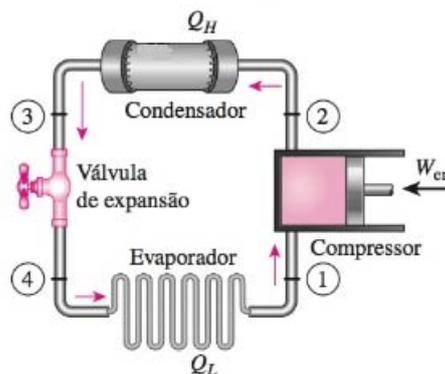


Figura 5.10 - sistema de um ciclo ideal de refrigeração

Fonte: Çengel e Boles (2013)

5.4. Válvula de expansão

Para o dimensionamento das válvulas foi feita uma estimativa inicial utilizando o software Aspen Hysys. Os coeficientes de vazão (CV) para a primeira válvula de expansão foi de 170, enquanto a segunda foi de 2000, ambas com característica de vazão de igual porcentagem.

Definiu-se como temperatura de saída da válvula 19 °C, a temperatura de equilíbrio líquido-vapor de CO₂ fornecida pelo software Aspen Hysys. Esta definição é justificada porque o software Hysys não introduz nos cálculos de dimensionamento o efeito Joule-Thomson do CO₂ ($\mu_{\text{CO}_2} = 1,16 \text{ K/bar}$ a 20 °C e 1 bar). Uma alternativa seria utilizar dados experimentais obtidos na unidade piloto de extração supercrítica, mas a válvula de expansão do equipamento não possui medidor de temperatura, assim como o equipamento não prevê a recirculação do solvente.

5.5. Fluxograma da planta em escala industrial

O fluxograma proposto para a extração supercrítica de cafeína a partir da erva-mate está apresentado na Figura 5.11. Os equipamentos presentes no fluxograma de processo de extração da cafeína da erva-mate, exceto os vasos de extração e separador, são únicos e atendem todas as bateladas.

A erva-mate é alimentada em um cesto metálico que então é introduzida nos vasos de extração da primeira batelada (VE01). O uso de vasos de extração em duplicata permite que enquanto uma batelada opera a outra está sendo alimentada. O solvente passa através do extrator – com o soluto dissolvido (extrato) – o qual possui um filtro para reter quaisquer sólidos remanescentes. Após o término da extração, a vazão de solvente nos vasos da primeira batelada é cessada e o CO₂ é redirecionado aos vasos da segunda batelada (VE02). Quando a pressão no sistema já estiver baixa, o CO₂ remanescente será liberado para a atmosfera.

O solvente rico em cafeína segue para os vasos separadores (S1 e S2), no qual a pressão é reduzida nas válvulas V01 e V02 de 300 bar para 65 bar e então para 55 bar, respectivamente. Estes vasos serão encamisados para auxiliar no

processo de vaporização do solvente e separação do CO₂ gás da mistura de cafeína e etanol. Na saída do segundo vaso separador é previsto um sistema de membranas (filtro) para separar a cafeína do CO₂ para permitir que este recircule sem danificar os equipamentos de processo, principalmente as bombas de alta pressão. Após, o solvente é encaminhado para um condensador e então volta a recircular na planta, fechando o seu ciclo. Após o término de todas as extrações, o CO₂, em vez de seguir para os vasos de extração, volta a ser armazenado de forma líquida após ser condensado no trocador de calor (TC01).

O reciclo do CO₂ está previsto, isto é, após a saída do CO₂ do vaso separador, passar por uma membrana, para remoção de partículas sólidas, e segue em direção do trocador de calor (TC01), onde há uma redução de temperatura do fluido seguida da condensação. O CO₂ é direcionado ao vaso de armazenamento (TQ01) em fase líquida. A pressão de armazenamento proposta é aproximadamente 55 barg, visto que a temperatura de equilíbrio do CO₂ é de aproximadamente 23°C, próximo à temperatura ambiente, evitando assim a necessidade de repressurizar o solvente antes da alimentação da bomba de alta pressão. Para a manutenção da temperatura no interior do vaso de armazenamento, recomenda-se o isolamento do mesmo com resina de poliuretano. Normalmente, os fornecedores de CO₂ reabastecem o produto com pressões entre 18 a 23 bar, podendo variar de acordo com o volume demandado. A temperatura de equilíbrio do CO₂ para esta pressão é em torno de -18°C. Caso fosse adotada as condições citadas acima para armazenamento do CO₂ seria necessário um sistema de refrigeração operando, provavelmente, mais do que o tempo de oito horas diárias previstas para as operações de extrações a fim de manter a temperatura do fluido tão baixa.

É importante ressaltar que neste trabalho foi realizada simulação no software Aspen Hysys (v.08) e não foi necessário um trocador de calor para aquecer o CO₂ de 19° C para 60°C, temperatura de extração, pois o calor dissipado pela bomba de alta pressão é suficiente para pré-aquecer o solvente antes de entrar no vaso de extração.

Neste trabalho foram estudadas e calculadas as duas condições otimizadas de extração supercrítica de cafeína a partir da erva mate, pois o objetivo do trabalho foi apresentar uma metodologia de cálculo, independentemente dos valores experimentais utilizados, isto é, implementar uma metodologia que fosse possível de ser usada para outras aplicações, isto é, outras matérias-primas vegetais. Observou-

se que, independentemente dos dados experimentais de processo, foi possível propor um projeto de processo para a produção de erva mate descafeinada, evidenciando a importância dos dados experimentais em escala piloto nos resultados finais.

Como forma de resumir os resultados do uso da metodologia proposta nos cálculos de escalonamento são apresentadas na Tabela 5.10 as informações necessárias para dar prosseguimento ao estudo em questão que consiste na construção e aquisição de equipamentos. Estes resultados foram gerados a partir da segunda condição otimizada apresentada por Franceschini (2017).

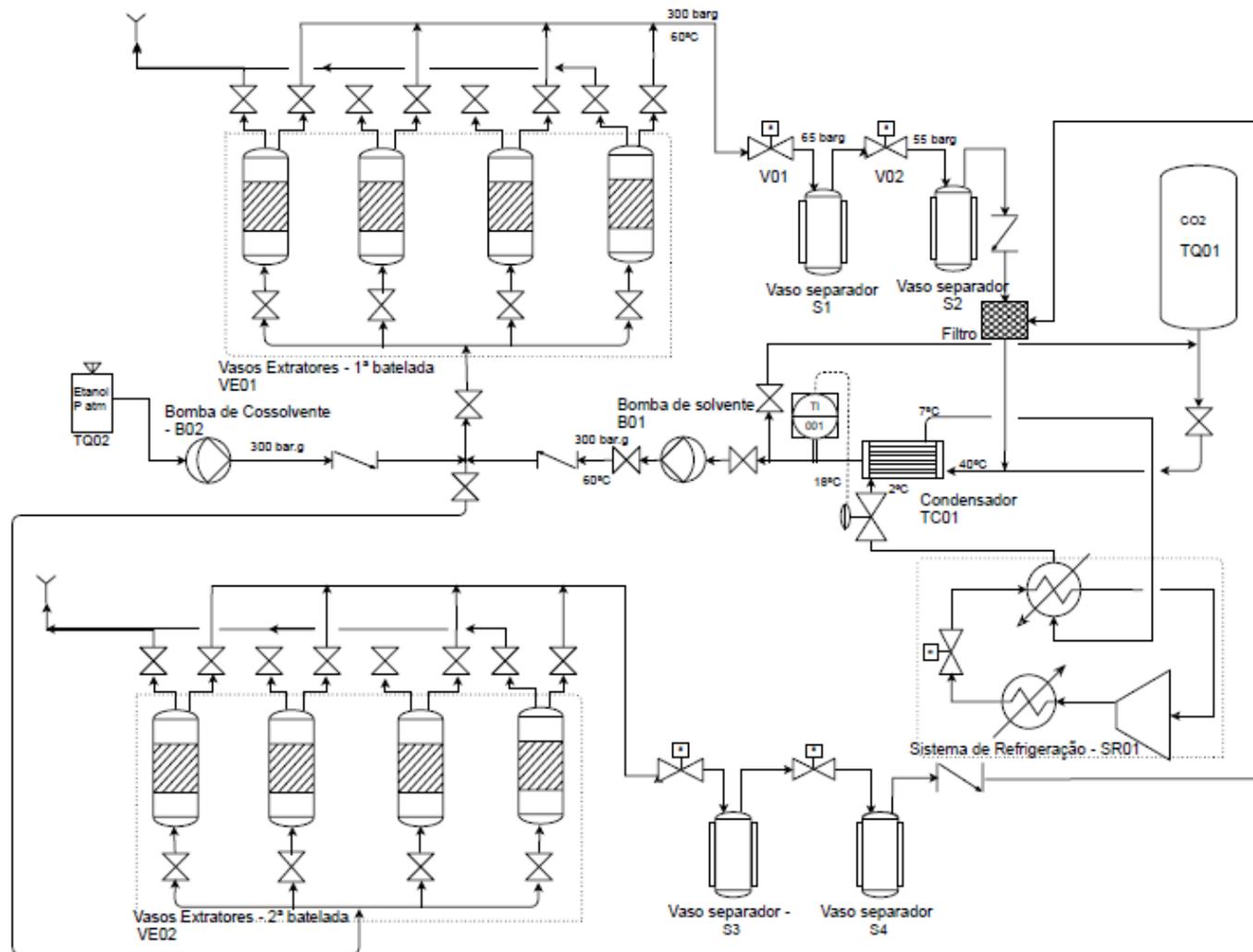


Figura 5.11 – Fluxograma proposto para escala industrial de uma planta de extração supercrítica

Tabela 5.10 – Tabela com os principais resultados do projeto de processo da unidade industrial de produção de erva mate descafeínada, levando em consideração a segunda condição otimizada.

Dados da Unidade Industrial			
Produção	2 t/h	Solvente	Gás carbônico
Teor de Cossolvente	5,5 % (m/v) etanol	Matéria-prima	Erva mate 0,428 mm
Produto	Erva mate descafeínada com teor de cafeína de 0,058%	Subproduto	Cafeína
Tempo de produção	8h diárias	Operação	Batelada
Dados da bomba de alta pressão			
Vazão de etanol	1,24 t/h	Pressão diferencial etanol	300 bar.g
Vazão de CO₂	22 t/h	Pressão diferencial CO₂	245 bar.g
Dados do trocador de calor			
Fluido refrigerante	Água e etilenoglicol	Velocidade mínima do fluido refrigerante	1 m/s
Temperatura de projeto de entrada e saída da corrente quente	40 °C e 18 °C	Temperatura de projeto de entrada e saída da corrente fria	2 e 5°C
Posição do trocador	Horizontal	Tipo	BEM
Localização do fluido quente (CO₂)	Casco	Arranjo dos tubos	Triangular
Dados do vaso de extração			
Volume total	7200 litros	Volume da batelada	2400 litros
Porosidade	0,79	Pressão de operação	300 barg
Temperatura de operação	60°C	Tampo	Fechamento rápido

6. CONCLUSÕES

A partir deste estudo é possível concluir que o projeto de processos de extração supercrítica depende fortemente de dados experimentais consistentes, visto que aplicações industriais desta operação unitária ainda são insipientes quando comparada a operações de separação e purificação como destilação, extração com solvente e absorção. Mesmo que os equipamentos projetados neste estudo sejam tradicionais em processos químicos, a sensibilidade dos mesmos às condições experimentais, levando em conta as duas condições otimizadas empregadas neste estudo, corrobora com a conclusão que a disseminação industrial dos processos de extração supercrítica tem como gargalo tecnológico dados experimentais consistentes, além de temperatura, pressão e vazão de solventes, aliados ainda com valores de investimento altos.

Tendo em vista uma mudança de paradigma em relação aos tradicionais estudos que envolvem a obtenção de produtos naturais usando a extração supercrítica que se concentram em escalas laboratorial e piloto, este trabalho propôs extrapolar os resultados da escala piloto para projetar uma unidade industrial de extração de cafeína a partir da erva mate. Esta proposta gerou um fluxograma de processo e as folhas de dados para a construção dos principais equipamentos, vaso de pressão, trocadores de calor, bombas de alta pressão, válvula de expansão, informações necessárias para o escalonamento de processo. Resultado desta natureza consiste em um passo importante para a implantação futura de uma unidade industrial de produção de erva mate descafeinada, visto que subsidiará o setor ervateiro com dados concretos que permitem a realização de um estudo de viabilidade técnico econômica.

O método de escalonamento utilizado foi o único equacionamento específico para os processos de extração supercrítica, visto que os cálculos dos demais equipamentos foram realizados a partir de metodologias também empregadas para

outros processos químicos. A partir destas informações é possível concluir que uma atuação mais próxima de profissionais especializados em processos químicos com profissionais que desenvolvem aplicações a partir do uso da extração supercrítica pode fomentar a implantação de processos de extração usando fluidos supercríticos.

Destaca-se que não foi encontrado na bibliografia estudos acadêmicos expondo esses resultados de dimensionamento de equipamentos aplicados a esta tecnologia, já que a grande maioria se concentra na modelagem da mesma utilizando dados de escala laboratorial e piloto ou na escolha dos métodos de escalonamento.

Ressalta-se que este estudo prevê o uso de uma tecnologia mais limpa para a descafeinização da erva-mate, tem como produtos a erva-mate descafeinada e a cafeína, ambos produtos com alto valor comercial.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões indicadas por este estudo para trabalhos futuros, como já mencionado ao longo do texto, são:

- Estudar em escala piloto o comportamento do solvente após ambas as válvulas de expansão e assim ser possível calcular os dois vasos separadores;
- Estudar uma tecnologia para separação do solvente da mistura cafeína-etanol para viabilizar o reciclo do dióxido de carbono;
- Estudar uma tecnologia para a separação da cafeína do etanol (cossolvente);
- Estudar o emprego deste método de dimensionamento de equipamento em escalas maiores do que a aplicada neste trabalho;
- Realizar a otimização energética da planta industrial e utilizar o CO₂ como próprio fluido refrigerante;
- Realizar o estudo econômico da planta industrial proposta neste trabalho.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-JABARI, M. Kinetic Models of Supercritical fluid extraction. **Journal of Separation Science**, v. 25, p.477-489, 2002.

ANKLAM, E.; MÜLLER, A. Extraction of caffeine and vanillin from drugs by supercritical carbon dioxide. **Pharmazie**, v. 50, p. 364-5, 1995.

ASSIS, A. V. R. **Montagem, teste e validação de uma unidade de extração supercrítica com reciclo e operação contínua**. São Paulo. 2010. 152p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

AZEVEDO, A. B. A. **Extração e recuperação dos princípios ativos do café utilizando fluidos supercríticos**. São Paulo, 2005. 224p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

BERTÉ, K. A. S. **Tecnologia da Erva-Mate Solúvel**. Curitiba. 2011. 160p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Brasil.

BIMAKR, M.; RAHMAN, R. A.; GANJLOO, A; TAIP, F. S.; SALLEH, L. Md; SARKER, Md Z. I.. Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Bioactive

Flavonoid Compounds from Spearmint (*Mentha spicata* L.) Leaves by Using Response Surface Methodology. **Food Bioprocess Technol**, v. 5, p. 912-920, 2012.

BRASIL. Norma Regulamentadora 13 de 28 de abril de 2014 (NR13). Estabelece requisitos mínimos para gestão da integridade estrutural de caldeiras a vapor, vasos de pressão e suas tubulações de interligação nos aspectos relacionados à instalação, inspeção, operação e manutenção, visando à segurança e à saúde dos trabalhadores. Portaria MTE nº 594.

BRUN, G. W. **Processo de Produção de Erva-mate descafeinada e de micro / nanopartículas de Cafeína usando Dióxido de Carbono**. Porto Alegre. 2012.118p. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais). Pós Graduação em Engenharia em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

BRUN, L.R.; BRANCE, M. L.; LOMBARTE, M.; MAHER, M. C.; DI LORETO, V.E.; RIGALLI, A. Effects of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) on Histomorphometry, Biomechanics, and Densitometry on Bones in the rat. **Calcified Tissue International**, v. 97, p. 527-534, 2015.

CALDERA, G., FIGUEROA, Y., VARGAS, M., SANTOS, D.T., MARQUINA-CHIDSEY, G., 2012. Optimization of supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from Venezuelan rosemary leaves. **International Journal of Food Engineering**. v. 8, n.4, p.11, 2012.

CARDOZO, I. G. P.; CASTRO, L. O. S. **Projeto de um Processo Piloto para extração de cafeína**. Poços de Caldas. 2014.44p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade federal de Alfenas, Brasil.

CARELLI, G.; MACEDO, S. M. D.; VALDUGA, A. T., CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; FRANCESCHI, E.; VIDAL, R.; JASKULSKI, M.R. . Avaliação preliminar da

atividade antimicrobiana do extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A.St. Hil.) **Rev.Bras.PI.Med.**, Botucatu, v. 13, n.1, p. 110-115, 2011.

CASAS, L., MANTELL, C., RODRIGUEZ, M., TORRES, A., MACIAS, F., MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. 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,p 43–49, Maio, 2007.

CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W.; ALMEIDA, D. E.; COGOI, L.; FERRARO, G.; FILIP, R.. Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 656-661, 2010.

CASSEL, E.; VARGAS, R. M. F.; BRUN, G. W. Fundamentos de Tecnologia de Produtos Fitoterapêuticos. In: **Processos de Extração Supercrítica Aplicados a Produtos Naturais**. Porto Alegre: Edipucrs, 2008. p. 21.

CASSEL, E. et al. Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 4, p. 656–661, 2010.

CLAVIER, J.Y; PERRUT, M. **Scale-up issues for supercritical fluid processing in compliance with GMP**. In: York Up, Kompella UB, editors. Supercritical fluid technology for drug product development. New York: Marcel Dekker, Inc.:2004. p.617-631.

DEL VALLE, J.M.; NÚÑEZ, G.A, ARAVENA, R.I.Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 1. Minimization of operational cost. **Journal of Supercritical Fluids**, 2014 92, 197-207.

DIAS, Jair Silva; MARQUES, Carlos Alberto. Apostila Curso de Engenharia Industrial Mecânica sobre compressores. Salvador, 2008. 40p.

FRANCESCHINI, G.N. **Avaliação do Efeito das Variáveis de Processo na Descafeinização da Erva Mate por Extração com Fluido Supercrítico**. Porto Alegre. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais).

Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

GASPAR, F.; Lu, T.; SANTOS, R.; Al-Duri, B. Modelling the Extraction of Essential Oils with Compressed Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, 2003, p. 247.

GIRARDI, J. S. **Avaliação da influência das condições de cultivo sobre os teores de compostos de interesse presentes nos extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) obtidos por CO₂ a altas pressões**. Florianópolis. 2010. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

IBGE, Produção da Extração Vegetal e da Sivilicultura 2014 em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2014/default_xls.shtm.

Acesso em: 29 de Março de 2016.

INFOYERBAMATE, Grupo de Investigadores em yerba mate Disponível em: <<http://www.infoyerbamate.com/>> . Acesso em 25/04/2016

ISOLABELLA, S. et al. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 695–699, 2010.

JOKIC, S.; HORVAT, G.; ALADIC, K. Design of SFE System Using a Holistic Approach: Problems and Challenges. In: **Supercritical Fluid Extraction**, 2015.

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

LAGOS, J. B.; MAZZA, M. C. M.; NAKASHIMAakashima, T.; MEDRADO, M. J.S.; AMARAL, F. M. R. Determinação do teor de metilxantinas e análise da Variabilidade Genética de seis “Variedades” Populares de Erva-mate. In: **Embrapa Florestas: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**: 2001, Colombo. Paraná, 2001.

http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/16992/1/Boletim_de_pesquisa08.pdf

LIN, M.C., TSAI, M.J., & WEN, K.C. Supercritical fluid extraction of flavonoids from *Scutellariae Radix*. **Journal of Chromatography A**, 830, p.387-395. 1999.

MACEDO, T. O. **Seleção de uma bomba dosadora para um sistema de injeção química offshore**. Rio de Janeiro, 2010. 76p. Monografia. Especialização em Engenharia de Máquinas Navais e Offshore. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

MAGALHÃES, E. A. **Desenvolvimento e Análise de uma Fornalha para Aquecimento Direto e Indireto de Ar utilizando Biomassa Polidispersa**. Viçosa. 2007. 213p. Tese de Doutorado. Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

MARTÍNEZ, J. Extração de Óleos Voláteis e Outros Compostos com CO₂ Supercrítico: Desenvolvimento de uma Metodologia de Aumento de Escala a Partir da Modelagem Matemática do Processo e Avaliação dos Extratos Obtidos. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2005, 172p.

MARTÍNEZ, J; ROSA, PTV; MEIRELES, MAA. Extraction of clove and vetiver oils with supercritical carbon dioxide: modeling and simulation. **The Open Chemical Engineering Journal**, 2007, v. 1, p.1–7.

MAZZAFERA, P. Which is the by-product: caffeine or decaf coffee?. **Food Energy Security**, 2012, v 1, 70-75.

MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction: Technical and Economical Issues. **Fitos**. v.2. p.8, 2006.

MEZZOMO, N; MARTÍNEZ, J; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**, 2009 51, 10–16.

MUKHERJEE, R. Effectively Design Shell-and-tube Heat Exchangers. **Chemical Engineering Process**. American Institute of Chemical Engineers. Fevereiro de 1998.

PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V. Desenvolvimento e Projeto de uma Unidade de Extração Supercrítica para Purificação de Óleos Vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. 1997, vol.17, n.4, pp.377-379. ISSN 0101-2061. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20611997000400006>.

PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.39, p. 4531-4535, 2000.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7ª Edição.

PETROBRAS. Manual de Projetos de Vasos da Petrobras. 1999. p.24.

PRADO, J.M., DALMOLIN, I., CARARETO, N.D.D., BASSO, R.C., MEIRELLES, A.J.A., OLIVEIRA, J.V., BATISTA, E.A.C., MEIRELES, M.A.A., Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. 2012. **J. Food Eng.**, 109, p. 249.

PRADO. J. M. **Estudo do Aumento de Escala do Processo De Extração Supercrítica em Leito Fixo**. Campinas. 2010.283p.Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

RAMANDI, N.F., NAJAFI, N.M., RAOFIE, F., GHASEMI, E., 2011. 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, 2011.

REVERCHON, E. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, n. 1, p.1, 1997.

RUIZ, H. Z.; HELM, C. V.; LIZ, M. V. Avaliação dos teores de cafeína, teobromina e compostos fenólicos totais em um programa de melhoramento genético de erva-mate. In: Anais do XIV Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas – Evinci: 2015, Colombo. Paraná, 2015 documentos 278 (<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1023186/1/Doc.278Helm2.pdf>).

SANTOS, L. Erva-mate, o Ouro Verde do Paraná. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/especiais/erva-mate/origens.jpp>>. Acesso em: 29 de Março de 2016.

SANT'ANNA, A. A. **Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-shore**. Rio de Janeiro, 2005. p.141 Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil.

SEBRAE Minas Gerais. Tendências em negócios de alimentação. Disponível em: <<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/ufs/mg/artigos/tendencias-em-negocios-de-alimentacao,1d42558f91bcb510VgnVCM1000004c00210aRCRD>>. Acesso: 04.05.2017

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

SILVA, A. C. L. Seminário Novas Tendências em Projeto e Análise de Tensões de Vasos de Pressão. Rio de Janeiro. 1988. 37p.

SIMÕES, C.M.O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN, G.; de Mello, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. (Org.). Farmacognosia: da Planta ao Medicamento, 6.ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, Florianópolis: Editora da UFSC, p. 467-498, 2007.

SINDIMATERS. Sindicato da Indústria do Mate no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <
<http://www.sindimaters.com.br/pagina.php?cont=estatisticas.php&sel=9>> Acesso em 29/03/2016.

SHIVONEN, M., JARVENPAA, E., HIETANIEMI, V. & HUOPALAHTI, R. **Advances in Supercritical Carbon Dioxide Technologies**. Trends in Food Science & Technology. 10(6-7), p.217-222, 1999.

TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York : John Wiley & Sons, 1996.

TELLES, P. C. S. **Vasos de Pressão**. Rio de Janeiro, Brasil, 2007.160p.

Tubular Exchanger Manufacturers Association (TEMA), Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association, 9.ed. TEMA, 2007.

ZETZL, C.; BRUNNER,G. MEIRELES, M.A.A. Standardized SFE Unit for University education and Research. In: **V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids**, 2004, Florianópolis, Brasil.

TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora var. Robusta*) husks using supercritical carbon dioxide. **Journal of supercritical Fluids**, n. 59, p.53-60, 2011. Disponível em www.elsevier.com/locate/supflu. Acesso em: 22 março 2016.