

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

H. A. R. GOMES¹, A. B. N. BRITO¹

¹ 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).

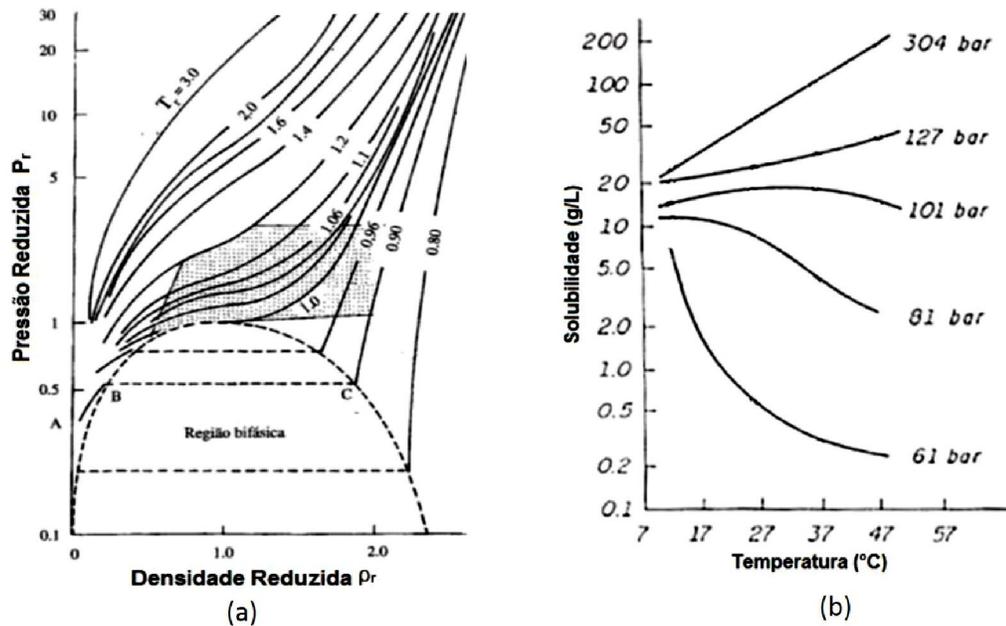


Figura 1 – (a) Curvas de pressão reduzida de uma substância em função da densidade e da temperatura reduzidas. (b) Curvas de solubilidade em função da temperatura.

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 Ambientantes

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.

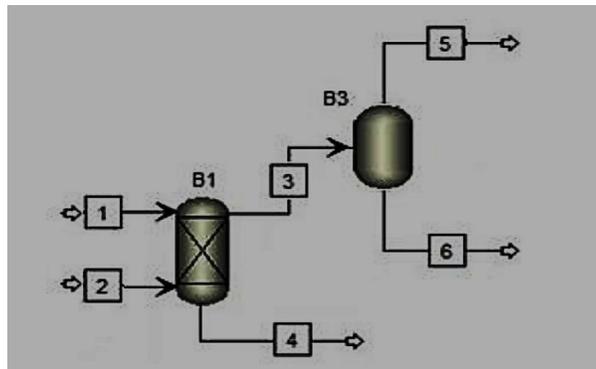


Figura 2 – Fluxograma para o processo de desasfaltação em condições ambientes.

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
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

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.

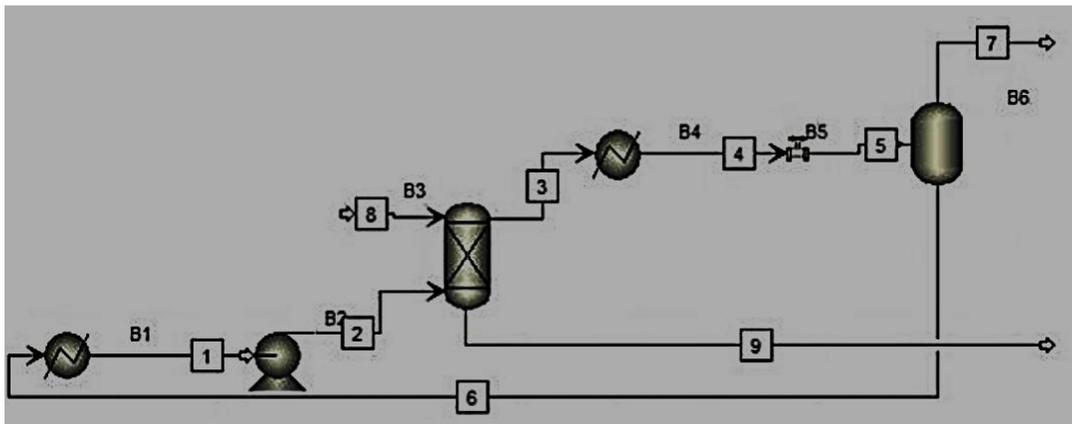


Figura 3 – Fluxograma para o processo em condições supercríticas.

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
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

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
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

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 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”. *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.