

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CARVÕES
MINERAIS UTILIZANDO-SE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

SANDRO ROBERTO POSSATTI DA ROCHA

Florianópolis

1995

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CARVÕES
MINERAIS UTILIZANDO-SE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE CARVÕES
MINERAIS UTILIZANDO-SE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

por

SANDRO ROBERTO POSSATTI DA ROCHA

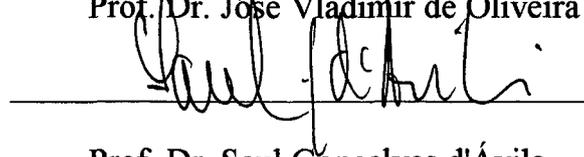
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do
título de mestre no Curso de Pós-graduação em Engenharia
Química, pela comissão formada por:

Presidente:



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Membro:



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

Membro:



Prof. Dr. Humberto Jorge José

Membro:



Prof. Dr. Marcelo Castier

Florianópolis, 25 de agosto de 1995.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Vladimir de Oliveira pela inspiração, estímulo, dedicação, orientação, pela contribuição à minha formação profissional e principalmente pela amizade.

Ao professor Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação, pelo incentivo e pela importante contribuição à minha formação profissional.

A ELIANE Revestimentos Cerâmicos, e em especial ao Eng. José Celso Barbosa Jr., pelo fornecimento das amostras de carvão e pela gentileza ao executar parte das análises dos resíduos das extrações.

Ao Laboratório do Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças, do Departamento de Química de São Carlos - USP, na pessoa da Dr^a. Delma Martins Pereira pela realização das análises PLC8 dos extratos.

Ao CNPq, à FEESC e ao Governo do Estado de Santa Catarina pelo suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho.

Especial agradecimento a Gelson Emerin Prudêncio pela valiosa ajuda durante a parte experimental e a Giane Ribeiro Stuart e Débora de Oliveira pelo companheirismo durante o desenvolver da tese.

Aos amigos do DEQ/UFSC e a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos: Alexandre, Ciumara, Cláudio, Dalva, Daniela, Edevilson, Elisabeth, Gustavo, Kristopher, Lindomar, Mara, Ricardo, Rogério, Sandra, Sérgio e Sílvia.

À minha família e em especial aos meus pais, Waldyr da Rocha e Josefina Maria Possatti da Rocha, pelo passado, presente e futuro.

A Liziane Sippel da Rocha, minha esposa, pelo amor, e por sempre estar presente nas longas jornadas de estudo e pesquisa.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	ix
SUMMARY.....	x
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E O CARVÃO MINERAL.....	5
2.1 - PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO.....	5
2.2 - CRITICALIDADE.....	6
2.3 - PROPRIEDADES DOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	9
2.4 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS NA EXTRAÇÃO COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	13
2.4.1 - Método analítico ou de amostragem direta.....	13
2.4.2 - Método indireto.....	16
2.5 - O CARVÃO (ELLIOTT, 1981).....	16
2.5.1 - Rank.....	17
2.5.2 - Análise elementar.....	19
2.5.3 - Análise imediata.....	21
2.5.4 - Propriedades do carvão utilizado.....	22
2.6 - PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO DO CARVÃO.....	23

2.6.1 - Pirólise	23
2.6.2 - Combustão	24
2.6.3 - Gaseificação	24
2.6.4 - Liquefação	25
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 - BREVE HISTÓRICO	28
3.2 - EXTRAÇÃO DE CARVÕES COM FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	30
3.2.1 - Reatores para extração supercrítica de carvões	36
3.2.2 - Extração com CO ₂ supercrítico	39
3.2.3 - Variáveis que influem no processo de ESC por solventes líquidos quando em temperatura e pressão ambiente.	40
3.2.4 - Vantagens e desvantagens da ESC	53
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 - EXTRAÇÃO COM CO ₂ A BAIXAS TEMPERATURAS	56
4.1.1 - Equipamento	56
4.1.2 - Procedimento experimental	60
4.1.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa	61
4.2 - EXTRAÇÃO COM CO ₂ A TEMPERATURAS MODERADAS	63
4.2.1 - Equipamento	63
4.2.2 - Procedimento Experimental	66
4.2.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa	67

4.3 - EXTRAÇÃO COM TOLUENO A TEMPERATURAS ELEVADAS	68
4.3.1 - Equipamento	68
4.3.2 - Procedimento Experimental.....	69
4.3.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa.....	70
4.4 REAGENTES	75
4.5 - ANÁLISES	76
4.5.1 - Extrato	76
4.5.2 - Resíduo	77
CAPÍTULO 5 - MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TRIFÁSICO	78
5.1 - JUSTIFICATIVA DA MODELAGEM.....	79
5.2 - MODELAGEM.....	81
5.2.1 - Modelagem sólido-líquido.....	81
5.2.2 - Modelagem sólido-fluido.....	86
5.2.3 - Modelagem líquido-fluido	94
5.2.4 - Modelagem sólido-líquido-fluido, com três componentes (ROCHA et al, 1995)99	
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
6.1 - EXTRAÇÃO COM CO ₂ A BAIXAS TEMPERATURAS	109
6.2 - EXTRAÇÃO COM CO ₂ A TEMPERATURAS MODERADAS	111
6.3 - EXTRAÇÃO COM TOLUENO A TEMPERATURAS ELEVADAS	117
6.3.1 - Efeito da temperatura	124
6.3.2 - Efeito da densidade	131

6.3.4 - Efeito do cosolvente.....	136
6.3.4 - Efeito da desmineralização.....	141
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	144
7.1 - CONCLUSÕES.....	144
7.2 - SUGESTÕES.....	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica de alguns compostos de interesse na ESC.....	8
TABELA 2 - Comparação da ordem de grandeza da densidade, difusividade e viscosidade de gases, líquidos e fluidos supercríticos (RIZVI et al., 1986).	11
TABELA 3 - Propriedades dos fluidos e mistura de fluidos na vizinhança da região crítica.....	12
TABELA 4 - Classificação dos métodos experimentais de equilíbrio de fases a elevadas pressões.....	13
TABELA 5 - Classificação de carvões segundo a A.S.T.M. D 388 (ARAÚJO, 1967)....	18
TABELA 6 - Análise imediata e poder calorífico do carvão procedente da mina de Butiá - RS, utilizado neste trabalho, após ser lavado e seco em estufa.....	22
TABELA 7 - Análise elementar do carvão procedente da mina de Butiá - RS, utilizado neste trabalho, após ser lavado e seco em estufa.....	23
TABELA 8 - Comparação da análise elementar, análise imediata e poder calorífico entre o carvão alimentado, o resíduo (carvão após a extração) e o extrato obtido por ESC com tolueno (WILLIAMS & MARTIN, 1978).	35
TABELA 9 - Comparação da composição dos extratos obtidos por ESC de um carvão da mina de Candiota - RS, pelos métodos estático e dinâmico (LANÇAS et al., 1991).	37

TABELA 10 - Identificação de alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de um carvão proveniente de Candiota - RS, por ESC (LANÇAS et al., 1991).....	38
TABELA 11 - Influência do cosolvente na extração de carvão tipo lignita, à 340 °C e densidade constante da mistura de solventes (KERSHAW & BAGNELL, 1987)...	49
TABELA 12 - Extrações realizadas com CO ₂ supercrítico e cosolvente a baixas temperaturas e as condições experimentais utilizadas.....	62
TABELA 13 - Experimentos realizados com CO ₂ e cosolvente à 363,15 K e 10,0 MPa, com pré-aquecimento na região de pirólise do carvão.....	68
TABELA 14 - Temperatura crítica, pressão crítica, densidade crítica, fator acêntrico e peso molecular dos solventes utilizados na ESC dos compostos voláteis do carvão (REID et al., 1986).....	72
TABELA 15 - Estimativas da temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica da mistura tolueno-cosolvente (95:5 mol %).	73
TABELA 16 - Quadro informativo das corridas realizadas e as condições experimentais empregadas na ESC com tolueno, na região de pirólise do carvão.....	75
TABELA 17- Reagentes utilizados, procedência e teor de impurezas.	76
TABELA 18 - Padrões, eluentes e frações coletadas usando-se o método de fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa de Adsorção (PLC8).....	77
TABELA 19 - Solubilidade do ácido benzóico e fenantreno em CO ₂ e misturas CO ₂ -cosolvente, a pressões altas e moderadas, à 308.15 K.....	80

TABELA 20 - Capacidade e seletividade de solventes potenciais e seus parâmetros de solubilidade e volumes molares, à 303.15 K (ROCHA et al., 1994).....	85
TABELA 21 - Valores dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} , obtidos pela minimização da FOB da eq. (17) com dados experimentais de McHUGH & PAULATTIS (1980).	89
TABELA 22 - Solubilidade experimental (McHUGH & PAULATTIS, 1980) do naftaleno(2) em CO ₂ (1), solubilidade ideal, coeficiente de fugacidade do naftaleno na fase vapor ($\hat{\phi}_1$), <i>enhancement factor</i> (E) e o fator de Poynting (POY), à 308,15 K.....	90
Tabela 23 - Solubilidade experimental (McHUGH & PAULATTIS, 1980) do naftaleno(2) em CO ₂ (1), solubilidade ideal, coeficiente de fugacidade do naftaleno na fase vapor ($\hat{\phi}_1$), <i>enhancement factor</i> (E) e o fator de Poynting (POY), à 328,15 K.....	91
TABELA 24 - Dados de solubilidade pseudo-experimentais e a solubilidade calculada sem parâmetros ajustáveis para o sistema naftaleno(2) e CO ₂ (1) com os desvios correspondentes, à 308,15 K e 328,15 K.	93
TABELA 25 - Estimativas do parâmetro de solubilidade do CO ₂ à várias temperaturas, no ELV CO ₂ -tolueno, com dados experimentais de GMEHLING & ONKEN (1977). 96	
TABELA 26 - Estimativas do parâmetro de solubilidade do CO ₂ no ELV com diversos solventes, utilizando-se dados experimentais de GMEHLING & ONKEN (1977). 97	
TABELA 27 - Comparação das frações molares das fases líquida e vapor calculadas e experimentais (HONG & LUKS, 1992), do sistema CO ₂ (1)-naftaleno(2)-tolueno(3).104	
TABELA 28 - Frações molares calculadas da fase líquida e fluida para o sistema CO ₂ (1)-naftaleno(2) - n-pentano(3) a 313,15 K e várias pressões.	106

TABELA 29 - Frações molares calculadas da fase líquida e fluida para o sistema CO ₂ (1)-naftaleno(2) - tolueno(3) à 313,15 K e várias pressões.	107
TABELA 30 - Extrações com CO ₂ supercrítico a baixas temperaturas.....	110
TABELA 31 - Experimentos realizados com CO ₂ supercrítico a 363,15 K e 10,0 MPa	111
TABELA 32 - Fracionamento PLC8 dos extratos obtidos pela ESC com CO ₂ e cosolvente, à 363,15 K e 10,0 MPa.	114
TABELA 33 - Efeito da adição de cosolvente nas características do resíduo da extração de carvões minerais com CO ₂ supercrítico a 363,15 K e 10,0 MPa, comparativamente com o carvão original.....	116
TABELA 34 - Condições de extração e massa de solvente utilizado a cada intervalo de 65 min, na ESC de carvões minerais com tolueno e cosolvente.	119
TABELA 35 - Massa de extrato obtida a cada intervalo de 65 min e sua fração relativa, e a massa de carvão após a extração, na ESC de carvões com tolueno e cosolvente.	120
TABELA 36 - Quadro resumo da análise imediata e poder calorífico do carvão antes da extração e do resíduo da extração com tolueno supercrítico.....	121
TABELA 37 - Quadro resumo da análise elementar do carvão, do resíduo e do extrato obtido por ESC com tolueno.	122
TABELA 38 - Distribuição relativa (%) das frações dos extratos obtidos por ESC com tolueno, por Cromatografia Líquida Preparativa de Adsorção (PLC8).	123
TABELA 39 - Efeito da temperatura na análise elementar e imediata do resíduo da ESC com tolueno, à densidade constante de 4 mol.l ⁻¹ , comparativo ao carvão original.	125

TABELA 40 - Efeito da temperatura no rendimento da ESC com tolueno à densidade constante de 4 mol.l^{-1}	127
TABELA 41 - Efeito da temperatura na distribuição das frações PLC8 de extratos obtidos na ESC com tolueno a densidade constante de $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$	128
TABELA 42 - Efeito da temperatura na análise elementar do extrato obtido na ESC com tolueno a densidade constante de $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$	130
TABELA 43 - Efeito da densidade na análise elementar e imediata do carvão e do resíduo da ESC com tolueno à $623,15 \text{ K}$ ($T_r = 1,05$), comparativo ao carvão original.....	132
TABELA 44 - Efeito da densidade no rendimento e conversão na ESC de carvão mineral com tolueno à $623,15 \text{ K}$	133
TABELA 45 - Efeito da densidade na distribuição das frações PLC8 de extratos obtidos na ESC com tolueno à $623,15 \text{ K}$	134
TABELA 46 - Efeito da densidade na análise elementar do extrato obtido na ESC com tolueno à $623,15 \text{ K}$	136
TABELA 47 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno na redução do teor de enxofre, na análise elementar e imediata do resíduo da ESC com tolueno e mistura tolueno-cosolvente ($95:5 \text{ mol } \%$) à $623,15 \text{ K}$ e $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$	137
TABELA 48 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno no rendimento e na conversão da ESC com uma mistura tolueno-cosolvente ($95:5 \text{ mol } \%$) à $623,15 \text{ K}$ e 4 mol.l^{-1}	139
TABELA 49 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno nas características do extrato obtido por ESC à $623,15 \text{ K}$ e $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$, através da análise PLC8.....	140

TABELA 50 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno na análise imediata do extrato obtido por ESC com tolueno à 623,15 K e 4,0 mol.l ⁻¹	141
TABELA 51 - Efeito da desmineralização do carvão nas propriedades do resíduo obtido pela ESC com tolueno à 623,15 K e 4,0 mol.l ⁻¹	142
TABELA 52 - Efeito da desmineralização do carvão no rendimento e conversão da ESC com tolueno à 623,15 e 4,0 mol.l ⁻¹	143

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema simplificado de uma unidade de ESC.....	6
FIGURA 2 - Diagrama P x T indicando a região de fluido supercrítico	7
FIGURA 3 - Diagrama Pr x ρ_r indicando a região de maior interesse na ESC.....	10
FIGURA 4 - Efeito do aumento da temperatura à pressão constante, na conversão, no rendimento e na formação de produtos gasosos (SAKAKI et al., 1994).	43
FIGURA 5 - Efeito do aumento da pressão à temperatura constante, na conversão da ESC de carvão mineral (KERSHAW & JEZKO, 1982).	45
FIGURA 6 - Esquema da linha de extração com CO ₂ a baixas temperaturas.....	57
FIGURA 7 - Linha de extração com CO ₂ a baixas temperaturas.	58
FIGURA 8 - Esquema da linha de extração com CO ₂ a temperaturas moderadas.	64
FIGURA 9 - Linha de extração com CO ₂ a temperaturas moderadas.	65
FIGURA 10 - Esquema da linha de extração com tolueno a temperaturas elevadas.....	69
FIGURA 11 - Cálculo do abaixamento do ponto de fusão do naftaleno no sistema CO ₂ -naftaleno - n-pentano, na região de pressão moderada.....	105
FIGURA 12 - Fração molar do naftaleno na fase fluida no sistema ternário CO ₂ (1) - naftaleno(2) - cosolvente (tolueno/n-pentano)(3), a 313,15K.....	107
FIGURA 13 - Efeito da adição de cosolvente na distribuição das frações PLC8 do extrato obtido por ESC de compostos voláteis de carvão com CO ₂ , a 363,15 K e 10,0 MPa.	115

FIGURA 14 - Efeito da temperatura na distribuição das frações PLC8 do extrato obtido por ESC com tolueno à densidade constante de 4 mol.l^{-1} ($p_r = 1,26$).....	129
FIGURA 15 - Efeito da densidade na distribuição das frações PLC8 dos extratos obtidos na ESC com tolueno à $623,15\text{K}$ ($T_r=1,05$).....	135

RESUMO

Neste trabalho, uma unidade de bancada semi-continua foi construída para estudar a extração supercrítica de carvões minerais. Investigou-se o efeito do solvente primário, temperatura, pressão, cosolvente e matéria mineral na conversão e no rendimento, e também nas características do extrato e do resíduo. A conversão e o rendimento obtidos na extração supercrítica com dióxido de carbono e cosolventes a baixas temperaturas foram pequenos. Na tentativa de melhorar a eficiência do processo, aumentou-se a temperatura de extração e efetuou-se um pré-tratamento térmico na região de pirólise do carvão, além de bombear continuamente o cosolvente juntamente com o dióxido de carbono, através de duas bombas de alta pressão. Estas condições experimentais não se mostraram severas o suficiente para aumentar o rendimento do processo, embora conversões da ordem de 20% tenham sido obtidas após um longo período de extração. Uma outra característica observada foi a seletividade com relação às características do extrato obtido. Com o intuito de aumentar ainda mais a severidade da extração, utilizou-se tolueno como fluido primário e elevou-se a temperatura de extração até a região de pirólise do carvão. Observou-se que um aumento na temperatura causou um aumento no rendimento e na conversão devido a maiores rendimentos da pirólise. O poder calorífico apresentou perdas de no máximo 15 % enquanto que o teor de enxofre no resíduo sofreu uma redução de até 44 %. A razão elementar C/H do carvão diminuiu com relação ao resíduo, indicando uma extração progressiva das frações ricas em hidrogênio. Para caracterização do extrato, o mesmo foi dividido em oito frações quimicamente bem definidas, a partir de compostos de baixo peso molecular (hidrocarbonetos saturados) até compostos pesados (asfáltóis), segundo o método PLC8 de Cromatografia Líquida de Adsorção. A quantidade de compostos leves obtida no extrato aumentou com o aumento da temperatura, fato este relevante tendo em vista a aplicação direta de tais compostos como combustíveis ou como insumos para a indústria química. A fração intermediária de resinas permaneceu aproximadamente constante e elevada - maior que 50 %, frente às variações de temperatura e também na maioria das condições experimentais deste trabalho. Observou-se, também, que aumentando-se a densidade do solvente, à temperatura constante, a fração de componentes pesados no extrato aumentou, assim como a conversão e o rendimento. A adição de 5 mol % de tetralina ao tolueno causou um aumento na conversão, enquanto que a adição de NMP e etanol apresentou um efeito contrário. Observou-se, também, que o carvão desmineralizado apresentou maior rendimento e menor conversão do que o carvão original. Na tentativa de interpretar o efeito dos cosolventes na extração supercrítica de carvões minerais, uma nova modelagem ternária, tri-fásica, totalmente preditiva, foi proposta.

SUMMARY

In this work a laboratory-scale, semi-batch unit was designed to investigate the supercritical fluid extraction of mineral coals. The effects of primary solvent, temperature, pressure, cosolvent and mineral matter on the conversion, liquid yield and also on the characteristics of the extract and the residue were studied. The experiments were performed, as a first approach, using carbon dioxide with a fixed amount of cosolvent at low temperatures resulting in negligible yields and conversions. Then, the extraction temperature was increased and a heat-pretreatment in the coal pyrolysis region was accomplished along with the continuous flow of cosolvent by means of two high pressure pumps. However, these experimental conditions were not severe enough to provide a further increase in the liquid yield though conversions up to 20 % were achieved after a long extraction period. Another feature of this process was found to be the selectivity with regard to the extract characteristics. The next step towards improving process efficiency was to increase severity of the extraction conditions by increasing the temperature up to the coal pyrolysis region and using toluene as primary solvent. It was experimentally observed that an increase in temperature caused an increase in both conversion and liquid yield due primarily to higher pyrolysis yield whereas reducing the amount of total sulfur up to 44 % and providing residues with maximum losses of 15 % of the original heat content. The C/H atomic ratio of the original coal was lower than that in the residue indicating a progressive extraction of hydrogen-rich fractions from the coal matrix. The characterization of the extract was performed by separating the extract in 8 well-defined fractions from low molecular weight (saturated hydrocarbons) to heavy compounds (asphaltols), according to the PLC8 method. The amount of light components in the extract increased with increasing temperature by expense of the high molecular weight fractions while the content of the intermediate fraction (resins) was always higher than 50 % and almost invariant in most of the experiments. At the same temperature, an increase in solvent density caused an increase in the heavy fractions of the extract and in the conversion and liquid yield. The addition of 5 mol % of tetralin in toluene caused an increase of 15 % in conversion while with NMP and ethanol the conversion decreased. It was observed that the SCFE of ash-free coal presented higher liquid yields and lower conversions compared to non-demineralized coal. As an attempt to understand the role of cosolvents in the SCFE of mineral coals, a new three-phase, ternary model was proposed.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O carvão mineral (doravante denominado indistintamente por carvão e/ou carvão mineral) é considerado uma das principais fontes alternativas de óleo cru, por possuir reservas mundiais ainda maiores que a de petróleo, e pelo tipo de composto possível de ser extraído de sua matriz, o qual também pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria química (GANGOLI & THODOS, 1977).

O carvão do sul do Brasil constitui cerca de 60 % das fontes de energia não renováveis do país e tem sido tradicionalmente empregado na geração de energia elétrica, na combustão direta para fornecimento energético de pequenas e médias empresas e, em menores proporções, na siderurgia (DCMC, 1990).

A crise econômica e a liberação da importação de carvão mineral para fins siderúrgicos atingiu duramente o setor carbonífero catarinense que, entre outras medidas, foi impulsionado a procurar alternativas para o emprego do carvão e sua valorização como matéria-prima.

Outro aspecto a ser considerado é o impacto ambiental negativo que a extração, beneficiamento e usos tradicionais do carvão tem causado na região, principalmente devido a emissão de derivados de enxofre, de partículas que são jogadas na atmosfera e do acúmulo de grandes depósitos de rejeitos do processamento.

O presente trabalho baseia-se na investigação da aplicação da extração com fluido supercrítico (ESC) como um processo de valorização do recurso combustível mais importante da região sul do Brasil: o carvão.

Embora o rendimento obtido no processo de ESC seja menor quando comparado com os processos convencionais de conversão de carvões, na ESC, além das condições de temperaturas serem menos severas (KERSHAW, 1989), o resíduo ainda pode ser utilizado para outros processos de conversão como a combustão e gaseificação, pois seu poder calorífico é mantido (BRENNEK & ECKERT, 1989), além deste processo remover seletivamente os compostos de enxofre (VASILAKOS et al., 1984), facilitando o tratamento do efluente gasoso do processo de conversão que segue a ESC. Os produtos líquidos formados apresentam peso molecular médio inferiores aos produtos obtidos por liquefação (SIMEONS, 1978), servindo como alternativa a combustíveis líquidos e também como insumos para a indústria química.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo investigar os efeitos de algumas variáveis no processo de ESC no que concerne ao grau de conversão do processo e às características do extrato obtido. Para tanto, uma unidade de bancada foi totalmente projetada no Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Contudo, tendo em vista o pioneirismo deste trabalho no contexto brasileiro - enfoque no processo de extração (trabalhos de caracterização da matéria extraída já foram realizados - LANÇAS et al., 1990, 1991 e 1994), não se pretende esgotar o assunto e nem otimizar as variáveis que influem no processo.

Investigou-se a extração de carvões minerais com dióxido de carbono (CO_2) supercrítico e cosolventes a baixas e moderadas temperaturas e com tolueno supercrítico e cosolventes na região de pirólise do carvão, até 673,15 K (400 °C) e pressões de até 11,0 MPa.

Com tal estudo, foi possível se obter informações acerca da influência da temperatura, pressão de extração, cosolvente e a influência das cinzas na conversão e rendimento do processo, bem como nas características do extrato e do resíduo obtido.

Durante a revisão da literatura, observou-se que o equilíbrio de fases envolvendo compostos supercríticos era abordado, na quase totalidade dos casos, admitindo a existência de duas fases apenas: líquido - fluido ou sólido-fluido. Verificou-se ainda a carência de dados experimentais trifásicos sólido-líquido-fluido, que permitissem uma análise do efeito cosolvente em tais circunstâncias; isto é, não era possível, baseado somente nos dados da literatura, verificar a influência do cosolvente na solubilidade termodinâmica do composto de interesse (extrato) deste trabalho. Tendo em vista que uma investigação neste sentido seria de relevância para o trabalho em questão, decidiu-se efetuar um estudo sobre a modelagem termodinâmica de sistemas trifásicos, sólido-líquido-fluido, a pressões moderadas, numa abordagem totalmente preditiva que fornecesse informações sobre a performance de cosolventes, ainda que inicialmente de uma maneira um tanto simplista para sua aplicação imediata para a ESC de carvões.

No *Capítulo 2* é feita uma breve revisão sobre o processo de ESC, as propriedades dos fluidos supercríticos e os métodos experimentais na ESC. Um outro assunto focado neste capítulo é o carvão mineral, onde suas propriedades e características físico-químicas são apresentadas para facilitar a compreensão do leitor durante a apresentação dos resultados e discussão. Descrevem-se, também, sucintamente os métodos convencionais de conversão de carvões.

No *Capítulo 3*, a revisão bibliográfica é apresentada, iniciando-se por um breve histórico sobre a ESC, seguindo-se de um item específico sobre a ESC de carvões, onde as principais variáveis deste processo são descritas com um maior detalhamento.

No *Capítulo 4*, o procedimento experimental é apresentado juntamente com a descrição do equipamento. Apresenta-se, também, o planejamento dos experimentos e a justificativa que levou a escolha das condições experimentais empregadas.

No *Capítulo 5*, descrevem-se os passos que conduziram ao modelo proposto que versa sobre o equilíbrio trifásico com três componentes. O equilíbrio sólido-líquido, sólido-fluido e líquido-fluido são modelados de maneira preditiva e a modelagem proposta é testada com dados da literatura. São, então, feitas inferências com relação à seleção de cosolventes à pressões moderadas considerando a existência de equilíbrio trifásico com três componentes.

No *Capítulo 6*, são apresentados os resultados e discussão das extrações com CO₂ supercrítico e cosolventes a baixas e moderadas temperaturas e com tolueno e cosolventes na região de temperatura onde ocorre pirólise do carvão.

No *Capítulo 7*, apresentam-se as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E O CARVÃO MINERAL

CAPÍTULO 2 - EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA E O CARVÃO MINERAL

2.1 - Processo de extração com fluido supercrítico

A ESC é uma técnica que combina os efeitos da extração por solvente e destilação, simultaneamente, pois atua arrastando o soluto do substrato - extração, e ao mesmo tempo vaporiza o soluto - destilação, ambos os processos ocorrendo em um mesmo meio solvente: o fluido supercrítico (GANGOLI & THODOS, 1977).

O processo de ESC semi-contínuo consiste, basicamente, em um vaso de alta pressão onde o solvente é armazenado, quando gás; ou um reservatório, quando o solvente é líquido em condições normais de temperatura e pressão (A). Este solvente é então bombeado através de uma bomba de alta pressão (B) para o extrator (C) onde se armazena a matriz na qual o soluto está retido. O fluido supercrítico extrai o soluto e esta mistura soluto-fluido supercrítico passa por um dispositivo de decompressão (D), o qual pode ser uma válvula ou serpentina. Após a decompressão, no caso do fluido ser um gás nas condições ambientes, o extrato fica retido em um coletor (E) e o gás é reciclado e comprimido para retornar ao processo. Para fluidos líquidos à temperatura e pressão ambientes, a separação do extrato é feita por destilação ou outro método de separação, sendo o fluido retornado ao processo. Um esquema simplificado do processo é apresentado na FIGURA 1.

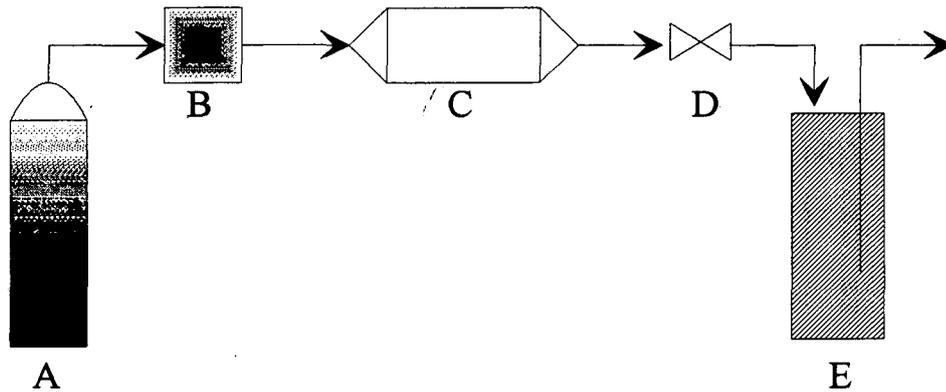


FIGURA 1 - Esquema simplificado de uma unidade de ESC.

2.2 - Criticalidade

O ponto crítico de um fluido é representado pela condição na superfície P_xV_xT onde o volume do gás e do líquido são idênticos (ROWLINSON & SWITON, 1982).

Neste ponto, a temperatura é chamada de temperatura crítica (T_c), a pressão de pressão crítica (P_c) e o volume de volume crítico (V_c).

Esta região no gráfico P_xT , acima de T_c e P_c , é denominada de Região de Fluido Supercrítico (GANGOLI & THODOS, 1977) e pode ser melhor entendida, observando-se a FIGURA 2.

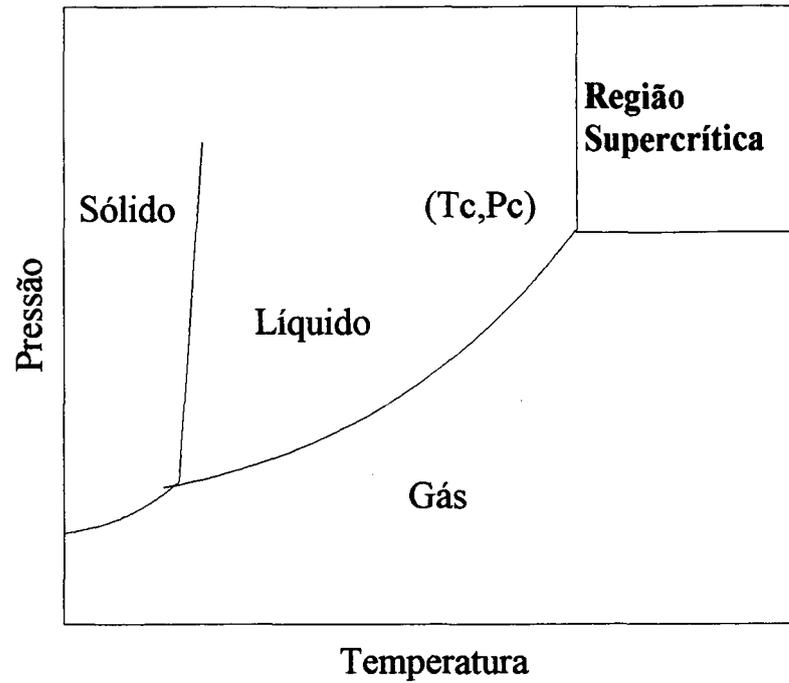


FIGURA 2 - Diagrama P x T indicando a região de fluido supercrítico

Abaixo, na TABELA 1, as temperaturas críticas, pressões críticas e densidades críticas de diversas substâncias são listadas.

TABELA 1 - Temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica de alguns compostos de interesse na ESC.

Solvente	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ _c (g.cm ⁻³)
CO ₂	304	7,38	0,468
etileno	282	5,03	0,218
etano	305	4,88	0,203
etanol	513,9	6,14	0,276
benzeno	562	4,89	0,302
tolueno	591,7	4,06	0,292
NMP ¹	710,15	4,74	0,319
tetralina	719	3,51	-
água	647	22,0	0,322

¹ NMP - n-metil-2-pirrolidona

Embora os valores das propriedades referenciadas na TABELA 1 sejam bem estabelecidos na literatura e já se encontrem disponíveis métodos de estimação, tais como os métodos de contribuição de grupos, o mesmo não acontece para misturas de fluidos, onde os dados experimentais são escassos e suas estimativas pouco confiáveis. Um estudo abrangente do fenômeno crítico multicomponente é apresentado por ROWLINSON & SWITON (1982).

2.3 - Propriedades dos fluidos supercríticos

Segundo MCHUGH & KRUKONIS (1986), o poder solvente dos fluidos supercríticos está relacionado principalmente com a sua densidade.

Considerando o diagrama $P_r \times p_r$ de uma substância pura, como esquematizado na FIGURA 3, pode-se observar que variando a temperatura reduzida ($T_r \equiv T / T_c$) entre 0,9 e 1,2 e a pressões reduzidas ($P_r \equiv P / P_c$) maiores que 1,0, a densidade reduzida ($p_r \equiv \rho / \rho_c$) do solvente pode variar de 0,1 - densidade semelhante a densidade de gases, até 2,5 - densidade semelhante a de líquidos. Quando a densidade do fluido supercrítico está próxima à densidade de líquidos, o mesmo começa a atuar como um solvente líquido. Pode-se observar, também, que tanto a temperatura quanto a pressão podem ser utilizadas para variar a densidade e, portanto, o poder solvente, tornando o processo altamente seletivo, o que permite sua utilização inclusive em difíceis separações como a de isômeros (GURDIAL et al, 1993).

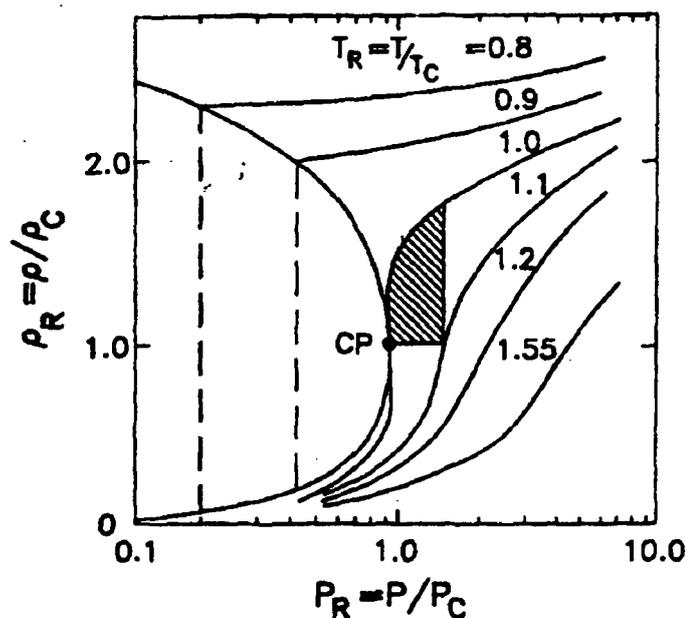


FIGURA 3 - Diagrama P_r x p_r indicando a região de maior interesse na ESC.

Além desta característica peculiar do ajuste do poder solvente, um fluido supercrítico possui certas propriedades físico-químicas que tornam o processo de ESC atrativo. Por exemplo, embora o fluido supercrítico tenha uma densidade próxima a de líquidos, sua viscosidade e difusividade são próximas daquelas dos gases, contribuindo para aumentar a taxa de transferência de massa (RIZVI et al., 1986). Uma comparação da ordem de grandeza destas propriedades é feita na TABELA 2.

TABELA 2 - Comparação da ordem de grandeza da densidade, difusividade e viscosidade de gases, líquidos e fluidos supercríticos (RIZVI et al., 1986).

Estado	densidade (g.cm ⁻³)	difusividade (cm ² .s ⁻¹)	viscosidade(g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)
Gás	0,6 - 2,0 x 10 ⁻³	0,1 - 0,4	1 - 3 x 10 ⁻⁴
Supercrítico	0,2 - 0,5	0,7 x 10 ⁻³	1 - 3 x 10 ⁻⁴
Líquido	0,6 - 1,6	0,2 - 2,0 x 10 ⁻⁵	0,2 - 3,0 x 10 ⁻²

Segundo LEVELT-SENGERS (1977), as propriedades de um fluido ou mistura de fluidos próximo ao ponto crítico sofrem grandes alterações, algumas destas listadas na TABELA 3, comparativamente a um fluido em condições distantes do ponto crítico.

TABELA 3 - Propriedades dos fluidos e mistura de fluidos na vizinhança da região crítica.

Propriedade	Derivada relacionada	Intensidade
capacidade calorífica a pressão constante, c_p	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	torna-se muito grande
capacidade calorífica a volume constante, c_v	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	torna-se muito grande
condutibilidade térmica	-	torna-se muito grande
calor de vaporização	-	desaparece
compressibilidade isotérmica, k_T	$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$	torna-se muito grande
coeficiente de expansão térmica, α	$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	torna-se muito grande
número de Prandtl	-	torna-se muito grande

2.4 - Métodos experimentais na extração com fluidos supercríticos

Segundo FORNARI et al. (1990), as técnicas experimentais utilizadas para investigar o equilíbrio de fases a altas pressões podem ser classificadas conforme o método utilizado na determinação da composição das fases, conforme TABELA 4.

TABELA 4 - Classificação dos métodos experimentais de equilíbrio de fases a elevadas pressões.

Método Analítico ou de Amostragem Direta		
- Estático	- volume constante	
	- volume variável	
- Dinâmico	- circulação	- circ. gás puro
		- circ. fase gasosa
		- circ. fase líquida
		- circ. ambas fases
	- fluxo contínuo	
Método Indireto		

2.4.1 - Método analítico ou de amostragem direta

Estes métodos requerem a análise das fases quando o sistema atinge o equilíbrio.

A altas pressões, a principal dificuldade experimental consiste na amostragem das fases, pois próximo das condições críticas a amostragem pode causar grandes distúrbios

no equilíbrio. Um segundo problema é que, a altas pressões, pode-se amostrar preferencialmente o constituinte mais volátil da mistura. Portanto, os métodos analíticos são adequados para sistemas em condições distantes do ponto crítico da mistura.

2.4.1.1 - Método estático

Neste método, a mistura gás-líquido é agitada em uma célula fechada, até as condições de equilíbrio serem atingidas e, então, amostras de ambas as fases são retiradas e analisadas.

Se a amostragem pode ser realizada de uma maneira simples e reprodutiva, este método aparece como o mais barato e preciso. Para contornar o problema ocasionado pela amostragem, procura-se reduzir a quantidade de amostra retirada, desta maneira afetando menos os resultados.

O método estático pode ainda ser classificado em células de volume constante e de volume variável, onde, no segundo caso, a pressão do sistema pode ser variada pelo movimento de um pistão.

2.4.1.2 - Método dinâmico

a) Métodos de circulação

Circulação de gás puro

Consiste em passar uma única vez o componente mais volátil, através da mistura líquida, em condições de temperatura e pressão conhecidas. Na seqüência, as fases líquida e gasosa efluente são amostradas e analisadas.

Este método encontra particular aplicação em sistemas contendo grandes concentrações do componente mais volátil. A maior dificuldade é a incerteza de se ter atingido ou não o equilíbrio.

Circulação da fase gasosa, líquida ou de ambas

Nestes métodos, a fase gasosa, líquida ou ambas as fases são recirculadas até que se atinja o equilíbrio.

b) Método de fluxo contínuo

Duas bombas de alta pressão alimentam os componentes condensáveis a um misturador que promove a transferência de massa. A mistura é então levada à temperatura desejada e vai para uma célula de equilíbrio onde o efluente é separado em duas fases; uma líquida e uma gasosa. A composição das fases em equilíbrio é calculada por um balanço material baseado na massa de líquido e vapor resultante.

As vantagens desta técnica são: baixo tempo de residência na zona de alta temperatura, fácil amostragem e grandes quantidades de amostras produzidas.

2.4.2 - Método indireto

Neste método não se faz amostragem das fases, contornando-se os problemas inerentes a amostragem a altas pressões.

O procedimento experimental consiste em carregar quantidades conhecidas dos componentes em uma célula de volume variável e ajustar a temperatura e a pressão até que apenas uma fase homogênea se forme. Varia-se, então, a temperatura ou a pressão até que ocorra a formação de uma nova fase e assim pode-se construir o envelope de fases.

2.5 - O carvão (ELLIOTT, 1981)

O carvão é uma rocha ou mineral química e fisicamente heterogênea, consistindo principalmente de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), e em menores quantidades, de enxofre (S) e nitrogênio (N). Outros constituintes são os compostos inorgânicos que formam as cinzas, partículas discretas de matéria mineral distribuída através do carvão.

Para propósitos práticos, considera-se que o carvão se originou da acumulação de depósitos vegetais que foram mais tarde cobertos, compactados e se transformaram em uma rocha orgânica.

2.5.1 - Rank

Rank é uma maneira de expressar o metamorfismo progressivo do carvão, indo desde lignitas (baixo ranque) até meta-antracitas (alto ranque).

As mudanças no rank resultam principalmente da pressão exercida pelas camadas de rocha sobrepostas, pelo calor produzido pela profundidade onde se encontra o veio, pelo tempo e pela deformação estrutural que contribuíram para uma compactação e devolatilização progressiva.

O rank é baseado no poder calorífico calculado em base livre de cinzas e umidade - daf (*dry ash-free*) para carvões de baixo rank ($MV > 33\%$) e na percentagem de carbono fixo, também calculado em base daf, para carvões de alto rank.

Existem várias classificações segundo o rank. A TABELA 5 apresenta a classificação da A.S.T.M. D 388 para carvões.

TABELA 5 - Classificação de carvões segundo a A.S.T.M. D 388 (ARAÚJO, 1967).

Classe	Grupo	CF ^{dat,1}	MV ^{dat,2}	PC ^{bu,3} (KJ.Kg ⁻¹)
I	<i>meta-antracíticos</i>	98 %	2 %	
Antracítico	<i>antracíticos</i>	92 - 98 %	2 - 8 %	
	<i>semi-antracíticos</i>	86 - 92 %	8 - 14 %	
	<i>baixo volátil</i>	78 - 86 %	14 - 22 %	
II	<i>médio volátil</i>	69 - 78 %	22 - 31%	
Betuminoso	<i>alto volátil A</i>			33.494
	<i>alto volátil B</i>			30.238 - 32.563
	<i>alto volátil C</i>			25.586 - 30.238
III	<i>A</i>			25.586 - 30.238
Sub-	<i>B</i>			22.097- 25.586
betuminoso	<i>C</i>			19.305 - 20.097
	Lignita			19.305
	Turfa			19.305

¹ CF - carbono fixo; ² MV - matéria volátil; ³ PC^{bu} - poder calorífico em base úmida.

Desde que o carvão varia enormemente em composição e propriedades e são utilizados em uma grande diversidade de condições, vários tipos de dados analíticos são de interesse, para a sua caracterização.

2.5.2 - Análise elementar

A análise elementar é a determinação da percentagem de C, H, N, S e da percentagem de O, por diferença. A análise de umidade não é, por definição, uma análise elementar, mas deve ser feita para especificação da base (seca ou úmida) em que a percentagem dos compostos foi determinada.

Carbono

É o elemento orgânico que aparece em maior quantidade na estrutura carbonosa, sendo que a maior aparece em ligações aromáticas.

Hidrogênio

A maior parte dos átomos de H estão ligados diretamente aos átomos de carbono. Um aumento no ranque do carvão significa um aumento no H aromático e conseqüente diminuição no H alifático. Uma pequena parte do total de H está ligada aos átomos de O, N e S.

Para carvões betuminosos o teor de H é constante, caindo acentuadamente para carvões antracíticos.

Nitrogênio

Muito pouco se conhece sobre como o N está combinado no carvão, exceto que ele se encontra na parte orgânica da matéria. Parte do N existente pode ter derivado de alcalóides e compostos relacionados que contêm N nos anéis heterocíclicos, os quais são

considerados suficientemente estáveis para ter permanecido durante o processo de coalificação.

Oxigênio

Todos os carvões contêm O, diminuindo de quantidade à proporção que o ranque aumenta. Eles se encontram quase que na sua totalidade ligados a grupos fenílicos, carbonílicos (incluindo quinona) e em grupos éter (incluindo os heterocíclicos). Em uma pequena quantidade, em carvões de baixo ranque, encontram-se também ligados em grupos álcoois, carboxílicos e metoxílicos.

Enxofre

É usualmente classificado em três categorias principais: *orgânico*, onde os átomos são parte da estrutura carbonosa, o pirítico, na forma de FeS_2 e o *inorgânico*, onde o S mineral se encontra misturado às impurezas do carvão.

O S orgânico e o pirítico são os causadores dos problemas ambientais e sua percentagem no carvão varia desde pequenas frações até altos valores (não usuais) como de 8%. Acredita-se que o S orgânico esteja presente predominantemente como tioéters, incluindo os heterocíclicos.

2.5.3 - Análise imediata

Poder Calorífico(PC)

O poder calorífico da fração orgânica aumenta progressivamente com a severidade do metamorfismo, principalmente devido a perda de O, sendo portanto grandemente usado como medida do ranque.

Matéria Volátil(MV)

Quando o carvão é aquecido em uma atmosfera inerte ou em vácuo, a temperaturas acima de 350 °C, a sua estrutura molecular começa a se decompor. Os produtos de decomposição são de baixo peso molecular MV, deixando um resíduo rico em carbono fixo e matéria orgânica. O rendimento de matéria volátil em condições padrões é a condição mais empregada para medir o ranque de carvões.

Carbono Fixo(CF)

Quando o carvão é aquecido em uma atmosfera inerte ou em vácuo, em condições controladas, aproximadamente à 623,15 K (350 °C), a estrutura molecular se decompõe formando produtos de baixo peso molecular, liberando a MV. Se este aquecimento é feito entre 973,15 e 1273,15 K (700 e 1000 °C), em condições também controladas e em presença de oxigênio, ocorre ignição de toda matéria carbonosa, tendo como resíduo a matéria mineral (MM). A diferença entre a MV e a MM da massa de carvão inicial, em base seca, é o CF.

Cinzas ou matéria mineral (MM)

O material inorgânico (não carbonoso) que fazia parte da estrutura das plantas se tornaram MM inerente ao carvão em quantidades bem variadas.

As cinzas são o resíduo remanescente quando uma amostra de carvão sofre combustão em condições específicas, até que a matéria orgânica seja completamente queimada.

2.5.4 - Propriedades do carvão utilizado

O carvão utilizado nos experimentos realizados neste trabalho é de procedência de uma única amostra da mina de Butiá - RS, da Cia. Rio Grandense de Mineração.

Na TABELA 6, encontram-se os resultados da análise imediata e poder calorífico deste carvão e na TABELA 7 a análise elementar.

TABELA 6 - Análise imediata e poder calorífico do carvão procedente da mina de Butiá - RS, utilizado neste trabalho, após ser lavado e seco em estufa.

Umidade	4,07 %
Cinzas ^{bs}	29.1 %
Material Volátil ^{bs}	29.9 %
Carbono Fixo ^{bs}	41.0 %
Enxofre total ^{bs}	0.56 %
Poder Calorífico ^{bs} (KJ.Kg ⁻¹)	24.012

bs - base seca.

TABELA 7 - Análise elementar do carvão procedente da mina de Butiá - RS, utilizado neste trabalho, após ser lavado e seco em estufa.

$\% C^{daf}$	71,00
$\% H^{daf}$	5,15
$\% N^{daf}$	1,21
$\% (S + O)^{daf}$	22,64
$\% (S + O) = 100 - (\%C + \%H + \%N)$	

Outras características do carvão da mina de Butiá - RS são apresentados pela CONCABRO (1980), assim como a classificação do ranque segundo A.S.T.M. : *subbetuminoso A*.

2.6 - Processos convencionais de conversão do carvão

A seguir, serão descritos os principais métodos de conversão de carvões, visando a obtenção de combustíveis líquidos ou gasosos.

2.6.1 - Pirólise

É um processo de conversão de carvões presente em todas as outras forma de conversão. É um método direto que emprega condições experimentais e técnicas diversas. O carvão é introduzido em um reator - batelada ou contínuo, aquecido entre 773,15 e 1273,15 K (500 e 1000 °C), com taxas de aquecimento que variam de 0.02 a 0.2 K.s⁻¹, em

um meio gasoso ou líquido (inerte ou não), fornecendo uma fração volátil rica em hidrogênio e um resíduo sólido rico em carbono.

O tipo de carvão utilizado varia desde lignitas até betuminosos, com uma granulometria que vai desde alguns milímetros até 50 μm ou menor.

2.6.2 - Combustão

Este é um dos principais destinos que é dado ao carvão mineral do sul do Brasil, gerando energia para pequenas e médias empresas (GAUDIO, 1977), sendo um exemplo clássico a indústria cerâmica do estado de Santa Catarina.

Na combustão, as partículas de carvão entram na câmara onde a chama está presente, expostas a condições oxidantes, começando a pirólise assim que elas se aquecem (entre 573,15 e 673,15 K) em competição com a oxidação. Em alguns casos, a pirólise começa bem antes da reação sólido-gás. Observa-se que não é necessário um alto teor de matéria volátil para a rápida ignição do carvão.

É importante salientar que este método de conversão tem presente no seu efluente gasoso o SO_3 , que quando na atmosfera é levado a formação de ácido sulfúrico, causando grandes danos ao ambiente.

2.6.3 - Gaseificação

É a conversão de carvão em gases leves, líquidos condensáveis, alcatrão e produtos sólidos (cinzas), na presença de uma atmosfera gasosa reativa - H_2 , H_2O , N_2 , CH_4 e

outros. Os gases produzidos podem ser tanto com baixo quanto com alto poder calorífico, dependendo do fim a que se destinam.

As condições de operação variam conforme o método de gaseificação. Sua pressão varia desde 10,0 MPa até vácuo e a temperatura varia de 673,15 a 1273,15 K (400 a 1000 °C). A granulometria do carvão também é bem variada.

Os principais processos de gaseificação são em leito fixo, fluidizado e de arraste, produzindo CO₂, CO, H₂, CH₄ e N₂, em proporções que variam conforme o método de gaseificação (GARCIA & MEIRA, 1981).

2.6.4 - Liquefação

É a conversão do carvão onde gases, água e óleos destilados são produzidos juntamente com o produto líquido desejado. A quantidade destes produtos aumenta com a severidade das condições de liquefação.

Este processo envolve a adição de hidrogênio ao carvão, tanto direta quanto indiretamente, através de um solvente ou outro agente doador de hidrogênio.

No processo de hidrogenação indireto (síntese de Fischer-Tropsch), o carvão é primeiramente gaseificado e então os produtos são levados a hidrocarbonetos (HC) líquidos em presença de catalisadores pela reação de CO e H₂ a altas temperaturas. O resíduo sólido é constituído basicamente por cinzas.

No processo de hidrogenação direta, H₂ é adicionado a matéria carbonosa sob pressão, transformando-se em HC líquidos.

A natureza do extrato produzido varia largamente, dependendo das condições de operação do processo, da forma de hidrogenação e da reação ser catalisada ou não.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, faz-se uma breve descrição sobre o histórico da extração com fluido supercrítico de carvões. Apresenta-se, então, a utilização do CO₂ na extração dos compostos voláteis de carvões minerais e derivados e, mais detalhadamente, enfoca-se o principal objeto deste trabalho: a ESC de carvões minerais utilizando-se solventes que se encontram no estado líquido quando à temperatura e pressão ambientes. Apresentam-se, então, as principais características e variáveis deste processo, bem como suas vantagens e desvantagens.

3.1 - Breve histórico

Nos últimos anos, a ESC tem sido apresentada pelos pesquisadores como a solução para muitos dos difíceis problemas de separação do século XXI (BRENNECKE & EKERT, 1989).

O primeiro trabalho sobre a habilidade de um fluido supercrítico em dissolver materiais sólidos com baixa pressão de vapor é atribuído a Hannay-Hogarth em 1879 (WILLIAMS, 1981).

Utilizando nitrogênio a baixas temperaturas para a obtenção do aroma de café torrado, consta que Etaix em 1917 (SCHULTZ & RANDALL, 1970) desenvolveu a primeira patente envolvendo o fenômeno da ESC.

Apenas nos anos 50 é que este processo começou a ser aplicado na indústria de combustíveis, utilizando uma mistura de propano/propileno para retirada de asfalto do resíduo do petróleo (ZHUSE, 1959).

Na década de 70, com a crise energética, tornou-se necessária a exploração de recursos energéticos alternativos ao óleo cru. A ESC de carvões foi então sugerida como um processo com potencial para liquefação dos compostos de carvões (GANGOLI & THODOS, 1977).

No final dos anos 70, o processo de liquefação dos compostos voláteis do carvão foi sistematicamente investigado nos laboratórios da *British National Coal Board* (NCB), na Inglaterra (WILLIAMS & MARTIN, 1978), onde se chegou a conclusão que o extrato oferecia uma fácil conversão a óleos hidrocarbonetos e insumos químicos, pelo processo

de hidrogenação. Este trabalho foi conduzido em uma planta piloto de 5 kg.h^{-1} , e a NCB projetou uma planta de demonstração de 25 ton.dia^{-1} , a qual nunca foi construída, pois a insegurança quanto ao fornecimento de óleo cru vindo dos países produtores havia acabado, diminuindo assim o interesse sobre liquefação de carvões durante os anos 80 (KERSHAW, 1989).

A partir de então, sucederam-se diversos estudos sobre a ESC de carvões. Uma abrangente revisão sobre o assunto é apresentada no trabalho de KERSHAW (1989).

Alguns outros trabalhos mais recentes como CANEL et al. (1990), LANÇAS et al. (1991), SHISHIDO et al. (1991), BARNAKOV et al. (1991), YANAGIUCHI et al. (1993), KERSHAW & SMART (1993), SAKAKI et al. (1994), e outros também fazem parte desta revisão da literatura.

3.2 - Extração de carvões com fluidos supercríticos

A ESC é particularmente interessante na recuperação de líquidos formados quando o carvão é aquecido próximo à 673,15 K (400 °C). Nesta temperatura, os líquidos formados são pouco voláteis para destilar e, se a temperatura é aumentada, eles polimerizam formando moléculas maiores e mais pesadas. Ocorre, também, a formação de gases não condensáveis. A ESC fornece uma maneira de recuperar estes líquidos à medida que eles vão se formando evitando reações de decomposição indesejáveis (GANGOLI & THODOS, 1977).

Embora o rendimento obtido no processo de ESC seja menor do que quando comparado com outros processos de conversão de carvões, neste, além das condições de temperatura serem menos severas (KERSHAW, 1989), pode-se ainda utilizar o resíduo (carvão após extração) como fonte para o processo de combustão ou gaseificação, pois além do mesmo manter seu poder calorífico (BRENNEK & ECKERT, 1989) - às vezes é até aumentado (MADDOCKS et al., 1979); é possível a remoção seletiva dos compostos de enxofre (VASILAKOS et al., 1984), facilitando enormemente o processo de tratamento do efluente gasoso do processo de conversão que se segue. Além disso, este processo apresenta uma outra vantagem quando comparado à liquefação, pois os compostos líquidos formados apresentam um peso molecular médio bem inferior àquele da liquefação, o que facilita seu processamento posterior (SIMEONS, 1978).

A ESC é um processo no qual um solvente altamente comprimido é colocado em contato com um sólido ou líquido relativamente não volátil, na sua temperatura crítica ou ligeiramente acima (GANGOLI & THODOS, 1977). Nestas condições, a fase condensado começa a volatilizar podendo ser interpretado como um fenômeno de dissolução no fluido supercrítico. Quando as densidades de trabalho são muito maiores que as densidades típicas dos gases, o fluido atua como um poderoso solvente (DESHPANDE et al., 1984).

A habilidade de um fluido supercrítico em aumentar a volatilidade das moléculas pesadas do carvão é de grande importância prática, pois em condições apropriadas aumentos de até 10.000 vezes podem ser alcançados. É, portanto, possível extrair substâncias com baixa volatilidade a temperaturas consideravelmente abaixo do seu ponto normal de ebulição (MADDOCKS et al., 1979).

Neste contexto, tem-se grande interesse em se desenvolver a ESC de compostos voláteis de carvões como um caminho alternativo para a produção de combustíveis líquidos e insumos para a indústria química (KERSHAW, 1989).

O primeiro trabalho conclusivo sobre ESC de carvões foi realizado pela Britain's National Coal Board, no final da década de 70, operando uma planta piloto de 5 kg.h^{-1} (KERSHAW, 1989).

O carvão mais interessante no ponto de vista da ESC é aquele com alto teor de matéria volátil e baixa tendência a formação de coque ; ou seja, carvões de baixo ranque - características do carvão utilizado neste trabalho. Com relação ao seu tamanho, a cominuição a partículas menores que 1,6 mm (10 mesh) tem pouco ou nenhum efeito na extração, pois a fácil penetração do solvente nas partículas faz com que a taxa de extração seja insensível à granulometria do carvão (MADDOCKS et al., 1979).

Com relação *ao solvente*, as moléculas devem ser pequenas o suficiente para penetrar as partículas do carvão que tem propriedades de uma peneira molecular, com poros que variam de 0.4 a 0.8 μm e alguns muito maiores, onde compostos menores estão retidos, alguns por ligações fracas, como pontes de hidrogênio (KERSHAW & BAGNELL, 1987).

É desejável, também, que ele seja estável nas condições de reação, não cause a formação de coque e seja relativamente barato e fácil de ser obtido. Segundo DESHPANDE et al. (1984), os solventes mais efetivos são aqueles com temperaturas críticas entre 588,15 - 723,15 K (315 - 450 °C), sendo o tolueno o mais amplamente utilizado por atender as condições acima.

O extrato é tipicamente um produto sólido opaco de cor escura, com alto ponto de fusão. Ele representa a fração rica em hidrogênio do carvão e contém menos enxofre e hidrogênio do que o carvão que lhe deu origem. Seu peso molecular médio é de aproximadamente 330, sua composição permite sua conversão à óleos hidrocarbonetos e

derivados, e seu poder calorífico (base livre de cinzas e água) é maior do que o do carvão (MADDOCKS et al., 1979).

KERSHAW & OVERBEEK (1984) observaram um aumento na quantidade de pré-asfaltenos no extrato, quando a conversão aumentou. Observaram também que o arraste de cinzas foi no máximo de 0.3 %, para as condições de operação.

É conveniente, neste ponto, definir-se conversão e rendimento. As definições que seguem não constituem um padrão, embora sejam adotadas pela maioria dos autores.

$$\text{Conversao\%} = \frac{(m_{\text{carvao}}^{\text{daf}} - m_{\text{residuo}}^{\text{daf}})}{m_{\text{carvao}}^{\text{daf}}} \times 100$$

$$\text{Rendimento\%} = \frac{m_{\text{extrato}}}{m_{\text{carvao}}^{\text{daf}}} \times 100$$

Convem ressaltar que a diferença entre conversão e rendimento são os gases não condensáveis produzidos durante a pirólise.

O resíduo da extração (carvão após a extração) é um carvão poroso com poder calorífico quase inalterado, tão reativo quanto o carvão e com partículas de tamanho geralmente igual ao inicial. Segundo VASILAKOS et al. (1984), a diminuição em mais de 65 % na área superficial do resíduo ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pode ser atribuída a um aumento da quantidade de macroporos no resíduo causada pela ação extrativa do solvente supercrítico.

Na TABELA 8, é apresentada uma comparação entre as características do carvão alimentado (sub-betuminoso), do resíduo da extração e do extrato obtido por ESC com tolueno (WILLIAMS & MARTIN, 1978)

TABELA 8 - Comparação da análise elementar, análise imediata e poder calorífico entre o carvão alimentado, o resíduo (carvão após a extração) e o extrato obtido por ESC com tolueno (WILLIAMS & MARTIN, 1978).

	carvão alimentado	resíduo	extrato
Análise Imediata			
Umidade %	15.3	4.6	-
Cinzas ^{bu} %	6.1	11.0	-
MV ^{bu} %	37.1	22.9	-
CF ^{bu} %	41.5	61.5	-
MV ^{daf} %	47.2	27.1	-
Análise Elementar			
Matéria Mineral %	6.5	11.9	-
C ^{daf} %	74.8	84.3	82.9
H ^{daf} %	5.0	4.5	8.1
O ^{daf} %	18.7	9.4	8.1
N ^{daf} %	1.15	1.5	0.8
S %	0.35	0.35	0.15
Poder Calorífico			
KJ.Kg ⁻¹	29.400	33.980	37.520

^{bu} - base úmida

Segundo MADDOCKS et al. (1979), um rendimento de 30 % tornaria a ESC de carvões competitiva a nível industrial com técnicas de liquefação avançadas.

3.2.1 - Reatores para extração supercrítica de carvões

Uma classificação dos métodos experimentais para ESC de carvões, mais específica do que aquela de FORNARI et al. (1990), é citada no trabalho de KERSHAW (1989), que os classifica em três tipos:

a) reatores contínuos, que permitem a alimentação contínua do carvão e do solvente, assim como a separação contínua extrato-solvente.

b) reatores semi-contínuos, onde existe uma certa quantidade fixa de carvão enquanto o fluido supercrítico atravessa continuamente o leito.

c) autoclaves fechadas, onde tanto o carvão quanto o solvente são mantidos na autoclave durante todo o processo de extração, podendo ocorrer reações secundárias.

VASILAKOS et al. (1984) citam uma desvantagem apresentada nos sistemas de extração tipo autoclaves fechadas, pois quando o sistema é trazido de volta às condições ambientes, uma certa quantidade de extrato é insolúvel no solvente não mais supercrítico, podendo precipitar no carvão. Por isso, é necessário neste tipo de sistema que se faça uma separação do solvente e do carvão antes que se retorne às condições ambientes.

LANÇAS et al. (1991) apresentaram um estudo de comparação entre extratos obtidos, nas mesmas condições de temperatura e pressão e mesmo solvente, pelo método

de extração dinâmico (semi-contínuo) e estático (autoclave fechado). Observaram que embora os compostos extraídos por ambos os métodos sejam semelhantes, o método dinâmico extraiu aproximadamente 50 % a mais de hidrocarbonetos poliaromáticos em 1/6 do tempo, sendo o rendimento global também maior no método dinâmico. Na TABELA 9, são apresentadas frações separadas em oito classes químicas distintas (Método PLC-8, KARAM et al., 1987) obtidas pelos métodos estático e dinâmico.

TABELA 9 - Comparação da composição dos extratos obtidos por ESC de um carvão da mina de Candiota - RS, pelos métodos estático e dinâmico (LANÇAS et al., 1991).

Grupo	extrato - método estático	extrato - método dinâmico
Saturados	1.0	0.9
Monoaromáticos	0.6	0.5
Diaromáticos	0.7	0.5
Triaromáticos	1.2	1.6
Poliaromáticos	1.4	2.3
Resinas	41.2	53.6
Asfaltenos	11.9	15.2
Asfaltóis	42.0	25.4
Tempo de extração (min)	60	10

LANÇAS et al. (1990) observaram também que os compostos extraídos de carvão mineral pelo método Soxhlet e por ESC são basicamente os mesmos, diferindo apenas um pouco nas concentrações relativas, embora as condições de extração não sejam totalmente

especificadas naquele trabalho. Observaram, também, que em um tempo muito menor foi possível obter-se quantidades muito maiores de extrato no método de ESC.

Na TABELA 10 são listados alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de carvão proveniente de Candiota - RS, obtidos através de ESC (LANÇAS et al., 1991):

TABELA 10 - Identificação de alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de um carvão proveniente de Candiota - RS, por ESC (LANÇAS et al., 1991).

pireno
benzofluoreno
metil-isopropil-fenantreno
metil-fenil-naftaleno
terc-fenil
trifenileno
criseno
benzo[c]fenantreno
benzofluoranteno
benzopireno
bifenil-cicloalcanos
metilfluorenos
crisenos
fluorantenos

3.2.2 - Extração com CO₂ supercrítico

SUNOL (1982) estudou a ESC de voláteis de carvões minerais com CO₂ supercrítico com e sem cosolventes a temperaturas moderadas - entre 323,15 e 363,15 K, com e sem pré-tratamento - aquecimento à 673,15 K por 1 h. Variou também a relação massa cosolvente / massa de carvão em 1/2 e 1/5. A pressão utilizada foi de 10,4 MPa e o tempo de extração 90±15 min. Nestas condições o maior rendimento* (como definido por SUNOL) - 11.7 %, foi obtido com a piridina como cosolvente, com uma relação de massa cosolvente/massa carvão de 1/2 e temperatura de extração de 323,15 K, mesmo resultado obtido com a piridina na extração Soxhlet. Em todos os casos, o rendimento foi semelhante ao obtido por extração Soxhlet, mas com a vantagem de se trabalhar a baixas temperaturas na ESC (possibilita a utilização de solventes com baixo peso molecular que não podem ser utilizados na extração Soxhlet) e de se recuperar praticamente todo o solvente.

SUNOL (1982) observou também que a extração do carvão ocorria apenas enquanto o cosolvente estava presente e que a extração cessava após o cosolvente ser totalmente removido.

Outro exemplo da aplicação da ESC com CO₂ é a separação seletiva de compostos de piche para produção de fibras de carbono, retirando compostos insolúveis em quineol,

* [rendimento = (massa residuo / massa carvão inicial) * 100, em base seca]

geralmente partículas de coque formadas pela quebra do material volátil durante o aquecimento, juntamente com as cinzas (KERSHAW & SMART, 1993).

Tem-se também como exemplo a separação de indol de óleo de alcatrão do carvão, utilizando-se CO_2 e etileno, com cosolventes, para a produção de aminoácidos na indústria farmacêutica, perfumes e produtos agrícolas (YANAGIUCHI et al., 1993).

3.2.3 - Variáveis que influem no processo de ESC por solventes líquidos quando em temperatura e pressão ambiente.

As principais variáveis que influem na ESC do carvão são:

- temperatura de extração;
- pressão de extração;
- propriedades do solvente;
- propriedades do carvão;
- pré-aquecimento; e
- catalisadores.

3.2.3.1 - Temperatura

Embora o poder de extração de um fluido seja maximizado próximo ao seu ponto crítico, fundamento da ESC, em se tratando de carvões, além da proximidade do ponto crítico do solvente, deve-se também considerar a disponibilidade dos compostos a serem extraídos. KERSHAW (1989) observou que para solventes semelhantes ao tolueno

($T_c = 592,15$ K), maiores conversões são atingidas em temperaturas entre $673,15 - 723,15$ K, do que na região $593,15 - 623,15$ K, que corresponde à $-1 < Tr < 1,1$ da região supercrítica do tolueno. Tendência semelhante também foi observada (VASILAKOS et al., 1985) para o benzeno ($T_c = 562,15$ K), apresentando um aumento na conversão quando a temperatura passou de $578,15$ K para $608,15$ K. Estes resultados indicam que o estado supercrítico não é o fator predominante na ESC de carvões.

De uma maneira mais geral, WILHELM & HEDDEN (1986) classificaram as faixas de temperatura onde a ESC de carvões ocorre:

a) abaixo de $573,15$ K (300 °C), os constituintes não polimerizados do carvão são dissolvidos pelo solvente líquido - região de extração sem reação química.

b) entre $573,15 - 693,15$ K ($300 - 420$ °C), uma leve quebra da estrutura polimerizada do carvão conduz a formação de produtos pirolíticos possíveis de serem extraídos, os quais se dissolvem no solvente supercrítico - ou próximo desta região.

c) acima de $693,15$ K (420 °C), reações térmicas imprimem pirólise severa das substâncias do carvão e repolimerização dos produtos da pirólise, levando a formação de gás e coque.

A baixas temperaturas, acredita-se que a extração dos compostos presos na estrutura porosa do carvão seja a maior contribuição na extração de compostos hidrocarbonetos - HC (KERSHAW & BAGNELL, 1987), embora processos de quebra térmica também exerçam certa contribuição.

Apesar das condições de temperaturas consideradas amenas - 573,15 K, KERSHAW & BAGNELL (1987) mostraram que é possível obter-se conversões maiores que 90 %, em extração supercrítica de carvões minerais, com misturas tolueno:álcool e tolueno:amina alifática (80:20, em massa), em reatores tipo autoclave fechado.

KERSHAW (1986) concluiu que a 673,15 K e acima, a extração é controlada pela decomposição térmica do carvão e não pela solubilização dos compostos presos a sua estrutura pelo fluido supercrítico. Temperaturas mais elevadas resultam em maiores rendimentos da pirólise, e o solvente supercrítico atua principalmente como um meio denso para solubilização dos compostos solúveis (VASILAKOS et al., 1984).

Um aumento da temperatura causa uma diminuição no conteúdo da matéria volátil do carvão, enquanto que seu poder calorífico permanece inalterado após a ESC. A relação elementar C/H apresenta pequenas alterações até 623,15 K, mas sofre grande aumento entre 623,15 - 648,15 K, indicando uma acentuada despolimerização térmica (VASILAKOS et al., 1984). Outra importante observação feita por VASILAKOS et al. (1984), com relação a temperatura é que acima de 623,15 K ocorre uma significativa remoção de S, podendo chegar a uma redução de até 30 % com relação à quantidade inicial.

Um efeito interessante observado por SAKAKI et al. (1994) é que aumentando a temperatura de 613,15 K para 693,15 K, a conversão e o rendimento da ESC de um determinado carvão mineral com tolueno a pressão constante (7,0 MPa) aumenta, passando por um máximo a aproximadamente 653,15 K e depois decai - FIGURA 4.

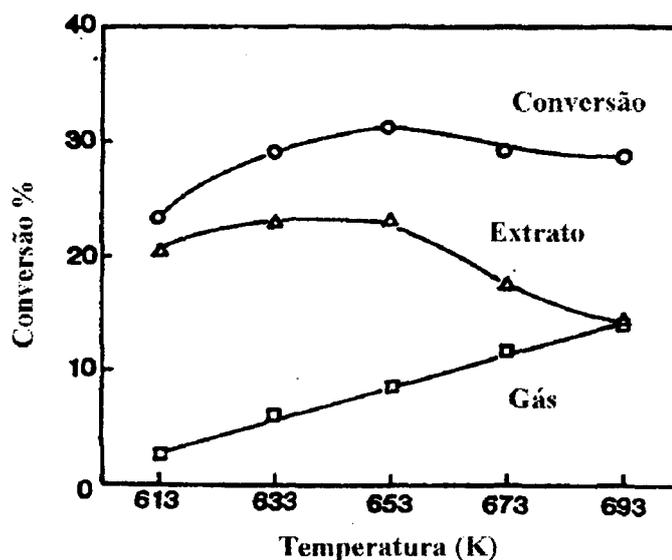


FIGURA 4 - Efeito do aumento da temperatura à pressão constante, na conversão, no rendimento e na formação de produtos gasosos (SAKAKI et al., 1994).

Estes autores observaram que um aumento da temperatura acarreta a diminuição do poder solvente do fluido e que, através da análise de ressonância magnética nuclear (RMN), com o aumento da temperatura, a quantidade de carbono carbonílicos (CO), carboxílicos (COO), aromáticos oxigenados [C(Ar)-O] e alifáticos no extrato diminuiu. A diminuição nos grupos CO e COO pode significar um aumento na quantidade de gases formados - FIGURA 4. Por outro lado, a quantidade de carbonos aromáticos ligados a outro radical aromático [C(Ar)-Ar] e a um hidrogênio [C(Ar)-H] no extrato, aumentaram significativamente com o aumento da temperatura, indicando uma formação de átomos de carbonos aromáticos durante a extração, causando insolubilização e conseqüente diminuição da conversão.

3.2.3.2 - Pressão

Geralmente, um aumento na pressão causa um aumento na conversão e no rendimento. Este aumento é esperado pois um aumento na pressão implica um aumento na densidade do solvente.

Entretanto, KERSHAW & JEZKO (1982) mostraram que, para um tipo de carvão betuminoso extraído com tolueno, aumentando-se a pressão à temperatura constante chega-se a um máximo de conversão. Os autores tentam explicar tal efeito através do parâmetro de solubilidade (δ), argumentando que à medida que se aumenta a pressão, o δ do solvente aumenta, aumentando assim a conversão, até um ponto em que os parâmetros de solubilidade do solvente e do carvão atingem um mesmo valor, causando um máximo de conversão. A partir daí, a conversão começa a cair pelo distanciamento entre os parâmetros de solubilidade.

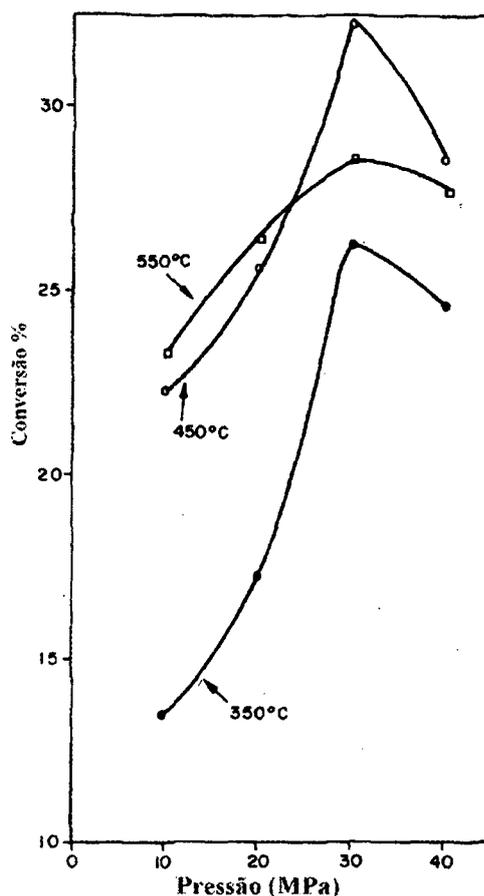


FIGURA 5 - Efeito do aumento da pressão à temperatura constante, na conversão da ESC de carvão mineral (KERSHAW & JEZKO, 1982).

SAKAKI et al. (1994) observaram claramente o efeito do aumento do poder solvente pelo aumento da pressão. Estando a uma mesma temperatura - mesmo nível de despolimerização térmica, é obtendo-se maiores conversões com o aumento da pressão ao mesmo tempo em que a quantidade de gases produzida permaneceu constante, fica claro que o poder de solubilização do fluido foi incrementado.

3.2.3.3 - Propriedades dos solventes

KERSHAW (1992) mostrou que as conversões da matéria volátil do carvão podem ser relacionadas, de uma maneira geral, com a temperatura crítica e com o parâmetro de solubilidade (δ) do solvente (hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, cresol, piridina e anilina) e quanto maiores forem estes parâmetros, maior a conversão.

VASILAKOS et al. (1984) investigaram o efeito de uma série homólogas de n-parafinas (pentano a dodecano) na ESC de carvões minerais em uma autoclave fechada à 673,15 K e uma densidade do solvente constante de 2,75 mol.l⁻¹, obtendo maior conversão quando o solvente utilizado foi o dodecano. Os resultados indicaram que a conversão da extração aumenta com o aumento do δ . Obtiveram então uma correlação entre a conversão e o parâmetro de solubilidade do solvente, à temperatura constante. A mesma correlação foi utilizada com sucesso para o tolueno. Para álcoois superiores (propanol e maiores), os pesquisadores obtiveram conversões bem maiores que as parafinas correspondentes, mostrando que a conversão possui uma grande dependência da classe química do solvente, principalmente com relação a estabilização das moléculas do carvão pela doação de hidrogênio.

Além de altas conversões, os álcoois supercríticos também podem ser utilizados na dessulfuração de carvões, como evidenciado no trabalho de CHEM et al. (1985). Considera-se bem sucedida a dessulfuração quando a remoção de enxofre com relação ao rendimento for alta. Este efeito favorável de dessulfuração do carvão com álcoois

(metanol causou uma redução da ordem de 32 %), foi observado também para a água e a acetona, porém com uma ordem um pouco menor - 22 % (VASILAKOS et al., 1984).

CANEL et al. (1990) observaram que a conversão e o rendimento da ESC de carvões com tolueno e outros solventes não doadores de hidrogênio ficam limitados a 30 - 40 % e não podem ser melhorados pela otimização dos parâmetros do processo. Por outro lado, KERSHAW & OVERBEEK (1984) observaram que a introdução de pequenas quantidades de cosolventes doadores de hidrogênio podem causar aumentos na conversão da extração, como pela adição de 5 % de tetralina ao tolueno, causando um aumento de 5 a 10 %. Este aumento é mais acentuado para lignitas do que para carvões betuminosos, possivelmente devido ao fato dos carvões betuminosos apresentarem maiores quantidades de hidrogênio possíveis de serem doados, causando uma redução no efeito da adição de solventes doadores de hidrogênio. CANEL et al. (1990) sugerem também que esta maior afinidade dos carvões lignitas pode se dar devido sua rica estrutura em oxigênio, que seria mais facilmente hidrogenada. KERSHAW & OVERBEEK (1984) mostraram também que este aumento na conversão se dá devido a capacidade inerente do cosolvente em doar hidrogênio e não por mudanças nas propriedades físicas do solvente quando da adição do cosolvente.

A utilização de álcoois superiores (propanol e maiores) promove conversões maiores do que hidrocarbonetos em condições equivalentes VASILAKOS et al. (1985). Além dos álcoois, outros solventes com um par de elétrons não compartilhado em um

átomo O ou N também mostraram-se eficientes em aumentar o rendimento quando utilizados como cosolventes em extrações com tolueno, de carvão betuminoso à 623,15 K, à densidade constante (KERSHAW, 1982).

SHISHIDO et al. (1991) observaram que a adição de etanol ao tolueno aumenta a conversão, atingindo um máximo quando adicionado 10 % em volume, a partir de onde a conversão começa a decrescer. Estudaram também o efeito da ESC com uma mistura tolueno-etanol de carvões já extraídos via ESC com tolueno, obtendo consideráveis quantidades de extrato. Observaram também que somente 70 % do etanol fora recuperado após a ESC, e que após a extração o carvão havia se aglomerado embora o mesmo não apresentasse características coqueificantes. A partir destes resultados, concluíram que as moléculas de etanol atacam o carvão alterando a sua estrutura, agindo de maneira diferente da tetralina que doa hidrogênio estabilizando as estruturas formadas pela -termólise do carvão.

Através da TABELA 11 pode-se observar o efeito da adição de solvente doadores de hidrogênio na ESC de carvões.

TABELA 11 - Influência do cosolvente na extração de carvão tipo lignita, à 340 °C e densidade constante da mistura de solventes (KERSHAW & BAGNELL, 1987).

solvente A (80 mol %)	solvente B (20 mol %)	% conversão
Benzeno	Benzeno	30
Benzeno	n-propilamina	79
Benzeno	trietilamina	73
Tolueno	Tolueno	31
Tolueno	n-propilamina	82
Tolueno	trietilamina	68

Outro fluido que vem sendo utilizado com sucesso na ESC de carvões é a água ($T_c = 647 \text{ K}$; $P_c = 22,0 \text{ MPa}$) (DESHPANDE et al., 1984), chegando-se a conversões de até 75 % na extração de lignitas, embora o mesmo não fosse observado para carvões com ranque mais elevado. As principais vantagens da utilização de água como solvente no processo de ESC são: baixo custo; fácil obtenção e não toxicidez; elimina a etapa de secagem da amostra antes da extração, além de ser imiscível com o extrato a baixas temperaturas e pressões, facilitando a separação.

CANEL et al. (1990) investigaram o efeito da adição de hidrogênio molecular (H_2) na ESC de carvões com tolueno. Eles observaram um aumento na conversão com a adição de H_2 , tanto para carvões lignitas quanto para carvões betuminosos - embora o

aumento para carvões betuminosos tenha sido menos acentuado. Para o rendimento, observaram que o mesmo passa por um máximo, para uma certa quantidade de H₂ adicionado e depois diminui. Abaixo de 573,15 K a adição de H₂ não afeta a taxa de formação de extrato, pois naquela região o H₂ e o solvente formam duas fases. Entre 573,15 e 673,15 K (573,15 - 723,15 K para carvões betuminosos) quanto maior a quantidade de H₂ adicionada menor a taxa de formação de extrato. Para carvões lignitas, acima de 673,15 K, a adição de maiores quantidades de H₂ causa um aumento na taxa de formação de extrato, pois sua estrutura rica em oxigênio é mais sensível a hidrogenação do que os carvões betuminosos. Neste ponto, o efeito da hidrogenação pela adição de H₂ é maior que seu efeito físico de diminuir a densidade global do solvente.

3.2.3.4 - Propriedades do carvão

Tamanho da partícula

Partículas muito grossas causam uma diminuição acentuada na conversão - 0.5 - 1.0 mm apresentaram uma conversão de 32 % enquanto que de 5 - 10 mm, 25 %. Entretanto, para partículas com tamanhos menores que 1.6 mm (10 mesh), não se observam diferenças significativas na conversão (MADDOCKS et al., 1979). Pelo contrário, para carvões com tendências de se aglomerar, uma diminuição na conversão foi observada para carvões muito finos (< 0.2 mm), comparando-se com carvões mais grossos (0.50 - 0.25 mm) (KERSHAW, 1989).

Teor de voláteis

Tanto o rendimento quanto a conversão aumentam com o aumento do teor de matéria volátil no carvão. É importante observar que para carvões tipo lignita (baixo ranque), o rendimento pode diferir consideravelmente da conversão, devido a formação de gases não condensáveis e água a partir dos grupos funcionais contendo O, especialmente dos grupos carboxílicos (KERSHAW, 1989).

Quantidade de cinzas

BARNAKOV et al., (1991) concluíram que o aumento do teor cinzas aumenta a superfície específica do carvão e isto resulta numa diminuição da conversão, embora seus resultados sejam preliminares.

Umidade

Segundo MADDOCKS et al. (1979), um teor de umidade de 2 a 15 % tem pouco efeito no rendimento da extração;

Análise elementar

Outro fator que apresenta certa correlação com a conversão é a taxa H/C atômica, para carvões de alto ranque. Para carvões com alto teor de oxigênio, H/C relaciona-se com rendimento, pois ocorre uma maior formação de gases não condensáveis. No trabalho de KERSHAW (1987), mostrou-se um grande aumento na conversão de um carvão betuminoso, devido ao aumento na concentração de piridina, em uma mistura

tolueno-piridina, enquanto que nenhum aumento foi observado para um carvão lignita nas mesmas condições. Em contraste com esta observação, um aumento na concentração de água numa mistura água-tolueno causou um aumento mais pronunciado em um carvão lignita, quando comparada com um carvão betuminoso.

Os carvões betuminosos apresentam quantidade suficiente de hidrogênio transferível para satisfazer a demanda nos primeiros estágios da liquefação (NEAVEL, 1967), enquanto que a desidrogenação catalítica de carvões lignita com a mesma relação H/C tem menos hidrogênio transferível (REGGEL et al., 1968).

Condições antes da extração

Testes sob várias condições de envelhecimento do carvão e umidade mostraram que o tipo de secagem ou armazenamento prolongado do carvão tem pouco ou nenhum efeito sobre a conversão (MADDOCKS et al., 1979), embora o mesmo não se possa afirmar com relação ao tipo de extrato obtido.

3.2.3.5 - Pré-aquecimento

DESHPANDE et al. (1984) obtiveram uma conversão de 58 % para um carvão lignita, quando este carvão já se encontrava dentro do extrator durante o período de pré-aquecimento, comparado com 70 - 75 %, quando o carvão fora injetado no extrator já aquecido. Provavelmente, o rápido aquecimento e retirada rápida do reator minimiza reações que levam a produtos insolúveis.

3.2.3.6 - Catalisadores

CANEL et al. (1990) estudaram a adição de 5 % SnCl_2 (cloreto de estanho), em peso, com relação a massa de carvão a ser extraída. Eles observaram um aumento do rendimento e da conversão apenas quando a mistura tolueno/ H_2 foi utilizada não sendo observado nenhum incremento no rendimento para a mistura tetralina/tolueno, pois a atividade do catalisador é pequena quando comparada com o poder doador de H da tetralina.

3.2.4 - Vantagens e desvantagens da ESC

Vantagens:

- os solventes geralmente utilizados apresentam baixo custo, são facilmente obtidos e são líquidos a temperatura ambiente (MADDOCKS et al., 1979);
- não existe nenhuma interação química forte nas temperaturas de trabalho que decomponha o carvão (ELLIOT, 1981);
- separação extrato-solvente é facilmente atingida devido as grandes diferenças em volatilidade (KERSHAW, 1989);

- o extrato da ESC tem um peso molecular menor e maior quantidade de H do que o extrato obtido por liquefação, sendo portanto mais facilmente convertidos em óleos combustíveis e produtos químicos (SIMEONS, 1978);

- um fluido supercrítico pode conter mais extrato por unidade de volume e esta quantidade pode ser variada continuamente alterando a pressão (ELLIOT, 1981);

- os gastos envolvidos na compressão são baixos, pois o meio a ser comprimido é líquido em condições ambientes e não gás (MADDOCKS et al., 1979);

- o resíduo é um produto atrativo para utilização em gaseificação ou outro processo de conversão, devido a sua alta reatividade e não apresentar tendência coqueificante (MADDOCKS et al., 1979);

Desvantagens

- apresentam baixas conversões quando comparados com outros processo de conversão, principalmente para carvões betuminosos, onde a formação de gás é mínima (KERSHAW, 1989);

- método de extração que envolve altos custos iniciais devido as altas pressões de trabalho.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Um equipamento de extração supercrítica semi-contínuo, com leito fixo foi montado para extração de compostos voláteis de carvões minerais do sul do Brasil, com capacidade para suportar pressões de até aproximadamente 15,0 MPa e um volume interno de $1,423 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (142,3 ml).

Os experimentos foram realizados em três fases distintas. Uma primeira fase, utilizando-se CO_2 supercrítico com cosolventes a baixas temperaturas. Num segundo instante, já com uma nova disposição do equipamento, fez-se a extração de carvões com CO_2 a temperaturas moderadas e pré-aquecimento, com cosolventes. Por último, fez-se extração em condições mais severas de temperatura, com outros solventes primários e mistura de solventes líquidos quando à temperatura e pressão ambiente.

Embora se observe um aumento progressivo na severidade das condições de extração, nas duas primeiras etapas que envolvem a utilização do CO_2 como solvente primário, objetivou-se trabalhar apenas com a seletividade da extração e não com o rendimento ou conversão, enquanto que na última fase, tanto os tipos de compostos extraídos quanto a quantidade extraída foram considerados, como será observado nos capítulos que seguem.

4.1 - Extração com CO₂ a baixas temperaturas

4.1.1 - Equipamento

Numa primeira etapa, procurou-se verificar a seletividade do CO₂ próximo à sua região crítica, na extração de compostos voláteis de carvões minerais.

A linha de extração, conforme mostram as FIGURAS 6 e 7, consiste em um cilindro de CO₂ sifonado com uma carga inicial de 33 kg, tendo uma pressão interna de 5,72 MPa à 294,15 K. O cilindro dá passagem ao CO₂ através de uma válvula reguladora de pressão que apresenta dois manômetros indicadores tanto da pressão interna como da pressão na saída do cilindro. O CO₂ é levado para um reservatório pulmão, por uma mangueira de metal flexível de $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") de diâmetro interno (Marca: Swagelok). Na entrada do pulmão, encontra-se uma válvula agulha (Marca: Whitey, modelo SS-1RS4). Este pulmão de $5,00 \times 10^{-4}$ m³, de aço inox 316 L, com tubo pescador é encamisado e termostatizado através da circulação de um banho termostático automático (Marca: Microquímica, modelo MQ BTZ99-20), com precisão de $\pm 0,1$ K e intervalo de trabalho de 253,15 a 372,15 K. O extrator é termostatizado pelo mesmo banho, estando portanto à mesma temperatura e pressão do CO₂ que vem do pulmão. A pressão neste pulmão é medida por um manómetro (Marca: IOPE, calibrado para 9,81 MPa), com precisão de $\pm 0,1$ MPa, sendo esta a pressão lida do sistema durante a extração.

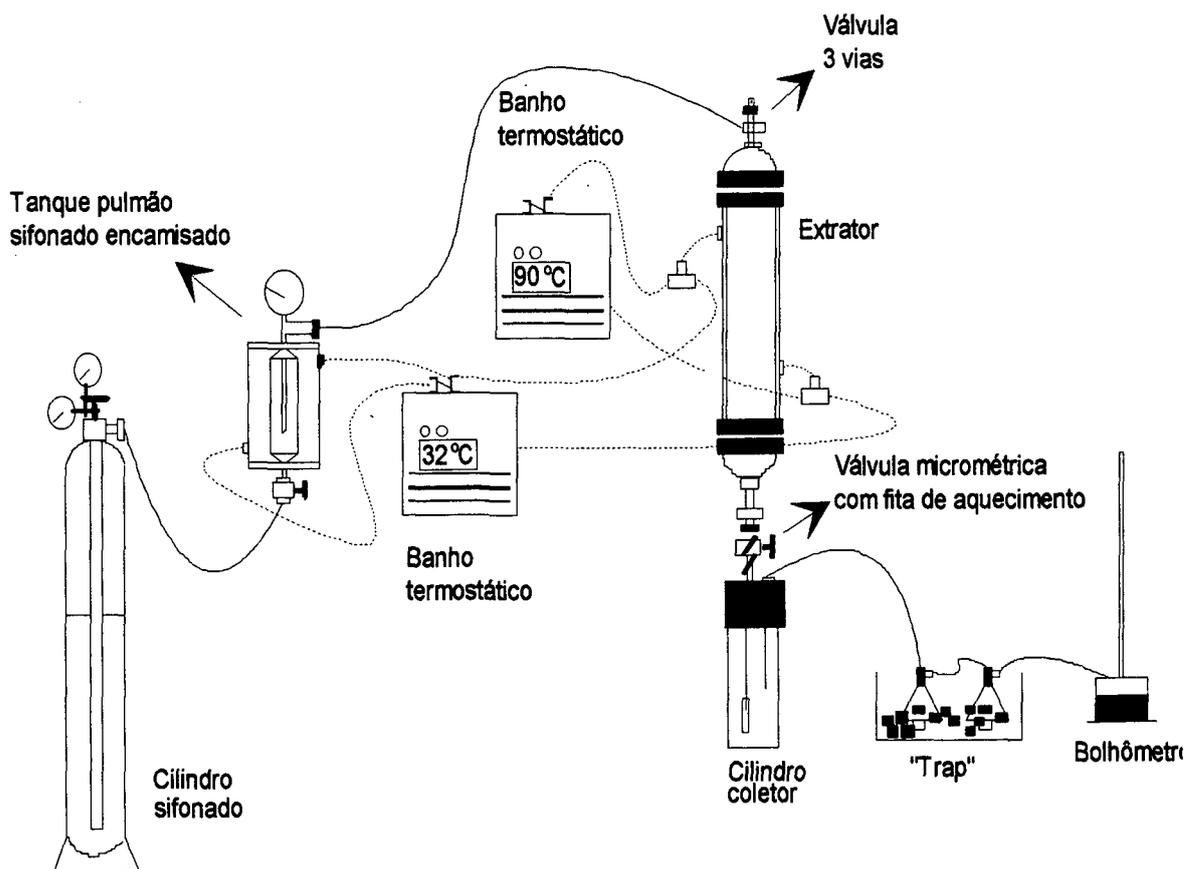


FIGURA 6 - Esquema da linha de extração com CO₂ a baixas temperaturas.

Uma mangueira flexível de aço inox 316 L, de $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") de diâmetro interno (Marca: Swagelok) conduz o CO₂ do pulmão até a parte superior do extrator, onde é conectada a uma válvula três vias (Marca: Whitey, modelo SS42xs4) que permite a passagem do CO₂ para dentro do extrator assim como o ajuste da pressão do sistema através da purga.

O extrator de aço inox 316 L (Marca: Suprilab), consiste em um cilindro encamisado com um volume interno de $1,423 \times 10^{-4}$ m³ (142,3 ml) e diâmetro interno de $2,1 \times 10^{-2}$ m (21 mm), com extremidades rosqueadas para encaixe de uma conexão fêmea.

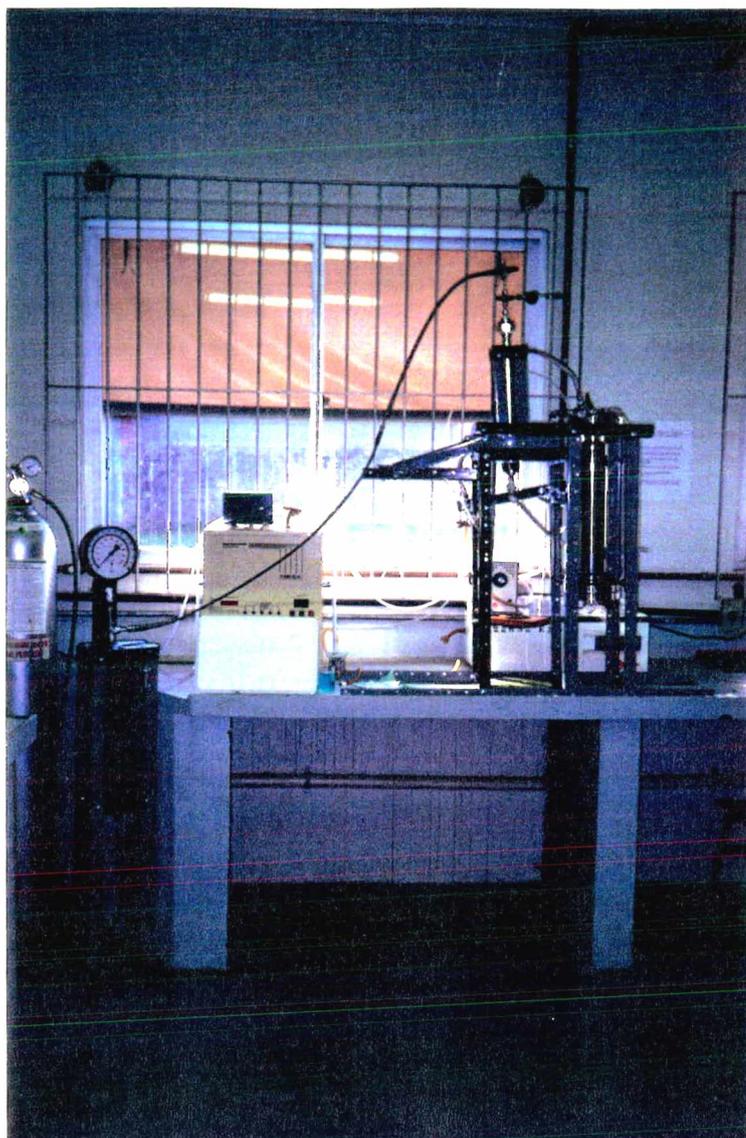


FIGURA 7 - Linha de extração com CO₂ a baixas temperaturas.

Telas de aço inox 316 L, de $5,1 \times 10^{-5}$ m (260 mesh) são colocadas nas extremidades com o objetivo de suportar a massa de carvão e reter partículas finas. A vedação é feita pelo encaixe de um anel de teflon numa reentrância no extrator e outra na conexão fêmea, seguido de um aperto das extremidades rosqueadas. As conexões fêmeas possuem uma redução macho de $6,35 \times 10^{-3}$ m (1/4") (Marca: Swagelok), onde uma outra conexão faz

ligação com as válvulas. Na parte inferior do extrator, por onde sai o extrato, utiliza-se uma válvula micrométrica de agulha (Marca: Nupro, modelo N-1189-1), responsável pela redução da pressão do sistema até a pressão normal.

A válvula e as tubulações anterior e posterior à mesma são envoltas por uma fita de aquecimento (Marca: Fisatom, modelo 5) para evitar o resfriamento excessivo da válvula e também para evitar que substâncias com elevado peso molecular condensem na linha.

À saída da válvula micrométrica, conecta-se um cilindro de aço inox 316 L, com tampa rosqueada, com entrada para a mistura extrato-cosolvente-solvente e saída para a mistura CO₂ e gases não condensáveis, com um tubo de ensaio para a coleta da mistura extrato-cosolvente. O CO₂ e os gases não condensáveis são conduzidos para um sistema de *traps*, utilizado para reter compostos que possam ser arrastados juntamente com esta mistura. A vazão é monitorada por meio de um bolhômetro desenvolvido no próprio laboratório.

No extrator, está conectado um outro banho termostático (Marca: Quimis, modelo Q-215-2), utilizado durante o pré-aquecimento. No sistema de termostatização do extrator, adaptaram-se duas válvulas três vias (Marca: Detroit, modelo 343F4A), que permitem ora a passagem do fluxo da mistura de água-glicerina utilizado durante o pré-aquecimento, ora do fluxo de água fria, utilizado durante a extração.

4.1.2 - Procedimento experimental

Depois de moída, a fração de carvão de $9,91 - 8,33 \times 10^{-4}$ m (16-20 mesh) é lavada e seca em estufa a 373,15 K, por 24 horas. As propriedades do carvão e sua precedência estão apresentadas no Capítulo 2.

Para a extração, uma massa de carvão é pesada e então transferida para o extrator, com empacotamento livre. Esta massa é determinada, ficando entre 80 e 100 g. Em seguida, o cosolvente é transferido para o leito de carvão, numa relação de 1:5 cosolvente:carvão (massa:massa). Após a adição do cosolvente, faz-se o pré-aquecimento por no mínimo 1 hora, com o extrator fechado. Reduz-se a temperatura até aquela de extração, e então carrega-se o extrator com CO₂ até a pressão desejada. Deixa-se o sistema àquela temperatura e pressão por no mínimo 1 hora, começando-se então a extração.

Quando a pressão do sistema cai mais de 0,2 MPa durante o procedimento, interrompe-se a extração fechando-se a válvula de entrada e saída do extrator. Reduz-se a temperatura e carrega-se o pulmão com CO₂. Depois, aumenta-se a temperatura novamente, até a temperatura de extração e novos ajustes são feitos (purgas) para se atingir a pressão de extração. Em intervalos de aproximadamente 15 min, mede-se a vazão de CO₂ pelo bolhômetro, podendo-se então calcular a massa de CO₂ total utilizada. A vazão varia de 1 a 3×10^{-6} m³.s⁻¹ (1 a 3 ml.s⁻¹), medida à temperatura e pressão ambientes. O cosolvente e o extrato são coletados em um tubo de ensaio dentro do cilindro coletor de aço inox, depois transferidos para um balão. O solvente é então

evaporado à vácuo; a temperatura de evaporação depende do cosolvente, não ultrapassando nunca 378,15 K (105,0 °C).

4.1.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa

Baseado nos dados da literatura, decidiu-se utilizar um carvão com granulometria entre $9,91 - 8,33 \times 10^{-4}$ m (16-20 mesh) pois segundo MADDOKS et al. (1979), a cominuição das partículas de carvão a tamanhos inferiores a $1,6 \times 10^{-3}$ m (10 mesh) tem pouco ou nenhum efeito na ESC. Este tamanho de partícula foi utilizado em todos os experimentos, não sendo esta variável do processo de ESC objeto de estudo deste trabalho.

Durante a cominuição das partículas ocorreu uma grande formação de finos (partículas com tamanho inferiores a 200 mesh) que ficavam retidos nas partículas maiores. Estas partículas foram então lavadas com água para a eliminação destes finos para que não ocorresse entupimento na válvula micrométrica e nem a contaminação do extrato.

Para a retirada da umidade adicionada durante o processo de retirada dos finos, procedeu-se então a secagem da amostra em estufa à 383,15 K por 24 h. Após a secagem o carvão foi armazenado em sacos plásticos à temperatura ambiente.

O carvão utilizado, o qual foi cedido pela Indústria Eliane, é proveniente da mina de Butiá - RS e é classificado como: sub-betuminoso A; apresenta características favoráveis ao processo de ESC como seu alto valor de matéria volátil e sua característica não coqueificante (MADDOKS et al., 1979).

Devido a limitações do equipamento disponível até então, os experimentos realizados nesta primeira etapa foram de caráter exploratório e a temperatura de extração utilizada foi bem aquém da temperatura onde o início da pirólise do carvão ocorre. Os diferentes níveis de temperatura, pressão e solventes são tais que, exceto pela não execução de mais um experimento com NMP, poderia-se construir uma matriz L9, da técnica apresentada por TAGUCHI (1986), técnica esta de desenho de experimentos.

Na TABELA 12, apresentam-se os experimentos realizados e as condições de trabalho empregadas.

TABELA 12 - Extrações realizadas com CO₂ supercrítico e cosolvente a baixas temperaturas e as condições experimentais utilizadas.

Experimento	Cosolvente	T (K)	P (MPa)	TPA ¹ (K)
01	NMP	308,15	8,33	-
02	NMP	305,15	7,84	363,15
03	benzeno	305,15	8,82	-
04	benzeno	308,15	7,84	343,15
05	benzeno	313,15	8,33	363,15
06	tolueno	313,15	7,84	-
07	tolueno	305,15	8,33	343,15
08	tolueno	308,15	8,82	363,15

¹ TPA - temperatura de pré-aquecimento.

4.2 - Extração com CO₂ a temperaturas moderadas

4.2.1 - Equipamento

Numa segunda fase, adquiriram-se duas bombas de alta pressão e modificou-se o sistema de aquecimento do extrator, impondo condições mais severas à extração.

O novo sistema, como pode ser visto pelas FIGURAS 8 e 9, permaneceu com as mesmas características que o anterior até a saída do cilindro pulmão de CO₂. Agora, à saída do mesmo, encontra-se uma válvula três vias (Marca: Whitey, modelo SS42XS4) para permitir a passagem ou purgar o CO₂. A pressurização do CO₂ é feita por meio de uma bomba de alta pressão (Marca: Thermo Separation Products - TSP, modelo ConstaMetric 3200 P/F) com fluxo máximo de 10 ml/min de CO₂ líquido e pressão máxima de aproximadamente 40,0 MPa, sendo possível selecionar tanto o modo de fluxo como o de pressão constante.

O CO₂ após comprimido é misturado com o cosolvente, também pressurizado por uma bomba de alta pressão (Marca: TSP, modelo ConstaMetric 3500), com as mesmas características de pressão e fluxo que a 3200 P/F. O misturador dinâmico (Marca: TSP, modelo LC mixer) tem capacidade para misturar até quatro solventes. Após passar pelo misturador, a mistura CO₂ - cosolvente é conduzida por uma tubulação de aço inox 316 L de $1,59 \times 10^{-4}$ m (1/16") para a parte superior do extrator (já descrito anteriormente) até uma válvula três vias (Marca: Whitey, modelo SS43XS4). O sistema de aquecimento do extrator apresenta um controlador de temperatura (Marca: COEL, modelo GMP), com um sensor tipo ferro-constantan (fe-co), com indicador com ponto frio automático (Marca: or

COEL, modelo UI, fe-co). Este conjunto permite o aquecimento e controle da temperatura do extrator até 723,15 K (450 °C), com uma variação máxima de $\pm 1,0$ K.

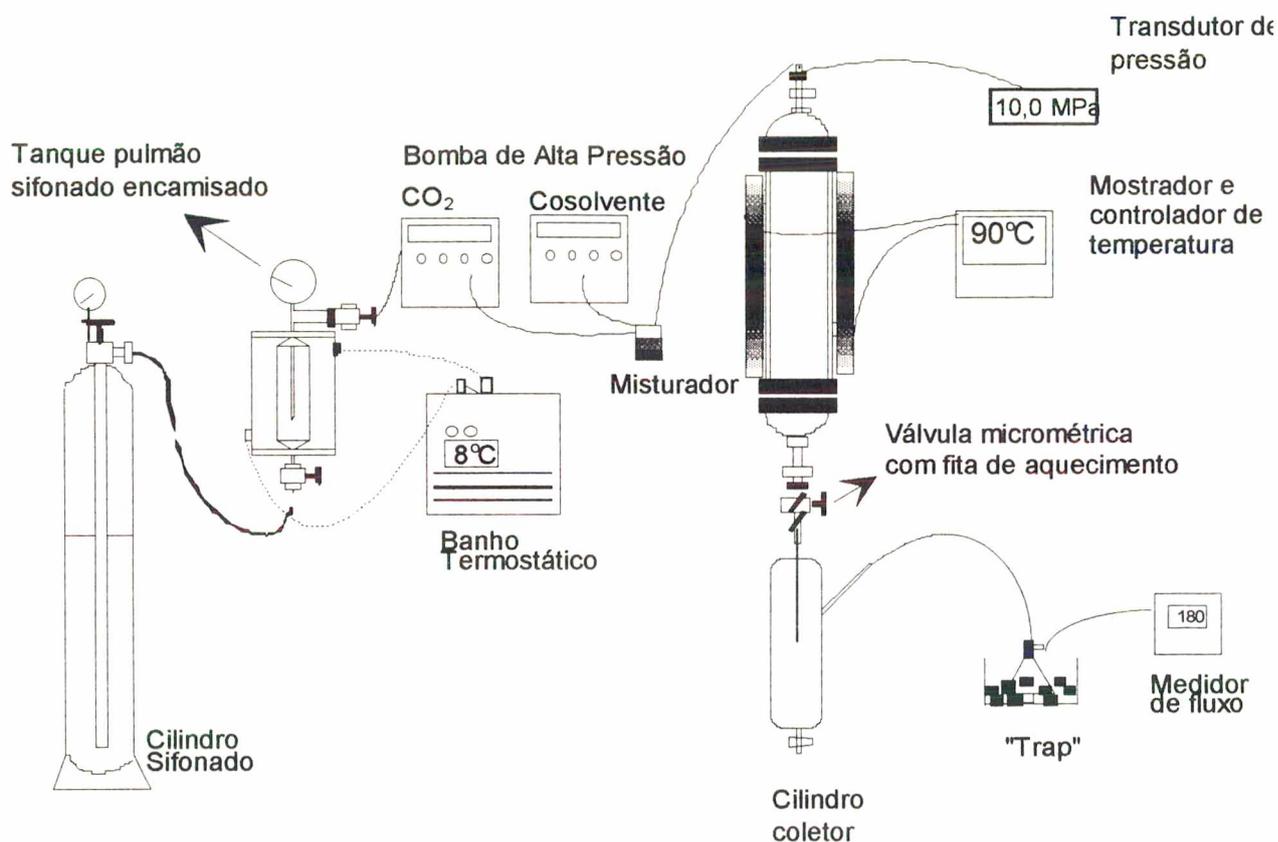


FIGURA 8 - Esquema da linha de extração com CO₂ a temperaturas moderadas.

A pressão do sistema é captada na parte superior do extrator, por um transdutor de pressão (Marca: SMAR, modelo LD301), capaz de registrar medidas de pressão de até aproximadamente 25 MPa, com precisão de $\pm 0,012$ MPa. Este sensor é equipado com um selo remoto (Marca: SMAR, modelo SR 201T-211-IS-0), para tomadas de pressão a

temperaturas elevadas. A leitura da pressão é feita através de um programador portátil (Marca: SMAR, modelo HT201).

À saída do extrator tem-se agora uma célula coletora de vidro, com duas saídas: uma na base para a transferência do extrato e cosolvente e outra, na parte superior, para a passagem do CO₂ e gases não condensáveis, que são conduzidos para um sistema de *traps* e depois passam por um medidor de fluxo digital (Marca: SIERRA, modelo 821-1), utilizado para monitoração da vazão.

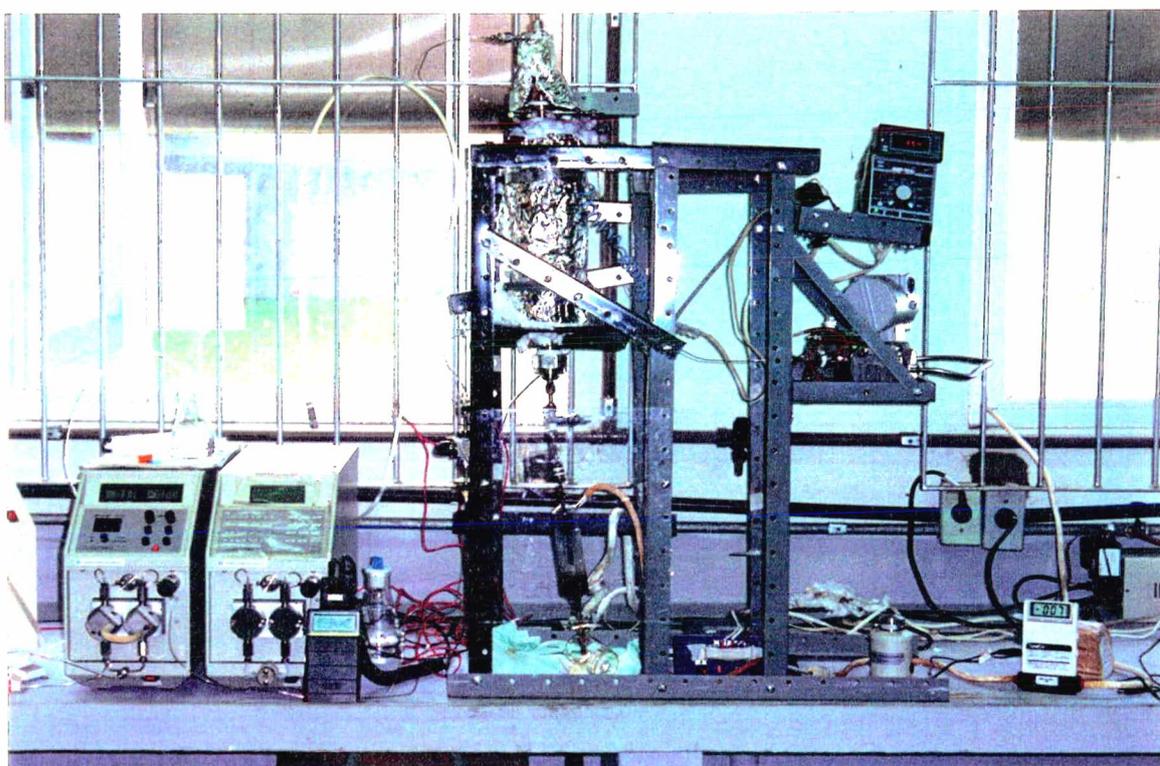


FIGURA 9 - Linha de extração com CO₂ a temperaturas moderadas.

4.2.2 - Procedimento Experimental

Semelhantemente ao procedimento anterior, uma amostra de carvão com granulometria entre $9,91 - 8,33 \times 10^{-4}$ m (16-20 mesh), com massa exata, é transferida ao extrator à temperatura ambiente, depois de lavada e seca em estufa à 373,15 K, por 24 horas.

Uma quantidade de cosolvente equivalente à 1/5 da massa de carvão a ser extraído é colocada no extrator, embebecendo o carvão. É feito então o pré-aquecimento - geralmente à 673,15 K (400 °C), por aproximadamente 1 hora. O extrator é então resfriado até 363,15 K (90 °C) - temperatura de extração, e o CO₂ é adicionado ao extrator até atingir a pressão de 10,0 MPa. Deixa-se o sistema em repouso por no mínimo 1 hora, iniciando-se a extração. A válvula é aberta e a bomba de CO₂ e de cosolvente são então acionadas, passando pelo misturador e indo para o extrator. A pressão e temperatura de extração e a vazão de CO₂ e gases não condensáveis, no final do sistema, são monitoradas e registradas a cada 5 min. Após uma certa quantidade de extrato e cosolvente ser coletada na célula de vidro, a mistura é transferida e o solvente é evaporado à pressão reduzida. A extração é continuada até que a massa necessária para as análises tenha sido obtida (mínimo de 0,3 g).

Após o término da extração, o carvão é coletado em um béquer tarado e levado para a estufa à 373,15 K até atingir massa constante.

O extrato e o resíduo são, então, analisados.

4.2.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa

Nesta fase, com o sistema de aquecimento para altas temperaturas já disponível, fez-se o pré-aquecimento do carvão com o cosolvente em uma região de temperatura onde ocorre pirólise do carvão - este pré-aquecimento foi geralmente à 673,15 K, a não ser que o cosolvente apresentasse um *auto-ignition point* abaixo desta temperatura, como o caso do etanol (LUXON, 1992). O cosolvente foi adicionado ao carvão em uma relação 1:5 - massa carvão:massa cosolvente, antes do pré-aquecimento, com o intuito de estabilizar os compostos liberados pela pirólise à medida que os mesmos se formavam, evitando reações indesejadas (GANGOLI & THODOS, 1977)

A condição de temperatura de 363,15 (90 °C) e pressão de 10,0 MPa utilizada durante o procedimento de extração foi escolhida tendo com base o trabalho de SUNOL (1982), que mostrou que naquelas condições pode-se-ia obter um apreciável grau de extração. O critério de parada da extração foi a obtenção da massa de extrato mínima necessária para análise qualitativa posterior. Os experimentos realizados encontram-se resumidos na TABELA 13.

TABELA 13 - Experimentos realizados com CO₂ e cosolvente à 363,15 K e 10,0 MPa, com pré-aquecimento na região de pirólise do carvão.

Experimento	Cosolvente	TPA (K)	x ¹ cosolvente
09	tolueno	673,15	0,43
10	etanol	573,15	0,34
11	NMP	673,15	0,20
12	tetralina	663,15	0,34

¹x - fração molar média do cosolvente, na mistura CO₂-cosolvente.

4.3 - Extração com tolueno a temperaturas elevadas

4.3.1 - Equipamento

Para a extração supercrítica de carvões com tolueno e mistura de tolueno cosolventes, utilizou-se uma bomba de alta pressão (Marca: TSP, modelo ConstaMetric 3200 P/F), cujas características já foram descritas anteriormente. O solvente (ou a mistura de solventes) é então conduzido ao extrator por uma tubulação de aço inox 316 L de 1,50 x 10⁻⁴ m (1/16"), conforme apresentado na FIGURA 10, sendo o restante do equipamento idêntico à descrição do item 4.2.

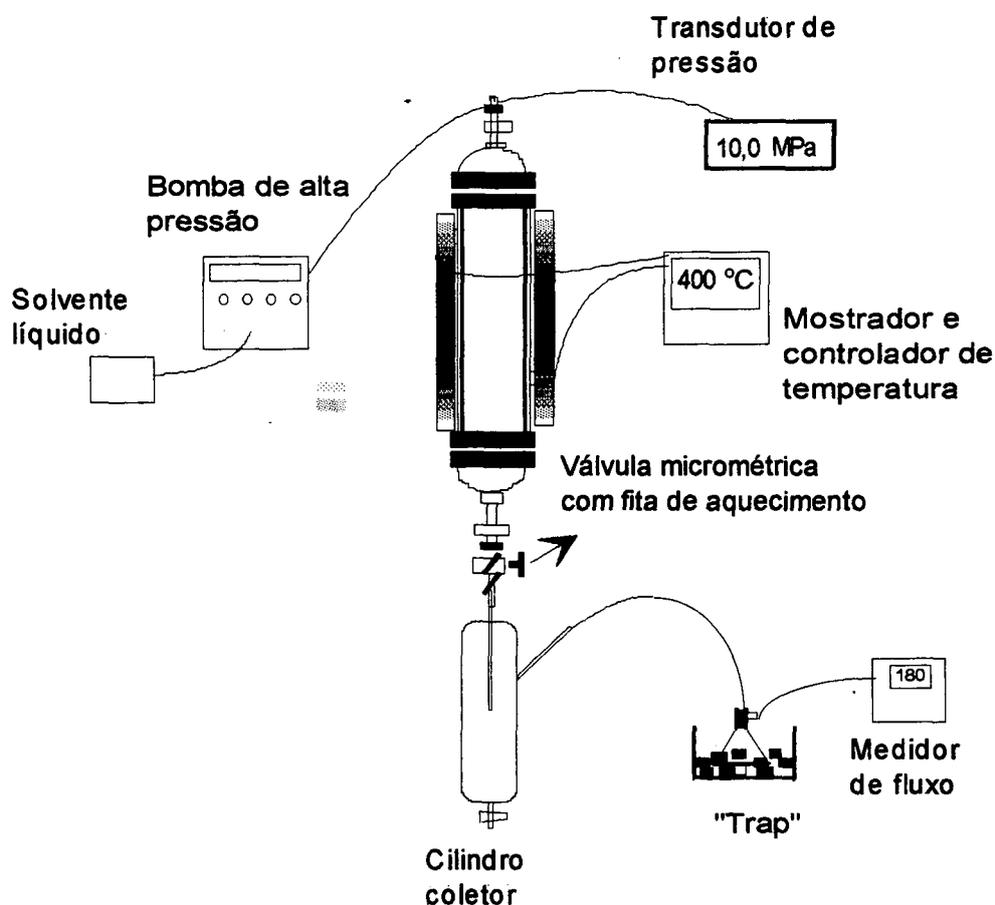


FIGURA 10 - Esquema da linha de extração com tolueno a temperaturas elevadas.

4.3.2 - Procedimento Experimental

O extrator é levado à temperatura de extração e o carvão previamente lavado e seco em estufa por 24 horas à 373,15 K é então transferido para dentro do extrator. Esta transferência é feita após se atingir a temperatura desejada pois segundo DESPHANDE et al. (1984), a taxa de pré-aquecimento é também uma variável a ser considerada quando o carvão já se encontra dentro do extrator durante este período. A massa conhecida de

carvão utilizada nos experimentos é de aproximadamente 80 g, sendo sua granulometria de $9,91 - 8,33 \times 10^{-4}$ m (16-20 mesh). O solvente - ou mistura de solventes, é enviada para o extrator até atingir a pressão de extração, quando a válvula micrométrica é então aberta. A vazão total de solvente ao final da extração é mantida aproximadamente constante.

Toda a fração de extrato-cosolvente coletada nos primeiros 65 min é reservada separadamente. O mesmo é feito para os próximos dois intervalos de 65 min até se atingir o tempo de 195 min. Este tempo foi escolhido com base em dados da literatura de volume de solvente utilizado na extração, adaptando-se para as condições disponíveis no laboratório. A mistura extrato-solvente de cada período é destilada a baixa pressão, separadamente.

Após 195 min, o fluxo de solvente é interrompido, ficando a válvula micrométrica aberta até que não se observe mais a mistura extrato-solvente saindo do extrator para a célula de vidro. O extrator é resfriado e o resíduo (juntamente com o solvente que ficou retido) é pesado e colocado em estufa à 373,15 K para a evaporação do solvente, até atingir massa constante. Tanto o extrato quanto o resíduo são analisados.

4.3.3 - Planejamento dos experimentos e justificativa

O solvente escolhido foi o tolueno, por ser estável nas condições de operação e não reagir com o extrato (DESHPANDE et al., 1984). Além disso, o tolueno pode ser separado do extrato por diferença na pressão de vapor. Este solvente apresenta também temperatura crítica próxima à região de interesse na ESC de carvões - 623,15 - 723,15 K (KERSHAW, 1989) e baixa pressão crítica, como pode ser observado na TABELA 1.

Apesar destas características, deve-se observar que quando da utilização do tolueno na ESC de compostos voláteis do carvão, ocorre a formação de dímeros os quais se encontram presentes no extrato (SAKAKI et al., 1994). A concentração de dímeros aumenta com o aumento da temperatura e pressão, embora a quantidade formada em condições de trabalho semelhantes às aquelas empregadas neste trabalho seja pequena (máximo de 30 mg / 100 g de tolueno).

O solvente mais interessante do ponto de vista da ESC seria aquele cuja temperatura crítica estivesse bem próxima da região de temperatura ótima para o processo em questão. No caso, seria um solvente que tivesse as propriedades acima citadas e a temperatura crítica na região de 673,15 - 723,15 K (400 - 500 °C), favorecendo a despolimerização térmica do carvão. Como ainda não foi selecionado solvente com tais características, uma alternativa seria a adição de um cosolvente ao solvente primário de maneira que a temperatura crítica da mistura fosse próxima da temperatura de extração. Este cosolvente deveria apresentar características de doador de hidrogênio e no caso de reagir com o extrato ou não ser possível separá-lo do mesmo, deve também apresentar baixo custo.

Estudou-se o efeito de cosolventes na ESC dos compostos voláteis do carvão mineral, adicionando-se pequenas quantidades de cosolventes ao tolueno - 5 mol %.

Os solventes escolhidos para tal estudo foram a tetralina, a n-metil-pirrolidona (NMP) e o etanol. O NMP e a tetralina foram estudados por apresentarem pares de elétrons não compartilhados; isto é, serem possíveis doadores de hidrogênio, o que

segundo a literatura pode conduzir a um aumento na conversão do carvão na ESC (KERSHAW, 1982; KERSHAW & OVERBEEK, 1984; KERSHAW & BAGNELL, 1987; CANEL et al., 1990; SHISHIDO et al., 1991). O etanol é um solvente de interesse, pela sua abundância e por ser facilmente separado do extrato, o que não acontece no caso da tetralina e do NMP. Por não ser possível separar estes solventes por evaporação à vácuo, o rendimento e o estudo das frações obtidas no extrato só pôde ser realizado quando com o etanol. A seguir, na TABELA 14, a temperatura crítica, pressão crítica, densidade crítica, fator acêntrico (w) e o peso molecular (PM) destes solventes são apresentados.

TABELA 14 - Temperatura crítica, pressão crítica, densidade crítica, fator acêntrico e peso molecular dos solventes utilizados na ESC dos compostos voláteis do carvão (REID et al., 1986).

Substância	T _c (K)	P _c (MPa)	ρ_c (mol.l ⁻¹)	w	PM (g.gmol ⁻¹)
Tolueno	591,7	4,06	3,16	0,257	92,14
Etanol	513,9	6,14	5,98	0,644	46,07
NMP	719,0	3,51	-	0,303	132,206
Tetralina	710,15	4,74	3,21	0,443	99,134

Com a finalidade de escolher as condições adequadas para a extração no que concerne as variáveis termodinâmicas P, V e T, é necessário que se conheça a

temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica da mistura. Como não se dispunha do equipamento experimental necessário para tal determinação, estas propriedades foram estimadas através do programa de cálculo de envelope de fases com a equação de Peng-Robinson original desenvolvido por CASTIER (1994) e pela regra de Kay (REID et al., 1986) e encontram-se relacionadas na TABELA 15.

TABELA 15 - Estimativas da temperatura crítica, pressão crítica e densidade crítica da mistura tolueno-cosolvente (95:5 mol %).

Mistura	Tc (K)		Pc (MPa)		ρ_c (gmol.l ⁻¹)
	REF. A ¹	REF. B ²	REF. A	REF. B	REF. A
Tolueno-etanol	588,49	587,81	41,95	41,64	2,75
Tolueno-tetralina	604,07	598,06	41,46	40,32	2,67
Tolueno-NMP	599,66	597,62	41,69	40,94	2,72

¹ REF. A - CASTIER, 1994; ² REF. B - REID et al., 1986

A região de temperatura estudada foi de 593,15 - 673,15 K (320 - 400 °C), estando-se em todos os experimentos a uma temperatura acima da temperatura crítica do solvente ou da mistura solvente-cosolvente. Neste intervalo de temperatura pode-se observar o efeito de diferentes níveis de despolimerização térmica do carvão, avaliando-se a influência desta variável no rendimento, conversão, no resíduo obtido e nos tipos de compostos solubilizados no fluido supercrítico. Na maior parte do estudo, trabalhou-se à temperatura de 623,15 K (350 °C) embora a literatura (KERSHAW, 1989) indique que a

região de maior conversão é próxima à 673,15 K (400 °C). Isto porquê o equipamento, no estágio atual, não permite extrações por um período de tempo prolongado - necessário para completar a corrida, a temperaturas próximas e superiores à 673,15 K (400 °C). Contudo, à 623,15 K foi possível avaliar-se a influência de diversas variáveis, e o estudo do tipo de composto solubilizado até 673,15 K foi possível com experimentos com duração reduzida.

As pressões utilizadas foram tais que o efeito do poder solvente causado pelo aumento da densidade, desde valores ligeiramente inferiores até valores acima de ρ_c , pudesse ser estudado, dentro dos limites de operação do equipamento. Atingiu-se pressões da ordem de 11,0 MPa, e densidades de 0,28 - 0,46 g.cm⁻³ (densidade semelhante a de líquidos).

Outro aspecto abordado foi o da influência das cinzas na ESC de carvões minerais. Para tal, seguiu-se um procedimento de desmineralização (JOSÉ et al., 1994) das partículas de carvão cominuidas e separadas entre 16 - 20 mesh.

A TABELA 16, é um resumo das corridas realizadas, juntamente com as condições experimentais empregadas.

TABELA 16 - Quadro informativo das corridas realizadas e as condições experimentais empregadas na ESC com tolueno, na região de pirólise do carvão.

Exp.	Solvente	Cosolv. ¹	T (K)	ρ^2 (mol.l ⁻¹)	P (MPa)	t ^{ext.,3} (min)	m _s ⁴ (g)	m _c ^{inic.,5} (g)
13	tolueno	-	593,15	4,0	4,66	115	388,63	79,91
14	tolueno	-	673,15	2,91	8,50	110	129,21	80,61
15	tolueno	-	673,15	4,0	11,53	17	59,36	79,96
16	tolueno	-	623,15	3,0	5,81	195	545,16	80,04
17	tolueno	-	623,15	4,0	7,27	195	538,38	80,44
18	tolueno	-	623,15	5,0	10,95	195	503,95	79,94
19 ⁵	tolueno	-	623,15	4,0	7,27	195	367,14	40,19
20	tolueno	<i>etanol</i>	623,15	4,0	7,65	195	573,81	79,98
21	tolueno	<i>tetralina</i>	623,15	4,0	6,77	195	519,43	80,51
22	tolueno	<i>NMP</i>	623,15	4,0	6,78	195	512,71	80,81

¹ 5 mol %; ² ρ - densidade, calculada por Peng-Robinson original ³ t^{ext.} - tempo de extração; ⁴ m_s - massa de solvente;

⁵ m_c^{inicial} - massa de carvão inicial; ⁶ carvão desmineralizado.

4.4 Reagentes

Na TABELA 17, são listados os reagentes utilizados durante o trabalho experimental, procedência e pureza.

TABELA 17- Reagentes utilizados, procedência e teor de impurezas.

Reagente	Procedência	Impurezas %		
		após evaporação	teor de água	máximo total
CO ₂	White Martins			2,8
tolueno	ECIBRA	0,0001	0,03	
tetralina	CARLO ERBA	0,0002	0,05	
NMP	VETEC			0,01
etanol	ECIBRA			0,5

4.5 - Análises

4.5.1 - Extrato

A análise dos extratos consistiu em duas partes. A primeira foi a análise elementar; isto é, C, H, N e S e O por diferença. Numa segunda etapa, o extrato foi analisado quanto as suas frações, conforme o fracionamento por Cromatografia Líquida de Adsorção (PLC8), método este proposto por KARAM (1987). Esta análise consiste no fracionamento da amostra em oito classes químicas distintas: compostos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e aromáticos polinucleares (frações não polares), resinas (polaridade intermediária) e asfaltenos e asfaltóis (frações polares), com padrões e frações de eluentes como apresentado na TABELA 18.

TABELA 18 - Padrões, eluentes e frações coletadas usando-se o método de fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa de Adsorção (PLC8).

Fração	Classe Química	Eluente	Volume de eluição (ml)	Padrões
F1	hidrocarbonetos saturados	hexano	40	C6 a C40
F2	hidrocarbonetos monoaromáticos	hexano	27	benzeno , alquil benzenos
F3	hidrocarbonetos diaromáticos	11,5 % benzeno em hexano	36	naftalenos e derivados
F4	hidrocarbonetos triaromáticos	32 % benzeno em hexano	24	fenantreno, antraceno, etc.
F5	hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	32 % benzeno em hexano	25	benzopireno, fluorantreno, etc.
F6	resinas	benzeno / acetona / diclorometano (3:4:3)	65	fenol, anilina, piridina, quinolina
F7	asfaltenos	acetona / tetrahidrofurano (2:8)	60	di e tri fenóis, di e tri aminas, etc.
F8	asfaltóis	piridina	65	polifenóis, poliaminas, etc.

4.5.2 - Resíduo

Para os resíduos fez-se a análise elementar, análise imediata e o teor de enxofre, para algumas amostras.

CAPÍTULO 5

MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TRIFÁSICO

CAPÍTULO 5 - MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TRIFÁSICO

Neste capítulo é apresentada uma nova metodologia, simples e totalmente preditiva, para a modelagem trifásica de sistemas ternários contendo CO₂-sólido-líquido, objetivando o estudo de cosolventes na extração com fluido supercrítico (ESC) de compostos com baixa volatilidade (ROCHA et al., 1995). Neste sentido, o naftaleno foi considerado como composto representativo da fração volátil do carvão e, embora há de se reconhecer a visão extremamente simplista no que concerne a seleção de cosolventes, tendo em conta a enorme gama de compostos presentes na fração volátil do carvão, o estudo aqui desenvolvido poderá mostrar-se como uma ferramenta útil para os processos de extração supercrítica de carvões se considerarmos o uso da termodinâmica semi-contínua.

A fase líquida é modelada pela tradicional teoria das soluções regulares (HILDEBRAND et al., 1970), enquanto que a fase gasosa é representada pela equação de estado (EOS) de Peng-Robinson modificada por Stryjek-Vera - PR-SV (STRYJEK & VERA, 1986), considerando-se a fase pesada um sólido puro. Na fase líquida, o CO₂ é considerado um líquido hipotético e sua fugacidade é dada por uma correlação específica desenvolvida neste trabalho. Os resultados dos cálculos do equilíbrio sólido-líquido-gás através do modelo proposto representam bem os dados experimentais da mistura CO₂-naftaleno-tolueno (HONG & LUKS, 1992) a pressões moderadas, embora nenhum parâmetro ajustável tenha sido utilizado. Quando uma fase líquida está presente, os

resultados das simulações envolvendo misturas CO₂-naftaleno-tolueno e CO₂-naftaleno-n-pentano indicam maiores concentrações de naftaleno na fase gasosa quando o cosolvente é n-pentano. Estes resultados mostram que tanto as interações sólido-cosolvente quanto a volatilidade do cosolvente devem ser consideradas.

5.1 - Justificativa da modelagem

Em processos que envolvem a ESC, sabe-se que quando os componentes a serem extraídos apresentam volatilidade muito baixa, o uso do CO₂ não fornece bons resultados. Para superar esta inabilidade do CO₂, pequenas quantidades de cosolvente são adicionadas para aumentar o rendimento da extração (BRUNNER, 1983; DOBBS et al., 1986; DOBBS et al., 1987). SUNOL (1982), por exemplo, atingiu rendimentos de até 11,7 % adicionando cosolventes na ESC de compostos voláteis de carvões minerais. O cosolvente pode ser selecionado para interagir preferencialmente com um componente ou classe de componentes, melhorando a seletividade do processo.

A quase totalidade dos trabalhos apresentados na literatura envolvendo a ESC de sólidos utilizando cosolventes é modelada considerando a existência somente do equilíbrio bifásico sólido-gás (LEMERT & JOHNSTON, 1991; SCHAFFER et al., 1988; HARCHARAN et al., 1993; KURNIK et al., 1981), embora outros pesquisadores tenham observado experimentalmente a existência de equilíbrio trifásico, sólido-líquido-gás,

envolvendo a mistura CO₂-sólido-cosolvente (LEMERT & JOHNSTON, 1989; HONG & LUKS, 1992).

A partir dos dados experimentais de DOBBS et al. (1986, 1987), relativos ao equilíbrio CO₂-sólido-cosolvente, observa-se, como sintetizado na TABELA 19, que o efeito do cosolvente é mais pronunciado a pressões moderadas, tanto para cosolventes polares como apolares.

TABELA 19 - Solubilidade do ácido benzóico e fenantreno em CO₂ e misturas CO₂-cosolvente, a pressões altas e moderadas, à 308.15 K.

CO ₂ (1) - ácido benzóico(2) - metanol(3)			
Pressão (MPa)	10 ³ y ₂ ^{binário}	10 ³ y ₂ ^{ternário}	y ₂ ^{ternário} / y ₂ ^{binário}
	(sem cosolvente)	(com cosolvente)	
12,0	1,25	7,43	6,0
20,0	2,53	10,10	4,0
28,0	3,03	10,99*	3,6
CO ₂ (1) - fenantreno(2) - n-octano(3)			
12,0	0,79	3,84	4,9
20,0	1,25	4,57	3,7
35,0	1,71	5,36	3,1

* valor interpolado

Portanto, é razoável esperar que um modelo termodinâmico convencional de um sistema heterogêneo válido para pressões moderadas, como o modelo aqui proposto, possa fornecer informações relevantes com relação a performance de cosolventes potenciais.

Apresenta-se então, o desenvolvimento que conduziu a modelagem para o equilíbrio trifásico CO₂-sólido-líquido, no qual o naftaleno e o fenantreno foram escolhidos como compostos representativos da fração volátil do carvão por terem propriedades físico-químicas conhecidas e dados de equilíbrio relativamente abundantes na literatura.

5.2 - Modelagem

5.2.1 - Modelagem sólido-líquido

Numa primeira etapa, fez-se a modelagem sólido-líquido para verificar quais os solventes mais promissores para a solubilização do naftaleno e do fenantreno à pressão normal.

O equilíbrio sólido-líquido pode ser representado pela igualdade das fugacidades nas duas fases, quando à mesma temperatura e pressão:

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^l, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

onde i é o número de componentes.

Considerando-se que não exista líquido dissolvido no sólido, a fugacidade da fase sólida é aquela do sólido puro e a equação acima fica:

$$f_i^{\text{so}} = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{\text{lo}} \quad (2)$$

Considerando-se desprezível a diferença entre a capacidade calorífica do componente i no estado sólido e líquido, chega-se a (SANDLER, 1989):

$$\ln[x_i \cdot \gamma_i] = \frac{\Delta H_f \left[\frac{T}{T_f} - 1 \right]}{R \cdot T} \quad (3)$$

Para representação da fase líquida, utilizou-se a teoria das soluções regulares de SCATCHARD-HILDEBRAND - SH (HILDEBRAND et al., 1970), juntamente com o termo entrópico de FLORY-HUGGINS - FH (PRAUSNITZ, 1969) de maneira que a modelagem tivesse um caráter preditivo.

A equação de SH-FH para o coeficiente de atividade é:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{v_i \cdot (\delta_i - \bar{\delta})^2}{R \cdot T} + \ln \theta_i + 1 - \theta_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

onde:

$$\bar{\delta} = \sum_i \varphi_i \cdot \delta_i, \quad (5)$$

$$\theta_i = \frac{\varphi_i}{X_i}, \quad (6)$$

e

$$\varphi_i = \frac{X_i \cdot V_i}{\sum_j X_j \cdot V_j} \quad (7)$$

Para a determinação da capacidade de solubilização e seletividade dos solventes, definiram-se duas grandezas fisicamente significativas, denominadas *capacidade* e *seletividade*.

Definiu-se capacidade como o inverso do coeficiente de atividade à diluição infinita - γ_i^∞ :

$$C = \frac{1}{\gamma_i^\infty} \quad , \quad (8)$$

onde γ_i^∞ é obtido fazendo-se $x_i \rightarrow 0$ na eq. (4). Para uma mistura binária, tem-se:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{v_2^1 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2}{R \cdot T} + \ln \frac{v_2^1}{v_1^1} + 1 - \frac{v_2^1}{v_1^1} \quad . \quad (9)$$

A seletividade foi definida como a razão entre o coeficiente de atividade à diluição infinita do componente pesado $j - \gamma_j^\infty$, e o coeficiente de atividade à diluição infinita do componente pesado $i - \gamma_i^\infty$, ambos com relação a um mesmo solvente:

$$S = \frac{\gamma_j^\infty}{\gamma_i^\infty} \quad . \quad (10)$$

Na TABELA 20 são apresentados os cálculos da capacidade e seletividade de solventes potenciais à 303,15 K, com relação ao naftaleno(1) e ao fenantreno(2), juntamente com os parâmetros de solubilidade (δ) e os volumes molares à 298,15 K (v^l) utilizados.

TABELA 20 - Capacidade e seletividade de solventes potenciais e seus parâmetros de solubilidade e volumes molares, à 303.15 K (ROCHA et al., 1994).

Solvente	δ^* (MPa) ^{1/2}	v^l^* (cm ³ .gmol ⁻¹)	Seletividade	Capacidade ⁺ x10 ³
metanol	29,6	40,7	4,2	45,6
etanol	26,5	58,5	1,7	237,6
éter etílico	15,4	74,1	1,1	381,2
benzeno	18,6	89,4	0,8	903,1
tolueno	18,2	106,8	0,9	823,9
hexano	14,9	131,6	1,9	280,1
DMF	24,8	77,0	1,3	441,9
NMP	22,9	96,5	1,0	750,0
piridina	21,8	80,9	0,8	957,9
n-pentano	14,5	116,0	1,2	227,0
naftaleno	20,3	111,5	-	-
fenantreno	20,3	182,0	-	-

* BARTON, 1983; + capacidade = $1/\gamma_{\text{naftaleno}}$

A piridina foi o solvente que apresentou maior capacidade seguida do benzeno e do tolueno, enquanto que o metanol apresentou a maior seletividade.

Observa-se que nenhum dos solventes destaca-se por apresentar alta seletividade e capacidade, simultaneamente. Isto provavelmente porque o naftaleno e o fenantreno são substâncias semelhantes, refletido pela proximidade dos valores dos parâmetros de solubilidade, apresentando maior diferença nos volumes molares.

5.2.2 - Modelagem sólido-fluido

No equilíbrio sólido-gás (ESG), pode-se considerar o sólido como puro e o comportamento não ideal é atribuído inteiramente à fase vapor.

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^S = f_i^{SO} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

da qual resulta:

$$y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P = P_i^{\text{sat}} \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot \text{POY} \quad , \quad (12)$$

e

$$y_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \left(\overbrace{\text{POY} \cdot \frac{\phi_i^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_i}}^E \right) \quad (13)$$

A equação acima deve ser resolvida iterativamente pois a fração molar do soluto na fase vapor é utilizada no cálculo de $\hat{\phi}_i$.

Definindo-se **E** - *enhancement factor*, como:

$$E = \text{POY} \cdot \frac{\phi_i^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_i} \quad , \quad (14)$$

tem-se:

$$y_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \cdot E \quad (15)$$

onde

$$POY = \exp \left[\frac{v_i^s (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (16)$$

O E , como aparece na equação (15), pode ser interpretado como um fator de correção a expressão da solubilidade ideal. Ele é uma medida da extensão do aumento da solubilidade do sólido no gás, devido a um aumento na pressão (PRAUSNITZ, 1969).

O E contém três correções:

$$- \varphi_i^{\text{sat}}; POY \text{ e } \varphi_i$$

Para o estudo do ESG escolheu-se o sistema CO_2 -naftaleno, tendo-se como fonte de dados experimentais o trabalho de McHUGH & PAULAITTIS (1980).

Como o interesse está focado em moderadas pressões e os dados experimentais do ESG disponíveis são geralmente a altas pressões devido às pequenas solubilidades do soluto na fase vapor quando a baixas pressões, o primeiro passo para comparar o modelo a ser utilizado no equilíbrio trifásico com os dados experimentais é obter dados de ESG "pseudo-experimentais".

Primeiramente verificou-se que o parâmetro de interação binária k_{ij} sugerido por SANDLER (1983) de 0,103, para o a_{mist} da regra de mistura de van der Waals na EOS de PR não representou o sistema razoavelmente. Por isso, desenvolveu-se um programa para estimação de parâmetros para o ESG utilizando-se o algoritmo de MARQUARDT (1963).

Estimaram-se dois parâmetros - k_{ij} e l_{ij} , para o a_{mist} e b_{mist} , respectivamente, com o intuito de melhorar as estimativas da solubilidade do sólido no fluido.

A função objetivo (FOB) minimizada na obtenção dos parâmetros à 308,15 K e 328,15 K foi:

$$FOB = \sum_{j=1}^m \left[1 - \frac{y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P}{P_i^{sat} \cdot POY} \right]_j^2 \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (17)$$

onde a soma é efetuada sobre o número de pontos experimentais j e i é o componente sobre o qual se faz a regressão, no caso o CO₂.

Na TABELA 21, os valores de k_{ij} e l_{ij} obtidos minimizando-se a FOB da eq. (17) e empregando-se os dados experimentais de McHUGH & PAULAITTIS (1980) são apresentados.

TABELA 21 - Valores dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} , obtidos pela minimização da FOB da eq. (17) com dados experimentais de McHUGH & PAULATTIS (1980).

Temperatura (K)	k_{ij}	l_{ij}
308,15	0.112	0.575
328,15	0.0271	-0.7299

Nas TABELAS 22 e 23, encontram-se os valores das frações molares ideais calculadas do sólido na fase vapor e aquelas calculadas com k_{ij} e l_{ij} , assim como o *enhancement factor* (E), o fator de Poynting (POY) e o coeficiente de fugacidade na fase vapor ($\hat{\phi}_i$), para as temperaturas de 308,15 K e 328,15 K, respectivamente.

TABELA 22 - Solubilidade experimental (McHUGH & PAULATTIS, 1980) do naftaleno(2) em CO₂(1), solubilidade ideal, coeficiente de fugacidade do naftaleno na fase vapor ($\hat{\phi}_1$), *enhancement factor* (E) e o fator de Poynting (POY), à 308,15 K.

P (MPa)	$y_2^{\text{exp.}} \cdot 10^2$	$y_2^{\text{ideal}} \cdot 10^5$	$y_2^{\text{calc.}} \cdot 10^2$	$\hat{\phi}_2 \cdot 10^3$	POY	E · 10 ⁻³
8,68	0,750	0,327	0,641	0,743	1,457	1,960
9,73	0,975	0,289	0,880	0,503	1,530	3,042
10,65	1,066	0,267	1,000	0,422	1,586	3,753
13,30	1,141	0,213	1,251	0,304	1,779	5,860
16,90	1,605	0,168	1,424	0,245	2,080	8,476
19,95	1,709	0,142	1,500	0,225	2,373	10,520
22,24	1,830	0,128	1,528	0,219	2,621	11,960
24,25	1,908	0,117	1,541	0,217	2,859	13,160
25,53	1,922	0,111	1,546	0,217	3,023	13,900

Tabela 23 - Solubilidade experimental (McHUGH & PAULATTIS, 1980) do naftaleno(2) em CO₂(1), solubilidade ideal, coeficiente de fugacidade do naftaleno na fase vapor ($\hat{\phi}_1$), *enhancement factor* (E) e o fator de Poynting (POY), à 328,15 K.

P (MPa)	$y_2^{exp.} \cdot 10^2$	$y_2^{ideal} \cdot 10^5$	$y_2^{calc.} \cdot 10^2$	$\hat{\phi}_2 \cdot 10^3$	POY	E . 10 ⁻³
8,22	0,131	1,892	0,096	27,64	1,397	0,050
9,23	0,167	1,685	0,177	13,85	1,456	0,105
10,23	0,292	1,520	0,366	6,303	1,516	0,240
10,97	0,546	1,417	0,632	3,502	1,563	0,446
12,22	1,233	1,278	1,233	1,701	1,640	0,964
13,32	2,114	1,167	1,805	1,112	1,720	1,546
14,27	2,544	1,082	2,259	0,860	1,794	2,087
16,06	3,053	0,968	2,881	0,646	1,922	2,975
17,16	3,387	0,906	3,228	0,564	2,010	3,562
17,49	3,473	0,889	3,322	0,545	2,067	3,736
18,96	3,928	0,820	3,714	0,478	2,162	4,527
21,04	4,224	0,739	4,186	0,416	2,353	5,661
22,35	4,366	0,696	4,445	0,388	2,483	6,389
23,78	4,586	0,654	4,698	0,366	2,631	7,184
25,16	4,969	0,618	4,917	0,350	2,783	7,955
28,78	5,382	0,540	5,400	0,323	3,224	9,993

Observa-se que a correção de Poynting chega até um fator de 3, sendo necessário considerar esta correção quando a altas pressões.

O E, contribui para um aumento de até 25 vezes na solubilidade experimental quando comparada com a solubilidade ideal, como pode-se observar na TABELA 23, à 328,15 K.

Através dos resultados de y_2^{ideal} , observa-se claramente o desvio da idealidade quando considera-se o coeficiente de fugacidade da mistura na fase vapor. Comparando-se a solubilidade ideal e a calculada, observa-se que a solubilidade é aumentada de um fator de até 13.900 devido a não idealidade da fase vapor (aumento da pressão).

Enquanto desvios de mais de 40 % foram observados quando somente um parâmetro foi utilizado (SANDLER, 1989), o desvio máximo não ultrapassou 20 % à 308,15 K e 27 % à 328,15 K, quando se utilizaram os parâmetros estimados para a_{mist} e b_{mist} .

Outro aspecto interessante a ser observado é o efeito da competição entre a temperatura e a pressão, pois quando a temperatura passa de 308,15 K para 328,15 K, a solubilidade do naftaleno diminui, até que, à pressão de 13,34 MPa, ela se torna novamente maior. Este fenômeno é conhecido como *cross-over*.

Após esta etapa, calculou-se a solubilidade pseudo-experimental, utilizando-se os dois parâmetros estimados para cada temperatura, desde pressões baixas até pressões moderadas (7,0 MPa). Repetiram-se então os mesmos cálculos, agora sem nenhum parâmetro ajustável, cujos resultados e desvios (dados pseudo-experimentais) são apresentados na TABELA 24.

TABELA 24 - Dados de solubilidade pseudo-experimentais e a solubilidade calculada sem parâmetros ajustáveis para o sistema naftaleno(2) e CO₂(1) com os desvios correspondentes, à 308,15 K e 328,15 K.

P (MPa)	308,15 K			328,15 K		
	$y_2^{\text{pseudo-exp.}}$	$y_2^{\text{calc.}}$	desvio (%)	$y_2^{\text{pseudo-exp.}}$	$y_2^{\text{calc.}}$	desvio (%)
1,01	0,00004	0,00005	25,0	0,00023	0,00024	4,3
2,03	0,00003	0,00004	33,3	0,00017	0,00018	5,9
3,04	0,00004	0,00004	0,0	0,00018	0,00019	5,6
4,05	0,00004	0,00006	50,0	0,00021	0,00022	4,8
4,56	0,00005	0,00007	40,0	0,00023	0,00025	8,7
5,07	0,00006	0,00009	50,0	0,00027	0,00029	7,4
6,08	0,00010	0,00018	80,0	0,00037	0,00041	10,8
7,09	0,00022	0,00045	104,0	0,00056	0,00064	14,3

Como pode ser observado, à 308,15 K, o modelo sem parâmetros apresentou erros crescentes com o aumento da pressão, enquanto que à 328,15 K os erros foram menores, provavelmente porque na temperatura menor a região de "salto", isto é, de aumento acentuado da solubilidade, é próxima da pressão em estudo, enquanto que para a maior temperatura, esta região localiza-se a pressões mais elevadas.

5.2.3 - Modelagem líquido-fluido

Para modelar o equilíbrio líquido-vapor (ELV), utilizou-se a abordagem $\phi - \gamma$:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (18)$$

de onde vem que:

$$y_i \cdot \phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{ol} \quad (19)$$

O modelo de coeficiente de atividade utilizado é aquele de SH-FH - eq. (4), e para o coeficiente de fugacidade na fase vapor utiliza-se a EOS de PR-SV.

A fugacidade de referência do composto puro i na fase líquida - f_i^{ol} , cuja temperatura crítica é maior que a temperatura de trabalho é dada por:

$$f_i^{ol} = \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \cdot POY \quad , \quad (20)$$

com a pressão de saturação calculada pela equação de Wagner (REID et al., 1986), a fugacidade do componente i na saturação calculada por PR-SV e Poynting dado por:

$$POY = \exp\left[\frac{v_i^l \cdot (P - P_i^{\text{sat}})}{R \cdot T}\right] \quad (21)$$

Para o CO₂, considerado um líquido hipotético quando a temperatura do sistema está acima de T_c (T_c = 304,1 K), desenvolveu-se um tipo de correlação específica.

5.2.3.1 - Estimativa do parâmetro de solubilidade e do volume molar com a fugacidade de referência de Prausnitz-Shair

Numa primeira etapa, com o intuito de otimizar as estimativas do ELV binário CO₂-líquido, utilizou-se a eq. (19) para modelar o equilíbrio, considerando-se o CO₂ como um líquido hipotético, com o coeficiente de fugacidade da fase vapor calculado por PR-SV, a fugacidade de referência de Prausnitz-Shair - PS (PRAUSNITZ, 1969) para o CO₂ e a eq. (20) para o outro composto líquido. A equação de PS para f_i^{ol} é:

$$\ln\left(\frac{f_i^{\text{ol}}}{P_c}\right) = 7,81 - \frac{8,06}{T_r} - 2,94 \cdot \ln(T_r) \quad (22)$$

Um novo parâmetro de solubilidade à 298,15 K (δ) e um novo volume molar à 298,15 K (v^l) do CO₂ foram estimados utilizando-se a rotina de estimação de parâmetros de MARQUARDT (1963), acoplada a um programa de cálculo de ELV.

Embora os desvios obtidos minimizando-se a diferença entre a pressão experimental e calculada no ELV CO₂-tolueno fossem pequenos, os parâmetros apresentaram grandes variações, principalmente o v^l , chegando, às vezes, a perder o sentido físico. Esta abordagem foi então descartada.

5.2.3.2 - Estimativa do parâmetro de solubilidade mantendo-se o volume molar fixo, com a fugacidade de referência de Prausnitz-Shair

Procurou-se então fixar o v^l estimando-se apenas o δ do CO₂. Utilizaram-se os dados de GMEHLING & ONKEN (1977) para estimar o parâmetro de solubilidade no ELV entre CO₂-tolueno a várias temperaturas em um intervalo de pressão de 0,1 a 5,0 MPa. Estes resultados encontram-se na TABELA 25.

TABELA 25 - Estimativas do parâmetro de solubilidade do CO₂ à várias temperaturas, no ELV CO₂-tolueno, com dados experimentais de GMEHLING & ONKEN (1977).

Temperatura (K)	δ (MPa) ^{1/2}	Desv. máx. abs. (MPa)
311,26	10,9	0,077
352,59	10,7	0,079
393,71	10,9	0,181
477,04	10,9	0,153

Observou-se que o parâmetro de solubilidade se apresentou relativamente independente da temperatura, como pode ser observado na TABELA 25. Este é um resultado interessante, pois poderia-se adotar um valor médio para se trabalhar em um dado intervalo de temperatura.

O próximo passo foi verificar como o δ do CO₂ se comporta, quando estimado em equilíbrio com diferentes solventes.

Procedeu-se de maneira análoga ao ELV CO₂-tolueno para diversas substâncias, minimizando-se a mesma função objetivo.

Os resultados são apresentados na TABELA 26.

TABELA 26 - Estimativas do parâmetro de solubilidade do CO₂ no ELV com diversos solventes, utilizando-se dados experimentais de GMEHLING & ONKEN (1977).

Temperatura (K)	CO ₂ -líquido	δ (MPa) ^{1/2}	Desv. máx. abs. (MPa)
298,15	acetato de metila	16,8	0,166
313,15	acetato de metila	16,9	0,154
298,15	benzeno	11,9	0,224
313,15	benzeno	11,8	0,342
473,15	ciclohexano	10,9	0,060
483,15	ciclohexano	10,5	0,084
298,15	hexano	8,3	0,105
313,15	hexano	8,7	0,093

Embora tendência semelhante à mistura CO₂-tolueno possa ser observada com relação à variação da temperatura para um mesmo composto em equilíbrio com o CO₂, verifica-se que o δ do CO₂ pode sofrer grandes variações quando a estimativa é feita com substâncias diferentes. Portanto parece difícil obter um δ médio universal que possa ser utilizado para diversos solventes, assim como para diferentes temperaturas.

5.2.3.3 - Nova fugacidade de referência

Decidiu-se então obter uma correlação específica para a fugacidade de referência do CO₂ (f_i^{ol}) com os dados experimentais existentes na literatura CANJAR & MANNING (1967).

Obteve-se então a seguinte correlação, com uma forma funcional semelhante àquela de PS:

$$\ln\left(\frac{f_i^{ol}}{73,77}\right) = 8,826 - \frac{9,184}{T_r} - 4,013 \cdot \ln(T_r) \quad (23)$$

Esta correlação foi obtida utilizando-se dados de fugacidade experimental em função da temperatura, até a temperatura crítica do CO₂, fazendo-se a regressão dos parâmetros pelo método de Gauss-Newton através de um pacote estatístico - STATISTICA.

Como o coeficiente de atividade e a fugacidade de referência estão intimamente relacionados, o próximo passo foi adotar valores experimentais de v^l e δ para o CO_2 , para o modelo de γ de SH-FH. O volume molar experimental (DIN, 1962) do CO_2 líquido à 298,15 K é $61,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{gmol}^{-1}$.

Para o cálculo de δ à 298,15 K, foram utilizados dados experimentais (DIN 1962) e a equação de δ de SH, quando na região de ELV (dentro da redoma) e integrou-se a equação de PR original do volume do vapor superaquecido até gás ideal ($v = \infty$). para calcular o δ restante. O valor de δ obtido é a soma destas duas contribuições, resultando em $\delta = 13,1 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

Utilizando-se a correlação obtida neste trabalho - SVS, para a fugacidade de referência, o v^l e δ experimentais, testou-se o modelo do ELV com dados experimentais dos sistemas CO_2 -tolueno e CO_2 -n-pentano (GMEHLING & ONKEN, 1977).

Para o sistema CO_2 -tolueno à 311,26 K, o erro médio obtido foi de 11 % em pressão e de 25 % na fração molar do tolueno na fase vapor. Para o sistema CO_2 -n-pentano, o erro foi de 23 % e 27 % para a pressão e fração molar do n-pentano na fase vapor, respectivamente, num intervalo que variou de baixas pressões até 6,0 MPa.

5.2.4 - Modelagem sólido-líquido-fluido, com três componentes (ROCHA et al, 1995)

Pela regra das fases, tem-se:

$$F = C - P + 2 \quad (24)$$

onde: F é o número de graus de liberdade;

C é o número de componentes; e

P é o número de fases.

Em um sistema trifásico com três componentes, tem-se:

$$F = 2$$

No estudo do equilíbrio trifásico denominou-se:

(1) CO₂;

(2) soluto; e

(3) cosolvente.

Para este sistema, o seguinte conjunto de equações pode ser escrito:

$$\hat{f}_1^v = \hat{f}_1^l \quad (25)$$

$$\hat{f}_1^v = \hat{f}_1^s \quad \text{ou} \quad \hat{f}_1^s = \hat{f}_1^l \quad (26)$$

$$\hat{f}_2^v = \hat{f}_2^l \quad \text{ou} \quad \hat{f}_2^s = \hat{f}_2^l \quad (27)$$

$$\hat{f}_2^v = \hat{f}_2^s \quad (28)$$

$$\hat{f}_3^v = \hat{f}_3^l \quad (29)$$

$$\hat{f}_3^v = \hat{f}_3^s \quad \text{ou} \quad \hat{f}_3^s = \hat{f}_3^l \quad (30)$$

Supondo-se que o sólido seja puro, isto é, não exista nem CO₂ nem cosolvente dissolvidos na fase sólida, as eqs. (26) e (30) são eliminadas.

Inserindo as duas equações de restrição que dizem respeito ao somatório das frações molares da fase vapor e da fase líquida, chega-se a um conjunto de seis equações.

As incógnitas são a temperatura e pressão do sistema e as três frações molares da fase líquida (x_i) e as três da fase vapor (y_i). Tem-se portanto seis equações e dois graus de liberdade.

Neste trabalho, fixaram-se a temperatura e pressão do sistema pois são as variáveis que podem ser efetivamente controladas no procedimento experimental, tendo-se como resultado as frações molares das fases líquida e vapor.

As equações de equilíbrio já foram previamente desenvolvidas e serão apenas rerepresentadas:

ESL

$$\ln[x_i \cdot \gamma_i] = \frac{\Delta H_f \left[\frac{T}{T_f} - 1 \right]}{R \cdot T} \quad (3)$$

ESV

$$y_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \left(P O Y_i \cdot \frac{\phi_i^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_i} \right) \quad (13)$$

ELV

$$y_i \cdot \phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{\text{ol}} \quad (19)$$

O modelo de coeficiente de atividade adotado é o de SH-FH; para a fase vapor utiliza-se a EOS de PR-SV. A pressão de saturação é dada pela equação de Wagner (REID et al., 1986) e a fugacidade de referência para o CO₂ é calculada através da correlação específica proposta - SVS.

Portanto, os dados necessários para os cálculos são os parâmetros de solubilidade, os volumes molares dos líquidos à 298,15 K, as temperaturas críticas, as pressões críticas,

os fatores acêntricos a entalpia de fusão, temperatura de fusão e volume molar do sólido. Observe-se que não é utilizado nenhum parâmetro ajustável, sendo o modelo, portanto, totalmente preditivo.

Desenvolveu-se um programa *ESLV* utilizando-se os modelos já descritos e a subrotina para a resolução numérica das equações não lineares (25), (27), (28) e (29), tendo como dados de entrada a temperatura e pressão e como resultado as frações molares das fases líquida e vapor.

Uma avaliação do modelo preditivo proposto para o equilíbrio CO₂-sólido-líquido foi feita comparando-se os dados calculados com os dados experimentais de HONG & LUKS (1992) - um dos únicos trabalhos experimentais encontrados, que apresenta dados de equilíbrio SLV trifásico e três componentes. As frações molares da fase líquida e vapor do sistema CO₂(1)-naftaleno(2)-tolueno(3) foram comparadas com as calculadas, no intervalo de 312,55 - 329,85 K e 6,012 - 7,302 MPa, como apresentado na TABELA 27.

TABELA 27 - Comparação das frações molares das fases líquida e vapor calculadas e experimentais (HONG & LUKS, 1992), do sistema CO₂(1)-naftaleno(2)-tolueno(3).

T (K)	P (MPa)	fase líquida					fase gasosa			
		x ₂ ^{exp}	x ₂ ^{calc}	D %	x ₁ ^{exp}	x ₁ ^{calc}	D %	y ₁ ^{exp}	y ₁ ^{calc}	D %
312,55	6,702	0,2651	0,2814	6,1	0,5369	0,5483	2,1	0,9960	0,9965	0,0
316,31	7,302	0,2905	0,3131	7,8	0,5386	0,5570	3,4	0,9970	0,9962	0,1
324,07	7,115	0,4294	0,4690	9,2	0,4221	0,3868	8,4	0,9944	0,9962	0,2
324,18	6,820	0,4562	0,4719	3,4	0,3841	0,3822	0,5	0,9939	0,9966	0,3
328,22	7,185	0,4979	0,4952	0,5	0,3864	0,4717	22,1	0,9969	0,9986	0,2
329,85	6,012	0,5546	0,5844	5,4	0,3043	0,2551	16,2	0,9971	0,9966	0,0

$$D\% = \left| \frac{Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{calc}}}{Z_i^{\text{exp}}} \right| 100$$

Considerando-se o caráter totalmente preditivo, o modelo representa muito bem os dados experimentais deste sistema, particularmente as frações molares da fase líquida, exceto à 328,22 K, onde a predição não foi tão satisfatória. Estes resultados também demonstram que tanto a correlação para a fugacidade de referência - SVS, como o parâmetro de solubilidade do CO₂ apresentados neste trabalho podem servir para representar o sistema mesmo quando o CO₂ estiver no estado supercrítico.

Na FIGURA 11, as predições feitas com o modelo proposto são apresentadas juntamente com os dados experimentais de LEMERT & JOHNSTON (1989) - L&J, para

o sistema $\text{CO}_2(1)$ -naftaleno(2)-n-pentano(3). São apresentados os pontos experimentais obtidos a altas pressões e a curva do modelo proposto por L&J, que possui três parâmetros ajustáveis. Fez-se uma extrapolação da curva do modelo de L&J para pressões moderadas, comparando-se com o modelo proposto neste trabalho. O sistema contém 2 mol % de n-pentano (cosolvente), em base livre de soluto. Observa-se que as curvas do modelo proposto e do de L&J possuem a mesma tendência qualitativa.

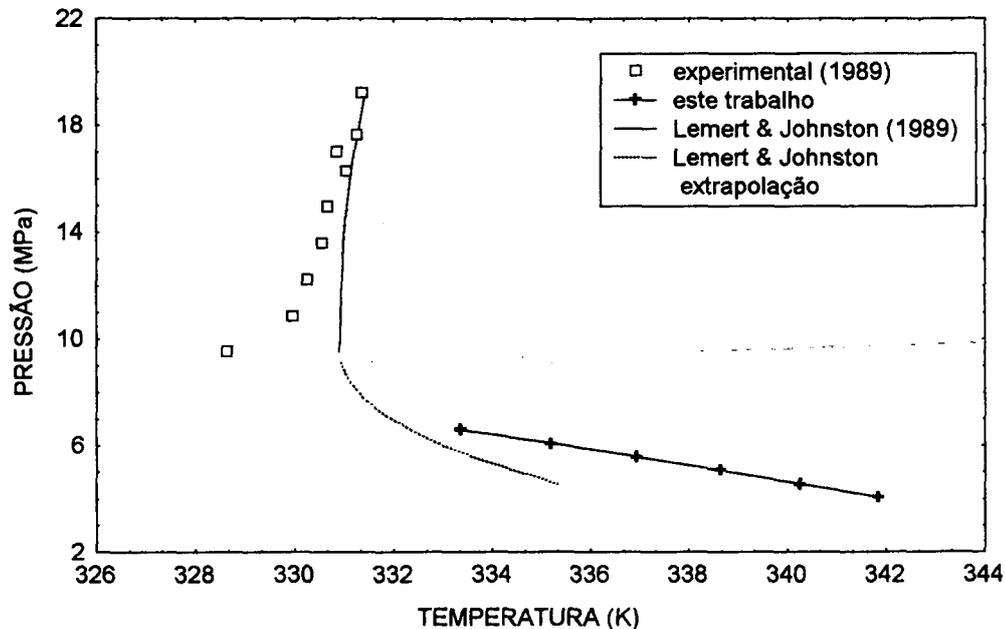


FIGURA 11 - Cálculo do abaixamento do ponto de fusão do naftaleno no sistema CO_2 -naftaleno - n-pentano, na região de pressão moderada.

Os cálculos efetuados com o modelo proposto assumem a existência a priori de uma fase líquida na região de pressão de estudo, embora não se tenha feito nenhum teste de estabilidade para o sistema em questão. Entretanto, a predição parece coerente com

alguns resultados da literatura onde se observa que temperatura de fusão do sólido decresce com o aumento da pressão, quando da adição de cosolvente, durante um certo intervalo de pressão.

Para verificar a performance de ambos cosolventes, n-pentano e tolueno, na extração de naftaleno a pressões moderadas, cálculos *flash* foram realizados à 313,15 K e em um intervalo de pressão de 4,0 a 7,0 MPa. Os resultados são apresentados nas TABELAS 28 e 29.

TABELA 28 - Frações molares calculadas da fase líquida e fluida para o sistema CO₂(1)-naftaleno(2) - n-pentano(3) a 313,15 K e várias pressões.

P (MPa)	fase fluida			fase líquida		
	y ₁	y ₂	y ₃	x ₁	x ₂	x ₃
3,04	0,94662	0,00008	0,05531	0,24720	0,13764	0,61516
4,05	0,96372	0,00010	0,03618	0,46017	0,13266	0,40717
5,07	0,97831	0,00015	0,02154	0,64059	0,12991	0,22950
6,08	0,98483	0,00025	0,01492	0,73499	0,12947	0,13554
7,09	0,98657	0,00059	0,01283	0,78459	0,12969	0,08572

TABELA 29 - Frações molares calculadas da fase líquida e fluida para o sistema CO₂(1)-naftaleno(2) - tolueno(3) à 313,15 K e várias pressões.

P (atm)	fase fluida			fase líquida		
	Y ₁	Y ₂	Y ₃	X ₁	X ₂	X ₃
3,04	0,99757	0,00006	0,00237	0,30826	0,36377	0,32797
4,05	0,99793	0,00009	0,00198	0,42210	0,33225	0,24565
5,07	0,99743	0,00013	0,00244	0,42437	0,33153	0,24409
6,08	0,99825	0,00022	0,00153	0,66426	0,23508	0,10066
7,09	0,99852	0,00046	0,00102	0,79377	0,16948	0,03675

Observa-se que a concentração de naftaleno na fase vapor é maior quando o cosolvente é o n-pentano. Este resultado é melhor evidenciado na FIGURA 12.

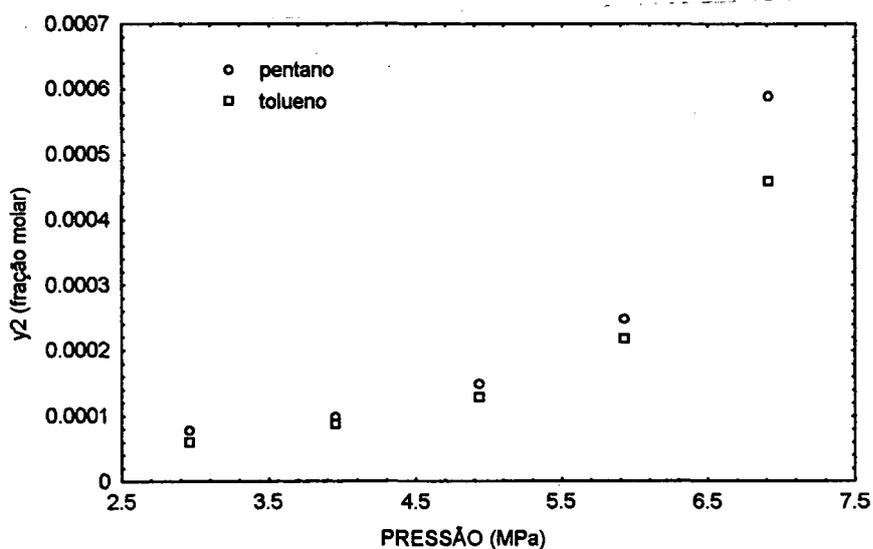


FIGURA 12 - Fração molar do naftaleno na fase fluida no sistema ternário CO₂(1) - naftaleno(2) - cosolvente (tolueno/n-pentano)(3), a 313,15K.

Na seleção de cosolventes, na ESC é comum tirar conclusões sobre o poder cosolvente utilizando o conceito do parâmetro de solubilidade (DOBBS et al., 1987; JOHNSTON et al. , 1989). Com esta abordagem, quanto mais próximos os parâmetros de solubilidade do sólido e do cosolvente, maior a solubilidade do sólido no fluido supercrítico. Embora seja possível obter-se algumas tendências qualitativas sobre o poder do cosolvente em sistemas sólido-gás através desta abordagem, o mesmo parece não ser o caso quando uma terceira fase (líquida) está presente.

Comparando-se as TABELAS 28 e 29, observa-se que no equilíbrio trifásico a solubilidade do naftaleno na fase líquida é maior quando o cosolvente é o tolueno - como poderia ser esperado, pois o coeficiente de atividade do naftaleno à diluição infinita é menor quando o cosolvente é o tolueno - ver TABELA 20. Entretanto, a fração molar do naftaleno na fase fluida é maior quando o cosolvente é o n-pentano.

Estes resultados podem ser interpretados considerando o fato de que o tolueno tem um maior grau de afinidade com o naftaleno enquanto que o n-pentano apresenta maior volatilidade. Por isso, tanto as interações sólido-cosolvente quanto a volatilidade do cosolvente devem ser levadas em consideração quando a seleção de cosolventes envolve também a fase líquida. Naturalmente, na seleção de cosolventes, os limites de solubilidade total e da não dissolução do sólido devem também ser considerados.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes às três fases experimentais deste trabalho: - *extração com CO₂ a baixas temperaturas*; - *extração com CO₂ a temperaturas moderadas*; e - *extração com tolueno a temperaturas elevadas*.

É importante mencionar que o presente trabalho - *Extração de Compostos Voláteis de Carvões Minerais Utilizando-se Fluidos Supercríticos*, por se tratar de um primeiro trabalho sobre ESC de carvões no Brasil com um enfoque de processo, tem por objetivo o estudo preliminar da influência de algumas variáveis no rendimento e na conversão e também nas características do extrato e do resíduo obtido, sem contudo pretender otimizar quaisquer destas variáveis.

6.1 - Extração com CO₂ a baixas temperaturas

Os experimentos apresentados na TABELA 30 correspondem à primeira fase do trabalho experimental onde o CO₂ supercrítico puro é passado pelo leito de carvão embebido em cosolvente. A quantidade de cosolvente representa 1/5 da massa do carvão inicial, em todos os experimentos.

TABELA 30 - Extrações com CO₂ supercrítico a baixas temperaturas.

Exp.	Cosolvente	T (K)	P (MPa)	TPA (K)	η^1 %
01	NMP	308,15	8,33	-	$\ll 1$
02	NMP	305,15	7,84	363,15	$\ll 1$
03	Benzeno	305,15	8,82	-	$\ll 1$
04	Benzeno	308,15	7,84	343,15	$\ll 1$
05	Benzeno	313,15	8,33	363,15	$\ll 1$
06	Tolueno	313,15	7,84	-	$\ll 1$
07	Tolueno	305,15	8,33	343,15	$\ll 1$
08	Tolueno	308,15	8,82	363,15	$\ll 1$

¹ η - rendimento.

Conclui-se que a ESC dos compostos voláteis de carvões minerais com CO₂ supercrítico e cosolventes, dentro dos limites estudados - longe da região de pirólise, apresenta rendimentos muito baixos - $\ll 1$ %, independente do cosolvente utilizado, das condições de temperatura e pressão durante a extração e do pré-aquecimento. Observou-se, também, que após decorrido um certo intervalo de tempo, nenhum composto condensável nem cosolvente foi condensado na célula coletora.

Nesta fase não foram realizados experimentos a temperaturas mais elevadas (poder-se-ia atingir temperaturas de até 373,15 K), pois não se dispunha de bomba de alta pressão e, nesta região de temperatura e pressão, pequenas variações na massa do reservatório pulmão causam flutuações na pressão.

6.2 - Extração com CO₂ a temperaturas moderadas

Nesta segunda etapa, foi possível explorar o efeito da ESC dos compostos voláteis com CO₂ e cosolventes a temperaturas mais elevadas e com fluxo de cosolvente durante toda a extração. Observou-se, também, o efeito do pré-aquecimento do carvão na região de pirólise - 573,15 - 673,15 K (300 - 400 °C).

Na TABELA 31 são apresentados os experimentos, as condições experimentais e os resultados obtidos nesta fase.

TABELA 31 - Experimentos realizados com CO₂ supercrítico a 363,15 K e 10,0 MPa

Exp.	Cosolv.	TPA	m _{CO₂} (g)	m _{cosolv.} (g)	x _{cs} ¹	m _{ci} ² (g)	m _r ³ (g)	η %
09	tolueno	673,15	357	565,3	0,43	83,49	72,70	< 1
10	etanol	573,15	267	141,2	0,34	83,89	83,28	< 1
11	NMP	673,15	305	166,8	0,20	80,54	88,17	-
12	tetralina	663,15	205	313,5	0,34	79,03	77,97	-

¹ x_{cs} - fração molar do cosolvente após o mixer; ² m_{ci} - massa de carvão inicial; ³ m_r - massa de resíduo.

Para este conjunto de experimentos, a idéia inicial foi efetuar a extração com uma fração molar fixa conhecida de cosolvente. Esta fração seria calculada uma vez conhecidas a temperatura e pressão do CO₂ no tanque pulmão, e a densidade do cosolvente (líquido à temperatura e pressão ambiente). Estipulando-se a vazão de cada um, poder-se-ia fixar a fração molar da mistura binária. Verificou-se, entretanto, em

experimentos preliminares, que não seria possível adotar este procedimento, por não se saber a temperatura e pressão exata do CO₂ à entrada da bomba de alta pressão.

O procedimento adotado foi, então, determinar a massa total de cosolvente e CO₂ utilizado e calcular as frações molares após a extração, procurando-se manter o mais próximo do valor desejado. Considerou-se todo gás não condensável que passou pelo medidor de vazão como sendo CO₂, e através do monitoramento da temperatura e da pressão ambiente foi possível calcular a massa de CO₂, através da densidade experimental (ANGUS, 1976).

Observou-se que o rendimento obtido foi pequeno para o sistema com tolueno e etanol. As conversões para os experimentos com etanol e tetralina foram muito pequenas e na extração com NMP a massa final do carvão, após ser levado a massa constante na estufa, foi maior do que a inicial. Provavelmente, no caso do NMP, o solvente ficou retido na matriz do carvão, pois seu ponto de ebulição é bem maior do que a temperatura em que o carvão é levado a massa constante na estufa, podendo o mesmo ter acontecido para o experimento realizado com tetralina, não sendo possível, portanto, tirar conclusões sobre o efeito destes cosolventes na extração supercrítica com CO₂ no que diz respeito a conversão e nem com relação ao rendimento, pois não se pode quantificar a massa de extrato uma vez que não foi possível separar estes solventes por diferença de pressão de vapor utilizando-se um rotavapor. No experimento 09, entretanto, onde o tolueno foi utilizado como cosolvente, pôde-se determinar a conversão e a quantidade de cosolvente retida no carvão após a extração. Para este experimento, obteve-se uma conversão de

18,9 % após 357 g de CO₂ e 565 g de tolueno passarem pelo leito de carvão à 10,0 MPa e 363,15 K, e 18,5 g de tolueno ficaram retidas no carvão após a extração. Esta alta conversão pode ser atribuída ao pré-aquecimento de 1 hora à 673,15 K e também ao longo tempo de extração. Aparentemente o tempo em que o carvão permaneceu no pré-aquecimento - 1 hora, foi o suficiente para atribuir um alto grau de despolimerização ao carvão, atingindo uma conversão da ordem de 20 %.

Observou-se, em todos os experimentos, que os gases que passavam pelo medidor de vazão apresentavam odor característico de compostos sulfurosos, diminuindo de intensidade à medida que a extração progredia.

A mistura extrato-cosolvente obtida na extração com o etanol apresentou coloração amarela escura, mais intensa do que com o tolueno e ambas diminuíram de intensidade ao longo da extração. Para o sistema com NMP e tetralina, a mistura CO₂-cosolvente apresentou uma coloração marrom escura (quase preta) e aparentemente mais viscosa do que com etanol e tolueno, também diminuindo de intensidade com o tempo de extração.

Para os experimentos em que o extrato pôde ser separado do cosolvente, fez-se o fracionamento do mesmo através do método PLC8, já descrito, e os resultados encontram-se na TABELA 32.

TABELA 32 - Fracionamento PLC8 dos extratos obtidos pela ESC com CO₂ e cosolvente, à 363,15 K e 10,0 MPa.

Exp.	Cosolvente	TPA	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
09	tolueno	673,15	3,30	1,82	1,38	5,74	5,52	66,33	8,03	7,88
10	etanol	573,15	2,99	2,61	1,36	2,94	5,09	50,74	12,51	21,76

Observa-se que a fração de hidrocarbonetos (HC) triaromáticos (F4) (padrões: antraceno, fenantreno) na extração com tolueno foi aproximadamente o dobro do que quando utilizou-se etanol. Enquanto isto, a fração pesada F8 - asfaltóis (padrões: polifenóis, poliaminas, etc.) foi quase 3 vezes maior na extração com etanol. Agrupando-se as frações de F1-F5, F6 e F7-F8, como na FIGURA 13, observa-se que na extração com etanol, a fração mais pesada, apresentou-se em maiores proporções comparativamente com a extração com tolueno. Isto pode ser explicado pelos diferentes níveis de despolimerização sofrido pelo carvão durante o pré-aquecimento, que para o tolueno foi de 673,15 K, conduzindo a formação de compostos com pesos moleculares menores (maior quebra das moléculas da estrutura do carvão).

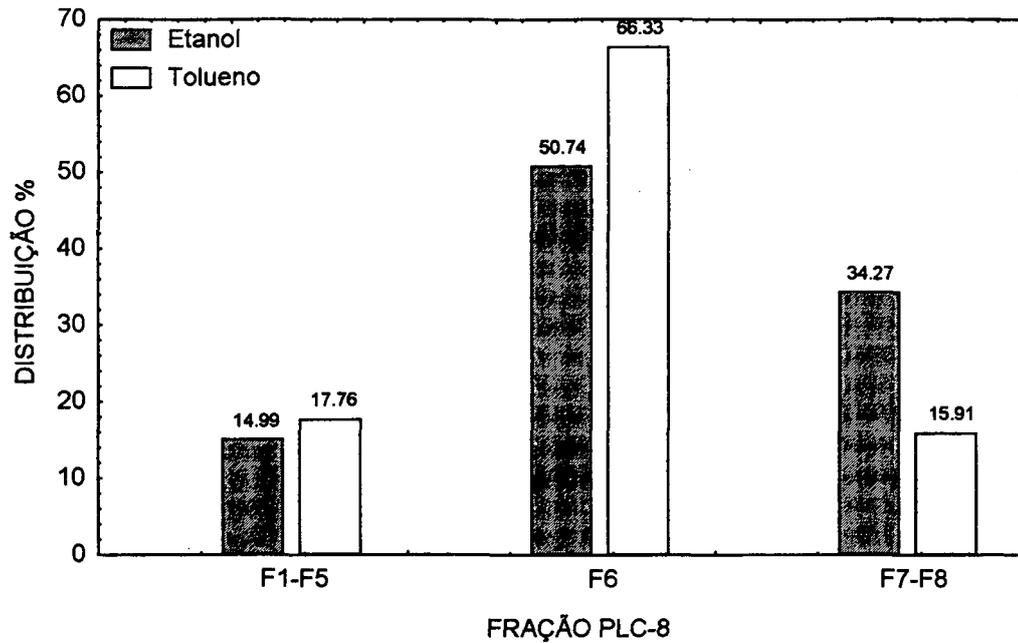


FIGURA 13 - Efeito da adição de cosolvente na distribuição das frações PLC8 do extrato obtido por ESC de compostos voláteis de carvão com CO₂, a 363,15 K e 10,0 MPa.

Outro fato importante a ser observado é o alto teor de resinas obtido, correspondendo a mais de 50 % da fração total, em ambos os experimentos analisados, fato este também observado em um trabalho de caracterização do extrato de carvão mineral realizado por PEREIRA (1993), resultado de extrações com álcoois supercríticos.

A seguir, na TABELA 33, é apresentada uma comparação da análise elementar, análise imediata e poder calorífico do carvão antes e depois da extração, para os experimentos realizados nesta etapa.

TABELA 33 - Efeito da adição de cosolvente nas características do resíduo da extração de carvões minerais com CO₂ supercrítico a 363,15 K e 10,0 MPa, comparativamente com o carvão original.

Experimento	carvão		resíduo		
	-	09	10	11	12
TPA	-	673,15	573,15	673,15	663,15
Cosolvente	-	tolueno	etanol	NMP	tetralina
C ^{daf} %	71,00	66,70	72,64	69,40	69,29
H ^{daf} %	5,15	3,78	4,67	4,51	3,85
N ^{daf} %	1,21	1,15	1,35	4,21	1,29
(S+O) ^{daf} %	22,64	28,37	21,52	21,88	25,57
C / H	13,79	17,65	15,52	15,40	18,01
Umidade %	4,07	2,11	3,67	2,90	1,73
Cinzas ^{bs} %	29,1	34,0	30,1	29,9	28,4
MV ^{bs} %	30,8	23,4	28,0	28,6	24,1
CF ^{bs} %	41,0	42,6	41,9	41,5	47,6
PC (KJ.Kg ⁻¹)	24.012	20.728	22.129	22.184	22.740

Observa-se que houve uma redução de 22 % no teor de MV na extração com tolueno enquanto que com etanol esta redução foi de apenas 6 %. Maiores reduções no teor de MV são acompanhadas por maiores aumentos na relação elementar C/H no resíduo, indicando uma extração progressiva das frações ricas em H. Estes resultados corroboram com a conclusão de que à 673,15 K o nível de despolimerização térmica é significativamente maior do que à 573,15 K.

Para o experimento com a tetralina, observa-se uma grande redução no teor de MV - 19 %, juntamente com um aumento na relação C/H. Tendo em vista a baixa conversão obtida, provavelmente uma certa quantidade de cosolvente (tetralina) ficou retida no carvão, fazendo com que o teor de matéria carbonosa aumentasse. Caso esta hipótese seja verdadeira e fosse possível separar o cosolvente retido, a conversão observada neste experimento seria muito maior, pois o nível de redução de MV e o aumento da relação C/H são bem semelhantes aos resultados obtidos com tolueno puro onde a conversão foi de 18,9 %.

O poder calorífico permaneceu aproximadamente constante para os experimentos realizados, sofrendo um decréscimo de 14 % na extração com tolueno.

Através destes resultados, conclui-se que o processo de ESC com CO₂ e cosolventes, dentro das condições estudadas, aliados a diferentes níveis de despolimerização apresentam pequenos rendimentos, embora seja possível obter altas conversões, sendo ainda um processo seletivo, fato este que pode ser observado pelas diferentes frações obtidas no fracionamento PLC8.

6.3 - Extração com tolueno a temperaturas elevadas

A seguir, são apresentadas as tabelas referentes aos experimentos realizados nesta seção, juntamente com as condições experimentais empregadas. Um resumo dos resultados experimentais das análises do extrato e do resíduo também é apresentado de

forma que se encontrem em um único lugar, de maneira condensada, para a visualização global do trabalho realizado. Vale observar que aproximadamente 70 % do extrato é obtido no primeiro período de extração para todos os experimentos, conforme mostrado na TABELA 35.

TABELA 34 - Condições de extração e massa de solvente utilizado a cada intervalo de 65 min, na ESC de carvões minerais com tolueno e cosolvente.

Exp.	Solvente	Cosolv. ¹	T (K)	ρ (mol.l ⁻¹)	P (MPa)	massa solvente utilizada (g)					m _s [*]	m _c ^{inicial} (g)	m _s /m _{carbon.} [#]
						0 - 65 min	65 - 130	130 - 195	195 - 260	260 - 325			
13	tolueno	-	593,15	4,0	4,66	248,94	139,69 ²	-	-	-	388,63	79,91	6,86
14	tolueno	-	673,15	2,91	8,50	69,21	60,0 ³	-	-	-	129,21	80,61	2,26
15	tolueno	-	673,15	4,0	11,53	59,36 ⁴	-	-	-	-	59,36	79,96	1,05
16	tolueno	-	623,15	3,0	5,81	195,27	167,27	182,62	-	-	545,16	80,04	9,61
17	tolueno	-	623,15	4,0	7,27	251,82	136,37	150,19	-	-	538,38	80,44	9,44
18	tolueno	-	623,15	5,0	10,95	193,24	132,71	178,00	-	-	503,95	79,94	8,89
19 ⁵	tolueno	-	623,15	4,0	7,27	175,86	94,96	96,32	-	-	367,14	40,19	9,23
20	tolueno	<i>etanol</i>	623,15	4,0	7,65	257,84	176,47	139,50	-	-	573,81	79,98	10,12
21	tolueno	<i>tetralina</i>	623,15	4,0	6,77	211,54	156,71	151,18	-	-	519,43	80,51	9,10
22	tolueno	<i>NMP</i>	623,15	4,0	6,78	172,98	145,78	193,95	-	-	512,71	80,81	8,95

¹ - 5 mol % de cosolvente; ² - até 115 min; ³ - até 110 min; ⁴ - até 17 min; ⁵ - carvão desmineralizado; m_s - massa de solvente total; m_c^{inicial} - massa de carvão inicial; # m_s/m_{carb.} - relação massa de solvente : matéria carbonosa (MV+CF), em base seca.

TABELA 35 - Massa de extrato obtida a cada intervalo de 65 min e sua fração relativa, e a massa de carvão após a extração, na ESC de carvões com tolueno e cosolvente.

Corrida	T (K)	ρ (mol.l ⁻¹)	m _{extrato} (g)				fração relativa				m _r (g)
			0 - 65 min	65 - 130	130 - 195	m _{extrato}	0 - 65 min	65 - 130	130 - 195		
13	593,15	4,0	1,645	0,581 ¹	-	2,226	0,74	0,26	-	-	-
14	673,15	2,91	1,118	0,597 ²	-	1,715	0,65	0,35	-	-	70,35
15	673,15	4,0	1,365 ³	-	-	1,365	-	-	-	-	74,35
16	623,15	3,0	1,989	0,555	0,328	2,872	0,69	0,19	0,12	0,12	71,76
17	623,15	4,0	2,116	0,710	0,325	3,151	0,67	0,23	0,10	0,10	72,23
18	623,15	5,0	2,315	0,693	0,365	3,373	0,69	0,20	0,11	0,11	71,68
19 ⁴	623,15	4,0	1,214	0,278	0,297	1,789	0,68	0,16	0,16	0,16	35,40
20	623,15	4,0	1,503	0,481	0,318	2,302	0,65	0,21	0,14	0,14	71,83
21	623,15	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	69,72
22	623,15	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	71,74

¹ - até 115 min; ² - até 110 min; ³ - até 17 min; ⁴ - carvão desmineralizado; m_r - massa de resíduo.

TABELA 36 - Quadro resumo da análise imediata e poder calorífico do carvão antes da extração e do resíduo da extração com tolueno supercrítico.

Exp.	Umidade %	S %	Cinzas ^{bs} %	MV ^{bs} %	CF ^{bs} %	PC (KJ.Kg ⁻¹)
carvão orig.	4,07	0,56	29,1	29,9	41,0	24.012
13	2,40	-	30,8	23,5	45,7	21.874
14	1,87	-	30,7	18,4	51,0	21.920
15	2,40	-	31,6	24,0	44,4	21.573
16	2,09	-	32,7	21,5	45,8	21.179
17	2,08	0,35	35,9	19,0	45,1	20.054
18	1,91	-	29,7	22,2	48,1	22.267
19	3,79	-	1,1	26,9	72,0	32.438
20	2,62	0,44	28,9	22,8	48,3	22.531
21	2,10	0,38	35,9	19,7	44,4	20.054
22	2,55	0,41	28,4	23,9	47,7	22.727

TABELA 37 - Quadro resumo da análise elementar do carvão, do resíduo e do extrato obtido por ESC com tolueno.

Carvão e resíduo				
Exp.	C ^{daf} %	H ^{daf} %	N ^{daf} %	(O+S) ^{daf} %
carvão original	71,00	5,15	1,21	22,64
13	74,25	4,72	1,34	19,69
14	76,84	3,71	1,45	18,00
15	71,11	3,76	1,32	23,81
16	79,26	3,61	1,44	15,69
17	77,25	4,11	1,34	17,29
18	71,36	3,77	1,23	23,64
19	75,44	4,15	1,36	19,05
20	76,47	3,88	1,43	18,22
21	70,92	3,80	1,33	23,95
22	73,61	3,94	1,72	20,72
Extrato				
Exp.	C %	H %	N %	(O+S+MM) ¹ %
13	80,93	6,34	0,79	11,94
14	82,57	7,55	1,77	8,11
15	83,02	7,55	0,79	8,64
16	83,78	5,96	1,16	9,10
17	79,79	6,02	1,00	13,20
18	78,78	6,75	0,76	13,72
19	81,67	7,30	0,51	10,52
20	82,53	6,59	1,02	9,85

¹ (O+S+MM) % = 100 % - (C%+H%+N%), onde MM - matéria mineral.

TABELA 38 - Distribuição relativa (%) das frações dos extratos obtidos por ESC com tolueno, por Cromatografia Líquida Preparativa de Adsorção (PLC8).

Fração	Experimento					
	13	15	16	17	18	20
F1	1,33	4,27	1,74	0,79	1,27	1,36
F2	1,00	1,34	1,92	1,03	0,60	0,68
F3	1,00	1,83	1,45	0,89	0,54	0,59
F4	2,60	5,60	3,73	1,74	1,30	5,55
F5	5,85	10,70	9,76	5,56	6,61	8,04
F6	64,00	63,20	65,83	66,54	39,87	69,50
F7	11,27	5,76	4,43	11,98	38,12	10,90
F8	12,94	7,30	11,06	11,40	11,68	3,26

Na seqüência dos experimentos, estudou-se a ESC dos compostos voláteis de carvões minerais com tolueno. As variáveis abordadas foram a temperatura de extração, a densidade do solvente ou mistura de solventes, e o efeito das cinzas através de um procedimento de desmineralização.

6.3.1 - Efeito da temperatura

No estudo do efeito da temperatura, as extrações foram realizadas à densidade constante de 4 mol.l^{-1} , variando-se a temperatura entre 593,15 e 673,15 K. Para tal, determinaram-se as propriedades do resíduo - análise elementar e imediata, e do extrato - análise elementar e PLC8.

Na TABELA 39, são apresentadas as análises elementar e imediata do resíduo, comparando-as com aquelas do carvão antes da extração.

TABELA 39 - Efeito da temperatura na análise elementar e imediata do resíduo da ESC com tolueno, à densidade constante de 4 mol.l^{-1} , comparativo ao carvão original.

Experimento	Carvão		Resíduo		
	-	13	17	15 ¹	14 ²
T (K)	-	593,15	623,15	673,15	673,15
Tr	-	1,00	1,05	1,14	1,14
P(MPa)	-	4,66	7,27	11,53	8,50
C ^{daf} %	71,00	74,25	77,25	71,11	76,84
H ^{daf} %	5,15	4,72	4,11	3,76	3,71
N ^{daf} %	1,21	1,34	1,34	1,32	1,45
(S+O) ^{daf} %	22,64	19,69	17,29	23,81	18,0
Cinzas ^{bs} %	29,1	30,8	35,9	31,6	30,7
MV ^{bs} %	29,9	23,5	19,0	24,0	18,4
CF ^{bs} %	41,0	45,7	45,1	44,4	51,0
PC (KJ.Kg ⁻¹)	24.012	21.874	20.054	21.573	21.920
Manutenção PC %	-	91	84	90	91
C/H	13,79	15,73	18,79	18,91	20,71

¹ 17 min extração; ² 110 min de extração à $2,91 \text{ mol.l}^{-1}$.

Observa-se que com o aumento da temperatura tem-se uma diminuição no teor de MV no resíduo. Isto indica que está ocorrendo um aumento gradativo no nível de despolimerização térmica da estrutura carbonosa. No experimento 15, a 673,15 K, a redução no teor de MV foi menor do que a 623,15 K, porque o tempo de realização deste foi apenas 17 min. Entretanto, no experimento 14, onde o tempo de extração foi mais próximo dos experimentos a 593,15 e 623,15 K, embora a relação massa solvente:massa

carbonosa e a densidade do solvente tenham sido menores, o teor de MV sofreu uma redução maior, de 38 %.

Os resultados indicam que as temperaturas estudadas representam diferentes regiões de despolimerização térmica.

O aumento na relação C/H no resíduo demonstra que houve uma extração progressiva das frações ricas em H, e esta relação aumentou com o aumento da temperatura, indicando um maior rendimento da pirólise pela liberação de compostos mais leves. A mesma tendência foi observada por VASILAKOS et al. (1985), na ESC de carvões com hexano à densidade constante na região de pirólise do carvão. Estes autores também observaram que, para uma gama de solventes supercríticos, o poder calorífico permaneceu praticamente inalterado com relação ao carvão original.

O próximo passo foi verificar o efeito do aumento do nível de despolimerização do do carvão no rendimento. Embora não se possa comparar o rendimento e a conversão à 673,15 K com as outras temperaturas porque os experimentos realizados nesta temperatura estão em bases diferentes de tempo de extração e/ou densidade e massa de solvente utilizado, pode-se, claramente, observar na TABELA 40 que o rendimento aumenta com o aumento da temperatura.

TABELA 40 - Efeito da temperatura no rendimento da ESC com tolueno à densidade constante de 4 mol.l⁻¹.

Temperatura (K)	η %
593,15	3,9
623,15	5,5
673,15	(3,0) ¹ - (2,4) ²

¹ 17 min extração; ² 110 min de extração à 2,91 mol.l⁻¹.

Para os experimentos realizados à 593,15 K e 623,15 K, onde condições experimentais como o tempo de extração e relação massa solvente : matéria carbonosa, este resultado vem mais uma vez confirmar a observação de que o nível de despolimerização aumenta, elevando-se a temperatura, pois o solvente, com uma mesma densidade, agora é capaz de solubilizar uma maior quantidade de substâncias com peso molecular menor, conforme TABELA 41.

TABELA 41 - Efeito da temperatura na distribuição das frações PLC8 de extratos obtidos na ESC com tolueno a densidade constante de $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$.

T (K)	593,15	623,15	673,15
Tr	1,00	1,05	1,14
P (MPa)	4,66	7,27	11,53
F1	1,33	0,79	4,27
F2	1,00	1,03	1,34
F3	1,00	0,89	1,83
F4	2,60	1,74	5,60
F5	5,85	5,56	10,70
F6	64,01	66,61	63,20
F7	11,27	11,98	5,76
F8	12,94	11,40	7,30
F1-F5	11,78	10,01	23,74
F6	64,01	66,61	63,20
F7-F8	24,21	23,38	13,06

Observa-se que as frações leves F1-F5, para a temperatura de 673,15 K são sempre maiores que aquelas à 593,15 K e 623,15 K, fato este de grande relevância desde que estas frações mais leves apresentam aplicação direta ou são facilmente hidrogenadas a combustíveis ou podem ser utilizadas como insumos para a indústria química. Na FIGURA 14 as frações leves F1-F5 e as pesadas, F7-F8 são agrupadas.

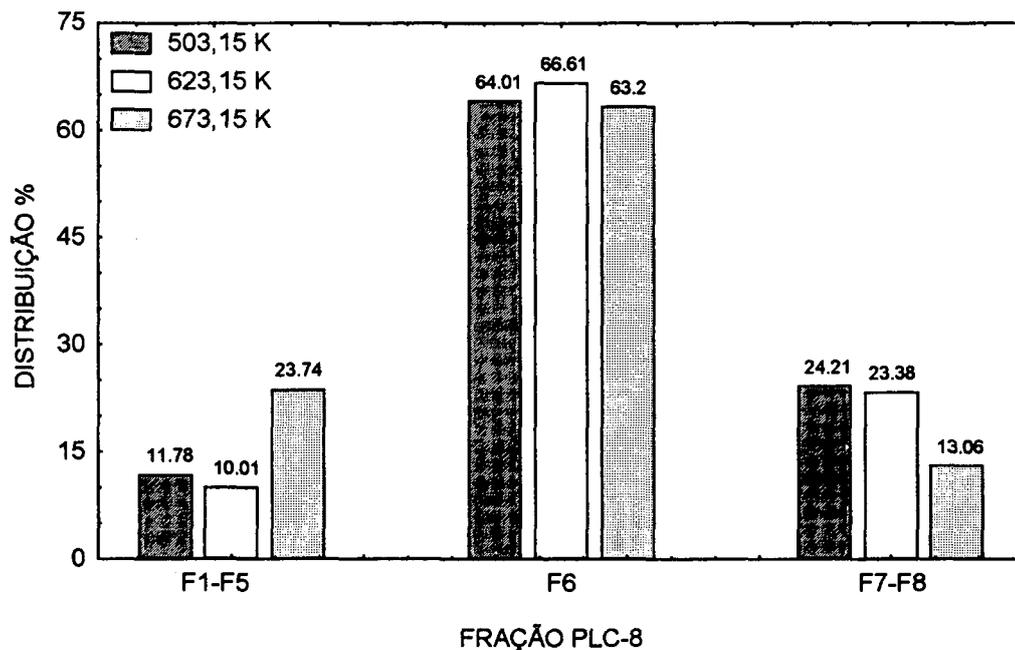


FIGURA 14 - Efeito da temperatura na distribuição das frações PLC8 do extrato obtido por ESC com tolueno à densidade constante de 4 mol.l^{-1} ($\rho = 1,26$).

Observa-se que as frações obtidas pela análise PLC8 para as temperaturas de 593,15 K e 623,15 K são semelhantes. Esta observação aparentemente vem de encontro a constatação anterior, quando se sugeriu que aumentando-se a temperatura de 593,15 K para 623,15 K o nível de despolimerização aumenta. Entretanto, a análise da relação C/H do resíduo - TABELA 39, reforça a observação de que o nível de despolimerização é diferente para cada temperatura.

Enquanto isto, através da distribuição das frações PLC8 obtidas à 673,15 K, fica evidente que esta temperatura representa um nível de despolimerização maior que as duas anteriores, pois a fração de compostos leves F1-F5 dobra, enquanto que a fração de compostos pesados solubilizada cai pela metade, quando comparado com a temperatura de 593,15 K e 623,15 K. Novamente, a fração de resinas permaneceu quase que inalterada.

Para concluir o estudo do efeito da temperatura, analisou-se a composição elementar do extrato da ESC com tolueno - TABELA 42.

TABELA 42 - Efeito da temperatura na análise elementar do extrato obtido na ESC com tolueno a densidade constante de $4,0 \text{ mol.l}^{-1}$.

T (K)	593,15	623,15	673,15
C %	80,93	79,79	83,02
H %	6,34	6,02	7,55
N %	0,79	1,00	0,79
(O+S+MM) %	11,94	13,20	8,64
C / H	12,76	13,25	11,00

Verifica-se que a relação C/H é semelhante para as duas temperaturas inferiores, enquanto que a 673,15 K ocorre uma diminuição desta fração, podendo estar associada à extração de compostos de menor peso molecular, como também com a diminuição da percentagem (O+S+MM) %.

6.3.2 - Efeito da densidade

No estudo do efeito da temperatura na ESC dos compostos voláteis do carvão, verificou-se que a temperatura mais interessante, e do ponto de vista das características do extrato e com relação ao rendimento, foi de 673,15 K (dentro do intervalo estudado).

Por limitações do equipamento não foi possível, entretanto, adotar esta temperatura para os experimentos subseqüentes, optando-se, então, pela máxima temperatura permitida operacionalmente: 623,15 K.

Para a determinação da influência da densidade do fluido supercrítico na extração dos compostos voláteis do carvão, manteve-se a temperatura de extração constante, assim como outros parâmetros como o tempo de extração e a relação massa solvente:massa carbonosa, variando-se a densidade de 3,0 mol.l⁻¹ à 5,0 mol.l⁻¹.

Na TABELA 43 é feita uma comparação da análise elementar e imediata do carvão e do resíduo da ESC com tolueno à 623,15 K, variando-se a densidade de 3,0 à 5,0 mol.l⁻¹.

TABELA 43 - Efeito da densidade na análise elementar e imediata do carvão e do resíduo da ESC com tolueno à 623,15 K ($T_r = 1,05$), comparativo ao carvão original.

Experimento	Carvão		Resíduo	
	-	16	17	18
P(MPa)	-	5,81	7,27	10,95
ρ (mol.l ⁻¹)	-	3,0	4,0	5,0
ρ_r	-	0,95	1,26	1,58
C ^{daf} %	71,00	79,26	77,25	71,36
H ^{daf} %	5,15	3,61	4,11	3,77
N ^{daf} %	1,21	1,44	1,34	1,23
(O+S) ^{daf} %	22,64	15,69	17,29	23,64
Cinzas ^{bs} %	29,1	32,7	35,9	29,7
MV ^{bs} %	29,9	21,5	19,0	22,2
CF ^{bs} %	41,0	45,8	45,1	48,1
PC (KJ.Kg ⁻¹)	24.012	21.179	20.054	22.267
Manutenção PC %	-	88	84	93
C/H	13,79	21,96	18,79	18,93

Desde que os experimentos foram realizados a uma mesma temperatura, atribui-se a redução no teor de MV ao maior poder solvente do fluido supercrítico, causado pelo aumento da densidade, embora este fato não tenha sido observado para o experimento 18

A relação C/H aumentou após a extração, como esperado, e diminuiu à medida que a densidade aumentou, embora não se possa considerar uma diferença numérica entre 4,0 e 5,0 mol.l⁻¹. Observa-se, sim, que existe uma diferença na fração C/H para uma densidade abaixo da densidade crítica com relação às densidades reduzidas maiores que

1, indicando um aumento no poder solvente, sendo possível carregar compostos com maior peso molecular.

Com relação ao rendimento e a conversão, observa-se pela TABELA 44 que aumentando-se a densidade de 3,0 para 5,0 mol.l⁻¹ (5,81-10,95 MPa), tem-se um aumento de 15 % no rendimento, e de 21 % na conversão quando a densidade variou de 3,0 para 4,0 mol.l⁻¹. A baixa conversão do experimento à 5,0 mol.l⁻¹ está fora das expectativas e mais investigações devem ser realizadas para elucidar este fato.

KERSHAW & JEZKO (1982) obtiveram conversões da mesma ordem de grandeza daquelas apresentadas na TABELA 44, com a conversão aumentando até 30,0 MPa, à temperatura constante. Entretanto, deve-se ressaltar que quaisquer comparações devem ser cautelosas devido às diferenças nas características dos carvões de regiões diferentes, principalmente no que concerne ao alto teor de cinzas normalmente observado nos carvões brasileiros.

TABELA 44 - Efeito da densidade no rendimento e conversão na ESC de carvão mineral com tolueno à 623,15 K.

Densidade (mol.l ⁻¹)	Rendimento %	Conversão %
3,0	5,1	14,9
4,0	5,5	18,8
5,0	6,0	11,10

Na distribuição das frações do extrato da análise PLC8 - TABELA 45, um fato muito interessante observado é a drástica redução na fração de resinas - F6, do extrato obtido à 5,0 mol.l⁻¹.

TABELA 45 - Efeito da densidade na distribuição das frações PLC8 de extratos obtidos na ESC com tolueno à 623,15 K.

ρ (mol.l ⁻¹)	3,0	4,0	5,0
P(MPa)	5,81	7,27	10,95
ρ_r	0,95	1,26	1,58
F1	1,74	0,79	1,27
F2	1,92	1,03	0,60
F3	1,45	0,89	0,54
F4	3,73	1,74	1,30
F5	9,76	5,56	6,61
F6	65,91	66,61	39,88
F7	4,43	11,98	38,12
F8	11,06	11,40	11,68
F1-F5	18,6	10,01	10,32
F6	65,91	66,61	39,88
F7-F8	15,49	23,38	49,80

Na FIGURA 15, as frações leves F1-F5 e as pesadas F6-F7 são agrupadas, para observar o efeito da densidade nas características do extrato.

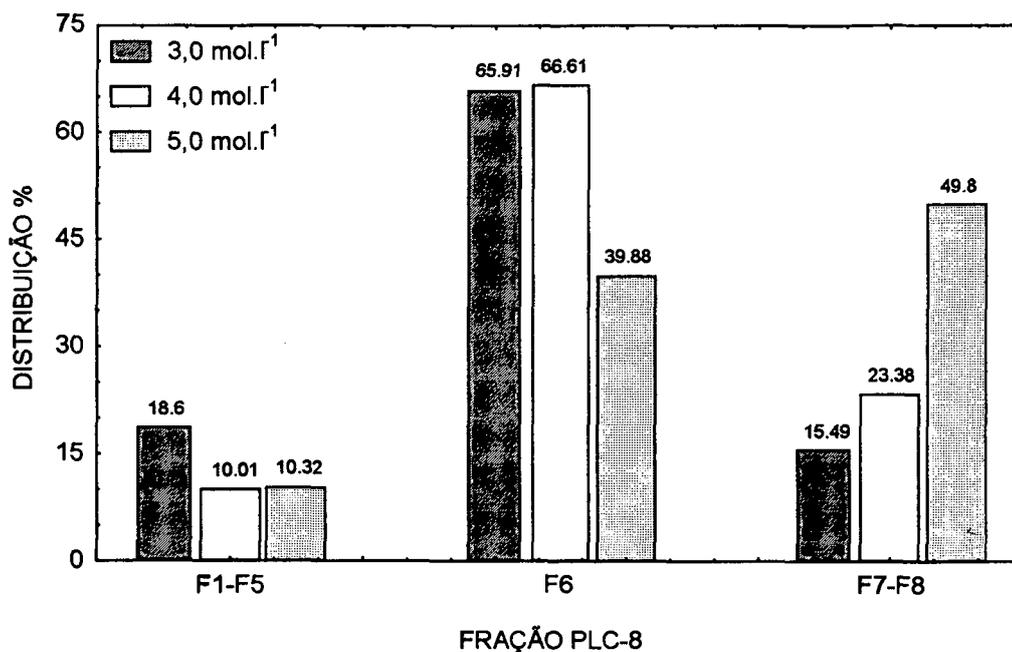


FIGURA 15 - Efeito da densidade na distribuição das frações PLC8 dos extratos obtidos na ESC com tolueno à 623,15K ($T_r=1,05$).

Agora em um mesmo nível de despolimerização térmica - mesma temperatura observa-se que um aumento na densidade faz com que o fluido supercrítico solubilize mais os compostos de maior peso molecular, fato este já previsto pela diminuição da relação C/H no resíduo.

Deve-se então ponderar se o aumento de 15 % no rendimento causado pelo aumento da densidade de 3,0 para 5,0 mol.l⁻¹ (5,81-10,95 MPa) é vantajoso frente ao aumento acentuado das frações mais pesadas à 5,0 mol.l⁻¹, as quais devem sofrer um processo de hidrogenação maior para serem utilizadas.

Na TABELA 46 são ainda apresentadas as percentagens dos compostos da análise elementar do extrato obtido na ESC a várias densidades.

TABELA 46 - Efeito da densidade na análise elementar do extrato obtido na ESC com tolueno à 623,15 K.

ρ (mol.l ⁻¹)	3,0	4,0	5,0
C %	83,78	79,79	78,78
H %	5,96	6,02	6,75
N %	1,16	1,00	0,76
(O+S+MM) %	9,10	13,20	13,72
C / H	14,06	13,25	11,67

Observa-se uma tendência na diminuição da fração C/H no extrato com o aumento da densidade, podendo este fato estar associado ao aumento da fração (O+S+MM), mas apenas um estudo do teor de cinzas - análise termogravimétrica (PEREIRA, 1993) e enxofre do extrato poderia elucidar completamente o porquê desta redução que não corrobora com os resultados anteriormente apresentados.

6.3.4 - Efeito do cosolvente

Para estudar o efeito da adição de 5 mol % de cosolvente no fluido primário - tolueno, utilizou-se o etanol, o NMP e a tetralina.

Na TABELA 47 são apresentadas as análises elementar e imediata dos resíduos, fazendo-se uma comparação destas características com aquelas do carvão antes da extração. É também apresentado o resultado do estudo do teor de enxofre total no resíduo.

TABELA 47 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno na redução do teor de enxofre, na análise elementar e imediata do resíduo da ESC com tolueno e mistura tolueno-cosolvente (95:5 mol %) à 623,15 K e 4,0 mol.l⁻¹.

Cosolvente	Carvão		Resíduo		
	-	sem cosolv.	etanol	tetralina	NMP
P(MPa)	-	7,27	7,65	6,78	6,77
pr	-	1,26	1,45	1,47	1,50
C ^{daf} %	71,00	77,25	76,47	70,92	73,61
H ^{daf} %	5,15	4,11	3,88	3,80	3,94
N ^{daf} %	1,21	1,34	1,43	1,33	1,72
(O+S) ^{daf} %	22,64	17,29	18,22	23,95	20,72
Cinzas ^{bs} %	29,1	35,9	28,9	35,9	28,4
MV ^{bs} %	29,9	19,0	22,8	19,7	23,9
CF ^{bs} %	41,0	45,1	48,3	44,4	47,7
PC (KJ.Kg ⁻¹)	24.012	20.054	22.531	20.054	22.727
Redução S %	-	44	29	41	35
Manutenção PC %	-	84	94	84	95
C/H	13,78	18,79	19,71	18,66	18,68

Os resultados indicam uma considerável redução no teor de enxofre total, redução esta seletiva, dependente do tipo de cosolvente utilizado, e cuja tendência é aproximadamente a mesma do aumento da conversão - TABELA 48.

Observa-se que para todos os casos ocorreu um aumento da relação C/H. Dentre os resíduos, aquele extraído com etanol apresentou uma diminuição maior da quantidade de H, provavelmente indicando a extração seletiva de compostos com baixo peso molecular. Os resíduos das extrações com NMP e tetralina apresentaram uma redução no teor de cinzas da ordem de 2 %, não se podendo tecer nenhuma consideração a respeito, pois não se analisou o teor de cinzas do extrato. Para o NMP, ocorreu um aumento relativo no teor de matéria carbonosa (MV+CF). Considerando-se que a extração de matéria carbonosa seja proporcionalmente maior do que o arraste de cinzas, se houver arraste, a soma MV+CF não poderia ter aumentado e o resultado obtido é consequência, aparentemente, da não evaporação (parcial ou total) ou da reação do solvente formando produtos insolúveis que se depositam na matriz do carvão. Resultado semelhante também foi observado na extração de carvões com CO₂ (experimento 11).

Os resultados de conversão e rendimento são apresentados na TABELA 48.

TABELA 48 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno no rendimento e na conversão da ESC com uma mistura tolueno-cosolvente (95:5 mol %) à 623,15 K e 4 mol.l⁻¹.

Cosolvente	Rendimento %	Conversão %
Sem cosolvente	5,5	18,8
Etanol	4,1	9,9
NMP	-	10,3
Tetralina	-	21,7

Analisando-se os resultados da TABELA 48, observa-se que a maior conversão ocorre tendo a tetralina como cosolvente. Enquanto isto, a adição de etanol e NMP causou uma diminuição da conversão. Aparentemente, a observação que "semelhante dissolve semelhante" se aplica neste caso.

Com relação ao extrato, como já mencionado anteriormente, não foi possível separar o NMP e a tetralina pelo método escolhido neste trabalho - deve-se observar que esta tarefa seria um tanto quanto árdua. Estudou-se, portanto, o efeito da adição de cosolvente na característica do extrato para o experimento com etanol, e os resultados são apresentados na TABELA 49.

TABELA 49 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno nas características do extrato obtido por ESC à 623,15 K e 4,0 mol.l⁻¹, através da análise PLC8.

FRAÇÃO	Sem cosolvente	5,0 mol % etanol
F1	0,79	1,36
F2	1,03	0,68
F3	0,89	0,59
F4	1,74	5,55
F5	5,56	8,04
F6	66,61	69,62
F7	11,98	10,90
F8	11,4	3,26
F1-F5	10,01	16,22
F6	66,61	69,62
F7-F8	23,38	14,16

A fração dos compostos leves - F1-F5, quando o etanol é empregado, é maior do que sem cosolvente. Este resultado é coerente com a expectativa de que a adição de uma molécula pequena como etanol levaria à extração das frações mais leves. Isto também explica a diminuição da relação C/H do extrato - TABELA 50, causada por um aumento da fração de H.

TABELA 50 - Efeito da adição de cosolvente ao tolueno na análise imediata do extrato obtido por ESC com tolueno à 623,15 K e 4,0 mol.l⁻¹.

Cosolvente	Sem cosolvente	etanol
C %	79,79	82,53
H %	6,02	6,59
N %	1,00	1,02
(O+S+MM) %	13,20	9,85
C / H	13,25	12,52

6.3.4 - Efeito da desmineralização

O efeito do teor de cinzas no rendimento e conversão da ESC com tolueno foi estudado através da desmineralização do carvão 9,91 - 8,33 x 10⁻⁴ m (16-20 mesh) utilizado para os outros experimentos.

A TABELA 51 apresenta as características dos resíduos da extração com tolueno à 4,0 mol.l⁻¹ e 623,15 K, mantendo-se constante a razão massa de solvente : matéria carbonosa.

TABELA 51 - Efeito da desmineralização do carvão nas propriedades do resíduo obtido pela ESC com tolueno à 623,15 K e 4,0 mol.l⁻¹.

	não desmineralizado	desmineralizado
C ^{daf} %	77,25	75,44
H ^{daf} %	4,11	4,15
N ^{daf} %	1,34	1,36
(O+S) ^{daf} %	17,29	19,05
Cinzas ^{bs} %	35,9	1,1
MV ^{bs} %	19,0	26,9
CF ^{bs} %	45,1	72,0
PC (KJ.Kg ⁻¹)	20.054	32.438
C/H	18,80	18,18

Primeiramente, devido a retirada das cinzas, observa-se um aumento no poder calorífico do resíduo.

Observa-se que a relação C/H permaneceu praticamente inalterada, indicando que um mesmo nível de despolimerização foi atingido e que, portanto, um maior teor de cinzas não teria efeito sobre a despolimerização. Indica também que a distribuição das frações no extrato são semelhantes, se as tendências apresentadas nos outros experimentos forem seguidas.

Quando se observa o efeito da desmineralização no rendimento e na conversão no resíduo da ESC - TABELA 51, pode-se sugerir que além da mudança causada pela maior

disponibilidade relativa da matéria carbonosa - o carvão é constituído basicamente por matéria orgânica, a retirada das cinzas contribui para um aumento no rendimento, já que ambas as extrações foram realizadas a uma mesma temperatura e densidade de solvente. Quanto à conversão, observa-se pela TABELA 52 uma diminuição quando o carvão foi desmineralizado, possivelmente por uma mudança na estrutura da matriz do carvão.

TABELA 52 - Efeito da desmineralização do carvão no rendimento e conversão da ESC com tolueno à 623,15 e 4,0 mol.l⁻¹.

Carvão	Rendimento %	Conversão %
não desmin.	5,5	18,8
desmineralizado	6,5	11,9

Talvez este efeito seja devido a um arraste preferencial de compostos que seriam levados a produtos de combustão, ocorrido durante o procedimento de desmineralização. Sabe-se que a matéria mineral presente no carvão atua geralmente como um catalisador e sua ausência pode reduzir ou desacelerar as reações de formação de produtos de combustão.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 - Conclusões

A unidade experimental projetada neste trabalho mostrou-se capaz de fornecer resultados relevantes para algumas conclusões relativas a fenômenos que envolvem a extração com fluido supercrítico (ESC) de carvões minerais.

O emprego de CO₂ e cosolventes não apresentou, em nenhum momento, resultados que pudessem ser julgados de interesse, no que se refere a obtenção de produtos líquidos, ainda que o mesmo tenha se mostrado seletivo. Entretanto, os produtos não condensáveis produzidos durante este procedimento não foram objeto de estudo e portanto nada se pode concluir sobre o seu potencial de utilização. OS

Com relação aos experimentos realizados com tolueno supercrítico, observou-se que maiores conversões e rendimentos são atingidos quando a temperatura é aumentada de 593,15 K para 673,15 K. Conclui-se, portanto, que aumentos na conversão estão relacionados a aumentos do rendimento da pirólise do carvão e não com a proximidade do ponto crítico do solvente. Entretanto, se ambas condições pudessem ser satisfeitas simultaneamente, acredita-se que a conversão seria maximizada.

Com relação ao estudo da pressão, concluiu-se que um aumento na densidade do solvente por um aumento na pressão, conduz a um aumento no rendimento e na conversão.

A ESC mostrou-se capaz de diminuir significativamente o teor de enxofre presente no carvão mineral, atingindo-se reduções da ordem de 40 %. Observou-se, também, que a adição de cosolventes tornou o processo seletivo, sendo possível, portanto, otimizar o arraste de enxofre pela seleção de uma mistura solvente/cosolvente adequada. Os resultados aqui obtidos abrem promissoras perspectivas no que concerne à redução do impacto ambiental através da remoção de enxofre por ESC.

A adição de tetralina ao tolueno causou um aumento da ordem de 15 % na conversão obtida à 623,15 K e 6,77 MPa; entretanto, este solvente é semelhante aos compostos presentes no extrato e está sujeito a reações indesejáveis nas condições de extração utilizadas.

Com o estudo do efeito da desmineralização, ainda que em um estágio preliminar, pode-se concluir que uma redução no teor de cinzas causa um aumento no rendimento, acompanhado de uma redução na conversão. Isto leva a crer que o efeito da presença de cinzas no carvão é negativo, quando se deseja maximizar a formação de produtos líquidos.

Através das diversas análises PLC8 e CHN dos extratos da ESC conclui-se que a temperatura, pressão e adição de cosolventes são variáveis que podem ser otimizadas para a maximização das frações mais leves do extrato, tornando os produtos líquidos da extração mais nobres. Justifica-se a otimização destas variáveis no que concerne à obtenção de produtos de menor peso molecular tendo em vista a aplicação dos mesmos como combustíveis ou insumos para a indústria química. A este respeito, deve-se

considerar, também, a fração de resinas - geralmente em proporções maiores que 50 %, dado o seu grande potencial de utilização após conversão a produtos mais leves.

A análise CHN mostrou-se um valioso subsídio para se fazer inferências sobre o grau de despolimerização causado pelas condições de temperatura e o efeito da pressão e da adição de cosolventes nas características do resíduo e do extrato obtido.

Observa-se ainda que o resíduo da ESC mantém muito de seu poder calorífico, podendo ser utilizado para processos convencionais de conversão.

A modelagem trifásica com três componentes mostrou-se satisfatória em prever dados da literatura, dentro dos limites propostos, sendo uma abordagem totalmente preditiva utilizada para interpretar o efeito dos cosolventes na ESC de carvões minerais.

7.2 - Sugestões

Equipamento, procedimento experimental e procedimento analítico:

- construir um extrator que suporte extrações com temperaturas de até 873,15 K e pressões da ordem de 30,0 MPa, para a otimização destas variáveis e estudo de outros fluidos primários;

- construir uma camisa com uma extremidade aberta e a outra com uma peneira com malha bem reduzida (por exemplo 400 mesh), de maneira que encaixe perfeitamente dentro do extrator, mas com uma altura um pouco menor. Dentro desta camisa seria colocado o carvão para a extração evitando perdas durante o descarregamento, permitindo

ainda embebecer o leito de carvão completamente antes da extração. A viabilização desta camisa tornaria possível a extração em batelada, sem nenhuma alteração adicional no equipamento.

- caracterizar cromatograficamente dos gases não condensáveis, para a avaliação da possibilidade de sua utilização (por exemplo como gás pobre para combustão);
- analisar o teor de cinzas e a caracterização da distribuição do extrato em termos do seu peso através de análise termogravimétrica;
- analisar o teor de enxofre do extrato;
- analisar as propriedades físicas do resíduo da extração.

Trabalhos futuros

- determinar, como primeira atitude, a temperatura que maximize o rendimento da pirólise;
- realizar um teste “em branco”; ou seja, submeter a amostra de carvão uma determinada temperatura (já otimizada) durante um período de extração pré-determinado, analisando, então, o resíduo e o extrato;
- minimizar o tempo de extração e permanência do carvão dentro do extrator evitando reações indesejáveis;
- estudar a extração supercrítica tendo como fluido supercrítico a água;
- utilizar uma mistura de solventes cuja temperatura crítica seja próxima da região de maior rendimento da pirólise;

- utilizar modelos de despolimerização da estrutura carbonosa para buscar uma otimização das variáveis de extração no sentido de obter maiores quantidades de produtos líquidos;

- com relação a modelagem trifásica, utilizar melhores modelos de coeficiente de atividade e fugacidade e parâmetros estimados a partir de dados binários para tentar prever melhor o equilíbrio trifásico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ANGUS, S., ARMSTRONG, B., REUCK, K.M.(ed.) **International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide**. 1 ed. Oxford: Pergamon Press, 1976. 385p.
- 2 - ARAÚJO, Luiz Antônio. **Siderurgia**. São Paulo: Ed. FTD S.A., 1967. 483p.
- 3 - BARNAKOV, C.N., VOLGIN, A.A., AKSYENOVA, O.P. Gas extraction using tetrtalin-water mixtures of a Barzas liptobiolith coal. **Fuel**, [s.l.], v. 70, August, p. 1005-1006, 1991.
- 4 - BRENNECKE, J., ECKERT, C.A. Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design. **AIChE Journal**, [s.l.], v. 35, n. 9, p. 1049-1427, 1989.
- 5 - BRUNNER, G. Selectivity of supercritical compounds and entrainers with respect to model substances. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 10, [s.n.], p. 289-298, 1983.
- 6 - CALLEN, H.B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1987. 493p.

7 - CANEL, M., HEDDEN, K., WILHELM, A. Hydrogenating supercritical coal extraction with toluene, tetralin, molecular hydrogen and their mixtures. **Fuel**, [s.l.], v. 69, p. 471-475, April, 1990.

8 - CANJAR, L.N., MANNING, F.S. **Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for gases**. Gulf Publ. Co., 1967.

9 - CASTIER, M., 1994. Comunicação pessoal. Escola de Química, UFRJ.

10 - CHEN, J.N., MUCHMORE, C.B., LIN, T.C., TEMPELMEYER, K.E. **Fuel Process Technol.**, v. 11, p. 289, 1985, apud KERSHAW, J.R. **Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.

11 - CONSELHO DE IMPLANTAÇÃO DO COMPLEXO CARBOQUÍMICO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL - CONCABRO, [s.n.], 1980, Porto Alegre. **Subsídios a uma política carboquímica estadual**. Porto Alegre: Ed. Fundação de Economia e Estatística. 1980. 229p.

12 - DESHPANDE, G.V., HOLDER, G.D., BISHOP, A.A., GOPAL, J., WENDER, I. Extraction of Coal Using Supercritical Water. **Fuel**, [s.l.], v. 63, [s.n.], p. 956-960, July, 1984.

13 - DIAGNÓSTICO DO CARVÃO MINERAL CATARINENSE (DCMC), 1980, Florianópolis, SC. IOESC, 1980. 77p.

14 - DIN, F. (ed.). **Thermodynamic Functions of Gases**. London: Butterworths, 1962.

15 - DOBBS, J.M., WONG, J.M., JOHNSTON, K.P. Nonpolar co-solvents for solubility enhancement in Supercritical Carbon Dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, [s.l.], v. 31, n. 3, p.303-308, 1986.

16 - DOBBS, J.M., WONG, J.M., LAHIERE, R.J., JOHNSTON, K.P. Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v.26, [s.n.], p. 56-65, 1987.

17 - ELLIOTT, Martin A. (ed.). **Chemistry of Coal Utilization**. 2 ed. John Wiley & Sons, 1981. 2374p.

18 - FORNARI, R.E., ALESSI, P., KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 57, [s.n.], p. 1-33, 1990.

19 - GAF Corporation. **NMP, n-methyl-2-pyrrolidone, Handbook**. New York: GAF Corporation, 1972. 368p.

- 20 - GANGOLI, N., THODOS, G. Liquid Fuels and Chemical Feedstocks from Coal by Supercritical Gas Extraction. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, [s.l.], v. 16, n. 3, p. 208-216, 1977.
- 21 - GARCIA, R., MEIRA, C.A. Gaseificação de Carvão: Processos Comerciais e Exemplos de sua Aplicação. **Boletim Técnico da Petrobrás**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 216-222, 1981.
- 22 - GAUDIO, A.G. Influência dos carvões brasileiros nas características dos modernos geradores de vapor. **IBP**, São Paulo, v.1, c 09, p. 113-147, 1977.
- 23 - GMEHLING, J., ONKEN, V. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, **Dehcema**, Berlin, 1977.
- 24 - GURDIAL, F.S., MACNAUGHTON, D.L.T., FOSTER, N.R. Influence of Chemical Modifiers on the Solubility of o - and m-Hydroxybenzoic Acid in Supercritical CO₂. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v. 32, n. 7, p. 1488-1497, 1993.
- 25 - HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M., SCOTT, R. **Regular and Related Solutions - The Soluility of Gases, Liquids and Solids**. New York: van Nostrand Reinhd Company, 1970.

- 26 - HONG, S.P., LUKS, K.D. Multiphase equilibria of the mixture carbon dioxide+ tolueno + naphthalene. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 74, [s.n.], p. 133-144, 1992.
- 27 - JOHNSTON, K.P., PECK, D.G. Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive Is It? **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v. 28, [s.n.], p. 1115-1125, 1989.
- 28 - JOSÉ, H.J., KUHNEN, N., MENDES, K.G.X. Influência do tratamento ácido sobre a estrutura de carvões catarinenses. Poster, XXII ENEMP, 1994. Florianópolis - SC.
- 29 - KARAM, H.S., McNAIR, H.M., LANÇAS, F.M. **Lc-Gc**, [s.l.], v. 5, [s.n.], p. 41, 1987.
- 30 - KERSHAW, J.R., **Fuel Process. Technol.**, v. 5, p. 241, 1982, apud KERSHAW, J.R., **Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.
- 31 - KERSHAW, J.R. **Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.
- 32 - KERSHAW, J.R., BAGNELL, L.J. Extraction of brown coals with supercritical fluid mixtures: Implications for coal structure. **Fuel**, [s.l.], v. 66, [s.n.], p. 1739-1741, December, 1987.

- 33 - KERSHAW, J.R., JEZKO, J. Supercritical Gas Extraction of South African Coals. **Separation Science and Technology**, [s.l.], v. 17, n. 1, p. 151-166, 1982.
- 34 - KERSHAW, J.R., OVERBEEK, J.M. Supercritical gas extraction of coal with hydrogen-donor solvents. **Fuel**, [s.l.], v. 63, [s.n.], p. 1174-1177, August, 1984.
- 35 - KERSHAW, J.R., SMART, P.J. Extraction of Coal-Tar Pitch with Supercritical Toluene. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 155-163, 1993.
- 36 - KURNIK, R.T., HOLLA, S.J., REID, R.C. Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene. **J. Chem. Eng. Data**, [s.l.], v. 26, n. 1, p. 47-51, 1981.
- 37 - LANÇAS, F.M., De MARTINS, B.S., MATTA, M.H.R., Supercritical Fluid Extraction (SFE) Using an Inexpensive "Home Made" System. **Journal of High Resolution Chromatography**, [s.l.], v. 13, [s.n.], p. 838-839, December, 1990.
- 38 - LANÇAS, F.M., MATTA, M.H.R., HAYASIDA, L.J., CARRILHO, E. Supercritical Fluid Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Coal Off-Line CGC-MS Analysis. **Journal of High Resolution Chromatography**, [s.l.], v. 14, [s.n.], p. 633-635, September, 1991.

- 39 - LANÇAS, F.M., VILEGAS, J.H.Y., MARTINS, S., GOBATO, E.A.F. Chromatographic Characterization of Thermally Upgraded Products from Alternative Fuels. **Journal of High Resolution Chromatography**, [s.l.], v. 17, [s.n.], p.237-244, April, 1994.
- 40 - LEMERT, R.M., JOHNSTON, K.P. Solid-Liquid-Gas Equilibria in Multicomponent Supercritical Fluid Systems. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 45, [s.n.], p. 265-286, 1989.
- 41 - LEMERT, R.M., JOHNSTON, K.P. Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s.l.], v. 30, [s.n.], p. 1222-1231, 1991.
- 42 - LEVELT-SENGERS, J.M.H. Critical behavior in fluids. Em **High Pressure Technology**, v. 2, ed. por I.L. Spain, Dekker, 1979 apud WALAS, S.M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Boston: Butterworth Publishers, 1985. 671p.
- 43 - LUXON, S.G.(ed.) **Hazards in the chemical laboratory**. 5 ed. Great Britain: The Bath Press, 1992. 675p.
- 44 - MADDOCKS, R.R., GIBSON, J., WILLIAMS, D.F. Supercritical Extraction of Coal. **Coal Processing Technology**, [s.l.], v. 75, n. 6, p. 49-55, 1979.

45 - MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, [s.l.], v. 11, p. 431, 1963.

46 - MCHUGH, M., KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extraction**. Boston: Butterworths, 1986. 507p.

47 - MCHUGH, M, PAULATTIS, M.E. Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. **Chem. Eng. Data**, [s.l.], v. 25, p. 326-329, 1980.

48 - NEAVEL, R.C. **Fuel**, v. 55, p. 237, 1967, apud KERSHAW, J.R., OVERBEEK, J.M. Supercritical gas extraction of coal with hydrogen-donor solvents. **Fuel**, [s.l.], v. 63, [s.n.], p. 1174-1177, August, 1984.

49 - PEREIRA, Delma Martins: **Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Asfaltenos Extraídos de Carvão Mineral**. São Carlos: USP, 1987. 93p. Dissertação (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, 1987.

50 - PEREIRA, Delma Martins. **Extração de Matéria Orgânica de Carvão Mineral com Álcoois no Estado Supercrítico**. São Carlos: USP, 1993, 119p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, 1993.

51 - PETERS, C.J., RIJKERS, M.P.W.M., DE ROO, J.L., DE SWAAN ARONS, J. Phase Equilibria in binary mixtures of near-critical propane and poly-aromatic hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v.52, [s.n.], p. 373-387, 1989.

52 - PRAUSNITZ, J.M. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1969. 523p.

53 - PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T.F., GRENS, E.A. **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1980. 353p.

54 - PRAUSNITZ, J.M., CHUEH, P.L. **Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1968. 239p.

55 - REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977. 688p.

56 - RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., SOLLWEG, J.A., DANIELS, J.A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Thecnology**, [s.l.], v. 40, n. 6, p. 55-64, 1986.

57 - ROCHA, S.R.P., OLIVEIRA, J.V., d'ÁVILA, S.G. Seleção de co-solventes para extração a altas pressões de produtos naturais utilizando-se dióxido de carbono. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, [s.l.], v. 14 (supl.), p.108-117, dezembro, 1994.

58 - ROCHA, S.R.P., OLIVEIRA, J.V., d'ÁVILA, S.G. A three-phase ternary model for CO₂-solid-liquid equilibrium at moderate pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**. Aceito para publicação. 1995.

59 - ROWLINSON, J.S., SWINTON, F.L. **Liquid and Liquid Mixtures**. 3 ed. London: Butterworth Scientific, 1981. 328 p.

60 - SAKAKI, T., SHIBATA, M., ADACHI, Y., HIROSUE, H. Supercritical fluid extraction of coal under pyrolysis conditions. **Fuel**, [s.l.], v. 73, n. 4, p. 515-520, 1994.

61 - SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 622p.

62 - SCHAEFFER, S.T., ZALKOW, L.H., TEJA, A.S. Solubility of monocrotaline in supercritical carbon dioxide and carbon dioxide-ethanol mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 43, [s.n.], p. 45-56, 1988.

- 63- SCHMITT, W.J., REID, R.C. Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids. **J. Chem. Eng. Data**, [s.l.], v. 31, [s.n.], p. 204-212, 1986.
- 64- SHISHIDO, M., MASHIKO, T., ARAI, K. Cosolvent effect of tetralin or ethanol on supercritical toluene extraction of coal. **Fuel**, [s.l.], v. 70, [s.n.], p. 545-549, 1990.
- 65- SHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, Albany, v. 24, n. 11, p. 1851-1856, 1984.
- 66- SIMEONS, Charles, M.A. **Coal: Its Role in Tomorrow's Technology**. London: Pergamon Press, 1978. 313p.
- 67- SINGH, H., YUN, S.L.J.Y., MACNAUGHTON, D.L.T., FOSTER, N.R. Solubility of Cholesterol in Supercritical Ethane and Binary Gas Mixtures Containing Ethane. **Ing. Chem. Res.**, [s.l.], v. 32, n. 11, p. 2841-2848, 1993.
- 68- STRYJEK, R., VERA, J.H.. PRSV: An improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. **The Canadian J. of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 64, [s.n.], p. 323-333, April, 1986.

69 - SUNOL, Aydin Kemal. **Supercritical Extraction of Coal**. Ph.D. Dissertation. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1982. 233p.

70 - TAGUCHI, G. **Introduction to quality engineering: Designing Quality into Products and Processes**. 7 ed. New York: Quality Resources, 1986. 191p.

71 - VASILAKOS, N.P., DOBBS, J.M., PARISI, A.S. Solvent Effects in Supercritical Extraction of Coal. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, [s.l.], v. 24, n. 1, p 121-128, 1985.

72 - ZHUSE, T.P. Vesnik Akad. Nauk S.S.S.R., 1959, 29,47, apud WILLIAMS, D.F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 36, [s.n.], p.1769-1788, 1981.

73 - YANAGIUCHI, M., KATO, T., UEDA, T., MATUBARA, K., ARAI, K., INOMATA, H., SAITO, S. Separation and purification of indole from coal tar by supercritical fluid extraction. **Journal of Chemical Eng. of Japan**, [s.l.], v. 26, n. 2, p. 153-158, 1993.

74 - WILHELM, A., HEDDEN, K. Fuel, v. 65, p. 1209, 1986, apud KERSHAW, J.R. Supercritical Fluids in Coal Processing. **The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.

75 - WILLIAMS, D.F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 36, [s.n.], p.1769-1788, 1981.

76 - WILLIAMS, D.F., MARTIN, T.G. Gas Extraction of a Western Sub-bituminous Coal. AF-699, RP-799-1, Final Report, National Coal Board apud MADDOCKS, R.R., GIBSON, J., WILLIAMS, D.F. Supercritical Extraction of Coal. **Coal Processing Technology**, [s.l.], v. 75, n. 6, p. 49-55, 1979.