

# **FLUIDOS SUPERCRÍTICOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA: O PROCESSO DE DESASFALTAÇÃO A PROPANO**

H. A. R. GOMES<sup>1</sup>, A. B. N. BRITO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo,  
Departamento de Engenharias e Tecnologia  
E-mail para contato: ana.brito@ufes.br

**RESUMO** – Fluidos supercríticos são obtidos quando a temperatura e pressão a que são submetidos atingem um ponto crítico. Nessas condições, propriedades como solubilidade e densidade são facilmente controladas, possibilitando a aplicação desses fluidos em diversos processos da indústria química, tais como, extração, impregnação e formação de partículas, e obtendo excelentes rendimentos com baixos níveis de resíduos a serem tratados. Desta forma, este trabalho teve por objetivo simular o processo de desasfaltação com propano utilizando o software Aspen Plus V7.3. Obteve-se um rendimento global de 39% no processo convencional e de 77% no processo supercrítico, observando-se uma melhoria de 97% com o uso do fluido em seu estado supercrítico.

## **1. INTRODUÇÃO**

A tecnologia supercrítica é aplicada, principalmente, nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, gerando produtos de alta qualidade e baixa quantidade de resíduos a serem tratados. Porém, devido aos altos custos dos processos supercríticos, os produtos obtidos a partir dessa tecnologia têm alto preço de mercado, diminuindo a competitividade e limitando a aplicação desses processos na indústria.

Algumas vertentes mundiais para tecnologias limpas têm motivado a substituição dos processos convencionais, o que vem acentuando a substituição de processos convencionais por processos em condições supercríticas. Os produtos obtidos têm grande aceitação no mercado, e seu alto valor agregado compensa os investimentos realizados. (Kopcak, 2003).

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 (Azevedo, 2001).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. 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. Além disso, a substância não pode ser liquefeita sem que a temperatura e a pressão sejam reduzidas. A redução de apenas uma dessas duas propriedades não é capaz de alterar o estado físico da substância (Carrilho et. al., 2001; Mazoni, 2008).

## 2.2. Propriedades

No estado supercrítico, uma substância se encontra numa fase intermediária entre o líquido e o gás, reunindo as melhores características das duas fases.

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. Para esse trabalho, faz-se importante observar o comportamento de duas propriedades, a saber: densidade e solubilidade.

Densidade: A densidade de um fluido supercrítico se comporta de maneira diferente dos fluidos convencionais frente às variações de pressão e temperatura. A pressões moderadas, a densidade do fluido supercrítico se aproxima da de um gás, e, conforme a pressão é aumentada, a densidade desse fluido se aproxima da densidade de um líquido.

Conforme mostra a Figura 1a, nas imediações do ponto crítico (área *hachurada*), variações na pressão e na temperatura alteram significativamente a densidade do fluido sem que haja mudança de fase, fazendo com que esta região seja a melhor região para se trabalhar com esses fluidos. (Williams e Clifford, 2000).

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. Esses *clusters* aumentam a densidade local do fluido devido à atração entre moléculas de soluto e de solvente. Em função disso, a solubilidade é maximizada em relação aos fluidos convencionais (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 1b. A solubilidade também pode ser 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).

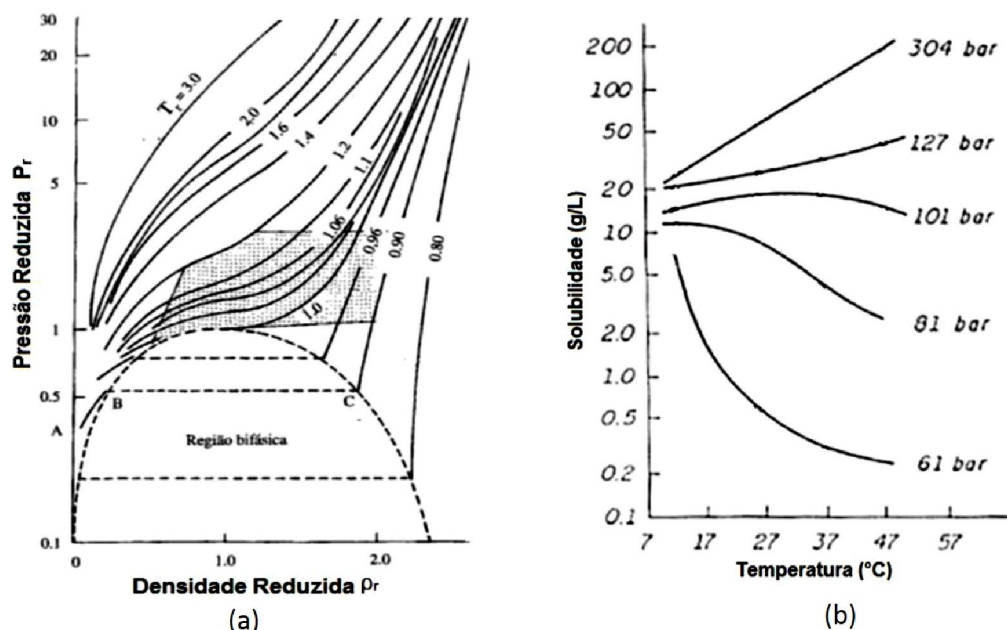


Figura 1 – (a) Curvas de pressão reduzida de uma substância em função da densidade e da temperatura reduzidas. (b) Curvas de solubilidade em função da temperatura.

### 3. ESTUDO DE CASO: DESASFALTAÇÃO A PROPANO

Os fluidos supercríticos possuem diversas aplicações na indústria, tais como, Impregnação em Meio Supercrítico, Formação de Partículas em Meio Supercrítico, Extração em Meio Supercrítico, Reação Química em Meio Supercrítico e Cromatografia Supercrítica. Os processos que utilizam esses fluidos são mais eficazes em termos de rendimento e qualidade do produto final, além de evitar o uso de solventes contaminantes e de prevenir resíduos indesejáveis ao final do processo.

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 de uma corrente.

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

#### 3.1. Processo em Condições Ambientes

O fluxograma para o processo em condições ambientes é mostrado na Figura 2, 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.

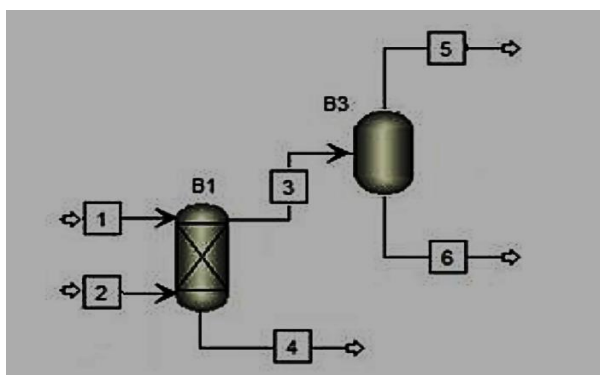


Figura 2 – Fluxograma para o processo de desasfaltação em condições ambientes.

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
Asfaleno	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
Asfaleno	21,58	278,42	7,59	13,99
Propano	492,34	7,66	17,01	475,33

### 3.2. Processo em Condições Supercríticas

O fluxograma para esse processo é observado na Figura 3. 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.

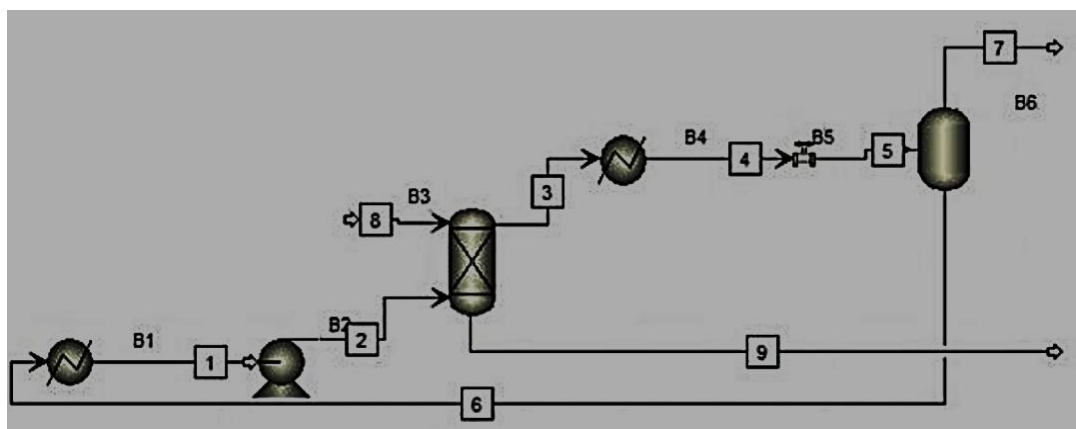


Figura 3 – Fluxograma para o processo em condições supercríticas.

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

Tabela 3 – Dados de entrada nas condições supercríticas

Substância	Corrente (lbmol/h)	
	8	2
Parafina	100	1,82
Asfaleno	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
Asfaleno	19,00	281,00	16,76	2,24
Propano	493,23	6,77	1,26	491,97

### 3.3. Processo em Condições Supercrítica com Adição de Cossolvente

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
Asfaleno	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
Asfaleno	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

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

O 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. O 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. Já o 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.

## 5. 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 ser 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.

## 6. REFERÊNCIAS

- BARNABÉ, E. C. Extração de pilocarpina e epiisopiloturina de jaborandi utilizando 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 CO<sub>2</sub> 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”. *Quím. 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.
- WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, A. *Supercritical Fluid Methods and Protocols*. Totowa: Humana Press, 2000.