



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO A PROPANO SUPERCRÍTICO

A. M. GHIZZI¹, H. A. R. GOMES¹ E A. B. N. BRITO²

(1) Alunos de Iniciação Científica – CEUNES/UFES; (2) Docente – DETEC/CEUNES/UFES
Departamento de Engenharias e Tecnologia – CEUNES - UFES
Rodovia BR 101 Norte, Km 60, Bairro Litorâneo – São Mateus, ES
CEP 29932-540 - e-mail: ana.brito@ufes.br

RESUMO - Fluidos supercríticos são obtidos quando a temperatura e pressão a que são submetidos ultrapassam um ponto crítico. A partir daí, a substância chega a um nível de homogeneidade intermediário entre o gás e o líquido que concentra as melhores peculiaridades de cada fase. Matérias primas baratas e abundantes processadas de forma quimicamente sustentável geram produtos de alto valor agregado e qualidade intrínseca singular. Isso faz com que sejam incorporados a processos inovadores em substituição à tecnologia convencional. Perspectivas futuras positivas em relação à acessibilidade dos fluidos supercríticos vêm adquirindo cada vez mais força no cenário nacional e abrem espaço para a democratização da alta tecnologia. Nesse sentido, esse trabalho propõe uma revisão bibliográfica de algumas propriedades desses fluidos e um estudo de caso com a simulação do processo de desasfaltação a propano, utilizando o *software* Aspen Plus® V7.3, a fim de analisar a eficiência do processo frente aos processos convencionais.

Palavras chave: eficiência, temperatura e pressão, aplicações.

INTRODUÇÃO

A tecnologia supercrítica é aplicada, principalmente, nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, porém, os produtos obtidos a partir dessa tecnologia têm alto preço de mercado, diminuindo a competitividade e limitando a aplicação dos processos supercríticos na indústria.

Algumas vertentes mundiais para tecnologias limpas têm motivado a substituição dos processos convencionais. Além disso, há uma tendência internacional de rejeição de produtos obtidos a partir de

processos agressivos ao meio ambiente, e os processos supercríticos aparecem como uma alternativa sustentável com produtos de alto valor agregado (KOPCAK, 2003).

Dessa forma, esse trabalho objetiva analisar uma aplicação dos fluidos supercríticos em um processo industrial, comparando os rendimentos obtidos pelo processo supercrítico com os rendimentos obtidos pelo mesmo processo realizado em condições ambientes.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Definição

Fluidos supercríticos são aqueles que estão localizados na região física acima do ponto crítico. Esse ponto corresponde ao valor mais elevado de pressão e temperatura no qual pode haver equilíbrio líquido-vapor. A partir desse ponto, a substância passa a ser constituída de uma única fase, dita supercrítica. (CARRILHO *et al.*, 2001; MAZONI, 2008).

Propriedades

As propriedades relacionadas à densidade e capacidade de solubilização de um fluido supercrítico aproximam-se das de um líquido, enquanto que as propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e viscosidade, se aproximam das de um gás.

Densidade: Para um fluido supercrítico, a densidade se altera com variações de pressão e temperatura. Na Figura 1 observa-se que, nas imediações do ponto crítico, variações na pressão e na temperatura alteram significativamente a densidade do fluido sem que haja mudança de fase. (WILLIAMS E CLIFFORD, 2000).

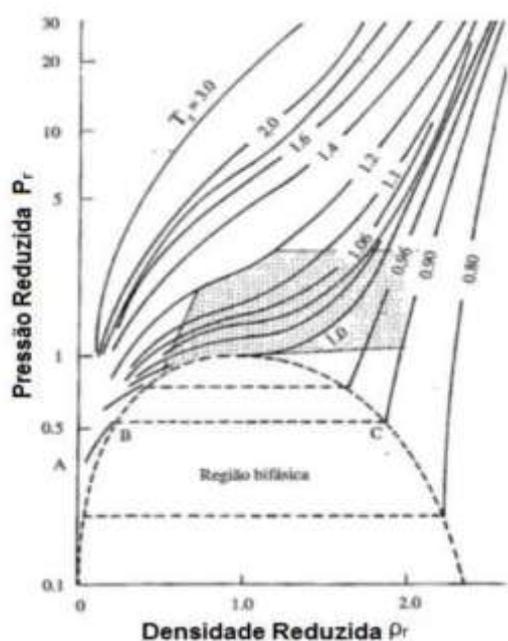


Figura 1 - Pressão reduzida de uma substância *versus* densidade e temperatura reduzidas.

Solubilidade: É a quantidade máxima de soluto que se dissolve em uma quantidade fixa de solvente a uma dada temperatura. Quando um soluto é dissolvido em um fluido supercrítico, ocorre a formação de *clusters*, que são agrupamentos de moléculas do solvente ao redor de moléculas do soluto. A densidade desses *clusters* é maior que a do solvente puro. Em função disso, a solubilidade é maximizada (BARNABÉ, 2008).

O aumento da pressão sobre um sistema soluto-solvente supercrítico aumenta a solubilidade, pois faz com que os *clusters* diminuam de tamanho, aumentando as interações entre as moléculas de solvente e as de soluto. O efeito da temperatura na solubilidade é conhecido como efeito retrógrado, pois, a pressões moderadas ou baixas, o aumento da temperatura diminui a solubilidade e, a altas pressões, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade, conforme observado na Figura 2. A solubilidade também é aumentada adicionando-se à solução um cossolvente, que altera as interações moleculares da solução e acrescenta outras, elevando o poder de solubilização do fluido (BARNABÉ, 2008; MAZONI, 2008).

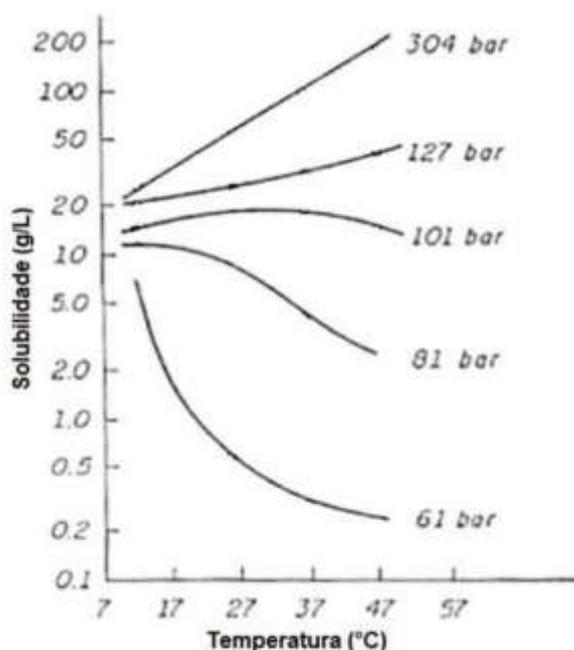


Figura 2 – Solubilidade do naftaleno em etileno supercrítico.

Difusividade: Representa a habilidade com que um fluido se movimenta através de um solvente no qual se encontra imerso. A

difusividade dos fluidos supercríticos é geralmente maior que a dos líquidos e menor que a dos gases, colocando esses fluidos em vantagem em relação aos líquidos, no que diz respeito à transferência de massa.

Viscosidade: É a resistência de um fluido ao escoamento de um corpo imerso nele. A viscosidade de um fluido supercrítico é muito próxima a de um gás e menor que a de um líquido. Isso pode diminuir a queda de pressão em colunas cromatográficas, por exemplo.

Aplicações

Os fluidos supercríticos podem ser aplicados em diversos processos de diversas áreas, substituindo os processos convencionais e melhorando a qualidade dos produtos finais.

Impregnação: Esse processo consiste em escoar uma substância dissolvida em um fluido supercrítico através de uma matriz sólida (SILVA, 2002). A utilização de tecnologia supercrítica nesse processo evita a utilização de solventes orgânicos contaminantes e da secagem ao final da operação (BUENO *et al.*, 2012).

Formação de partículas: A utilização de fluidos supercríticos na formação de material particulado possibilitou a obtenção de partículas de forma e tamanho controlados, otimizando o processo e obtendo um produto de melhor qualidade (MELLO JUNIOR, 2005; SILVA, 2002).

Cromatografia: O uso de fluidos supercríticos como fase móvel em cromatografias proporciona uma melhor resolução dos dados. Isso se dá devido à alta difusividade e baixa viscosidade desses fluidos. As separações são mais rápidas e pode-se separar compostos instáveis termicamente e de alto peso molecular.

Extração Supercrítica: Consiste na transferência de massa de uma solução contendo o soluto de interesse para um solvente supercrítico. O uso de solventes no estado supercrítico proporciona produtos de melhor qualidade, alta seletividade e fácil separação dos solutos e solventes. Não há geração de resíduos e o tempo de extração é reduzido, porém, os custos de implantação e operação são altos devido às altas pressões e

temperaturas nas quais se trabalha com esses fluidos (AZEVEDO, 2001; BARNABÉ, 2008; KOPCAK, 2003; MAZONI, 2008. RIVAROLA, 2009).

ESTUDO DE CASO: DESASFALTAÇÃO A PROPANO

Para melhor visualização das aplicações dos fluidos supercríticos, foi feito um estudo de caso usando a extração no processo de desasfaltação a propano. Esse processo pertence ao refinamento do petróleo. Nele, o propano solubiliza as cadeias parafínicas, ao passo que precipita os asfaltenos.

Foram simulados o processo em condições ambientes, o processo supercrítico e o processo supercrítico com adição de cosolvente. As três simulações foram feitas no *software* Aspen Plus® V7.3.

Processo em condições ambientes

Na simulação do processo em condições ambientes, utilizou-se na corrente 1 a temperatura de 25°C e pressão de 20 psia.

O fluxograma para o processo em condições ambientes é mostrado na Figura 3, na qual se observa a corrente de entrada 1, contendo uma mistura de compostos parafínicos e asfaltenos, e a corrente 2, contendo propano puro. Dentro do extrator (B1), o propano extrai as substâncias oleosas, que saem na corrente 3. A corrente de refinado, composta principalmente por asfaltenos deixa o processo pela corrente 4. A corrente 3 chega ao separador flash (B3), onde o soluto é recuperado (corrente 5) e o solvente (corrente 6) segue para o final do processo.

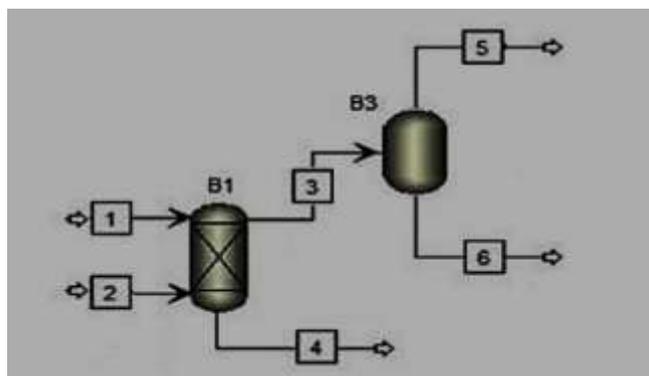


Figura 3 – Fluxograma para o processo em condições ambientes.

Os dados de entrada são mostrados na Tabela 1 e os resultados obtidos para o processo nas condições ambientes são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 – Dados de entrada nas condições ambientes

Substância	Corrente (lbmol/h)	
	1	2
Parafina	100	0
Asfalteno	300	0
Propano	0	500

Tabela 2 – Dados de saída nas condições ambientes

Substância	Corrente (lbmol/h)			
	3	4	5	6
Parafina	51,29	48,71	39,28	12,01
Asfalteno	21,58	278,42	7,59	13,99
Propano	492,34	7,66	17,01	475,33

Processo em condições supercríticas

Em condições supercríticas, foi usada na corrente 2 a temperatura de 96,8°C e pressão de 618,7 psia.

O fluxograma para esse processo é observado na Figura 4. A corrente 8 contém os asfaltenos e os parafínicos. A corrente 2 é a corrente de propano que foi levado às condições supercríticas por um trocador de calor (B1) e por uma bomba (B2). No extrator (B3), os asfaltenos são precipitados e saem na corrente 9. Os parafínicos são extraídos (corrente 3) e conduzidos a um trocador de calor (B4) e posteriormente a uma válvula (B5), os quais reduzem a pressão e a temperatura da mistura antes que esta entre no separador. Neste momento, o fluido não está mais nas condições supercríticas e o poder de solvência do propano é reduzido, fazendo com que o processo de separação tenha alta eficiência e proporcionando o reciclo da corrente 6, que é novamente levada às condições supercríticas, originando a corrente 1, que, por sua vez, gera a corrente 2 e o ciclo reinicia.

As correntes de entrada são mostradas na Tabela 3 e as correntes de saída na Tabela 4.

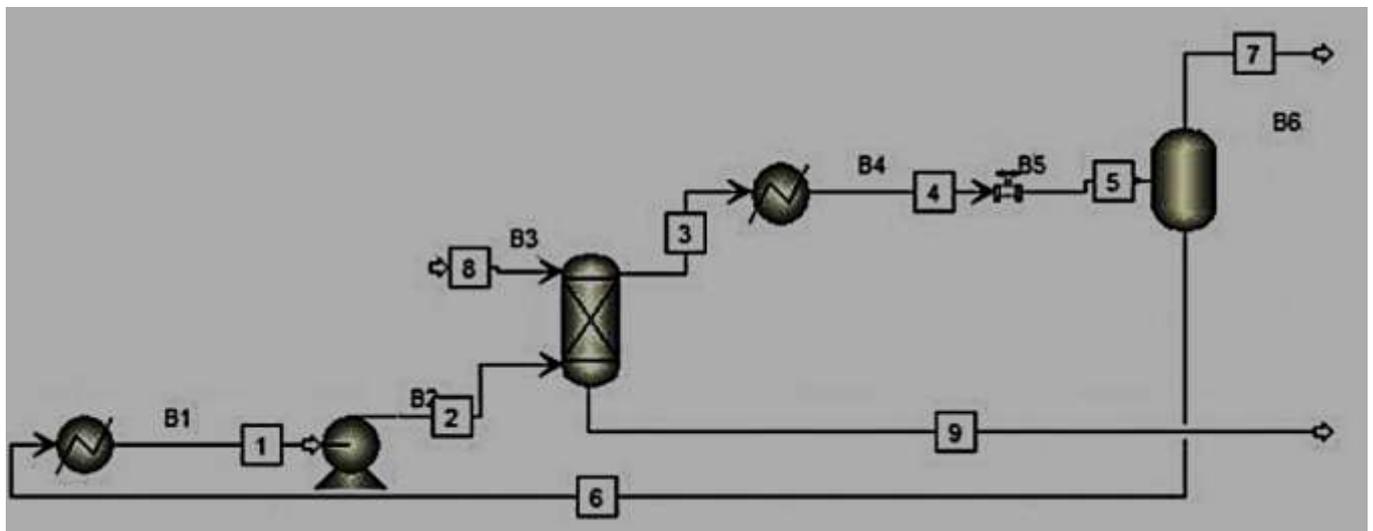


Figura 4 – Fluxograma para o processo em condições supercríticas.

Tabela 3 – Dados de entrada nas condições supercríticas

Substância	Corrente (lbmol/h)	
	8	2
Parafina	100	1,82
Asfalteno	300	2,24
Propano	0	491,97

Tabela 4 – Dados de saída nas condições supercríticas

Substância	Corrente (lbmol/h)			
	3	9	7	6
Parafina	78,67	21,33	76,85	1,82
Asfalteno	19,00	281,00	16,76	2,24
Propano	493,23	6,77	1,26	491,97

Processo em condições supercrítica com adição de cossolvente

As condições de temperatura de pressão para esse processo são iguais às do processo em condições supercríticas sem adição de cossolvente (96,8°C e 618,7 psia).

O fluxograma para esse processo também é observado na Figura 4. A diferença entre o processo supercrítico e o processo supercrítico com adição de cossolvente é que as correntes 1, 2, 3, 4, 5 e 6 contêm, além do que já foi exposto nos itens anteriores, o butano que foi adicionado ao processo para aumentar a capacidade de solubilização do solvente supercrítico.

Para esse processo, os dados de entrada são observados na Tabela 5 e os de saída na Tabela 6.

Tabela 5 – Dados de entrada nas condições supercríticas com cossolvente

Substância	Corrente (lbmol/h)	
	8	2
Parafina	100	1,82
Asfalteno	300	2,24
Propano	0	491,97
Butano	0	90,22

Tabela 6 – Dados de saída nas condições supercríticas com cossolvente

Substância	Corrente (lbmol/h)			
	3	9	7	6
Parafina	78,67	21,33	76,85	1,82
Asfalteno	19,00	281,00	16,76	2,24
Propano	493,23	6,77	1,26	491,97
Butano	92,75	7,25	2,53	90,22

Resultados e Discussões

A Tabela 7 mostra o rendimento global do processo, o rendimento do extrator e o rendimento do separador.

Rendimento Global: foi obtido comparando-se, para o processo em condições ambientes, a corrente 5 com a corrente 1, e para as condições supercríticas, a corrente 7 com a corrente 8.

Rendimento do Extrator: foi obtido comparando-se, para o processo em condições ambientes, a corrente 3 com a corrente 1, e para as condições supercríticas, a corrente 3 com a corrente 8.

Rendimento do Separador: foi obtido comparando-se, para o processo em condições ambientes, a corrente 5 com a corrente 3, e para as condições supercríticas, a corrente 7 com a corrente 3.

Tabela 7 – Rendimentos do processo nas condições de simulação

Processo	Rendimento (%)		
	Global	Extrator	Separador
Convencional	39	51	77
Supercrítico	77	79	98
Cossolvente	80	83	97

A partir desses resultados, pode-se observar que o processo supercrítico é muito superior ao convencional, principalmente em termos de rendimento, que praticamente dobrou entre um e outro processo. Além dessa vantagem, vale ressaltar que a corrente contendo propano e parafínicos é facilmente separada devido ao controle de solubilidade que pode ser feito pelo simples ajuste das variáveis termodinâmicas. Essa separação é tão eficiente, que o propano é reciclado no processo.

CONCLUSÃO

Desse trabalho, conclui-se que os fluidos supercríticos têm uma ampla aplicabilidade e a utilização da tecnologia supercrítica melhora a qualidade do produto final e diminui a quantidade de resíduos contaminantes a serem tratados ou descartados. A análise de caso foi primordial na análise quantitativa da superioridade que um processo supercrítico tem sobre um processo convencional, mostrando o aumento de rendimento no processo, bem como a possibilidade de reaproveitamento do solvente que no processo convencional não pode reaproveitado. Apesar do alto custo de implantação, a tecnologia supercrítica pode diminuir gastos com tratamentos de efluentes e aumentar o valor agregado aos produtos, que são obtidos com alta qualidade e pureza.

REFERÊNCIAS

BARNABÉ, E. C. Extração de pilocarpina e epiisopiloturina de jaborandi utilizando

Protocols. Totowa: Humana Press, 2000.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEUNES e ao DETEC pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa e ao COBEQ-IC pela oportunidade de apresentá-lo.

processos envolvendo solventes supercríticos. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

BUENO, C. Z.; MORAES, A. M.; SOUSA, H.C.; BRAGA, M. E. M. “Efeitos do processamento com CO₂ supercrítico em membranas porosas de quitosana-alginato”. In: Congresso Latino Americano De Órgãos Artificiais E Biomateriais,

2012, Natal.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. “Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos”.

Química Nova, São Paulo, v. 24, n. 4, jul/ago 2001.

KOPCAK, U. Extração de Cafeína das Sementes da Planta de Guaraná (*Paullinia cupana*) com Dióxido de Carbono Supercrítico e co-solventes. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

MAZONI, J. N. O. Inativação de fungos e extração de azadiractina e óleo de sementes de nim (*Azadirachta indica* A. *Juss*) utilizando fluidos supercríticos. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

MELLO JUNIOR., P. A. Fronteiras da Engenharia Química I. Rio de Janeiro: E-papers, 2005.

SILVA, M. I. G. V. M. Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Relevantes para o Processo de Desalcoolização de Vinho por Extração Supercrítica. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto.

WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, A. Supercritical Fluid Methods and