

CLÁUDIO DARIVA

**EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CARVÃO
MINERAL UTILIZANDO SOLVENTES DOADORES DE HIDROGÊNIO**

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 grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

FLORIANÓPOLIS

1996

CLÁUDIO DARIVA

**EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DO CARVÃO
MINERAL UTILIZANDO SOLVENTES DOADORES DE HIDROGÊNIO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso
de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela comissão formada por:



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
(Presidente)



Prof. Dr. Humberto Gracher Riela
(Membro)



Prof.ª Dra. Elina Bastos Caramão
(Membro)

Florianópolis, 21 de agosto de 1995

A toda minha família em nome de meus pais, Emílio Dariva e Geni Fiorezze Dariva, pela formação, confiança e carinho.

A Silvia Maria Egues, pelo amor, dedicação e, principalmente, pelo sorriso e companheirismo diário.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Vladimir de Oliveira pela orientação, dedicação, confiança e amizade que muito contribuíram em minha formação acadêmica.

Ao professor Ernesto Raiser Neto pela utilização da balança, estufa e mufla do Laboratório de Engenharia Ambiental do Depto. de Engenharia Química da UFSC.

Ao professor Humberto Gracher Riella pela utilização dos moinhos do Laboratório de Materiais do Depto. de Engenharia Química da UFSC.

À professora Elina Bastos Caramão, do Instituto de Química de Porto Alegre - UFRGS pela colaboração.

À professora Maria Goreti Valle pelo valioso auxílio durante a realização dos experimentos, pelas análises do extrato e pela amizade.

À ELIANE Revestimentos Cerâmicos, e em especial ao Eng. José Celso Barbosa Jr., pelo fornecimento das amostras de carvão.

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

Ao Alexandre Keller Albalustro pela ajuda durante os experimentos e pela amizade.

À Valdete Wronski Ricardo pelo auxílio durante a medida do poder calorífico dos resíduos.

Ao Edivilson Silva pela prestatividade, profissionalismo e amizade.

À Vanda Jourdan pela correção ortográfica e gramatical.

Ao casal Vanda e Renato por existirem.

Em especial aos amigos Adriano, Caxa, Ciumara, Débora, Frank, Giane, Luiz, Ricardo, Sandro, Tião, Tigre e Tio pela amizade.

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

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 O CARVÃO MINERAL	5
2.1 CARVÃO	5
2.2 ESTRUTURA QUÍMICA.....	7
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO.....	9
2.3.1 <i>Análise elementar</i>	9
2.3.2 <i>Análise imediata</i>	11
2.3.3 <i>Poder calorífico (PC)</i>	12
2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO DO CARVÃO	13
2.4.1 <i>Pirólise</i>	13
2.4.2 <i>Combustão</i>	13
2.4.3 <i>Gaseificação</i>	14
2.4.4 <i>Liquefação</i>	15
CAPÍTULO 3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	18
3.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.....	18

3.2 O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	20
3.2.1 Condições críticas	20
3.2.2 Propriedades da região crítica	22
3.2.3 Métodos experimentais	23
3.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CARVÕES MINERAIS	26
3.3.1 Tipos de reatores para ESC de carvão	28
3.3.2 Propriedades do carvão mineral	30
3.3.3 Solventes	33
3.3.3.1 Extração com CO ₂	35
3.3.3.2 Extração com parafinas	35
3.3.3.3 Extração com água	36
3.3.3.4 Extração com álcoois	38
3.3.3.5 Co-solventes	39
3.3.4 Variáveis de processo	41
3.3.4.1 Temperatura	41
3.3.4.2 Pressão	45
3.3.4.3 Tempo de extração	47
3.3.5 O Extrato	48
3.3.6 O Resíduo	54
3.3.7 Vantagens e desvantagens da ESC de carvões minerais	56
CAPÍTULO 4 MATERIAL E MÉTODOS	58
4.1 INTRODUÇÃO	58

4.2 JUSTIFICATIVA EXPERIMENTAL	59
4.2.1 <i>O carvão utilizado</i>	59
4.2.2 <i>Escolha do solvente</i>	60
4.2.3 <i>Variáveis e região experimental estudadas</i>	63
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	67
4.4 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	75
4.4.1 <i>Descrição do equipamento</i>	75
4.4.2 <i>Procedimento experimental</i>	77
4.5 ANÁLISES DO EXTRATO E RESÍDUO.....	81
4.5.1 <i>Extrato</i>	81
4.5.2 <i>Resíduo</i>	83
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1 ETANOL COMO SOLVENTE PRIMÁRIO.....	85
5.1.1 <i>Rendimento do Processo</i>	85
5.1.2 <i>O Extrato</i>	91
5.1.3 <i>O resíduo</i>	99
5.2 ISOPROPANOL COMO SOLVENTE PRIMÁRIO.....	102
5.2.1 <i>Rendimento do Processo</i>	102
5.2.2 <i>O extrato</i>	106
5.2.3 <i>O resíduo</i>	114
5.2.4 <i>Comparações entre os solventes</i>	117
5.2.4.1 <i>Gaseificação</i>	120

5.2.4.2 Teor de enxofre dos resíduos.....	122
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	124
6.1 CONCLUSÕES	124
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
6.2.1 <i>Equipamento e procedimento experimental</i>	127
6.2.2 <i>Trabalhos futuros</i>	128
CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

LISTA DE TABELAS

1	Classificação de carvões segundo a A.S.T.M. D 388 (ARAÚJO, 1967).....	6
2	Análise elementar, análise imediata e poder calorífico de um carvão da região Sul do Brasil (Carvão 1 - ROCHA, 1995) e de um carvão norte americano (carvão 2 - VASILAKOS et al., 1985).....	12
3	Produtos formados e suas aplicações durante a gaseificação de carvões de acordo com o meio gaseificante utilizado.....	15
4	Temperatura crítica, pressão crítica e massa específica crítica de alguns compostos de interesse na ESC.....	21
5	Propriedades físicas e de transporte de uma substância pura.....	22
6	Classificação dos métodos experimentais de equilíbrio de fases a elevadas pressões.....	24
7	Comparação da análise elementar e do poder calorífico entre o carvão alimentado e o extrato obtido por ESC com tolueno (WILLIAMS & MARTIN, 1978).	49
8	Identificação de alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de um carvão proveniente de Candiota - RS, por ESC (LANÇAS et al., 1991)....	50
9	Comparação da composição dos extratos obtidos por ESC de um carvão brasileiro (mina de Candiota - RS), pelos métodos estático e dinâmico (LANÇAS et al., 1991).....	52

10	Comparação da análise imediata, análise elementar e poder calorífico entre o carvão original e o resíduo da ESC de um carvão betuminoso com tolueno (VASILAKOS et al., 1985).	55
11	Análise imediata, poder calorífico e análise elementar do carvão empregado neste trabalho.	59
12	Procedência e teor de pureza dos álcoois utilizados.	62
13	Pressões e temperaturas críticas dos solventes utilizados, com e sem co-solvente. .	68
14	Experimentos utilizando etanol como solvente primário.	70
15	Experimentos utilizando isopropanol como solvente primário.	70
16	Plano experimental com as variáveis normalizadas.	71
17	Padrões, eluentes e frações coletadas usando-se o método de fracionamento por Cromatografia Líquida Preparativa de Adsorção (PLC8).	82
18	Rendimento , massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas com etanol como solvente primário.	86
19	Comparação entre os rendimentos experimentais e preditos pelo modelo empírico na ESC de carvões utilizando-se etanol como solvente primário.	88
20	Efeitos estimados das variáveis, com as respectivas incertezas, no rendimento da ESC de carvões com etanol como solvente primário.	89
21	Características dos extratos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS com etanol como solvente primário, em função de temperatura, pressão e adição de água.	92

22	Comparação entre os resultados experimentais das frações agrupadas do extrato e preditos pelo modelo, quando etanol foi utilizado como solvente primário.	93
23	Efeitos estimados, com as respectivas incertezas, das variáveis nas frações do extrato obtido da ESC do carvão de Butiá-RS, com etanol como solvente primário	94
24	Características dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS, com etanol como solvente primário, em função da temperatura, pressão e adição de água.	100
25	Rendimento, massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas com isopropanol como solvente primário	103
26	Comparação entre os rendimentos experimentais e preditos pelo modelo empírico na ESC de carvões utilizando-se isopropanol como solvente primário.....	104
27	Efeitos estimados das variáveis, com as respectivas incertezas, no rendimento líquido da ESC de carvões com isopropanol como solvente primário.	105
28	Características dos extratos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá com isopropanol como solvente primário, em função de temperatura, pressão e adição de água.	107
29	Comparação entre os resultados experimentais das frações agrupadas do extrato e preditos pelo modelo, quando isopropanol foi utilizado como solvente primário.	108
30	Efeitos estimados das variáveis, com as respectivas incertezas, nas frações do extrato obtido da ESC do carvão de Butiá-RS, com isopropanol como solvente primário	109

31	Características dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS, com isopropanol como solvente primário, em função da temperatura, pressão e adição de água.....	115
32	Rendimento, massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas adicionais, com isopropanol e água como solventes.	117
33	Características dos extratos obtidos nas corridas de ESC do carvão de Butiá-RS, com etanol, isopropanol e água como solventes.....	118
34	Características dos resíduos obtidos nas corridas de ESC do carvão de Butiá com etanol, isopropanol e água como solventes.	121
35	Reatividade do carvão original e resíduos das extrações, que proporcionaram o maior rendimento para ambos os solventes, ao CO ₂ a 950 °C.	121
36	Índices de reatividade ao CO ₂ relativos ao padrão CIENTEC e ao carvão original.....	121
37	Teores de enxofre do carvão original e dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS.....	123

LISTA DE FIGURAS

1	Modelo molecular de um carvão betuminoso.....	8
2	Diagrama P x T para uma substância pura.....	21
3	Diagrama característico ρ_R x P_R de uma substância pura.....	23
4	Esquema representativo de um processo de extração supercrítica, composto por: (A) reservatório de solvente, (B) bomba de alta pressão, (C) reator, (D) válvula de expansão e (E) vaso coletor.....	25
5	Resultados de uma extração supercrítica não-isotérmica de carvões. Perfil de temperatura no reator com o tempo, a taxa de formação de líquidos e gases em função da temperatura e o rendimento acumulado em função da temperatura.....	44
6	Efeito do aumento da pressão, sob temperatura constante, no rendimento da ESC de carvões minerais (KERSHAW e SMART, 1993).....	46
7	Efeito do aumento da pressão, sob temperatura constante, na conversão da ESC de carvões minerais (KERSHAW e JEZKO, 1982).....	47
8	Esboço do Equipamento Experimental para ESC de carvões (A - reservatório de solvente; B - bomba de alta pressão; C - sistema de pré-aquecimento do solvente; D - extrator com sistema de aquecimento; E - transdutor de pressão; F - célula coletora; G - <i>trap</i>).....	75
9	Vista geral da unidade de bancada para ESC de carvões.....	79

10	Vista parcial da unidade de bancada para ESC de carvões, enfocando o extrator, a válvula micrométrica e o sistema de aquisição do extrato + solvente.	80
11	Efeito da temperatura, pressão e adição de co-solvente no rendimento da ESC com etanol como solvente primário.	90
12	Efeito da temperatura e pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com etanol puro como solvente.	95
13	Efeito da temperatura e pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com etanol + 10 mol % de água como solvente.	96
14	Efeito da temperatura e pressão na relação C/H do extrato obtido pela ESC, com etanol como solvente primário.	98
15	Efeito da temperatura e pressão na relação C/H do resíduo obtido pela ESC, com etanol como solvente primário.	101
16	Influência da temperatura, pressão e adição de co-solvente no rendimento da ESC, com isopropanol como solvente primário.	106
17	Efeito da temperatura e pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com isopropanol puro como solvente.	111
18	Efeito da temperatura e pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com isopropanol + 10 mol % de água como solvente.	112
19	Efeito da temperatura e pressão na relação C/H do extrato obtido pela ESC, com isopropanol como solvente primário.	113
20	Efeito da temperatura e pressão na relação C/H do resíduo obtido pela ESC, com isopropanol como solvente primário.	116

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a extração supercrítica de um carvão mineral da mina de Butiá-RS com solventes doadores de hidrogênio. Neste sentido, foi projetada uma unidade experimental de bancada semi-contínua para avaliar os efeitos de temperatura, pressão e adição de co-solvente (água) sobre o rendimento e características dos produtos da extração, extrato e resíduo, utilizando-se dois álcoois, etanol e isopropanol, como solventes primários. Os experimentos foram realizados dentro da região de pirólise do carvão - 598 a 698 K e em pressões de até 12,5 MPa, sendo que a concentração de água adicionada ao álcool foi de 10 mol %. Rendimentos de até 8,5 % em base seca e livre de cinzas foram obtidos e, para ambos os solventes, foi observado que a elevação de temperatura e pressão resulta em aumentos no rendimento do processo, enquanto que uma tendência contrária ocorreu com a adição de co-solvente. Os extratos e resíduos obtidos foram analisados quanto à sua análise elementar, onde foi verificado que o extrato possui uma relação atômica C/H menor que aquela do carvão original, enquanto o resíduo apresentou uma tendência contrária, evidenciando a extração de compostos mais ricos em hidrogênio. Os extratos foram adicionalmente fracionados pelo método de Cromatografia Líquida Preparativa, PLC-8, onde foi observado que a fração dos componentes mais leves é aumentada, em detrimento dos compostos de maior peso molecular, quando se eleva a temperatura. Uma tendência contrária, quanto ao fracionamento PLC-8, foi observada na elevação da pressão. Quando o isopropanol foi utilizado como solvente primário, pronunciados efeitos de interação entre as variáveis foram observados sobre as frações dos componentes intermediários e pesados, sendo que tal fato não ocorreu para o etanol. O poder calorífico dos resíduos manteve-se sempre em um nível maior do que 82 %, sendo que em alguns casos aumentou, em comparação àquele do carvão original. A taxa de reatividade dos resíduos, que proporcionaram o maior rendimento para ambos os solventes, encontra-se dentro da mesma faixa daquela do carvão original, indicando que o resíduo da extração supercrítica do carvão de Butiá-RS pode ser viável a um processo posterior de gaseificação. Extrações em uma mesma condição de processo, 673 K e 12,5 MPa, foram realizadas utilizando-se etanol, isopropanol e água puros como solventes, sendo que o etanol forneceu o maior rendimento do processo. O fracionamento do extrato obtido, quando se utilizaram os álcoois, foi semelhante, enquanto que aquele proveniente da extração com água demonstrou uma grande quantidade de componentes pesados e, praticamente, a ausência de leves.

ABSTRACT

In this work it was studied the supercritical fluid extraction of a high-ash mineral coal, from Butiá-RS, with hydrogen donors solvents. For this purpose, a semi-batch laboratory-scale unit was built in order to evaluate the effects of temperature, pressure and addition of co-solvent (water) on the liquid yield and on the extraction products, extract and residue, using two alcohols, isopropanol and ethanol, as primary solvents. The experiments were performed in the coal pyrolysis region - 598 K to 698 K, under pressures up to 12.5 MPa, with a concentration of water of 10 mol %. Liquid yields up to 8.5 % in dry, ash-free basis were found and, for both solvents, it was observed that an increase in temperature and pressure caused an increase in the liquid yield, while the opposite trend occurred with the addition of water. The ultimate analysis of the extracts and residues were accomplished, and it was observed that the C/H ratio of the extracts were lower than those of the original coal, whereas the opposite was found with regard to the residues, indicating the extraction of the hydrogen-rich fraction. The extracts were further fractionated by the Preparative Liquid Chromatography method - PLC-8. The amount of light components in the extract was observed to decrease with increasing pressure, while the opposite trend was found when the temperature increased. When isopropanol was used as primary solvent, high interaction effects were observed in the intermediate and heavier fractions, while this fact was not verified to ethanol. It was also observed that the coal after extraction maintained its heating value content in the level greater than 82 %, being in some cases enhanced, in relation to the original coal. The reactivity of the residues that furnished the higher yields for both solvents were in the same range of the original coal, showing that the residue obtained from the supercritical fluid extraction of the Butia coal is adequate for gasification purposes. A comparison among, ethanol, isopropanol and water at the same operating condition, 673 K e 12,5 MPa, concerning the liquid yield was performed, result in ethanol as the best solvent. The fractionation of the extracts obtained from these experiments using alcohols was similar, while the extract obtained with pure water presented higher amounts of heavy compounds and a very small fraction of the light components.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é considerado uma das principais fontes de energia alternativas ao óleo cru devido, não apenas, à sua similaridade química com o petróleo, mas também em função da existência de consideráveis reservas deste combustível (GANGOLI e THODOS, 1977).

No Brasil, apesar da existência de reservas seis vezes maiores que as do petróleo, o carvão contribui com pouco mais do que 1% da matriz energética nacional. Tais reservas são encontradas, quase que na totalidade, na região sul do país, onde o carvão 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).

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

Neste sentido, deve-se buscar o desenvolvimento de novas tecnologias, bem como melhor aproveitar as já existentes, visando a valorização de tal recurso combustível (KELLER, 1993).

A extração com fluidos supercríticos combina características de destilação (separação baseada na diferença de volatilidade entre os componentes) e de extração com solventes (separação baseada na diferença de afinidade química entre os componentes) (McHUGH e KRUKONIS, 1986). A extração supercrítica (ESC) de carvões, chamada por alguns autores de liquefação supercrítica, é uma rota de conversão onde um solvente, doador de hidrogênio ou não, estabiliza os radicais livres gerados pela ação do calor, diminuindo as reações de repolimerização. Desta maneira, pode-se obter produtos líquidos passíveis de serem solubilizados, porém a dissolução de tais compostos é auxiliada pelo alto poder de solubilização dos solventes na fase supercrítica (CAHILL et al., 1989).

Embora o rendimento obtido no processo de ESC seja menor, quando comparado com os processos convencionais de conversão de carvões, tal processo apresenta algumas vantagens como: as condições de temperaturas são mais amenas (KERSHAW, 1989); o resíduo (carvão após a extração) pode ser utilizado para outros processos de conversão, como a combustão e a gaseificação, já que seu poder calorífico é mantido (BRENNEK & ECKERT, 1989); o processo permite a remoção seletiva dos compostos de enxofre (VASILAKOS et al., 1985), facilitando o tratamento do efluente gasoso do processo de conversão que segue a ESC; os produtos líquidos formados apresentam peso molecular médio inferior aos produtos obtidos pelo processo de liquefação (SIMEONS, 1978), servindo como alternativa aos combustíveis líquidos e também como insumos para a indústria química.

O trabalho pioneiro que enfoca as variáveis do processo de ESC de carvões brasileiros é devido a ROCHA (1995). Utilizando tolueno como solvente primário, o autor estudou a influência da temperatura de extração, densidade do solvente e adição de co-solventes nas características do processo de ESC de um carvão do sul do Brasil. Esta dissertação pretende dar continuidade a tal trabalho, visando a investigação da aplicação de compostos doadores de hidrogênio como solventes primários da extração. Para tanto, uma unidade de bancada foi projetada no Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

A pesquisa bibliográfica demonstrou a carência de um estudo sobre a ESC de carvões minerais, utilizando solventes doadores de hidrogênio, que enfoque a influência de variáveis de processo, bem como de possíveis efeitos de interação entre elas, nas características dos produtos da extração: extrato e resíduo.

Neste sentido, investigou-se a ESC de um carvão mineral, proveniente da mina de Butiá-RS e cedido pela indústria ELIANE S/A (Cocal - SC), utilizando-se álcoois como solventes primários e água como co-solvente, na região de pirólise do carvão 325 a 425 °C (598 a 698 K) e pressões de até 12,5 MPa. Como **objetivos** desta dissertação podem-se destacar:

- Avaliar os efeitos de temperatura, pressão e adição de água ao solvente primário, bem como efeitos de interação entre tais variáveis, sobre o rendimento do processo e características dos produtos da extração (extrato e resíduo);
- Investigar a possibilidade de utilização do resíduo da extração para o processo de gaseificação.

No *Capítulo 2*, é feita uma breve revisão sobre 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* é apresentada a revisão bibliográfica, onde um breve histórico e um item que enfoca, resumidamente, os fundamentos e peculiaridades do processo de ESC são descritos. A seguir, é apresentado um item específico sobre a ESC de carvões, onde as principais variáveis deste processo são revistas com um maior detalhamento.

No *Capítulo 4*, a escolha das variáveis e região experimental a serem estudadas é justificada e o esquema escolhido para planejar os experimentos e estimar os efeitos é brevemente descrito. A seguir, a descrição do equipamento juntamente com o procedimento experimental são apresentados e, então, as análises realizadas com extrato e resíduo são rapidamente descritas.

No *Capítulo 5*, são apresentados os resultados e discussão da influência das variáveis em estudo na ESC do carvão empregado, utilizando-se álcoois como solventes primários.

No *Capítulo 6*, as conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

CAPÍTULO 2 - O CARVÃO MINERAL

CAPÍTULO 2 O CARVÃO MINERAL

2.1 CARVÃO

O carvão é uma rocha química e fisicamente heterogênea constituída principalmente de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) e, em menores quantidades, de enxofre (S) e nitrogênio (N). Compostos inorgânicos que formam as cinzas, partículas discretas de matéria mineral, também se encontram distribuídas através do carvão (ELLIOT, 1981).

De forma geral, o carvão mineral é uma substância não-volátil, insolúvel, amorfa, formado por uma mistura extremamente complexa de moléculas orgânicas, variando consideravelmente em tamanho e estrutura, que resultou do soterramento e compactação de depósitos vegetais em bacias pouco profundas (HAENEL, 1992).

O carvão, durante sua evolução natural, passa por várias fases com diferentes graus de carbonificação denominadas turfa, linhito, hulha e antracito. Tais fases apresentam um crescente teor de carbono, evidenciando um aumento gradual no grau de carbonificação. O grau de carbonificação, também chamado de *rank*, é de grande importância na análise e classificação dos carvões (PARKS, 1963).

As mudanças no *rank* resultam principalmente da pressão exercida pelas camadas de rocha sobrepostas, do calor produzido pela profundidade onde se encontra o veio, do tempo e da 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* (matéria volátil (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 1 apresenta a classificação da A.S.T.M. D 388 para carvões (ARAÚJO, 1967).

TABELA 1 - Classificação de carvões segundo a A.S.T.M. D 388 (ARAÚJO, 1967).

Classe	Grupo	CF ^{daf,1}	MV ^{daf,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 - 22,097
Lignita				19,305
Turfa				19,305

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

Uma característica muito importante dos carvões é a sua estrutura porosa. Os poros são classificados quanto ao seu tamanho em três grupos:

Macroporos - $d > 500 \text{ \AA}$ ($>50 \text{ nm}$)

Mesoporos - $20 < d < 500 \text{ \AA}$ (2-50 nm)

Microporos - $d < 20 \text{ \AA}$ ($<2 \text{ nm}$)

De acordo com LAURENDEAU (1978), com o aumento do grau de carbonificação diminui a fração de macroporos e aumenta a fração de meso e microporos. Assim sendo, para carvões de baixo *rank* predominam os macroporos, com médio *rank* os mesoporos e com alto *rank* os microporos.

2.2 ESTRUTURA QUÍMICA

A estrutura química do carvão continua sendo assunto de pesquisa até os dias de hoje. A facilidade que os átomos de carbono possuem de estabelecer ligações entre si, formando cadeias com diferentes estruturas, confere aos carvões uma grande complexidade.

O carvão pode ser visto como uma estrutura polimérica, de alto peso molecular, onde cerca de 70% dos átomos de carbono estão em anéis aromáticos. Estes compostos têm peso molecular da ordem de 10.000 e possuem em sua estrutura grupos funcionais como OH, CO, COOH, NH₂, CN, S e SH, além de alguns cátions metálicos (GANGOLI e THODOS, 1977).

Muitos modelos de estrutura molecular do carvão têm sido propostos na literatura. Para efeito de exemplificação, na FIGURA 1 é apresentado o modelo proposto por W. Wisner (WHITEHURST et al., 1980). Neste trabalho, não se pretende fazer um estudo aprofundado sobre a estrutura do carvão, recomendando-se os trabalhos de GANGOLI e THODOS, 1977; HAENEL et. al., 1990 e HAENEL, 1992 para uma revisão abrangente sobre o assunto. Apesar do grande número de trabalhos publicados nesta área, a estrutura química do carvão ainda é objeto de muita controvérsia.

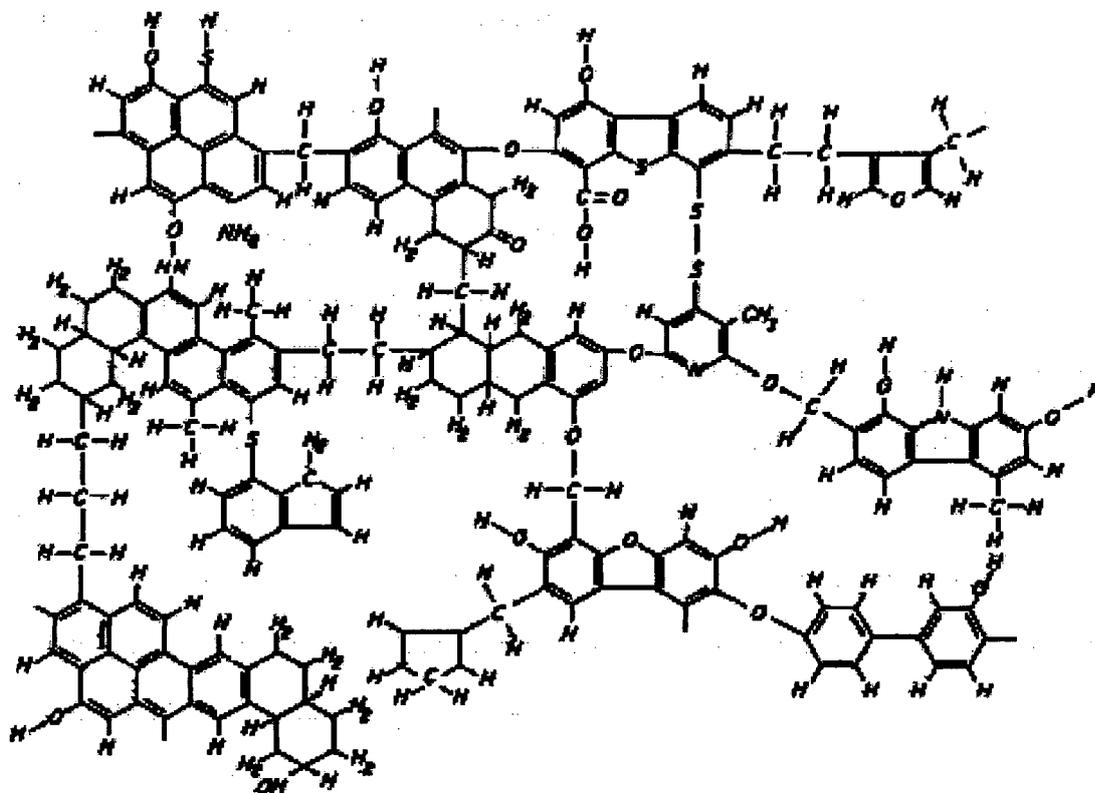


FIGURA 1 - Modelo molecular de um carvão betuminoso.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO

Desde que o carvão varia enormemente em composição e propriedades, apenas o *rank* não é suficiente para sua caracterização, assim vários tipos de dados analíticos são de interesse.

2.3.1 Análise elementar

A análise elementar é a determinação da percentagem de C, H, N, S e O. 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 em maior quantidade, sendo que a maior parte aparece em ligações aromáticas.

Hidrogênio

A maior parte dos átomos de H está ligada diretamente aos átomos de carbono. Um aumento no *rank* 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.

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 terem permanecido durante o processo de evolução do carvão.

Oxigênio

Todos os carvões contêm O, diminuindo de quantidade à proporção que o *rank* aumenta. Eles se encontram, quase na sua totalidade, como grupos fenólicos, carbonílicos, etéreos ou heterocíclicos. Em uma pequena quantidade, em carvões de baixo *rank*, encontram-se também ligados em grupos álcoois, carboxílicos e metoxílicos.

Enxofre

É usualmente classificado em três categorias principais: o *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 tioéteres, incluindo os heterocíclicos.

3.3.2 Análise imediata

Matéria volátil(MV)

Quando o carvão é aquecido em uma atmosfera inerte ou em vácuo, a temperaturas acima de 350 °C (623 K), a sua estrutura molecular começa a se decompor. Os produtos de decomposição são de baixo peso molecular (matéria volátil). O teor de matéria volátil em condições padrões é outra condição empregada para medir o *rank* de carvões.

Cinzas ou matéria mineral (MM)

O material inorgânico (não carbonoso) que fazia parte da estrutura das plantas se tornou MM inerente ao carvão, durante sua formação, 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, sendo portanto, formada por óxidos resultantes da combustão da matéria mineral original.

Carbono fixo(CF)

Quando o carvão é aquecido entre 700 e 1000 °C (973 e 1273 K), na presença de oxigênio, ocorre ignição de toda matéria carbonosa, tendo como resíduo as cinzas. O percentual de CF é calculado por $100-(MV+MM)$, em base seca.

2.3.3 Poder calorífico (PC)

O poder calorífico é definido como o calor liberado durante a combustão completa de 1g de carvão. O PC aumenta progressivamente com a severidade do metamorfismo, devido principalmente à perda de oxigênio, sendo portanto, usado com frequência como medida do *rank*.

Na TABELA 2, encontra-se uma comparação entre análise elementar, análise imediata e poder calorífico de um carvão da região sul do Brasil com um carvão originário da América do Norte.

TABELA 2- Análise elementar, análise imediata e poder calorífico de um carvão da região Sul do Brasil (Carvão 1 - ROCHA, 1995) e de um carvão norte americano (carvão 2 - VASILAKOS et al., 1985).

Análise	Carvão 1	Carvão 2
C % ^{daf}	71,0	62,9
H % ^{daf}	5,2	4,7
N % ^{daf}	1,2	1,1
(O + S) % ^{daf}	22,6	31,3
Umidade %	4,1	-
Cinzas % ^{bs}	29,1	14,1
Material Volátil % ^{bs}	29,9	42,3
Carbono Fixo % ^{bs}	41,0	43,6
Enxofre total % ^{bs}	0,6	4,4
Poder Calorífico ^{bs} (KJ.Kg ⁻¹)	24.012	26.528

bs - base seca.

2.4 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE CONVERSÃO DO CARVÃO

Neste item, serão brevemente descritos os principais métodos de conversão de carvões em combustíveis ou insumos líquidos ou gasosos.

2.4.1 Pirólise

Neste processo, o carvão é introduzido em um reator, em batelada ou contínuo, aquecido entre 500 e 1000 °C (773 e 1273 K), com taxas de aquecimento que variam de 0,02 a 0,2 °C.s⁻¹, em um meio gasoso inerte, fornecendo uma fração volátil rica em hidrogênio e um resíduo sólido rico em carbono (coque).

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

2.4.2 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 de revestimentos do estado de Santa Catarina.

Na combustão as partículas de carvão entram na câmara onde existe uma chama, promovendo desta maneira uma atmosfera oxidante, sendo que o objetivo deste processo é a produção de energia (calor). Quando as partículas se aquecem entre 200 e 300 °C (573 e 673 K) inicia-se a pirólise em competição com a oxidação. 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_x, que, quando na atmosfera, é levado à formação de ácido sulfúrico, causando grandes danos ao ambiente.

2.4.3 Gaseificação

A gaseificação tem por objetivo a conversão de todo o material orgânico do carvão em gases, permanecendo como resíduo sólido somente as cinzas. Isto ocorre submetendo-se o carvão a altas temperaturas com agentes gaseificantes tais como H₂, H₂O, N₂, CH₄ (MENDES, 1995). As condições de operação variam conforme o método de gaseificação, indo desde vácuo até 10,0 MPa e a temperatura de 400 a 1000 °C (673 a 1273 K). 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 utilizado (GARCIA e MEIRA, 1981).

Um aspecto importante da gaseificação de carvões está no fato de que diferentes produtos gasosos de interesse podem ser obtidos de acordo com o meio gaseificante utilizado. A TABELA 3 ilustra tal fato (GUDENAU, 1991).

TABELA 3 - Produtos formados e suas aplicações durante a gaseificação de carvões de acordo com o meio gaseificante utilizado.

Combustível	Meio Gaseificante	Gases formados	Aplicação
Carvão	Ar	N ₂ , CO e CO ₂	Geração de Calor
	Ar e Vapor	Gás Pobre N ₂ , CO, H ₂ , CO ₂ e CH ₄	Gás Combustível para indústrias e centrais elétricas
	Oxigênio e Vapor	Gás de Síntese CO, H ₂ e N ₂	Produção de amoníacos, metanol, hidrogênio e CO; Síntese de Fischer-Tropsch
	CO ₂	CO	Gás combustível para indústrias e centrais elétricas e redução de minério de ferro

2.4.4 Liquefação

Liquefação é um processo que visa à conversão de um sólido, usualmente menos nobre, em uma mistura de componentes de maior interesse do ponto de vista industrial, sendo que os produtos da liquefação de carvões são tipicamente hidrocarbonetos e

compostos orgânicos líquidos. A liquefação pode ser processada através da hidrogenação (direta ou indireta) ou por extração com solventes, sob severas condições de temperatura e pressão, podendo ocorrer na presença de catalisadores.

A extensão com que ocorre a liquefação depende do tipo de amostra utilizada, do solvente extrator, do gás usado para a pressurização e das condições operacionais de temperatura, pressão e tempo de residência no extrator (STENBERG, 1986).

Quando o carvão é aquecido a temperaturas entre 320 e 360 °C (593 e 633 K), inicia-se a ruptura das cadeias que interligam os anéis aromáticos, a qual aumenta rapidamente com a elevação da temperatura. Acredita-se que estas reações produzam radicais livres, os quais necessitam ser estabilizados por algum meio disponível no sistema. As diferentes formas de liquefação representam diferentes caminhos para a estabilização destes radicais (PEREIRA, 1993).

No processo de hidrogenação indireta (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, o H₂ é adicionado à matéria carbonosa sob pressão, transformando-se em HC líquidos os radicais provenientes das reações de despolimerização.

O processo de extração por solvente é uma técnica muito usada no estudo das propriedades químicas do carvão, principalmente em sistema Soxhlet, o qual utiliza solventes tais como benzeno e piridina (PULEN, 1981). O carvão juntamente com um

catalisador específico é adicionado a um solvente doador de hidrogênio e o sistema é introduzido num reator aquecido. Os radicais livres que vão sendo produzidos devido à degradação térmica podem abstrair hidrogênio do solvente doador, estabilizando-se assim em produtos líquidos de menor peso molecular (BATE e HARRISON, 1992; CASTILLO, 1992).

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

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

3.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

As primeiras observações sobre o uso de solventes no estado supercrítico são devidas a Hannay e Hogart em 1879. Estes autores notaram que mudanças de pressão causavam solubilização ou precipitação de sais orgânicos em etanol supercrítico (McHUGH e KRUKONIS, 1986).

As primeiras patentes relativas a ESC surgiram somente no século XX. Na década de 20 foram registradas algumas patentes relativas à extração de aroma do café com nitrogênio líquido (SCHULTZ e RANDALL, 1984). Na década de 30 foram realizados estudos a altas pressões sobre novas tecnologias para refino de petróleo dos quais originaram-se patentes sobre a utilização de fluidos supercríticos no refino de petróleo (RIZVI et al., 1986).

FRANCIS (1955) publicou um trabalho apresentando estudos das propriedades do CO₂ liquefeito como solvente, onde são reportados diagramas de fase ternários (CO₂, soluto e alguns co-solventes) e solubilidade de inúmeros compostos em CO₂ liquefeito.

Na década de 70, a ênfase na pesquisa e desenvolvimento em ESC estava direcionado à extração de compostos naturais e aos combustíveis sintéticos (JOHNSTON e PENNINGER, 1988).

A partir da década de 80, a ESC vem sendo aplicada em diversos setores da engenharia. Aplicações da ESC referentes à regeneração de carbono ativado, separação de misturas etanol-água, processamento de polímeros, cromatografia, fracionamento de óleo de silicone e poliestireno, entre outros, são citadas por McHUGH e KRUKONIS (1986), ao passo que aplicações da ESC com reações químicas, surfactantes, gels, polímeros, cristalização, alimentos e fármacos são apresentadas por JOHNSTON e PENNINGER (1988).

A primeira planta em larga escala utilizando ESC foi construída na Alemanha Ocidental, na cidade de Bremen em 1978 pela antiga Hag A. G. (hoje, General Foods), cujo processo visava à decafeinação de grãos de café verde (RIZVI et al., 1986). Posteriormente, outras unidades industriais de extração supercrítica e subcrítica foram instaladas nos Estados Unidos, na Inglaterra, na Austrália e outra na Alemanha Ocidental (MITCHELL, 1986).

Hoje a realidade indica que diversos ramos da indústria como: farmacêutico, petrolífero, cosméticos, alimentício, aromas e essências vêm utilizando solventes supercríticos (CASSEL, 1994). Um panorama sobre os processos industriais que utilizam fluido supercrítico é apresentado por COELHO (1996).

No Brasil, o estudo da ESC se limita a alguns centros de pesquisas e ainda em escala laboratorial. Uma visão sobre o estado da ESC em nosso país é apresentado por STUART (1995).

3.2 O PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

3.2.1 Condições críticas

Observando o diagrama $P \times T$ de uma substância pura, apresentado na FIGURA 2, podem-se visualizar três partes distintas. A linha que corresponde a sublimação, vai até ao ponto comum entre as três fases (ponto triplo), a bifurcação a partir deste ponto origina a linha de fusão e a linha de vaporização. O avanço na linha de vaporização conduz à existência de um outro ponto, conhecido como ponto crítico. Segundo ROWLINSON e SWINTON (1981), o ponto crítico de um fluido é representado pela condição na superfície $P \times V \times T$ onde o volume do gás e do líquido são idênticos.

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). A região no gráfico $P \times T$, acima de T_c e P_c , é denominada de Região de Fluido Supercrítico (GANGOLI & THODOS, 1977), como representada na FIGURA 2.

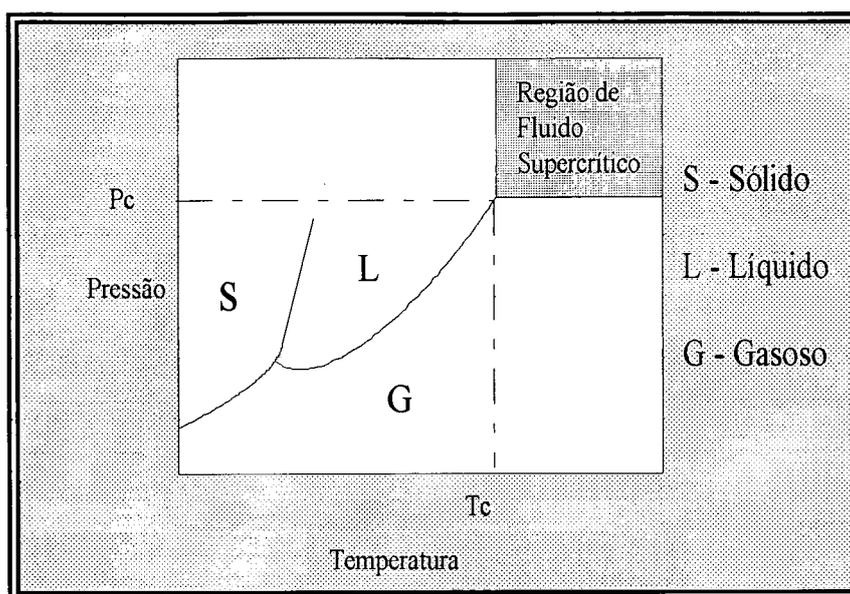


FIGURA 2 - Diagrama P x T para uma substância pura.

A TABELA 4 apresenta a temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e massa específica crítica (ρ_c) de alguns compostos comumente empregados na ESC.

TABELA 4 - Temperatura crítica, pressão crítica e massa específica crítica de alguns compostos de interesse na ESC.

Solvente	T_c (K)	P_c (MPa)	ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
CO ₂	304,1	7,38	0,468
Tolueno	591,7	4,06	0,292
Etanol	513,9	6,14	0,276
Isopropanol	508,2	4,76	0,273
Água	647,0	22,0	0,322

3.2.2 Propriedades da região supercrítica

Observando a TABELA 5 nota-se que um fluido supercrítico apresenta valores das propriedades numa posição intermediária entre um gás e um líquido.

TABELA 5 - Propriedades físicas e de transporte de uma substância pura McHUGH e KRUKONIS (1986).

	Massa Específica (g.cm^{-3})	Difusividade ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Viscosidade ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Gás	$(0,6 - 2,0) \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
Supercrítico	0,2 - 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
Líquido	0,6 - 1,6	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$

A densidade é mais próxima à de líquidos, a difusividade é intermediária e a viscosidade é próxima à de gases. A combinação destas propriedades proporciona um maior poder de penetração em matrizes porosas e a conseqüente dissolução de solutos maiores. Outro aspecto importante é a facilidade para o transporte de massa devido à característica de difusividade.

Segundo MCHUGH & KRUKONIS (1986), o poder solvente dos fluidos supercríticos está relacionado principalmente com a sua densidade. Observando o diagrama $Pr \times \rho r^*$ de uma substância pura, como esquematizado na FIGURA 3, pode-se

* onde Pr e ρr^* são as propriedades reduzidas, ou seja, a propriedade dividida por seu valor crítico: $Pr = P/P_c$

observar que pequenas variações na temperatura e/ou na pressão nas proximidades do ponto crítico causam grandes variações em densidade e, portanto, no poder solvente do fluido. Esta é uma característica que torna o processo de ESC extremamente seletivo, permitindo sua utilização inclusive em processos de difícil separação como a de isômeros (GURDIAL et al., 1993).

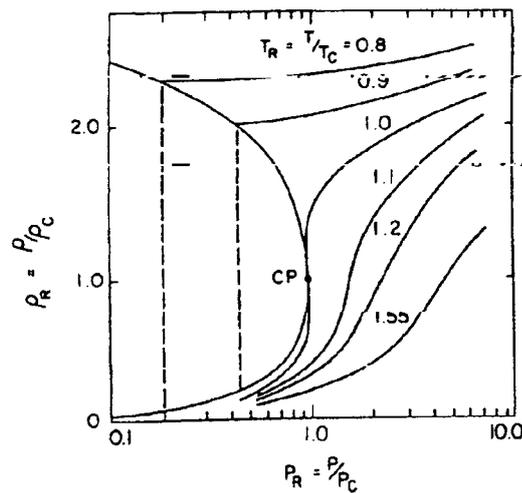


FIGURA 3 - Diagrama característico $\rho_R \times P_R$ de uma substância pura.

3.2.3 Métodos experimentais

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, de acordo com a TABELA 6.

TABELA 6 - 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			

Uma explanação sobre tais metodologias pode ser encontrada nos trabalhos de ROCHA (1995) ou COELHO (1996).

No que concerne a ESC, o processo é costumeiramente separado em contínuo, semi-contínuo e em batelada. Na próxima seção será abordado tal aspecto, sendo que neste trabalho foi utilizado um processo semi-contínuo. Em vista disto, na FIGURA 4 é apresentada uma típica unidade de ESC semi-contínua, contendo os seguintes componentes básicos: um reservatório de solvente, uma bomba de alta pressão, um reator, uma válvula de expansão e um vaso coletor.

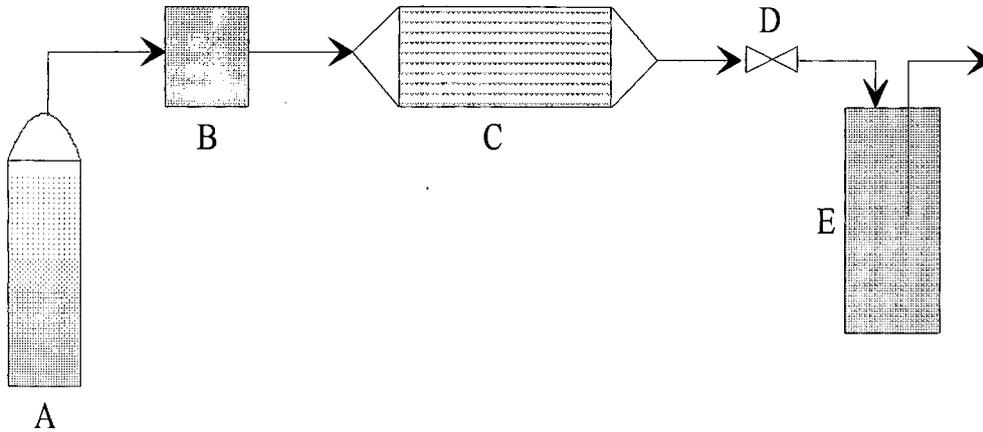


FIGURA 4 - Esquema representativo de um processo de extração supercrítica, composto por: (A) reservatório de solvente, (B) bomba de alta pressão, (C) reator, (D) válvula de expansão e (E) vaso coletor.

Simplificadamente, o processo consiste em bombear o solvente ao reator, com a válvula de expansão fechada, até que se atinja uma pressão estabelecida. Após isto, a válvula é aberta e o solvente é bombeado continuamente através da matriz porosa contida no reator. Isto possibilita a dissolução e extração do soluto de interesse. Este processo ocorre durante um tempo pré-determinado e, enquanto isto, no vaso coletor é retida a mistura soluto e solvente.

3.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE CARVÕES MINERAIS

No restante deste capítulo, a revisão bibliográfica enfocará a ESC de carvões minerais, onde as principais características e alguns fatores relevantes ao processo serão comentados.

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. Portanto, é possível extrair substâncias com baixa volatilidade a temperaturas consideravelmente abaixo do seu ponto normal de ebulição (MADDOCKS et al., 1979).

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, sendo um caminho alternativo para a produção de combustíveis líquidos e insumos para a indústria química (GANGOLI e THODOS, 1977).

A ESC é particularmente importante na obtenção de produtos quando o carvão é aquecido a temperaturas em torno de 400 °C (673 K). Nesta temperatura e à pressão ambiente, os compostos e radicais formados pela despolimerização térmica são normalmente não-voláteis. Se a temperatura for aumentada, tais compostos repolimerizam formando compostos de maior peso molecular. A ESC oferece uma maneira de estabilizar e solubilizar tais compostos, à medida que vão se formando, obtendo-se um extrato com produtos de menor peso molecular (GONGOLI e THODOS, 1977).

O rendimento obtido no processo de ESC é menor do que quando comparado à outros processos de conversão de carvões, entretanto as condições de temperatura são menos severas (KERSHAW, 1989). No processo de ESC pode-se utilizar o resíduo (carvão após extração) como fonte para processos de combustão ou gaseificação, tendo em vista a manutenção (BRENNEK e ECKERT, 1989) e, em alguns casos, o aumento de seu poder calorífico (MADDOCKS et al., 1979). Além disto, é possível a remoção seletiva dos compostos de enxofre, facilitando enormemente o processo de tratamento do efluente gasoso do processo de conversão que se segue (VASILAKOS et al., 1985). A ESC apresenta outra vantagem quando comparado à liquefação, pois os compostos líquidos formados apresentam um peso molecular médio inferior àquele da liquefação, o que facilita seu processamento posterior (SIMEONS, 1978).

O primeiro trabalho sobre a ESC de carvões minerais foi conduzido no final dos anos 70 pela *British National Coal Board* (NCB), na Inglaterra, operando um reator de 5 kg/h. A NCB chegou a projetar uma planta piloto com capacidade de 25 ton/dia, porém a mesma não foi construída, pois a insegurança quanto ao fornecimento de petróleo a partir dos países produtores havia acabado, diminuindo assim o interesse sobre liquefação de carvões durante os anos 80 (KERSHAW, 1989).

Para avaliar a eficiência e viabilidade da extração é comum utilizar os conceitos de rendimento e conversão. As definições que seguem não constituem um padrão, embora sejam adotadas pela maioria dos autores.

$$\eta\% = \text{Rendimento}\% = \frac{m_{\text{extrato}}^{\text{daf}}}{m_{\text{carvao}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Convers\~{a}o}\% = \frac{(m_{\text{carvao}}^{\text{daf}} - m_{\text{residuo}}^{\text{daf}})}{m_{\text{carvao}}^{\text{daf}}} \times 100 \quad (2)$$

A partir das equações acima, pode-se notar que a diferença entre conversão e rendimento são os gases não-condensáveis produzidos durante o craqueamento térmico da estrutura carbonosa. É importante salientar que, a partir de agora, qualquer referência quanto a rendimento ou conversão será baseada nestas equações.

De acordo com SAKAKI e ARITA (1988), a consecução de bons rendimentos e conversões, quando se utiliza a ESC para a obtenção de insumos líquidos a partir do carvão, depende do entendimento de muitos fatores inerentes ao processo como o tipo de carvão e solvente utilizados e as condições de operação, entre outros. Neste sentido, apresenta-se a seguir, uma breve revisão sobre os principais aspectos que influenciam na ESC de carvões minerais.

3.3.1 Tipos de reatores para ESC de carvão

Segundo KERSHAW (1989), os reatores para ESC de carvões podem ser classificados em três grupos: contínuos, semi-contínuos ou em batelada.

Reatores contínuos

Neste sistema, o carvão geralmente é cominuído a partículas muito finas que, juntamente com o solvente, formam uma pasta. Esta lama (carvão + solvente) e o solvente são alimentados, continuamente, para o interior do reator, que está numa pressão e temperatura estabelecida, enquanto são removidos extrato e solvente. Tal sistema foi utilizado por DESHPANDE et al. (1984).

Reatores semi-contínuos

No sistema semi-contínuo, uma corrente do fluido supercrítico é passada pelo leito de carvão continuamente. Em geral, estes reatores têm baixa taxa de aquecimento e a razão solvente/carvão utilizada é, freqüentemente, alta. Exemplos de trabalhos que utilizaram tal sistema são: STOLARSKI e SZCZYGIEL (1991), CANEL e MISSAL, (1994) e ROCHA (1995).

Reatores em batelada

Nestes reatores, o carvão é alimentado juntamente com o solvente em uma autoclave, onde ocorre o aquecimento, reação e resfriamento. Existem alguns reatores onde o carvão é encapsulado em cestas, entrando em contato com o solvente somente quando este se encontra no estado supercrítico. Exemplos de trabalhos que utilizaram tal sistema são: TOWNE et al. (1985) e PEREIRA (1993),

LANÇAS et al. (1991) apresentam um estudo de comparação entre extratos obtidos, nas mesmas condições de temperatura e pressão e mesmo solvente, pelo método de extração semi-contínuo e em batelada. Estes autores observaram que o método semi-contínuo proporcionou maior rendimento e 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.

3.3.2 Propriedades do carvão mineral

Segundo TOWNE et al. (1985), diferentes carvões reagem diferentemente sob idênticas condições de operação, dependendo de sua estrutura, do grau de carbonificação, da quantidade e tipo de cinzas e de muitas outras propriedades.

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

Rank

Segundo MADDOCKS et al.(1979), o carvão adequado para a ESC é aquele de baixo *rank* e pequena tendência a aglomeração. KERSHAW (1989) sugeriu que lignitas, sub-betuminosos e betuminosos altamente voláteis são carvões indicados para a extração

supercrítica. Para carvões sub-betuminosos, rendimento e conversão são muito similares, pois existe baixa formação de gases. Entretanto, para lignitas o rendimento é consideravelmente menor que a conversão devido à formação de CO₂ e água, originados principalmente a partir de grupos carboxílicos, os quais são característicos de carvões de baixo *rank*.

Granulometria

A diminuição a partículas menores que 1,6 mm (10 mesh) tem pouco ou nenhum efeito na extração, pois a fácil penetração do solvente supercrítico nas partículas faz com que a taxa de extração seja praticamente insensível à granulometria do carvão. Partículas muito grossas causam uma diminuição acentuada na conversão (MADDOCKS et al., 1979).

Para carvões com partículas muito finas (< 0,2 mm) e com tendência de se aglomerar, uma diminuição na conversão foi observada comparando-se com carvões de maior granulometria (0,50 - 0,25 mm) (KERSHAW, 1989).

Análise imediata

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

CAHILL et al. (1989) estudaram a ESC de 15 carvões ingleses e verificaram que o rendimento aumenta quando a quantidade de matéria volátil é aumentada e diminui com o aumento do conteúdo de cinzas.

KERSHAW (1989), em uma revisão, compila uma série de trabalhos onde é constatado que, aumentando o teor de matéria volátil, aumenta a conversão para carvões sul-africanos, australianos, ingleses, chineses e americanos de baixo *rank*.

Análise elementar

CAHILL et al. (1989) estudaram a ESC de 15 carvões ingleses, notaram que o rendimento aumenta quando for aumentado o teor de carbono e a relação atômica H/C e diminui quando for aumentado o teor de oxigênio. Para o conteúdo de nitrogênio não foi verificada nenhuma tendência.

KERSHAW e JEZKO (1982) apresentaram resultados onde é mostrado que, para carvões sul-africanos, o aumento da relação H/C provoca uma elevação na conversão, porém KERSHAW et al. (1985) sugeriram que para carvões australianos esta correlação existe com o rendimento, mas não com a conversão.

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).

3.3.3 Solventes

Um solvente adequado para a ESC de carvões deve ser estável nas condições de reação, não ser suscetível à formação de coque, ser barato e de fácil obtenção. Além disto, os solventes mais efetivos são aqueles que possuem a sua temperatura crítica entre 315 e 400 °C (588 e 673 K) (DESHPANDE et al., 1984).

KERSHAW e OVERBEEK (1984) sugeriram que melhores conversões podem ser obtidas na ESC de carvões se o solvente adequado for selecionado. Tal solvente deve ser bom doador de hidrogênio para ter a capacidade de estabilizar os radicais livres produzidos pela pirólise do carvão, impedindo assim, reações de repolimerização indesejadas.

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

Um aspecto muito importante na ESC de carvões diz respeito às características específicas (físicas e químicas) dos solventes ou misturas de solventes supercríticos utilizados, pois os mesmos afetam não só o rendimento, mas também a qualidade do extrato obtido (VASILAKOS et al., 1985).

ROSS e BLESSING (1978) relacionaram o rendimento da ESC de carvões sul-africanos com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) para alguns solventes. O parâmetro de solubilidade foi calculado por:

$$\delta \text{ [(cal / cm}^3\text{)}^{1/2}] = 1.25P_c^{1/2} \rho_r / \rho_l \quad (3)$$

onde P_c é a pressão crítica do solvente em atmosferas e ρ_l é a densidade reduzida de líquidos assumida igual a 2,66 para todos os solventes (KERSHAW, 1989).

KERSHAW e JEZKO (1982) reportaram correlações entre conversão e algumas propriedades características de 18 solventes na ESC de um carvão sul-africano. Os solventes incluíam hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, álcoois, cresol, piridina e anilina. A conversão aumentou com a elevação da temperatura crítica, do parâmetro de solubilidade de Hildebrand e da densidade dos solventes nas condições empregadas.

VASILAKOS et al. (1985) mostraram que não seria aconselhável utilizar o parâmetro de solubilidade para prever conversão quando se trata de solventes polares. Para álcoois superiores, mantendo o δ constante, os autores obtiveram conversões bem maiores que com as parafinas correspondentes mostrando que a conversão apresenta uma grande dependência com a classe química do solvente.

3.3.3.1 Extração com CO₂

SUNOL (1982) estudou a ESC de voláteis de carvões minerais com CO₂ supercrítico, com e sem co-solventes, a temperaturas moderadas - entre 50 e 90 °C (323 e 363 K), com e sem pré-aquecimento. A pressão utilizada foi de 10,4 MPa e o tempo de extração 90 ± 15 min. Embora baixo, em todos os casos, o rendimento foi semelhante ao obtido por extração Soxhlet, mas com as vantagens de se trabalhar a baixas temperaturas, de possibilitar a utilização de solventes com baixo peso molecular que não podem ser utilizados na extração Soxhlet e de se recuperar praticamente todo o solvente na ESC. Outro efeito observado por SUNOL foi que a obtenção do extrato do carvão ocorria apenas enquanto o co-solvente estava presente e cessava após este ser totalmente removido.

ROCHA (1995) realizou a ESC de um carvão brasileiro e sugeriu que o emprego do CO₂ como solvente, mesmo com a adição de co-solventes, não apresenta resultados que possam ser julgados de interesse no que se refere à obtenção de produtos líquidos.

3.3.3.2 Extração com parafinas

VASILAKOS et al. (1985) reportaram um estudo sobre a ESC de carvões betuminosos utilizando como solvente uma série homóloga de hidrocarbonetos (metano-decano) numa densidade constante de 2,75 mol/l e temperatura de 400 °C (673 K). Seus

resultados indicaram que a conversão aumenta com a elevação do número de carbonos no solvente, correlacionando tal aumento com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand. A mesma correlação foi aplicada com sucesso para o tolueno.

STOLARSKI e SZCZYGIEL (1991) realizaram a ESC de carvões poloneses de nove minas diferentes, utilizando como solvente o tolueno, onde encontraram rendimentos de 20-36% em base daf.

ROCHA (1995) realizou estudos sobre a ESC de um carvão mineral brasileiro utilizando como solvente o tolueno. O autor verificou a influência da temperatura e densidade do solvente no rendimento e conversão da extração, obtendo valores de até 6% e 18.8% para rendimento e conversão, respectivamente.

3.3.3.3 Extração com água

A água é um fluido que vem sendo amplamente utilizado na ESC de carvões. As principais vantagens da utilização de água, como solvente no processo de ESC, são: baixo custo, facilidade de obtenção, atoxicidade, eliminação da etapa de secagem da amostra antes da extração, além da imiscibilidade com o extrato a baixas temperaturas e pressões, o que facilita a separação posterior (KERSHAW, 1989).

As propriedades físico-químicas da água no estado supercrítico são de grande interesse. A densidade, constante dielétrica, pontes de hidrogênio e outras propriedades

físicas da água supercrítica são tão alteradas, que ela se comporta como um líquido orgânico moderadamente polar nesta condição. Neste estado a água não pode mais dissolver e ionizar compostos inorgânicos, porém compostos orgânicos como hidrocarbonetos são facilmente dissolvidos (CANEL e MISSAL, 1994).

Um fator muito importante na utilização da água como solvente supercrítico é que altos rendimentos e conversões podem ser obtidos. DESHPANDE et al. (1984) reportaram conversões de até 75% na extração de carvões alemães de baixo *rank* (lignitas) com reatores em batelada. Estes autores sugerem que a água deve estar próxima ou acima de sua densidade crítica para agir como um solvente doador de hidrogênio e que, ao elevar sua densidade, aumenta-se a conversão.

Após o trabalho de DESHPANDE et al. (1984), alguns estudos foram realizados sobre a ESC de carvões utilizando água como solvente. Podem ser citados como exemplo, SWANSON et al. (1986) (carvões americanos, conversões de 43%) e KERSHAW et al. (1985) (carvões australianos, conversões entre 42-68%) que utilizaram condições similares de temperatura e pressão (380 °C (653 K) e 22 MPa).

CANEL e MISSAL (1994) estudaram a ESC de carvões da Turquia com água e, ao utilizar um sistema semi-contínuo, não-isotérmico e à pressão de 30 MPa, obtiveram valores de rendimento e conversão de 26,5 e 68,1%, respectivamente.

3.3.3.4 Extração com álcoois

ROSS e BLESSING (1979a, 1979b) sugeriram que álcoois supercríticos são solventes adequados a ESC de carvões. Eles propuseram que o aumento na habilidade da extração de álcoois primários e secundários é devido à sua capacidade de agir como um doador de hidrogênio. Segundo estes autores, os álcoois agem como doadores pela transferência de um hidreto, a partir de seu hidrogênio α , para o carvão e/ou para produtos da pirólise deste carvão.

SHISHIDO et al. (1991a) sugeriram que as moléculas dos álcoois atacam o carvão alterando a sua estrutura, agindo de maneira diferente da tetralina, que doa hidrogênio estabilizando as estruturas formadas pela termólise do carvão.

VASILAKOS et al. (1985) compararam a utilização de álcoois e parafinas na extração de carvões betuminosos a 400 °C (673 K) e encontraram que os rendimentos de álcoois são similares (metanol e etanol) ou superiores ($>$ propanol) às parafinas de mesmo tamanho de cadeia; resultados semelhantes foram obtidos por KERSHAW e JEZKO (1982).

A transferência de hidrogênio dos álcoois para o carvão pode ser promovida pela adição de bases. MAKABE et al. (1978) estudaram o efeito da concentração de NaOH adicionada ao etanol na ESC de carvões asiáticos e observaram que o rendimento aumenta até quando a relação NaOH/carvão chega a 1/2, tornando-se constante se esta relação for aumentada.

ROSS e BLESSING (1979a) adicionaram KOH ao metanol e obtiveram um aumento de 7 para 23% no rendimento da extração de um carvão americano a uma temperatura de 400 °C (673 K) e em 90 min. Nestas condições, o isopropanol puro forneceu um rendimento de 28 %.

AMESTICA e WOLF (1984) reportaram que, na ESC de um carvão americano com etanol a 400 °C (673 K), um aumento na pressão de 12,7 para 20,5 MPa elevaria o rendimento de 19 para 30%.

PEREIRA (1993) estudou a aplicação de álcoois no estado supercrítico na ESC de carvões pelo método estático. Neste trabalho foram obtidas boas conversões, com destaque para o etanol, que foi o solvente que propiciou a maior conversão (46,4 %).

Além de propiciarem a obtenção de razoáveis conversões, os álcoois supercríticos também podem ser utilizados na dessulfuração de carvões, como se evidenciou no trabalho de CHEN et al. (1985), onde houve uma redução de até 30 % utilizando etanol. Resultados semelhantes foram descritos por ROSS e BLESSING (1979a, 1979b), que demonstraram uma grande redução no teor de enxofre, utilizando metanol e isopropanol como solventes primários.

3.3.3.5 Co-solventes

KERSHAW e OVERBEEK (1984) observaram que a introdução de pequenas quantidades de co-solventes doadores de hidrogênio podem causar aumentos na

conversão da extração. Por exemplo, a adição de 5 mol% de tetralina ao tolueno pode levar a aumentos de 5 a 10 %. Os autores sugeriram que este aumento na conversão se daria devido à capacidade do co-solvente de doar hidrogênio e não por mudanças nas propriedades físicas da mistura solvente.

Este aumento na conversão 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 destes co-solventes doadores de hidrogênio. Esta maior afinidade dos carvões lignitas pode ser resultante de sua estrutura, rica em oxigênio, a qual seria mais facilmente hidrogenada CANEL et al. (1990).

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 H_2 adicionado e depois diminui.

SHISHIDO et al. (1991a) 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 em carvões já extraídos via ESC com tolueno, obtendo consideráveis quantidades de extrato.

KERSHAW e SMART (1993) estudaram a adição de co-solventes ao tolueno na ESC de alcatrões do carvão. As condições de operação foram: temperatura de 350 °C (623 K), pressão de 15 MPa e tempo de extração de 30 minutos. Seus resultados indicam que o rendimento da extração é afetado pelo tipo de co-solvente adicionado.

3.3.4 Variáveis de processo

3.3.4.1 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 região de pirólise do carvão. KERSHAW (1989) e VASILAKOS et al. (1985) observaram que maiores conversões são atingidas em temperaturas em torno de 400 °C (673 K) do que em torno de 350 °C (623 K) (próximo da temperatura crítica de solventes como tolueno e benzeno), indicando que o estado supercrítico não é o fator predominante na ESC de carvões.

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

a) abaixo de 300 °C (573 K), os constituintes não-polimerizados do carvão são solubilizados pelo solvente - região de “extração física” sem reação química. A baixas temperaturas, acredita-se que a extração dos compostos presos na estrutura porosa do carvão seja a maior contribuição na extração de compostos voláteis, embora processos de quebra térmica também exerçam certa contribuição.

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

c) acima de 420 °C (693 K), reações térmicas imprimem pirólise intensa às substâncias do carvão, ocorrendo a repolimerização destes produtos, o que leva à formação de gás e coque. KERSHAW (1989) sugeriu que esta seria a etapa determinante da extração e, segundo VASILAKOS et al. (1985), o solvente supercrítico atuaria principalmente como um meio denso para dissolução dos compostos solúveis.

VASILAKOS et al. (1985) realizaram a ESC de carvões betuminosos, variando a temperatura de 250 a 400 °C (523 a 673 K), utilizando como solvente o hexano mantido a uma densidade constante de 5 mol/l. Os autores obtiveram um crescente aumento na conversão com a temperatura e sugeriram que altas temperaturas resultam em altos rendimentos de pirólise, sendo que o fluido supercrítico serve como um meio denso capaz de estabilizar e solubilizar os radicais do carvão.

SAKAKI et al. (1994) observaram que, aumentando a temperatura de 330 para 400 °C (603 para 673 K), a conversão e o rendimento da ESC de um determinado carvão mineral com tolueno, à pressão constante (7,0 MPa), aumentam passando por um

máximo a aproximadamente 380 °C (653 K) e depois decai. CAHILL et al. (1989) encontraram que acima de 400 °C (673 K) a elevação da temperatura não aumentaria mais o rendimento.

Extração não-isotérmica e mecanismo cinético

SOLMKA e RUTKOWSKI (1982) realizaram experimentos em um reator semi-contínuo em temperaturas entre 200 a 440 °C (473 a 713 K). Eles sugeriram que, entre 200 e 320 °C (473 e 593 K), a extração seria controlada pela difusão através dos poros, enquanto que, acima de 350 °C (623 K), a extração seria controlada pela decomposição térmica do carvão.

Um trabalho semelhante foi realizado por WILHELM e HEDDEN (1986), onde através da ESC não-isotérmica de carvões, variando a temperatura de 20 a 550 °C (293 a 823 K), verificaram que a temperatura onde se obtém a maior taxa de formação de compostos líquidos é em torno de 400 °C (673 K), sendo que o mesmo não se observa para a taxa de formação de gases. Na FIGURA 5 encontra-se alguns de seus resultados, enfocando o perfil de temperatura do reator com o tempo, a taxa de formação de líquidos e gases em função da temperatura e o rendimento acumulado em função da temperatura.

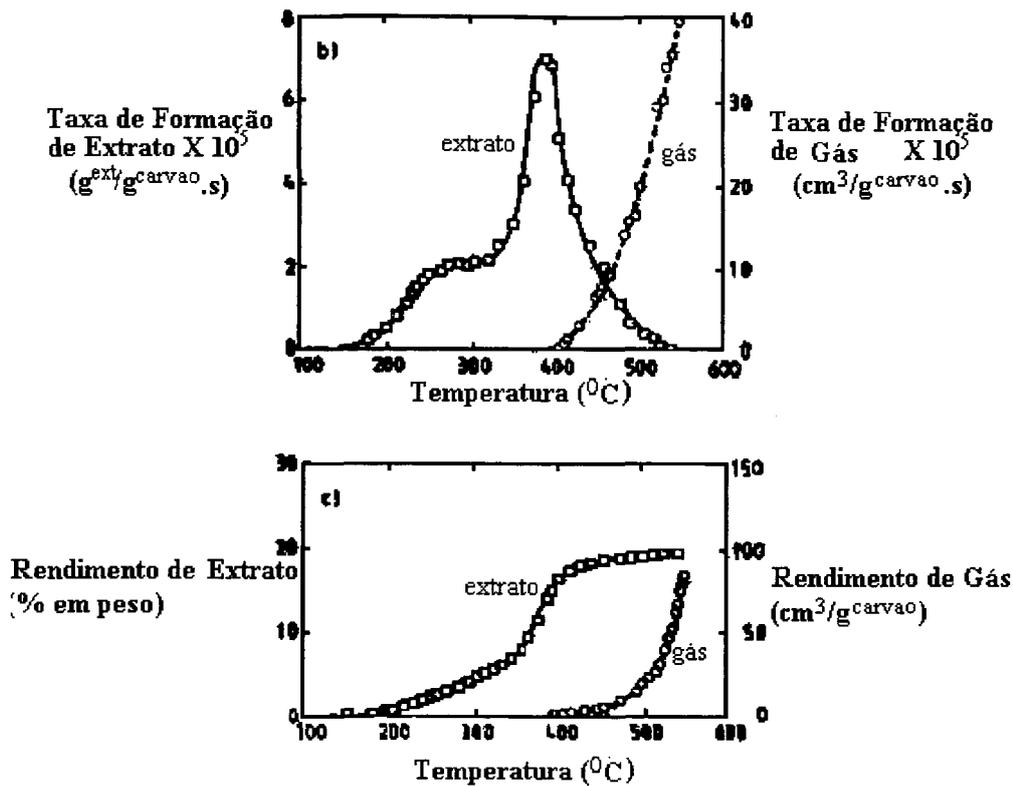


FIGURA 5 - Resultados de uma extração supercrítica não-isotérmica de carvões Taxa de formação de líquidos e gases em função da temperatura e rendimento acumulado em função da temperatura WILHELM e HEDDEN (1986).

PATRAKOV e DENISOV (1991) realizaram um estudo sobre a ESC não-isotérmica de carvões russos e observaram que, para temperaturas abaixo de 420 °C (693 K), a extração pode ser descrita por um esquema de reações cinéticas paralelas de primeira ordem. Os valores de energia de ativação permaneceram constantes para todas as frações presentes no extrato (óleos, asfaltenos e asfaltóis). Uma explanação sobre as frações presentes no extrato é apresentada mais adiante.

CANEL e MISSAL (1994) realizaram um estudo não-isotérmico na ESC de carvões da Turquia. Considerando o extrator como um reator diferencial e aplicando a equação da conservação da massa juntamente com uma equação cinética de primeira

ordem para a taxa de reação química, os autores correlacionaram bem seus dados experimentais. Para tal modelo foram estimados os parâmetros de energia de ativação e fator de frequência.

3.3.4.2 Pressão

Geralmente, uma elevação na pressão, à temperatura constante, causa um aumento na conversão e no rendimento. Este crescimento é esperado, pois a elevação da pressão implica um aumento na densidade do solvente (KERSHAW, 1989).

STOLARSKI e SZCZYGIEL (1991) sugeriram que a pressão tem efeito predominante não só no rendimento mas, também, nas características do extrato na ESC de carvões poloneses.

SAKAKI et al. (1994) observaram claramente o efeito do aumento do poder solvente pela elevação da pressão. Estando a uma mesma temperatura, ou seja, mesmo nível de despolimerização térmica, obtiveram conversões maiores com o aumento da pressão ao mesmo tempo em que a quantidade de gases produzida permaneceu constante, ficando claro que o poder de solubilização do fluido foi incrementado.

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 da MV do carvão atingem um mesmo valor, causando um máximo de conversão. A partir daí, a conversão decresce pelo distanciamento entre os parâmetros de solubilidade.

ROCHA (1995) realizou um estudo sobre a ESC de um carvão mineral brasileiro, onde avaliou a influência da densidade do tolueno (3, 4 e 5 mol/l) sobre o rendimento e conversão da extração. Seus resultados indicam um máximo na conversão quando a densidade do tolueno era 4 mol/l, enquanto que o rendimento aumentou com a elevação da densidade, mantida a temperatura de extração constante.

Nas FIGURAS 6 e 7 é representada a influência da pressão no rendimento e conversão, conforme referências: (KERSHAW e SMART, 1993) e (KERSHAW e JEZKO, 1982), respectivamente.

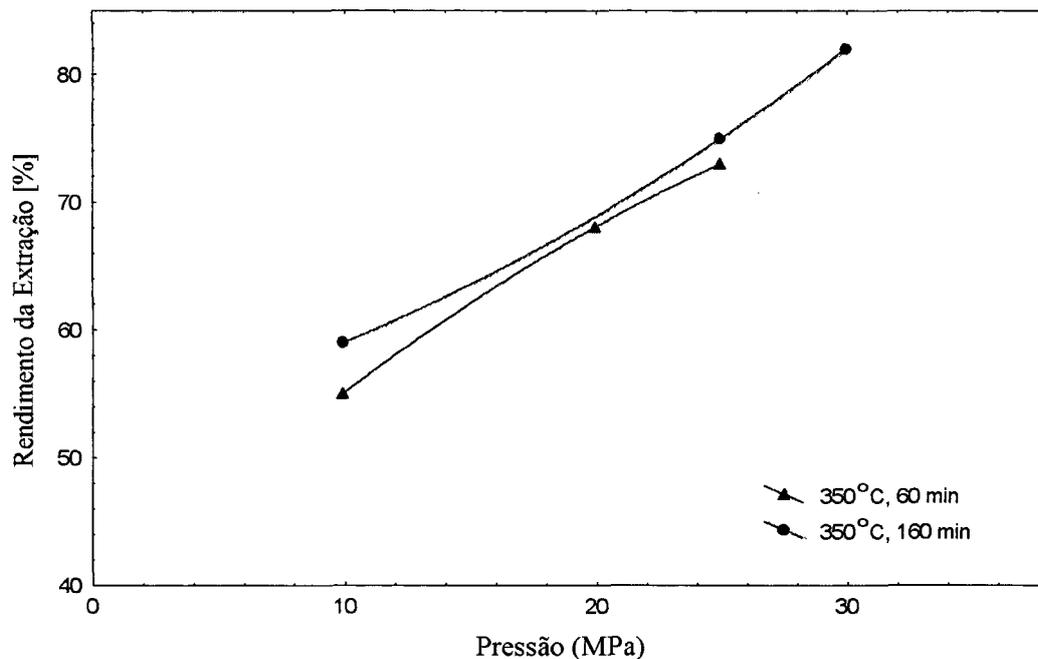


FIGURA 6 - Efeito do aumento da pressão, sob temperatura constante, no rendimento da ESC de carvões minerais (KERSHAW e SMART, 1993).

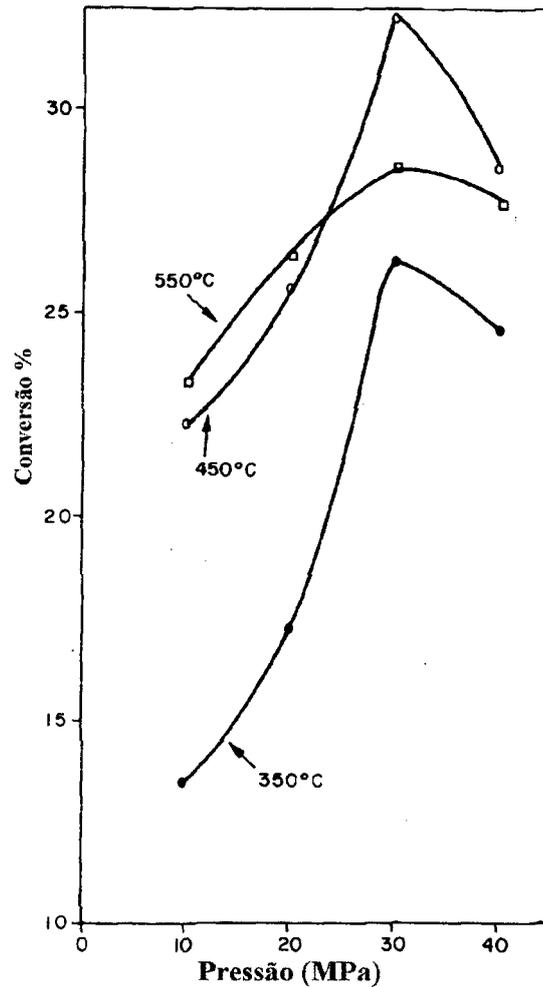


FIGURA 7 - Efeito do aumento da pressão, sob temperatura constante, na conversão da ESC de carvões minerais (KERSHAW e JEZKO, 1982).

3.3.4.3 Tempo de extração

TOWNE et al. (1985) observaram que diferentes tempos de extração são necessários para se alcançar conversões de equilíbrio dependendo do tipo de carvão utilizado. Estes autores reportaram que, durante a ESC de dois carvões americanos, até 30

minutos, a distribuição dos produtos é altamente alterada e, após 60 minutos, o tempo de extração não tem grande influência no rendimento e distribuição dos produtos.

VASILAKOS et al. (1985) sugeriram que, acima de 2h de extração, o tempo não exerceria influência alguma na conversão de um carvão betuminoso. PENNINGER (1989), utilizando água com quantidades variadas de N_2 e CO como solvente, propôs que, acima de 100 minutos de extração, o tempo não seria uma variável relevante no rendimento líquido do processo.

KERSHAW e SMART (1993) sugeriram que, durante os primeiros trinta minutos de extração, a maior parte do extrato seria obtido e que, após este tempo, somente pequenos aumentos no rendimento seriam observados.

MADDOCKS et al. (1979) sugeriram que o tempo de residência do solvente no extrator deveria ser em torno de 30 minutos.

3.3.5 O extrato

De acordo com MADDOCKS et al. (1979), o extrato é tipicamente um produto sólido, opaco, de cor escura e 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. Com peso molecular médio de aproximadamente 330, sua composição permite ser convertido a hidrocarbonetos e derivados e seu poder calorífico (base livre de cinzas e água) é maior do que o do carvão original.

Na TABELA 7 é apresentada uma comparação da análise elementar e do poder calorífico entre o extrato obtido na ESC e o carvão original (WILLIAMS & MARTIN, 1978).

TABELA 7 - Comparação da análise elementar e do poder calorífico entre o carvão alimentado e o extrato obtido por ESC com tolueno (WILLIAMS & MARTIN, 1978).

	Carvão Original	Extrato
Análise Elementar		
C % ^{daf}	74,8	84,3
H % ^{daf}	5,0	4,5
O % ^{daf}	18,7	9,4
N % ^{daf}	1,15	1,5
S % ^{bs}	0,35	0,35
Poder Calorífico		
KJ.Kg ⁻¹	29.400	33.980

As características da matéria orgânica extraída do carvão mineral diferem em vários pontos, dependendo da natureza do carvão e das condições empregadas na extração. Várias técnicas têm sido usadas na verificação das propriedades predominantes e qualidade química dos extratos.

LANÇAS et al. (1990) observaram que os compostos extraídos do carvão mineral pelo método Soxhlet e por ESC são basicamente os mesmos, diferindo ligeiramente nas concentrações relativas. Observaram também que, em um tempo muito menor, foi possível obter-se quantidades maiores de extrato no método de ESC. Na TABELA 8, são listados alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de um carvão brasileiro proveniente de Candiota - RS, obtidos através de ESC (LANÇAS et al., 1991).

TABELA 8 - Identificação de alguns hidrocarbonetos aromáticos polinucleados do extrato de um carvão proveniente de Candiota - RS, por ESC (LANÇAS et al., 1991).

pireno
benzofluorenos
metil-isopropil-fenantrenos
metil-fenil-naftalenos
terc-fenil
trifenileno
criseno
benzo[c]fenantreno
benzofluoranteno
benzopirenos
bifenil-cicloalcanos
metilfluorenos
fluoranteno

Tradicionalmente, o método mais utilizado para a caracterização do extrato tem sido o fracionamento por solubilidade. Em tal método obtêm-se compostos leves, intermediários e pesados com a adição de solventes como pentano, hexano e benzeno. As frações resultantes são definidas como óleos (fração solúvel em hexano), asfaltenos (fração solúvel em benzeno e insolúvel em hexano) e asfaltóis (fração insolúvel em benzeno). Por tal método não é possível separar uma fração intermediária de interesse, chamada de resinas, pois parte desta fração precipita com os asfaltenos e parte solubiliza com os óleos (PEREIRA, 1993).

SUNOL (1982) utilizou tal método para caracterizar o extrato obtido da ESC de carvões, sendo que os parâmetros que mais afetam a distribuição de tais frações são a temperatura e o tempo de extração. Segundo o autor, durante o período inicial da extração, são retirados preferencialmente os compostos mais leves (óleos e asfaltenos) e, no final da extração, os mais pesados (asfaltóis). Quanto à temperatura, o conteúdo de óleos e asfaltenos aumenta, enquanto o de asfaltóis diminui com a elevação da temperatura. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato de que, em temperaturas mais elevadas, as taxas de decomposição são maiores. A pressão tem efeito predominante na obtenção de asfaltóis, devido ao aumento no poder de solubilização com a elevação da pressão, o que possibilita a extração de compostos mais pesados.

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

KARAM et al. (1987) desenvolveram um método de fracionamento específico para derivados líquidos do carvão, o qual possibilita a distribuição do extrato em frações mais simples e melhor definidas. Com uma seqüência adequada de eluentes com diferentes polaridades, obtiveram oito frações que variam desde hidrocarbonetos saturados até compostos mais pesados como resinas, asfaltenos e asfaltóis. Tal metodologia foi denominada de PLC-8 (Preparative, Liquid Chromatography - 8 fractions) (PEREIRA, 1993 e ROCHA et al., 1996).

Na TABELA 9, é apresentado um estudo comparativo entre extratos obtidos, nas mesmas condições de temperatura e pressão e mesmo solvente, pelo método de extração semi-contínuo (dinâmico) e em batelada (estático) utilizando o método PLC-8 de caracterização (LANÇAS et al., 1991).

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

Fração	Extrato (composição %)	
	método estático	método dinâmico
F1 - Saturados	1,0	0,9
F2 - Monoaromáticos	0,6	0,5
F3 - Diaromáticos	0,7	0,5
F4 - Triaromáticos	1,2	1,6
F5 - Poliaromáticos	1,4	2,3
F6 - Resinas	41,2	53,6
F7 - Asfaltenos	11,9	15,2
F8 - Asfaltóis	42,0	25,4

PEREIRA (1993) aplicou a metodologia PLC-8 para a caracterização de extratos, obtidos da ESC de um carvão brasileiro, com álcoois supercríticos. Seus resultados indicam que as resinas são os constituintes mais importantes e que o tipo de álcool utilizado na extração não afeta, significativamente, a qualidade do extrato.

ROCHA (1995) estudou o efeito da temperatura, da densidade do solvente (tolueno) e da adição de 5 mol% de etanol ao tolueno na ESC de um carvão brasileiro (mina de Butiá- RS). Seus resultados indicam que, em temperaturas mais elevadas (400 °C - 673 K), a quantidade de produtos mais leves (frações F1-F5) é bem maior do que em temperaturas menores (320 °C - 593 K). Com a elevação da densidade do solvente, observaram que a quantidade de asfaltenos e asfaltóis é aumentada. A adição de 5 mol% de etanol ao tolueno eleva, significativamente, a quantidade de produtos mais leves (F1-F5), enquanto que a quantidade de resina (F6) permaneceu inalterada e a quantidade de pesados (F7-F8) diminuiu.

PEREIRA (1993) utilizou algumas metodologias descritas na literatura para a caracterização da fração de resinas (F6) dos extratos obtidos da extração com álcoois supercríticos tais como: Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR), Ressonância Magnética Nuclear (H-NMR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Fracionamento Ácidos:Bases:Neutros (A/B/N), entre outros. Neste trabalho, apenas são citadas tais metodologias, sendo que muitas referências e um estudo mais aprofundado sobre o assunto podem ser encontrados nos trabalhos de PEREIRA(1993) e LANÇAS e CARAMÃO (1996).

3.3.6 O resíduo

Segundo VASILAKOS et al. (1985), o resíduo do carvão, após a extração supercrítica, possui seu teor de matéria volátil reduzido e a relação atômica C/H aumentada. Os autores apresentaram resultados sobre o efeito da temperatura nas características dos resíduos. A relação elementar C/H apresenta pequenas alterações até 350 °C (623 K), mas sofre grande aumento entre 350 e 400 °C (623 e 673 K), indicando a extração progressiva da fração rica em hidrogênio. Houve também uma redução progressiva na quantidade de enxofre, sendo que acima de 350 °C (623 K), pode-se chegar a uma redução de até 30 % com relação à quantidade inicial. O poder calorífico do resíduo é geralmente mantido em níveis maiores que 90% e, às vezes, pode até aumentar em relação ao carvão original. Na TABELA 10, é apresentada uma comparação de análise imediata, análise elementar e poder calorífico entre carvão alimentado e o resíduo resultante, após a ESC de um carvão betuminoso.

TABELA 10 - Comparação da análise imediata, análise elementar e poder calorífico entre o carvão original e o resíduo da ESC de um carvão betuminoso com tolueno (VASILAKOS et al., 1985).

	carvão alimentado	resíduo
Análise Imediata		
CZ % ^{bs}	14,1	20,4
CF % ^{bs}	43,6	58,0
MV % ^{bs}	42,3	21,6
Análise Elementar ^{bs} %		
C % ^{bs}	62,9	61,8
H % ^{bs}	4,7	3,1
O % ^{bs}	26,9	29,9
N % ^{bs}	1,1	1,1
S % ^{bs}	4,4	4,1
C/H	1,1	1,66
Poder Calorífico (KJ.Kg ⁻¹)		
	26.528	25.520

SHISHIDO et al. (1991b) estudaram o efeito da ESC sobre a gaseificação do resíduo obtido após a extração com 11 carvões diferentes. Os autores observaram que, normalmente, o resíduo é mais reativo que o carvão original e que, quanto maior a conversão, maior a taxa de gaseificação. Os autores encontraram que a área superficial do resíduo é maior do que a do carvão original e, dependendo do solvente ou mistura de

solventes, esta área é muito alterada. Assim sugeriram que, em comparação ao carvão original, o aumento da reatividade do resíduo é devido, principalmente, ao aumento da sua área superficial.

3.3.7 Vantagens e desvantagens da ESC de carvões minerais

Levando em consideração os aspectos, comentados anteriormente, na ESC de carvões minerais, pode-se citar uma série de vantagens, bem como desvantagens, na aplicação da ESC para a obtenção de compostos voláteis do carvão.

Vantagens:

- os solventes geralmente utilizados apresentam baixo custo, são facilmente obtidos e são líquidos à temperatura ambiente (MADDOCKS et al., 1979);
- separação extrato-solvente é facilmente atingida devido às 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 convertido em óleos combustíveis e produtos químicos (SIMEONS, 1978);
- 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 e combustão, devido à 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 elevados custos iniciais devido às altas pressões de trabalho.

CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS

CAPÍTULO 4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

Uma unidade experimental de bancada semi-contínua foi montada para a ESC de compostos voláteis do carvões mineral, utilizando-se álcoois como solventes primários. Os experimentos objetivaram estudar o efeito de temperatura, pressão e adição de co-solvente (água) no rendimento e características dos produtos do processo. Neste sentido, algumas análises foram realizadas em relação ao extrato (PLC-8 e CHN) e ao resíduo (imediata, CHN, poder calorífico e gaseificação).

A seguir serão apresentadas as justificativas quanto à escolha do solvente e região experimental estudada. O equipamento e procedimento experimental são descritos na seqüência e então, as análises realizadas com os produtos da extração, extrato e resíduo, são apresentadas.

4.2 JUSTIFICATIVA EXPERIMENTAL

4.2.1 O 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 11 encontram-se os resultados da análise imediata, poder calorífico e análise elementar deste carvão. A classificação do *rank* segundo A.S.T.M. é *sub-betuminoso C*.

TABELA 11 - Análise imediata, poder calorífico e análise elementar do carvão empregado neste trabalho.

Análise Imediata ^{bs} %	
CZ	33,4
MV	27,3
CF	39,3
PC (KJ.Kg ⁻¹)	19.498
Análise Elementar ^{daf} %	
C	78,1
H	5,1
N	1,5
(O+S) ^a	15,3
C/H	1,27

a - por diferença

Neste estudo, optou-se pela granulometria do carvão entre 16 e 20 mesh ($9,91 - 8,33 \times 10^{-4}$ m) já que, segundo MADDOCKS et al. (1979), a diminuição a partículas muito finas tem pouco ou nenhum efeito na extração devido à fácil penetração do solvente supercrítico na estrutura porosa do carvão.

4.2.2 Escolha do solvente

Uma característica do processo de liquefação de carvões (sub ou supercrítica) é a formação de radicais livres, provenientes de reações de despolimerização térmica. Tais compostos possuem peso molecular menor que o carvão original e, desta maneira, são passíveis de serem solubilizados. Um aspecto relevante é que o solvente, além de dissolver tais compostos, possua a capacidade de estabilizá-los, não permitindo assim, reações indesejadas de repolimerização que dificultariam o processo de solubilização.

Conforme mencionado anteriormente, a estabilização de tais radicais é aumentada e, conseqüentemente, também é aumentado o rendimento líquido, se o solvente atuar como doador de hidrogênio. Álcoois supercríticos têm tal capacidade, como sugerido por ROSS e BLESSING (1979a, 1979b). KERSHAW e JEZKO (1982) e VASILAKOS et al. (1985) obtiveram resultados, evidenciando que a utilização de álcoois como solventes na ESC de carvões, fornecem maiores conversões do que hidrocarbonetos similares sob semelhantes condições de operação. SHISHIDO et al. (1991) sugeriram que álcoois, além

de terem capacidade de atuar como doadores de hidrogênio, atacariam a estrutura do carvão, produzindo radicais adicionais. Tal explicação foi sugerida quando os autores fizeram a ESC com etanol de um carvão que já tinha sido extraído com tolueno, e razoáveis quantidades de extrato foram ainda obtidos.

Desta maneira, neste trabalho, dois álcoois foram escolhidos como solventes primários da extração, a saber:

Etanol

A escolha do etanol como solvente primário é devida, principalmente, pela facilidade de acesso e disponibilidade no Brasil, já que este é um combustível amplamente utilizado, e seu processamento é realizado em diversas regiões do nosso país. Outro aspecto relevante na escolha deste solvente para a ESC de carvões é que razoáveis rendimentos e conversões podem ser obtidos quando da sua utilização, como evidenciado nos trabalhos de SHISHIDO et al. (1991) e PEREIRA (1993). Neste último, o etanol forneceu a maior conversão.

Isopropanol

Os resultados de KERSHAW e JEZKO (1982) e VASILAKOS et al. (1985) sugerem que, quando comparados com parafinas de mesmo tamanho de cadeia, álcoois com mais de três carbonos (>propanol) proporcionam um aumento mais significativo no rendimento do que metanol e etanol. Tal observação juntamente com o trabalho de ROSS e BLESSING (1979b), onde o isopropanol forneceu os maiores rendimentos, contribuíram para a escolha deste solvente na ESC do carvão empregado neste trabalho.

Cabe ressaltar que ambos, etanol e isopropanol, podem ser posteriormente separados do extrato por diferença de pressão de vapor e são estáveis na faixa de temperatura e pressão utilizadas. Na TABELA 12, estão listadas a procedência e pureza dos álcoois utilizados durante o trabalho experimental.

TABELA 12 - Procedência e teor de pureza dos álcoois utilizados.

Álcool	Procedência	Resíduo após evaporação
Etanol	Quimex	0,001 %
Isopropanol	Nuclear	0,001 %

Como sugerido por DESPHANDE et al. (1984), os solventes mais efetivos para a ESC de carvões são aqueles que possuem temperatura crítica entre 315 e 450 °C (588 e 723 K). Neste sentido, co-solventes são adicionados ao solvente primário para aumentar a temperatura crítica da mistura, sendo que é interessante que tal co-solvente atue como doador de hidrogênio. A água apresenta T_c de 375 °C (648 K) e, quando no estado supercrítico, age como doador de hidrogênio. Como visto no Capítulo 3, a água supercrítica apresenta também características favoráveis à ESC de carvões e, por isso, optou-se por seu emprego como co-solvente.

4.2.3 Variáveis e região experimental estudadas

VASILAKOS et al. (1985) reportaram que, acima de 2h de extração, o tempo não exerceria influência alguma na conversão de um carvão betuminoso. KERSHAW e SMART (1993) sugeriram que, durante os primeiros 30 minutos de extração, a maior parte do extrato seria obtido e que, somente pequenos aumentos no rendimento seriam obtidos após este tempo. Sendo assim, neste estudo estabeleceu-se um tempo de extração de 90 minutos para todos os experimentos, não sendo esta uma variável a ser aqui investigada.

MADDOCKS et al. (1979) sugeriram que o tempo de residência do solvente no extrator deveria ser cerca de 30 minutos. Testes preliminares indicaram que uma vazão média de aproximadamente 4 ml/min possibilitava um melhor controle da pressão do sistema. Esta vazão média foi então mantida constante em todo o trabalho, resultando em uma relação massa de solvente por massa de carvão de $6,33 \pm 0,08$ e $6,41 \pm 0,08$ e tempos de residência de $20,49 \pm 0,25$ e $20,73 \pm 0,26$ minutos para o etanol e isopropanol, respectivamente.

As variáveis a serem investigadas neste trabalho são: temperatura, pressão e concentração de co-solvente. A análise será feita em relação ao rendimento líquido e características dos produtos do processo de ESC de carvões (extrato e resíduo). A seguir, serão apresentadas as regiões experimentais a serem estudadas em cada uma destas variáveis.

Temperatura

Embora o poder de extração de um fluido seja maximizado próximo ao seu ponto crítico, fundamento da ESC, em se tratando de carvão, deve-se considerar a região de pirólise do mesmo, pois esta influencia diretamente a disponibilidade dos compostos a serem extraídos. Etanol e isopropanol apresentam pontos de autoignição de 422,7 e 455,6 °C (695,7 e 828,6 K), respectivamente. Sendo assim, por questões de segurança, optou-se por estabelecer os limites superiores de temperatura de 400 e 425 °C (673 e 698 K) para etanol e isopropanol, respectivamente. Segundo WILHELM e HEDDEN (1986) acima de 420 °C (693 K), a repolimerização dos produtos pirolíticos é intensa, levando à formação de gás e coque. Os mesmos autores sugerem que, abaixo de 320 °C (593 K), a maior contribuição na extração é devida à solubilização dos compostos aderidos na estrutura porosa do carvão, pois a disponibilidade de radicais livres provenientes de reações de despolimerização térmica é limitada. Neste sentido, escolheu-se uma temperatura inferior de 325 °C (598 K) para os dois solventes. Ambas as faixas experimentais de temperatura situam-se, desta forma, em uma região onde existe uma boa disponibilidade de produtos passíveis de serem estabilizados e extraídos pelo fluido supercrítico, sem que tais radicais sofram sucessivas reações de repolimerização, o que levaria à formação de compostos de maior peso molecular.

Concentração do co-solvente

Segundo KERSHAW e OVERBEEK (1984), o aumento observado em rendimentos e conversões na ESC de carvões, quando da adição de co-solventes doadores de hidrogênio, deve-se, principalmente, à capacidade deste co-solvente em estabilizar os radicais provenientes da pirólise e não em decorrência das mudanças nas propriedades da mistura solvente. SHIHIDO et al. (1991a) observaram que um aumento na concentração do co-solvente não, necessariamente, leva a aumentos na conversão. Seus resultados indicam que a maior conversão ocorreu quando a concentração do co-solvente (etanol) adicionado ao solvente primário (tolueno) foi de 10 mol % em volume. Como evidenciado no Capítulo 3, a maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre tal assunto apresenta tal adição numa relação em mol % em vez de % em volume ou em peso. Assim sendo, optou-se por estudar o efeito da adição de até 10 mol % de água aos álcoois utilizados.

Pressão

Como mostrado na Revisão Bibliográfica, o solvente possui suas propriedades mais favoráveis à extração quando se encontra acima de seu ponto crítico. Portanto, a escolha da faixa de pressão a ser estudada depende da pressão crítica de cada solvente primário e da mistura solvente (álcool + água). As propriedades críticas das misturas foram estimadas através do programa de cálculo de envelope de fases com a equação de Peng-Robinson original, desenvolvido por CASTIER (1994). Nesta dissertação, escolheu-se

trabalhar em uma faixa de pressão reduzida ($Pr = P/P_c$) entre 1,05 e 2,0, sendo que a TABELA 13 apresenta as pressões resultantes para cada solvente. As propriedades dos componentes puros foram obtidas a partir de REID et al. (1987).

TABELA 13 - Pressões e temperaturas críticas dos solventes utilizados, com e sem co-solvente.

Solvente	Pr	Pressão de trabalho (MPa)
Etanol puro	1,05	6,45
($T_c=513,9$ K)	2,0	12,28
Etanol + 10 mol % de água	1,05	6,94
($T_c=516,5$ K) ¹	2,0	13,22
Isopropanol puro	1,05	5,00
($T_c=508,2$ K)	2,0	9,52
Isopropanol + 10 mol % de água	1,05	5,44
($T_c=509,6$ K) ¹	2,0	10,36

¹ - valor estimado

O limite de pressão inferior de $Pr=1.05$ é escolhido para a mistura álcool + água, enquanto que o limite superior de $Pr=2.0$ é escolhido para o álcool puro. Assim, para o etanol a faixa de pressão a ser estudada será entre 7,0 e 12,5 MPa, enquanto que para o isopropanol será entre 5,5 e 9,5 MPa.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma vez definidas as variáveis e região experimental a serem estudadas, faz-se necessário escolher um esquema para planejar os experimentos a serem realizados. Planejar experimentos é definir uma seqüência de coleta de dados experimentais para atingir determinados objetivos. De forma geral, podemos dividir as técnicas de planejamento de experimentos em três grandes grupos: para desvendar o grau de dependência entre variáveis e respostas, para desenvolver e discriminar modelos e para estimativa ótima de parâmetros dos modelos. Os dois últimos grupos exigem modelos do processo (teóricos ou semi-empíricos) já estabelecidos (PINTO, 1993).

Em se tratando de ESC de carvões, a modelagem da extração ainda é muito precária devido à complexidade do processo, pois este envolve reações cinéticas altamente não-lineares com múltiplas formações de produtos e relações de equilíbrio de fases, além de ser fortemente dependente do tipo de carvão empregado.

O estudo proposto nesta dissertação encaixa-se no primeiro destes grupos, dentro do qual existem vários esquemas para planejar os experimentos como, por exemplo, o método de um fator por tempo. Tal método consiste em obter o efeito de uma variável de cada vez, mantendo-se todas as outras fixas. Porém, fica implícito que as variáveis agem aditivamente na resposta e, desta maneira, não é possível detectar efeitos de interação entre as mesmas.

Um esquema que se encaixa dentro do primeiro grupo e permite a avaliação dos efeitos de interação entre as variáveis é o projeto fatorial de experimentos. Este método

consiste em selecionar um número fixo de valores (níveis) para cada uma das variáveis a serem investigadas (fatores) realizando-se experimentos em todas as combinações possíveis destes níveis e fatores. Desta forma, um projeto fatorial 2^2 possui dois níveis e dois fatores requerendo quatro condições experimentais. O número de condições experimentais, obtidas a partir de um projeto fatorial, cresce exponencialmente com o aumento do número de níveis ou variáveis empregados. Por exemplo, com três variáveis e três níveis, tem-se 27 condições experimentais.

É importante salientar que número de experimentos e número de condições experimentais são conceitos distintos, já que um certo número de réplicas deve ser adicionado ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos.

As réplicas ou repetições de experimentos são de fundamental importância e servem para determinar o erro experimental na resposta em estudo e/ou a reprodutibilidade do esquema experimental utilizado (metodologia mais equipamento). Existem várias maneiras de abordar tal aspecto durante o planejamento dos experimentos, sendo que a escolha de uma abordagem é peculiar a cada experimento/equipamento e será ditada, principalmente, pela experiência e pelo interesse científico/tecnológico do experimentador. Como exemplo, experimentos podem ser replicados pela técnica dos quadrados latinos, através do sistema de blocagem ou em apenas um ponto da malha experimental.

Nesta dissertação, optou-se por realizar um projeto fatorial com três variáveis e dois níveis e replicar apenas um experimento duas vezes. Quando se replica uma única

condição experimental em toda a malha, indiretamente é considerado que o erro experimental é constante em todas as condições estudadas. Para um estudo mais aprofundado sobre as técnicas de planejamento de experimentos, são sugeridos os trabalhos de HIMEMBLAU (1970), PINTO (1993) e NETO et al. (1995).

O ponto escolhido para ser replicado é o ponto central do planejamento para cada sistema, sendo que a variância e desvio padrão experimentais são calculados pelas Equações (5) e (6), respectivamente.

$$\bar{Y} = \frac{1}{Nrep} \sum_{i=1}^{Nrep} Y_i \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{Nrep - 1} \sum_{i=1}^{Nrep} (Y_i^{exp} - \bar{Y})^2 \quad (5)$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (6)$$

onde \bar{Y} é o valor médio da resposta Y , $Nrep$ é o número de experimentos realizados em uma mesma condição experimental e o sobrescrito *exp* refere-se às quantidades experimentais.

Portanto, neste trabalho têm-se nove condições experimentais (8 do planejamento + 1 central) e onze experimentos (8 planejamento + 1 central + 2 réplicas). Estes onze experimentos são apresentados nas TABELAS 14 e 15, quando etanol e isopropanol foram utilizados como solventes primários da extração, respectivamente.

TABELA 14 - Experimentos utilizando etanol como solvente primário.

Corrida	T [K]	P [bar]	Cos [mol %]
1	673	7,0	0
2	673	12,5	0
3	598	7,0	0
4	598	12,5	0
5	635,5	9,75	5
6	635,5	9,75	5
7	635,5	9,75	5
8	673	7,0	10
9	673	12,5	10
10	598	7,0	10
11	598	12,5	10

TABELA 15 - Experimentos utilizando isopropanol como solvente primário.

Corrida	T [K]	P [bar]	Cos [mol %]
12	698	5,5	0
13	698	9,5	0
14	598	5,5	0
15	598	9,5	0
16	648	7,5	5
17	648	7,5	5
18	648	7,5	5
19	698	5,5	10
20	698	9,5	10
21	598	5,5	10
22	598	9,5	10

A partir dos dados obtidos por tal metodologia, podem ser estudados os efeitos de cada variável na resposta e a possível interação entre elas. Para possibilitar a comparação

entre os efeitos das variáveis, é necessário que as mesmas sejam normalizadas, sendo que o método aplicado para a normalização é apresentado a seguir.

$$X_1 = \frac{2(T - T_{\min})}{T_{\max} - T_{\min}} - 1 \quad (7)$$

$$X_2 = \frac{2(P - P_{\min})}{P_{\max} - P_{\min}} - 1 \quad (8)$$

$$X_3 = \frac{2([\text{cos}] - [\text{cos}]_{\min})}{[\text{cos}]_{\max} - [\text{cos}]_{\min}} - 1 \quad (9)$$

onde X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis normalizadas de temperatura, de pressão e de concentração de co-solvente, respectivamente. O subscrito *min* refere-se ao nível inferior e *max* ao superior das variáveis.

Após esta normalização, todas as variáveis em estudo encontram-se na faixa entre -1 e 1, sendo que ambas as TABELAS 14 e 15 reduzem-se à TABELA 16.

TABELA 16 - Plano experimental com as variáveis normalizadas.

X_1	X_2	X_3
+1	-1	-1
+1	+1	-1
-1	-1	-1
-1	+1	-1
0	0	0
0	0	0
0	0	0
+1	-1	+1
+1	+1	+1
-1	-1	+1
-1	+1	+1

O cálculo dos efeitos pode ser realizado através de um modelo empírico, sendo que para o trabalho em questão (2 níveis e 3 variáveis), o modelo a ser ajustado é apresentado abaixo.

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1x_2x_3 \quad (10)$$

onde, Y é a resposta a ser avaliada e a_i ($i=1,\dots,7$) são os parâmetros do modelo.

Os efeitos das variáveis e suas interações nas repostas são interpretados como sendo os parâmetros do modelo, a saber:

a_0	efeito principal
a_1	efeito de temperatura
a_2	efeito de pressão
a_3	efeito da concentração do co-solvente
a_4	efeito de interação entre temperatura e pressão
a_5	efeito de interação entre temperatura e concentração de co-solvente
a_6	efeito de interação entre pressão e concentração de co-solvente
a_7	efeito de interação entre temperatura, pressão e concentração de co-solvente

A estimativa dos parâmetros do modelo (efeitos) pode ser realizada de diversas maneiras. A mais usual é definir uma função objetivo e, através de métodos numéricos, encontrar o mínimo desta função, ou seja, encontrar os parâmetros do modelo que possibilitem o melhor ajuste dos dados experimentais. Tais métodos numéricos podem,

ainda, ser divididos em derivativos (Gauss-Newton, Newton-Raphson, etc) e não-derivativos (Simplex, Hookie-Jeeves, etc). Recomendam-se os trabalhos de HIMEMBLAU (1970) e PINTO (1993) para detalhamento destes aspectos.

Neste trabalho, escolheu-se minimizar a função objetivo vinda do método dos mínimos quadrados, como apresentada a seguir.

$$F = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{mod}})^2 \quad (11)$$

onde o sobrescrito *mod* indica a quantidade avaliada pelo modelo.

A função objetivo foi minimizada utilizando-se o programa MÁXIMA, desenvolvido por NORONHA et al. (1991), o qual emprega o método derivativo de Gauss-Newton.

O desvio médio absoluto (DMA) e a variância do modelo (S^2) são calculados de acordo com as equações (12) e (13).

$$\text{DMA} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{mod}}}{Y_i^{\text{exp}}} \right| \quad (12)$$

$$S^2 = \frac{1}{N_{\text{exp}} - N_{\text{par}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{mod}})^2 \quad (13)$$

onde N_{exp} é o número de experimentos e N_{par} o número de parâmetros do modelo .

Para a validação do modelo, é utilizado o teste F de Fisher. Em tal teste, é calculado o valor de F como sendo a razão entre a variância do modelo (eq. 13) e a variância experimental (eq. 5). O valor de F obtido é checado em tabelas específicas e, dentro de uma determinada tolerância, o teste indica se o modelo é adequado ou não para reproduzir os resultados experimentais. Tal teste é muito aplicado para este fim, e seu detalhamento pode ser encontrado na maioria dos livros de estatística básica.

4.4 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 Descrição do equipamento

A unidade experimental de extração supercrítica de compostos voláteis do carvão mineral é esquematizada na FIGURA 8 e consiste basicamente de um reservatório de solvente, uma bomba de alta pressão, um sistema de pré-aquecimento do solvente, um reator com sistema de aquecimento, um transdutor de pressão, um tubo coletor e um sistema de *trap*.

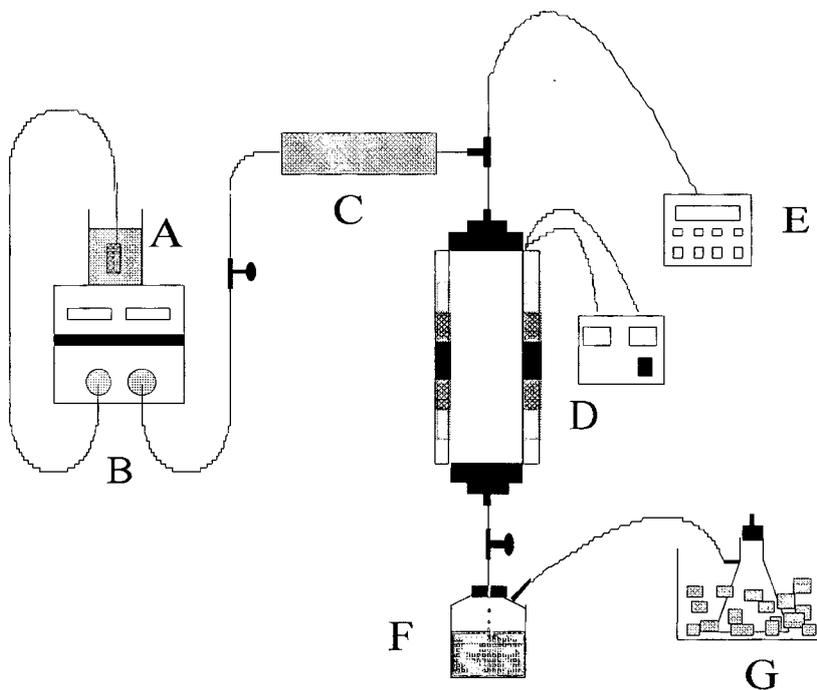


FIGURA 8 - Esboço do Equipamento Experimental para ESC de carvões (A - reservatório de solvente; B - bomba de alta pressão; C - sistema de pré-aquecimento do solvente; D - extrator com sistema de aquecimento; E - transdutor de pressão; F - célula coletora; G - *trap*).

A bomba de alta pressão utilizada (B) (Marca: Thermo Separation Products - TSP, modelo ConstaMetric 3200 P/F) trabalha com fluxo máximo de 10 ml/min de líquido e pressão máxima de aproximadamente 40,0 MPa, sendo possível selecionar tanto o modo de fluxo como o de pressão constante.

O sistema de pré-aquecimento do solvente (C) possui um controlador proporcional de temperatura (Marca: COEL, modelo GMP) que permite o aquecimento e controle da temperatura do solvente até 450 °C (723 K), com uma variação em torno de $\pm 1,0$ °C.

O extrator (D) (Marca: Suprilab) com volume interno de $9,75 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (97,5 cm³) e diâmetro interno de $2,0 \times 10^{-2} \text{ m}$ (20 mm) possui um sistema de controle de temperatura PID incorporado (Marca: Suprilab) e foi projetado para suportar pressões e temperaturas de aproximadamente 20,0 MPa e 450 °C (723 K), respectivamente. As extremidades são rosqueadas para encaixe em uma conexão fêmea, a qual apresenta, na outra extremidade, uma redução macho para $6,35 \times 10^{-3} \text{ m}$ (1/4") de diâmetro onde a linha é montada. Para impedir a passagem de sólidos nas duas extremidades, o extrator possui dois discos de aço inox de 260 mesh.

A pressão do sistema é captada na parte superior do extrator por um transdutor de pressão (E) (Marca: SMAR, modelo LD301) capaz de registrar medidas de até aproximadamente 25 MPa, com precisão de $\pm 0,012$ MPa. A leitura da pressão é feita através de um programador portátil (Marca: SMAR, modelo HT201).

Na saída do extrator, tem-se uma válvula micrométrica (Marca: Whitey, modelo: SS-31RS4) que controla o fluxo do solvente e extrato, envolvida por uma fita de aquecimento (Marca: Fisatom, modelo: 5) para evitar seu entupimento. Após a válvula

micrométrica tem-se uma célula coletora de vidro (E) com duas saídas: uma para a transferência do extrato+solvente e outra para a passagem de gases não-condensáveis que são conduzidos para um sistema de “traps” (F).

Sempre que o solvente é conduzido de um equipamento a outro, tal ligação é feita por meio de tubulação de aço inox $8,75 \times 10^{-4}$ m (1/16”) de diâmetro. Todas as conexões utilizadas no equipamento (T, reduções e conexões tubo-tubo) são em aço inox e marca SWAGELOK.

4.4.2 Procedimento experimental

O extrator era levado à temperatura de extração, e o carvão, previamente lavado e seco em estufa por 24 horas a 100°C (373 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 40 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 cada três minutos, são anotadas a temperatura e a pressão do sistema para avaliar a oscilação de tais variáveis no final da extração. A razão entre a massa de

solvente total utilizada e a massa de carvão é mantida constante. Após 90 minutos de extração, o fluxo de solvente é interrompido e a válvula micrométrica fechada, retirando-se o frasco coletor com a mistura extrato-solvente para posterior destilação a baixa pressão. A válvula micrométrica é então aberta, até que se atinja a pressão atmosférica no extrator. Após o resfriamento do sistema, o resíduo é colocado em estufa, a 100 °C (373 K), para a evaporação do solvente e, então, pesado. Isto feito, tanto o extrato quanto o resíduo são analisados.

O tempo total gasto em cada corrida é de aproximadamente 4 horas. Em média, 60 minutos para aquecimento e estabilização da temperatura, 30 minutos para carregar o extrator, 90 minutos de extração e 60 minutos para resfriamento e descarga do sistema.

A seguir, apresentam-se as FIGURAS 9 e 10 para uma melhor visualização da unidade de bancada .

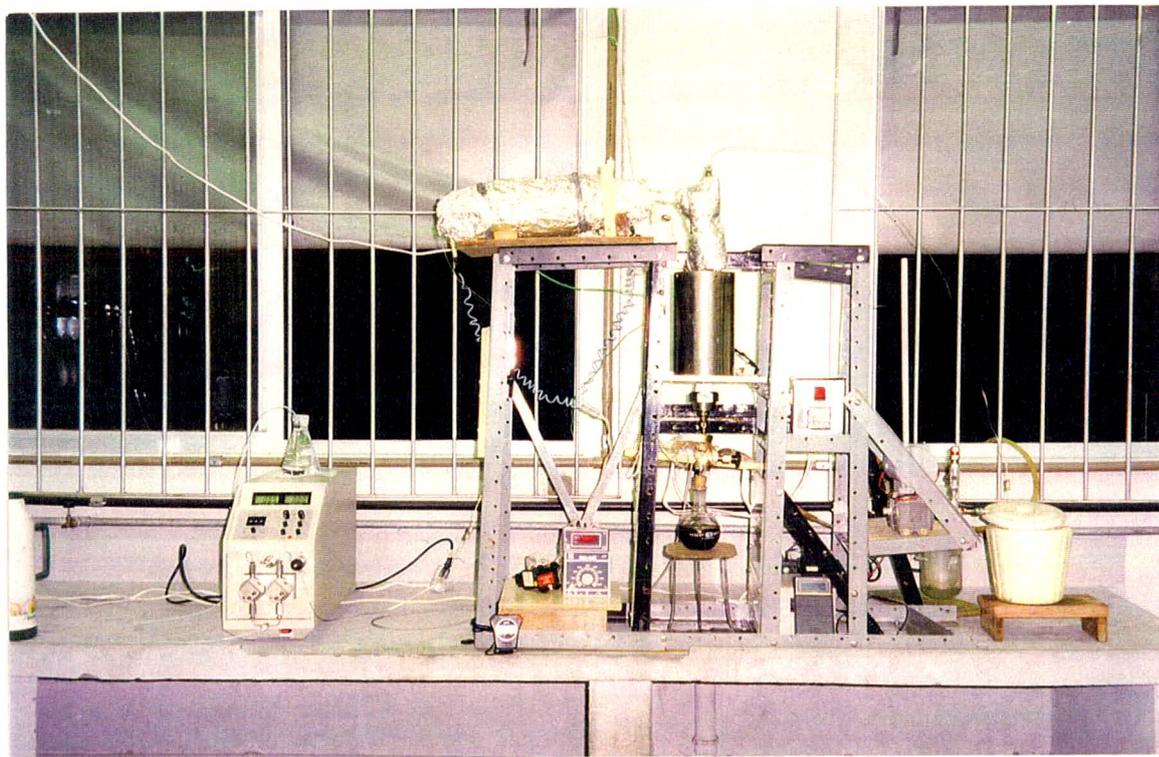


FIGURA 9 - Vista geral da unidade de bancada para ESC de carvões.

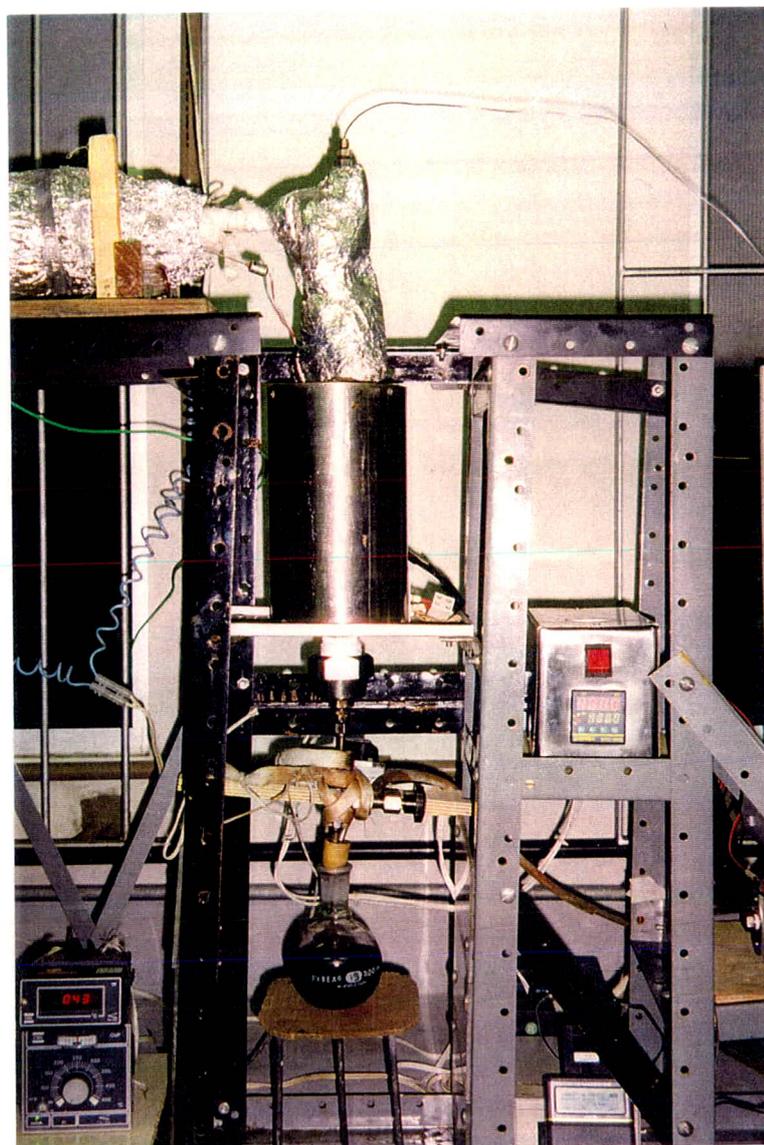


FIGURA 10 - Vista parcial da unidade de bancada para ESC de carvões, enfocando o extrator, a válvula micrométrica e o sistema de aquisição do extrato + solvente.

4.5 ANÁLISES DO EXTRATO E RESÍDUO

4.5.1 Extrato

A análise dos extratos foi realizada em duas partes. A primeira foi a análise elementar, isto é, C, H, N e (S + O) por diferença. Numa segunda etapa, o extrato foi analisado quanto às suas frações, conforme o fracionamento por Cromatografia Líquida de Adsorção (PLC-8), método este proposto por KARAM et al. (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 17. Nesta tabela, a coluna intitulada *composição química provável* consta os produtos utilizados no desenvolvimento desta metodologia (KARAM et al., 1987). Ambas as análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS, no laboratório da Prof^ª. Elina Bastos Caramão.

TABELA 17 - 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)	Composição química provável
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

Foram realizadas algumas análises com o resíduo da extração. A análise imediata foi determinada de acordo com a norma da ABNT (MB-15, p.208, 1949) no laboratório de Engenharia Ambiental e Sala de Balanças do Departamento de Engenharia Química da UFSC. O poder calorífico foi medido em um calorímetro (Marca: Junkalabor) no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Química da UFSC, de acordo com a norma da ABNT (Bol. ABNT 4 (32) p.4-14, mai/jun 1957). A análise elementar foi realizada no CIENTEC S/A (Porto Alegre-RS), onde o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados por combustão da amostra com detecção por infravermelho e condutividade térmica em um equipamento LECO CHN-600, enquanto que o teor de enxofre foi determinado por combustão da amostra com detecção por infravermelho em um equipamento LECO SC-132.

A taxa de reatividade ao CO_2 do carvão original e dos resíduos dos experimentos, que proporcionaram o maior rendimento líquido em ambos os solventes, também foi mensurada no CIENTEC S/A, pela metodologia Cientec 701.01.03 resumidamente descrita abaixo.

Com o reator da termobalança pré-aquecido a $950\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma corrente de CO_2 de 1,4 NI/min, uma amostra de 500 mg do material a ser ensaiado, na granulometria de até 0,5 mm, é introduzida ao reator. Após 40 segundos, automaticamente é iniciada a coleta de dados. Quando é decorrido o tempo pré-estabelecido de 60 minutos, o teste é

finalizado, a amostra é retirada do reator, pesada e os dados são analisados por um “software específico”. O índice de reatividade é definido como sendo a relação das taxas de reação média (dos 20 aos 80 % de conversão) da amostra em relação a um padrão.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em duas etapas. Na primeira delas, o etanol foi usado como solvente primário da extração e os efeitos de temperatura, pressão e adição de co-solvente (10 mol % de água) sobre o rendimento líquido e produtos do processo são discutidos. Em uma segunda etapa, tais efeitos serão analisados quando o isopropanol foi utilizado como solvente primário.

5.1 ETANOL COMO SOLVENTE PRIMÁRIO

5.1.1 Rendimento do Processo

Na TABELA 18, são apresentados os resultados das extrações que utilizaram etanol como solvente primário, no que concerne à massa inicial e final do carvão, rendimento (eq. 1, página 28) e massa de solvente em cada corrida experimental. Cabe salientar que as condições de temperatura e pressão apresentadas nesta tabela representam o valor médio durante os 90 minutos de extração (a cada 3 minutos foram anotados seus valores), com as respectivas oscilações em torno deste.

TABELA 18 - Rendimento , massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas com etanol como solvente primário

Corrida	T [K]	P [MPa]	Conc. Cos [mol %]	Massa inicial de carvão [g]	Massa final de carvão [g]	Massa de extrato [g]	η % ^{daf}	Massa de solvente [g]	Razão $m^{\text{sol}}/m^{\text{carv}}$
1	673,0 ± 0,1	7,00 ± 0,02	0	40,885	39,054	1,025	3,77	257,05	6,29
2	673,0 ± 0,1	12,50 ± 0,01	0	40,0856	37,542	2,275	8,52	254,99	6,36
3	598,0 ± 0,1	6,97 ± 0,02	0	40,117	39,401	0,725	2,71	255,33	6,37
4	598,0 ± 0,6	12,50 ± 0,02	0	39,894	38,401	1,501	5,65	251,33	6,30
5	635,4 ± 0,1	9,75 ± 0,02	5	39,612	37,502	0,921	3,49	250,60	6,33
6	635,4 ± 0,1	9,75 ± 0,03	5	39,941	37,548	0,960	3,61	248,37	6,22
7	635,5 ± 0,1	97,5 ± 0,2	5	39,943	37,516	0,945	3,55	255,88	6,41
8	673,0 ± 0,1	7,00 ± 0,02	10	40,191	38,268	0,981	3,66	254,86	6,34
9	673,0 ± 0,1	12,50 ± 0,02	10	40,361	36,995	2,073	7,71	249,24	6,17
10	598,0 ± 0,1	7,00 ± 0,02	10	40,204	39,612	0,594	2,22	250,89	6,24
11	598,0 ± 0,1	12,51 ± 0,01	10	39,780	38,414	1,231	4,65	258,64	6,50

Como observado na TABELA 18, os rendimentos obtidos foram menores do que os apresentados na literatura, porém são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados por ROCHA (1995) na ESC de um carvão brasileiro. Estes baixos rendimentos podem ser devido, como sugerido por CAHILL et al. (1990), ao elevado teor de cinzas e oxigênio presentes no carvão, os quais são características do carvão utilizado neste trabalho.

A obtenção dos efeitos das variáveis e suas interações sobre as respostas foi realizada segundo a metodologia descrita no capítulo anterior. Após os parâmetros do modelo (interpretados como efeitos) terem sido estimados, os rendimentos preditos pelo modelo, em comparação com os experimentais, são mostrados na TABELA 19, sendo que os efeitos das variáveis, com suas respectivas incertezas (desvio padrão do efeito (σ_{ef})), são apresentados na TABELA 20.

TABELA 19 - Comparação entre os rendimentos experimentais e preditos pelo modelo empírico na ESC de carvões utilizando-se etanol como solvente primário.

X_1	X_2	X_3	η % ^{daf} (exp)	η % (mod)
+1	-1	-1	3,77	3,74
+1	+1	-1	8,52	8,49
-1	-1	-1	2,71	2,69
-1	+1	-1	5,65	5,62
0	0	0	3,55	4,83
+1	-1	+1	3,66	3,64
+1	+1	+1	7,71	7,68
-1	-1	+1	2,22	2,19
-1	+1	+1	4,65	4,62
Desvio Médio Absoluto			0,41	
Variância do modelo			1,64	
Confiança no teste F			97,30	

Observa-se, a partir desta tabela, que o modelo prediz bem os resultados experimentais, com exceção do ponto central onde é notado um desvio da ordem de 35% em relação ao valor experimental.

TABELA 20 - Efeitos estimados das variáveis, com as respectivas incertezas, no rendimento da ESC de carvões com etanol como solvente primário.

Efeito	Valor	σ_{ef}
Principal	4,838	0,184
Efeito de T	1,055	0,186
Efeito de P	1,768	0,187
Efeito do cos	-0,300	0,186
Efeito da interação TP	0,429	0,186
Efeito da interação Tcos	0,073	0,186
Efeito da interação Pcos	-0,154	0,186
Efeito da interação TPcos	-0,025	0,186

A partir da TABELA 20, nota-se que temperatura e pressão possuem efeitos positivos no rendimento, enquanto o contrário é observado para a adição de co-solvente. O aumento no rendimento com a elevação da temperatura pode ser explicado pela pirólise mais acentuada à 400 °C (673 K) do que à 325 °C (598 K). Esta pirólise mais intensa leva a uma maior formação de radicais livres, provenientes de reações de despolimerização, aumentando assim a disponibilidade de produtos passíveis de serem solubilizados. Elevando a pressão, ocorre um aumento no poder solvente do fluido; e, portanto, a quantidade dissolvida ou o rendimento obtido é maior.

Outro fato a ser observado é que o efeito da pressão foi mais pronunciado do que o da temperatura dentro da faixa estudada. Os efeitos de interação entre temperatura e co-

solvente, pressão e co-solvente e entre temperatura, pressão e co-solvente não podem ser interpretados como significativos, pois são menores que o desvio padrão do seu valor, em outras palavras, eles podem ser negligenciados.

A FIGURA 11 sintetiza a influência da temperatura, pressão e adição de co-solvente (10 mol% de água) no rendimento do processo de ESC.

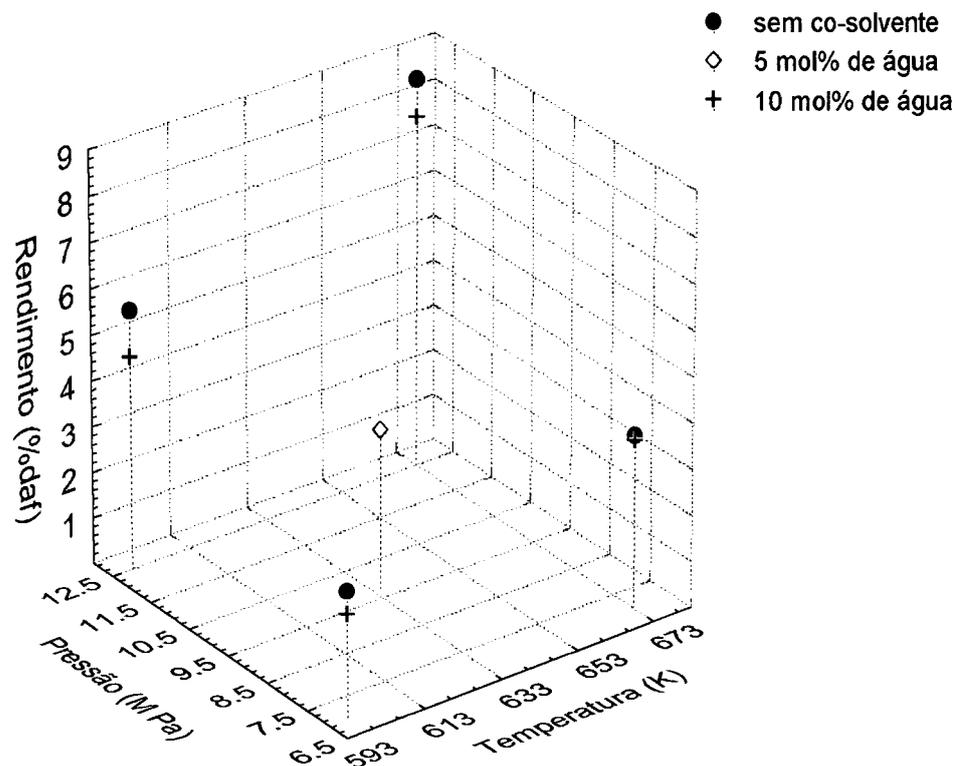


FIGURA 11 - Efeito da temperatura, da pressão e da adição de co-solvente no rendimento da ESC com etanol como solvente primário.

5.1.2 O extrato

Os extratos obtidos da ESC de carvões, utilizando-se etanol como solvente primário, foram fracionados pelo método PLC-8 e analisados quanto ao seu teor CHN (análise elementar). A TABELA 21 apresenta tais resultados.

Nesta seção, o modelo empírico será utilizado para estimar os efeitos das variáveis nas frações do extrato obtidas pelo método PLC-8. Tais frações foram reunidas em três grupos, a saber: compostos leves (F1-F5), intermediários (F6) e pesados (F7-F8). A comparação entre os resultados experimentais e preditos pelo modelo é mostrada na TABELA 22 e os efeitos das variáveis e sua interações na resposta são apresentados na TABELA 23.

TABELA 21 - Características dos extratos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS com etanol como solvente primário, em função de temperatura, pressão e adição de água.

Extrato												
T (K)	598					635					673	
P (MPa)	7,0		12,5			9,8		7,0			12,5	
Co-solvente (mol %)	0	10	0	10	10	5	0	10	0	10	0	10
F1	2,3	2,4	0,9	0,5	1,3	1,2	1,3	1,3	2,1	1,9	0,3	2,4
F2	0,8	0,4	1,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,7	0,6	1,4	0,1
F3	1,1	2,9	0,6	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	1,2	0,3	0,6	0,2
F4	2,9	2,7	1,5	1,0	2,2	2,2	2,2	2,2	3,3	5,1	1,7	1,5
F5	6,5	6,4	3,3	3,2	5,2	5,4	5,2	5,2	7,9	8,1	4,4	4,5
F6	61,4	58,4	63,0	65,3	70,1	70,2	70,0	70,0	71,0	65,4	69,7	73,6
F7	17,2	11,9	16,8	12,5	11,1	11,1	11,2	11,2	5,6	7,9	15,3	9,6
F8	7,8	15,0	12,7	17,5	9,6	9,4	9,6	9,6	8,2	10,7	6,6	8,4
F1-F5	13,7	14,7	7,5	4,8	9,2	9,2	9,2	9,2	15,3	16,0	8,4	8,4
F6	61,4	58,4	63,0	65,3	70,1	70,1	70,0	70,0	71,0	65,4	69,7	73,6
F7-F8	25,0	26,9	29,5	30,0	20,7	20,7	20,8	20,8	13,8	18,6	21,9	18,0
C	78,6	78,0	78,2	76,0	78,2	78,2	78,2	78,2	80,0	79,1	77,5	78,0
H	7,7	7,6	7,2	7,3	7,9	7,9	7,9	7,9	8,5	8,6	7,8	8,0
N	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,2
O+S	12,6	13,3	13,5	15,6	12,8	12,8	12,8	12,8	10,6	11,4	13,7	12,9
C/H	0,85	0,85	0,91	0,87	0,83	0,83	0,83	0,83	0,78	0,77	0,83	0,81

TABELA 22 - Comparação entre os resultados experimentais das frações agrupadas do extrato e preditos pelo modelo, quando etanol foi utilizado como solvente primário.

Variáveis			F1-F5		F6		F7-F8	
X1	X2	X3	Exp	Mod	Exp	Mod	Exp	Mod
+1	-1	-1	15,27	15,06	71,00	71,46	13,70	13,45
+1	+1	-1	8,41	8,20	69,70	70,16	21,90	21,65
-1	-1	-1	13,65	13,44	61,42	61,89	24,90	24,65
-1	+1	-1	7,45	7,24	63,04	63,50	29,50	29,25
0	0	0	9,23	10,89	70,12	66,42	20,70	22,69
+1	-1	+1	16,02	15,81	65,39	65,85	18,60	18,35
+1	+1	+1	8,44	8,23	73,57	74,03	18,00	17,75
-1	-1	+1	14,68	14,47	58,40	58,86	26,90	26,65
-1	+1	+1	4,78	4,57	65,29	65,75	30,00	29,75
DesvioMédio Absoluto			0,35		0,11		0,19	
Variância do modelo			3,097		15,366		4,469	
Confiança no teste F			96,65		98,62		97,36	

Observa-se que o modelo prediz bem os resultados experimentais para todas as frações agrupadas. Como observado para o rendimento, o ponto que apresenta os maiores desvios é o ponto central, o que pode indicar uma tendência não-linear do processo.

TABELA 23 - Efeitos estimados, com as respectivas incertezas, das variáveis nas frações do extrato obtido da ESC do carvão de Butiá-RS com etanol como solvente primário

Efeito	F1-F5		F6		F7-F8	
	Valor	σ_{ef}	Valor	σ_{ef}	Valor	σ_{ef}
Principal	10,872	0,587	66,435	1,307	22,699	0,705
T	0,945	0,621	3,929	1,384	-4,875	0,746
P	-3,807	0,621	1,923	1,383	1,902	0,746
cos	-0,108	0,622	-0,303	1,386	0,428	0,747
interação TP	0,208	0,620	-0,196	1,380	-0,021	0,744
interação Tcos	0,305	0,621	-0,112	1,383	-0,198	0,746
interação Pcos	-0,551	0,621	1,830	1,382	-1,276	0,746
interação TPcos	0,369	0,611	0,516	1,380	-0,899	0,744

Nota-se, a partir da TABELA 23, que a temperatura tem efeito positivo nas frações agrupadas dos compostos leves (F1-F5) e intermediários (F6), e efeito negativo na fração dos compostos pesados (F7-F8). Isto é devido ao maior nível de quebra das moléculas na temperatura mais elevada. Assim, a quantidade de compostos mais leves é aumentada em detrimento dos compostos pesados. Chama-se a atenção para o acentuado efeito negativo da temperatura na fração F7-F8, o que corrobora o fato de que, com o aumento da temperatura, as moléculas de tais frações são craqueadas para formar compostos de menor peso molecular (frações F1-F5 e F6).

A pressão possui efeito negativo na fração agrupada F1-F5 e positivo nas frações F6 e F7-F8. Com a elevação da pressão, aumenta-se o poder solvente do fluido, o que

possibilita ao solvente dissolver moléculas de maior peso molecular, diminuindo assim a fração dos leves às custas das demais.

O efeito da adição de co-solvente e a maioria dos efeitos de interação entre as variáveis não são significativos. Apenas a interação entre pressão e co-solvente possui efeito positivo na fração F6 e negativo na fração F7-F8. Para melhor visualização dos efeitos das variáveis nas frações agrupadas do extrato apresentam-se as FIGURAS 12 e 13, onde nota-se claramente o efeito de temperatura (positivo em F1-F5 e negativo em F7-F8) e de pressão (negativo em F1-F5 e positivo em F7-F8).

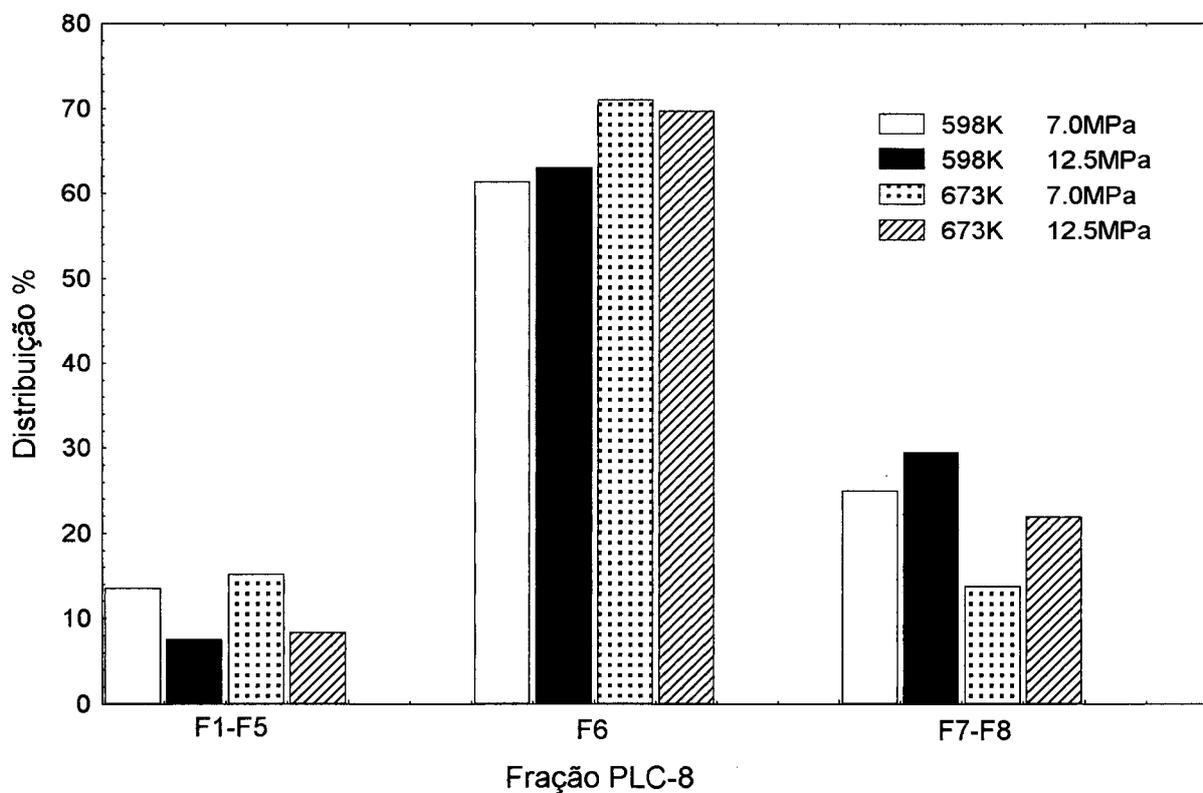


FIGURA 12 - Efeito da temperatura e da pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com etanol puro como solvente.

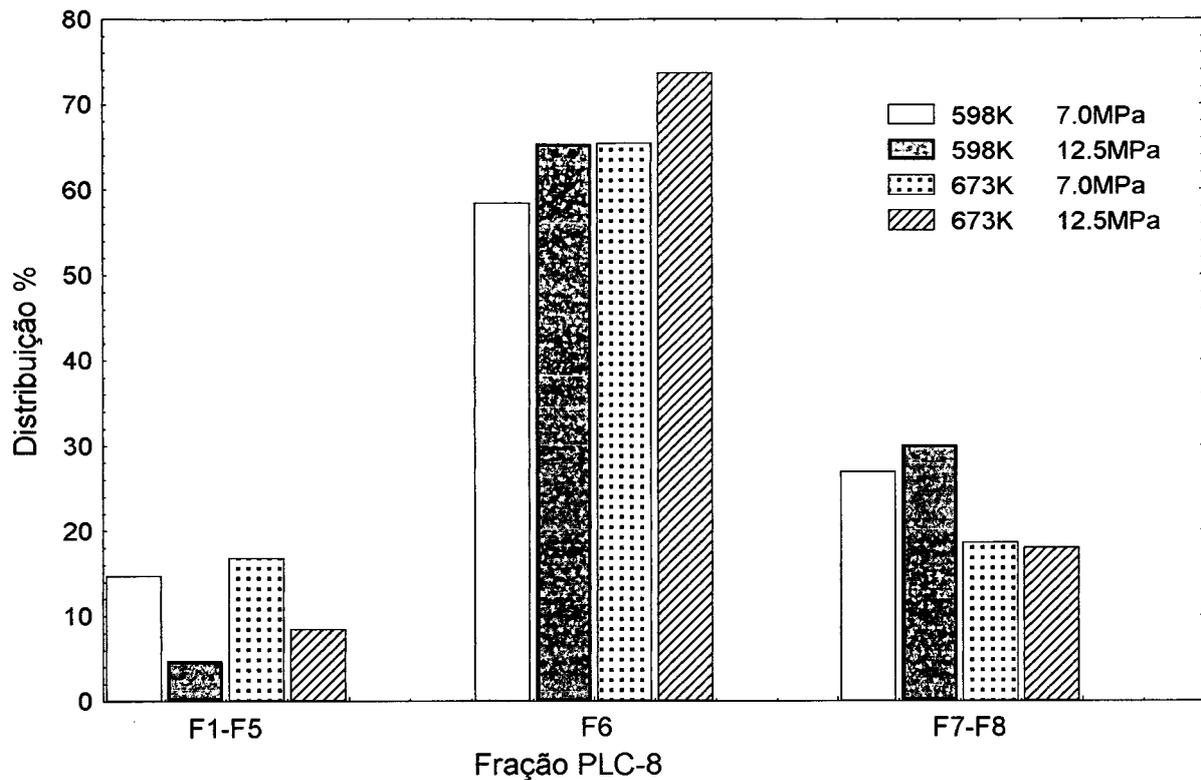


FIGURA 13 - Efeito da temperatura e da pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC, com etanol + 10 mol % de água como solvente.

Comparando estas duas figuras observa-se um efeito muito interessante. Mantida constante a temperatura, a diminuição na fração F1-F5 com a elevação da pressão se deve, principalmente, ao aumento na fração dos pesados quando o etanol puro é utilizado (FIGURA 12). Porém, quando a mistura etanol + 10 mol% de água é utilizada como solvente (FIGURA 13), a diminuição do grupo F1-F5 com o aumento de pressão, deve-se, principalmente, ao aumento dos intermediários. É importante salientar que o modelo empírico conseguiu prever tal efeito, uma vez que o único efeito de interação significativo foi entre pressão e co-solvente, positivo em F6 e negativo em F7-F8. Este

efeito pode ser explicado em função das propriedades físico-químicas da água a elevadas temperaturas e pressões e em função da polaridade intermediária da fração F6 (resinas). Segundo CANEL e MISSAL (1994), a água comporta-se como um líquido orgânico moderadamente polar nestas condições.

Apesar da influência das variáveis sobre as respostas ser claramente demonstrada a partir das FIGURAS 12 e 13 e TABELA 23, a caracterização PLC-8, como demonstrada na TABELA 21, é de grande importância, uma vez que permite a análise das frações individuais. Por exemplo, a adição de água ao etanol causou uma redução na fração F2 em todas as condições experimentais, enquanto que este comportamento não é observado para a fração agrupada F1-F5 (ver TABELA 21).

Quanto ao teor CHN dos extratos, pode-se notar, a partir da TABELA 21, que a razão atômica C/H dos extratos é menor do que aquela do carvão original, indicando a extração de compostos ricos em hidrogênio. A FIGURA 14 apresenta a influência das variáveis em estudo sobre a relação C/H do extrato.

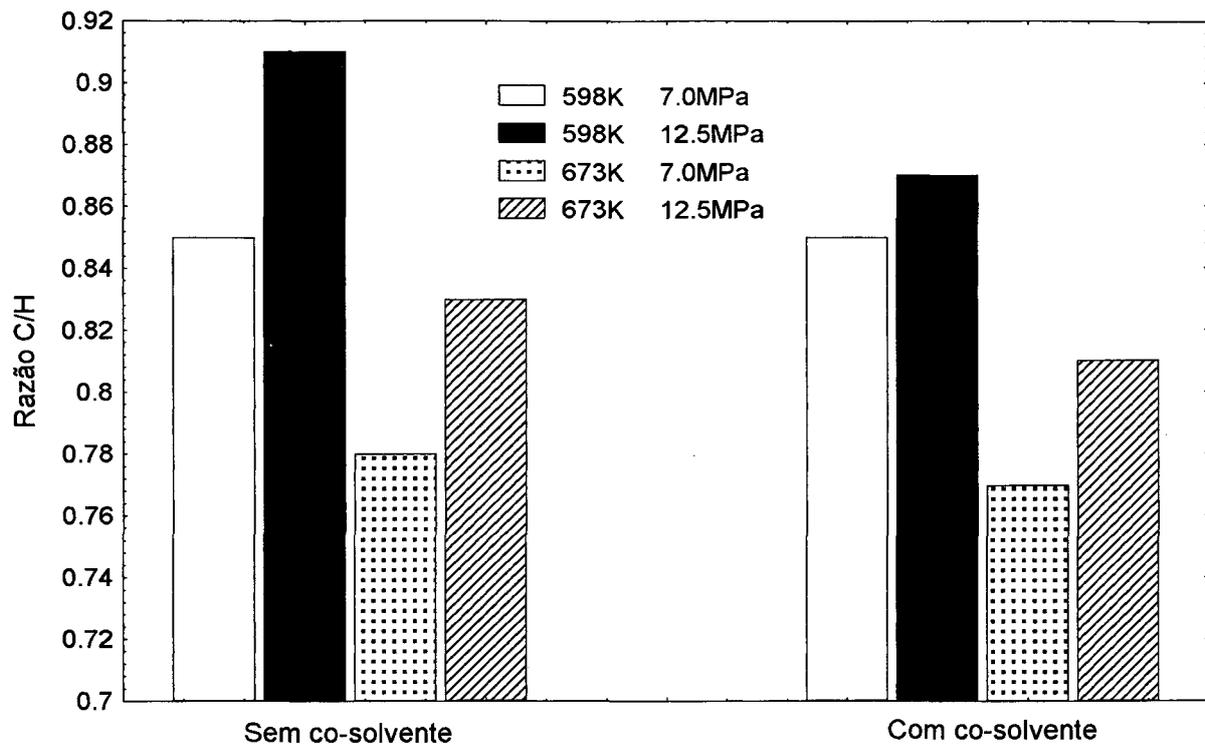


FIGURA 14 - Efeito da temperatura e da pressão na relação C/H do extrato obtido pela ESC, com etanol como solvente primário.

Observa-se, a partir da figura anterior, que a elevação da temperatura leva a uma redução na relação C/H do extrato. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de compostos leves (mais ricos em hidrogênio) extraídos no nível superior de temperatura. Quanto à pressão, nota-se um efeito contrário ao da temperatura, devido ao fato de que, elevando-se a pressão, aumenta-se a extração de compostos de maior peso molecular. Em relação à adição de co-solvente, parece que tal variável não influencia fortemente a distribuição da relação C/H, pois em apenas uma corrida (598K e 12,5MPa) ocorreu diminuição acentuada em relação ao etanol puro.

É importante ressaltar que os efeitos de temperatura e pressão no fracionamento e relação C/H do extrato estão em concordância. Aumentando-se a temperatura, ocorre um maior nível de craqueamento da estrutura carbonosa levando à formação de compostos de menor peso molecular, que são ricos em hidrogênio (\uparrow F1-F5 e \downarrow C/H). Por outro lado, elevando-se a pressão leva-se a um maior poder solvente do fluido, o que acarreta na maior solubilização de compostos de peso molecular mais elevado (\downarrow F1-F5 e \uparrow C/H).

5.1.3 O resíduo

A TABELA 24 apresenta a análise elementar, imediata e poder calorífico dos resíduos obtidos a partir da ESC com etanol como solvente primário.

TABELA 24 - Características dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS com etanol como solvente primário, em função da temperatura, pressão e adição de água.

	Carvão		Resíduo																					
	598		635		673		7,0		7,0		7,0		12,5		9,8		5		10		10			
T (K)	-																							
P (MPa)	-																							
Co-solvente (mol%)	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
C % ^{daf}	78,1	80,6	76,7	79,1	78,6	-	80,2	-	79,1	80,9	79,8	83,0	5,1	5,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,2	5,3	
H % ^{daf}	5,1	5,2	4,9	5,1	5,1	-	5,1	-	5,1	5,1	5,1	5,2	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	
N % ^{daf}	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	-	1,5	-	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
(O+S) % ^{daf,a}	15,3	12,7	16,9	14,4	14,9	-	13,2	-	14,4	12,6	13,6	10,2	33,4	36,2	33,7	36,0	36,1	34,5	35,2	36,8	34,9	36,6	37,2	
CZ % ^{db}	33,4	36,2	33,7	36,0	36,1	34,5	35,2	36,8	34,9	36,6	36,3	37,2	27,3	25,9	23,9	24,9	24,0	25,0	25,9	25,0	21,8	22,0	24,9	
MV % ^{db}	27,3	25,9	23,9	24,9	24,0	25,0	25,9	25,0	21,8	22,0	24,9	22,6	39,3	37,9	42,4	39,1	39,9	40,5	38,9	38,1	43,3	41,4	38,8	
CF % ^{db}	39,3	37,9	42,4	39,1	39,9	40,5	38,9	38,1	43,3	41,4	38,8	40,2	19498	17290	20253	17815	19794	17895	17042	17260	16401	17841	18025	
PC(KJ.Kg ⁻¹)	19498	17290	20253	17815	19794	17895	17042	17260	16401	17841	18025	18987	100	89	104	91	102	92	87	89	84	91	92	
MPC ¹ %	100	89	104	91	102	92	87	89	84	91	92	97	1,27	1,29	1,31	1,30	1,29	1,30	-	1,30	1,33	1,27	1,30	
C/H	1,27	1,29	1,31	1,30	1,29	-	1,30	-	1,30	1,33	1,27	1,30												

¹ - Manutenção do poder calorífico

A TABELA 24 mostra que o teor de matéria volátil dos resíduos é menor do que o do carvão original. Nota-se também que o poder calorífico é mantido ($> 84\%$), sendo que em duas condições é aumentado, em relação ao carvão original. Nenhuma influência das variáveis em estudo foi detectada sobre o conteúdo de matéria volátil ou poder calorífico dos resíduos. A relação C/H dos resíduos é maior do que a do carvão original, demonstrando a extração dos compostos ricos em hidrogênio da matéria volátil.

Na FIGURA 15, apresenta-se a relação C/H dos resíduos, onde observa-se que, de uma maneira geral, temperatura e pressão agem de forma contrária àquela verificada para o extrato. Elevando-se a temperatura, ocorre um aumento na relação C/H, enquanto uma diminuição desta é observada quando se eleva a pressão.

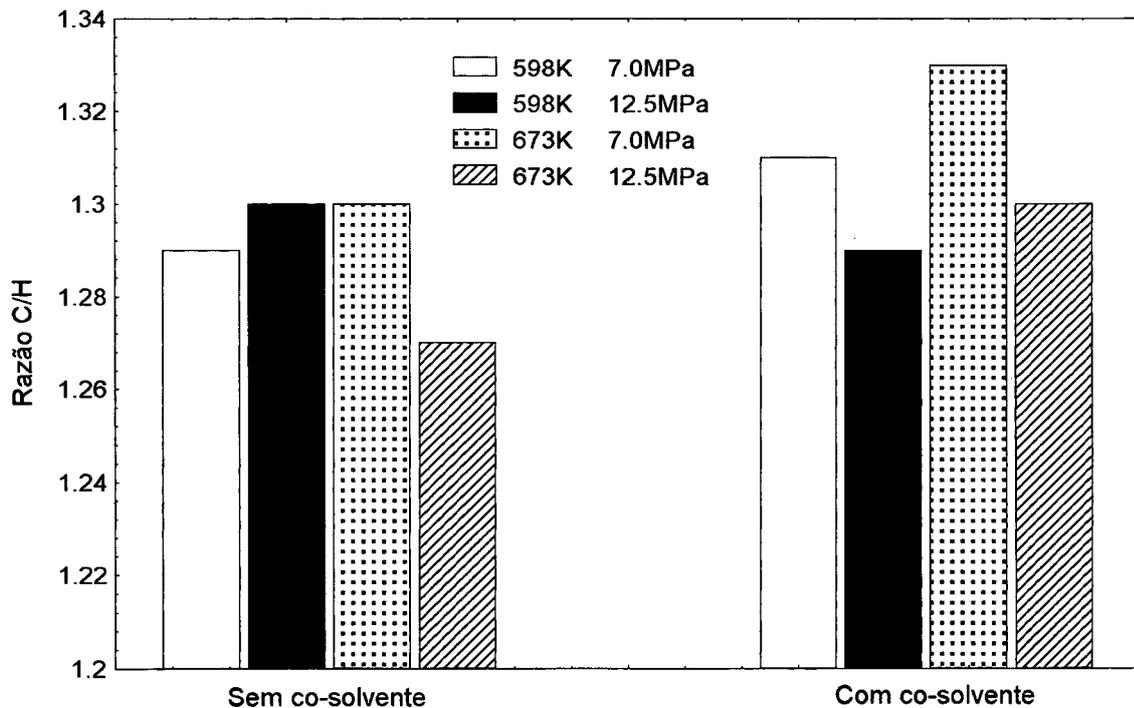


FIGURA 15 - Efeito da temperatura e da pressão na relação C/H do resíduo obtido pela ESC com etanol como solvente primário.

5.2 ISOPROPANOL COMO SOLVENTE PRIMÁRIO

5.2.1 Rendimento do Processo

Na TABELA 25, são apresentados os resultados das extrações que utilizaram isopropanol como solvente primário, no que se refere à massa inicial e final do carvão, rendimento e massa de solvente em cada corrida experimental. As condições de temperatura e pressão, apresentadas nesta tabela, representam o valor médio durante os 90 minutos de extração, com as respectivas oscilações em torno deste.

TABELA 25 - Rendimento, massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas com isopropanol como solvente primário

Corrida	T [K]	P [MPa]	Conc. Cos [mol %]	Massa inicial de carvão [g]	Massa final de carvão [g]	Massa de extrato [g]	η % ^{daf}	Massa de solvente [g]	Razão $m^{\text{sol}}/m^{\text{carv}}$
12	698,0 ± 0,1	5,50 ± 0,03	0	40,018	38,027	1,282	4,81	255,67	6,39
13	698,0 ± 0,1	9,50 ± 0,01	0	40,067	37,782	1,953	7,32	251,80	6,28
14	598,0 ± 0,1	5,50 ± 0,01	0	40,041	39,522	0,505	1,89	259,94	6,49
15	598,0 ± 0,1	9,50 ± 0,02	0	40,009	39,1870	1,150	4,31	252,99	6,32
16	648,0 ± 0,1	7,50 ± 0,01	5	40,001	38,717	1,105	4,15	259,48	6,49
17	648,0 ± 0,1	7,49 ± 0,02	5	40,019	38,760	1,080	4,05	261,90	6,54
18	648,0 ± 0,1	7,50 ± 0,01	5	40,007	38,748	1,040	3,91	255,95	6,40
19	698,0 ± 0,6	5,49 ± 0,02	10	40,100	37,678	1,200	4,49	254,74	6,35
20	698,0 ± 0,1	9,50 ± 0,01	10	40,087	38,024	1,726	6,46	258,83	6,46
21	598,0 ± 0,1	5,50 ± 0,02	10	40,002	39,488	0,458	1,72	254,01	6,35
22	598,0 ± 0,1	9,50 ± 0,01	10	40,065	39,370	1,090	4,07	257,17	6,42

A partir da TABELA 25, observa-se que, como ocorrido para o etanol, novamente os rendimentos obtidos foram baixos quando comparados àqueles da literatura. A TABELA 26 apresenta a comparação entre rendimento experimental e predito pelo modelo na ESC do carvão da mina de Butiá-RS com isopropanol como solvente primário.

TABELA 26 - Comparação entre os rendimentos experimentais e preditos pelo modelo empírico na ESC de carvões utilizando-se isopropanol como solvente primário.

X_1	X_2	X_3	η % ^{daf} (exp)	η % (mod)
+1	-1	-1	4,807	4,760
+1	+1	-1	7,315	7,268
-1	-1	-1	2,714	2,666
-1	+1	-1	4,312	4,265
0	0	0	4,055	4,434
+1	-1	+1	4,491	4,443
+1	+1	+1	6,462	6,415
-1	-1	+1	1,719	1,672
-1	+1	+1	4,068	4,021
Desvio Médio Absoluto			0,20	
Variância do modelo			0,161	
Confiança no teste F			75,21	

Da TABELA 26, observa-se que, novamente, o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais. Os efeitos das variáveis, com os respectivos desvios padrões, são apresentados na TABELA 27.

TABELA 27 - Efeitos estimados das variáveis com as respectivas incertezas no rendimento líquido da ESC de carvões com isopropanol como solvente primário.

Efeito	Valor	σ_{ef}
Principal	4,440	0,134
T	1,282	0,142
P	1,052	0,142
cos	-0,299	0,142
Interação TP	0,068	0,141
Interação Tcos	0,009	0,142
Interação Pcos	0,024	0,142
Interação TPcos	-0,162	0,141

A partir da TABELA 27, nota-se que, como observado para o etanol, temperatura e pressão possuem efeitos positivos no rendimento, enquanto que a adição de co-solvente possui um efeito negativo. Os efeitos de interação parecem não ser significativos. Novamente, o maior nível de despolimerização térmica e a elevação do poder solvente do fluido são sugeridos como explicação para o aumento do rendimento com a temperatura e pressão.

Ao contrário do etanol, quando se utilizou isopropanol como solvente primário, o efeito da temperatura foi um pouco mais pronunciado do que o da pressão. Para visualização da influência das variáveis no rendimento, apresenta-se a FIGURA 16.

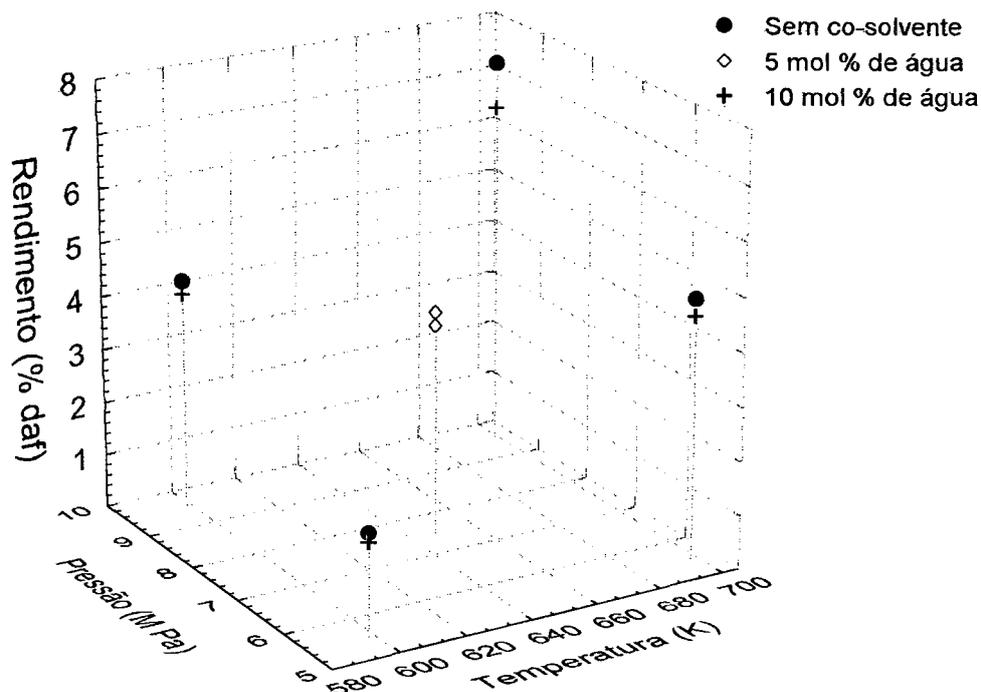


FIGURA 16 - Influência da temperatura, da pressão e da adição de co-solvente no rendimento da ESC com isopropanol como solvente primário.

5.2.2 O extrato

A TABELA 28 apresenta os resultados do fracionamento, pelo método PLC-8, e análise CHN dos extratos obtidos a partir da ESC com isopropanol como solvente primário.

TABELA 28 - Características dos extratos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá com isopropanol como solvente primário, em função de temperatura, pressão e adição de água.

Extrato															
T (K)	598					648					698				
P (MPa)	5,5			9,5		7,5			5,5		9,5				
Co-solvente (mol %)	-	10	-	10	10	5	-	10	-	10	-	10			
F1	2,5	2,9	1,3	0,9	1,9	2,0	1,9	2,9	2,9	2,9	2,6	1,9			
F2	0,8	3,1	0,5	0,5	0,4	0,3	0,4	1,3	2,0	2,0	1,1	2,1			
F3	1,5	1,5	1,1	0,7	1,1	1,1	1,1	2,7	2,0	2,0	0,9	0,9			
F4	5,2	3,6	3,1	1,5	3,7	3,7	3,7	6,2	4,6	4,6	3,5	3,5			
F5	8,8	8,4	4,9	4,8	7,1	7,1	7,1	9,0	9,6	9,6	8,3	5,9			
F6	54,0	61,6	71,6	65,4	63,7	63,7	63,6	65,4	59,0	63,4	63,4	69,9			
F7	7,3	8,0	11,2	9,9	7,7	7,6	7,7	4,9	4,5	13,6	13,6	5,5			
F8	19,9	10,9	6,3	16,3	14,5	14,5	14,5	7,6	15,4	6,6	10,3	10,3			
F1-F5	18,8	19,5	10,9	8,4	14,1	14,2	14,2	22,1	21,1	16,4	14,3	14,3			
F6	54,0	61,6	71,6	65,4	63,7	63,7	63,6	65,4	59,0	63,4	69,9	69,9			
F7-F8	27,2	18,9	17,5	26,2	22,2	22,1	22,2	12,5	19,9	20,2	15,8	15,8			
C	79,9	80,9	79,8	77,9	76,5	76,5	76,5	80,3	80,6	79,0	77,0	77,0			
H	7,9	8,1	7,4	7,9	8,4	8,5	8,5	8,7	8,5	7,9	8,0	8,0			
N	1,0	0,9	0,9	1,1	0,9	0,8	0,8	0,9	1,1	1,2	1,0	1,0			
O+S	11,2	10,1	11,9	13,1	14,2	14,2	14,2	10,1	9,8	11,9	14,0	14,0			
C/H	0,84	0,83	0,90	0,82	0,76	0,75	0,75	0,77	0,79	0,83	0,80	0,80			

Nesta seção, as frações do extrato serão reunidas em 3 grupos para análise. Novamente os efeitos das variáveis e suas interações sobre tais frações serão estimadas através da equação (10). A comparação entre os valores experimentais das frações e os preditos pelo modelo são mostrados na TABELA 29, enquanto que os efeitos estimados, com as respectivas incertezas, são apresentados na TABELA 30.

TABELA 29 - Comparação entre os resultados experimentais das frações agrupadas do extrato e preditos pelo modelo, quando isopropanol foi utilizado como solvente primário.

Variáveis			F1-F5		F6		F7-F8	
X1	X2	X3	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
+1	-1	-1	22,10	21,84	65,40	65,39	12,50	12,53
+1	+1	-1	16,40	16,13	63,40	63,39	20,20	20,23
-1	-1	-1	18,80	18,53	54,00	54,00	27,20	27,23
-1	+1	-1	10,9	10,65	71,60	71,59	17,50	17,53
0	0	0	14,10	16,20	63,70	63,73	22,20	19,83
+1	-1	+1	21,10	20,84	59,00	58,98	19,90	19,93
+1	+1	+1	14,30	14,04	69,90	69,89	15,80	15,83
-1	-1	+1	19,50	19,24	61,60	61,60	18,90	19,93
-1	+1	+1	8,40	8,14	65,40	65,39	26,20	26,23
Desvio Médio Absoluto			0,29		0,01		0,12	
Variância do modelo			4,975		0,001		5,612	
Confiança no teste F			98,513		50,000		98,57	

TABELA 30 - Efeitos estimados das variáveis, com as respectivas incertezas, nas frações do extrato obtido da ESC do carvão de Butiá-RS com isopropanol como solvente primário

Efeito	F1-F5		F6		F7-F8	
	Valor	σ_{ef}	Valor	σ_{ef}	Valor	σ_{ef}
Principal	16,186	0,744	63,746	0,010	19,832	0,270
T	2,013	0,782	0,661	0,010	-2,674	0,269
P	-3,905	0,787	3,757	0,011	0,148	0,271
cos	-0,634	0,789	0,231	0,011	0,402	0,272
interação TP	0,791	0,780	-1,524	0,010	0,731	0,269
interação Tcos	-0,137	0,781	-0,182	0,010	0,320	0,269
interação Pcos	-0,556	0,787	-0,093	0,011	0,650	0,271
interação TPcos	0,279	0,780	3,291	0,010	-3,570	0,269

Como mostrado na TABELA 29, o modelo, outra vez, ajustou-se bem às frações do extrato com destaque para a fração F6. Observa-se, a partir da TABELA 30, que a temperatura tem efeito positivo, enquanto que a pressão possui efeito negativo na fração agrupada F1-F5. Isto é devido ao fato de que a elevação da temperatura causa um craqueamento mais intenso da estrutura carbonosa, enquanto que um aumento da pressão privilegia a extração de compostos mais pesados. O co-solvente e os demais efeitos de interação parecem não ser significativos na fração dos compostos leves.

Na fração F6, observa-se que a temperatura tem efeito positivo, enquanto que um efeito negativo é verificado na fração agrupada F7-F8, indicando que os compostos que são, preferencialmente, craqueados com o aumento da intensidade da pirólise (elevação da temperatura) são os compostos mais pesados. Quanto à pressão, nota-se que sua elevação, mantidas temperatura e concentração do co-solvente constantes, privilegia a solubilização dos compostos intermediários e não dos pesados, em detrimento dos leves. A adição do co-solvente pareceu ter um leve efeito positivo nas frações F6 e F7-F8. É importante ressaltar que todos os efeitos de interação das variáveis sobre as frações F6 e F7-F8 podem ser considerados significativos e que eles, de uma forma geral, compensam-se, ou seja, quando um efeito de interação é positivo na fração F6, ele é negativo nas frações F7-F8 e vice-versa. Chama-se a atenção para o acentuado efeito de interação entre temperatura, pressão e co-solvente, positivo na fração F6 e negativo na fração F7-F8.

Apresentam-se as FIGURAS 17 e 18, onde podem ser visualizados a influência da temperatura e da pressão nas frações dos componentes leves e os pronunciados efeitos de interação nas frações dos componentes intermediários e pesados.

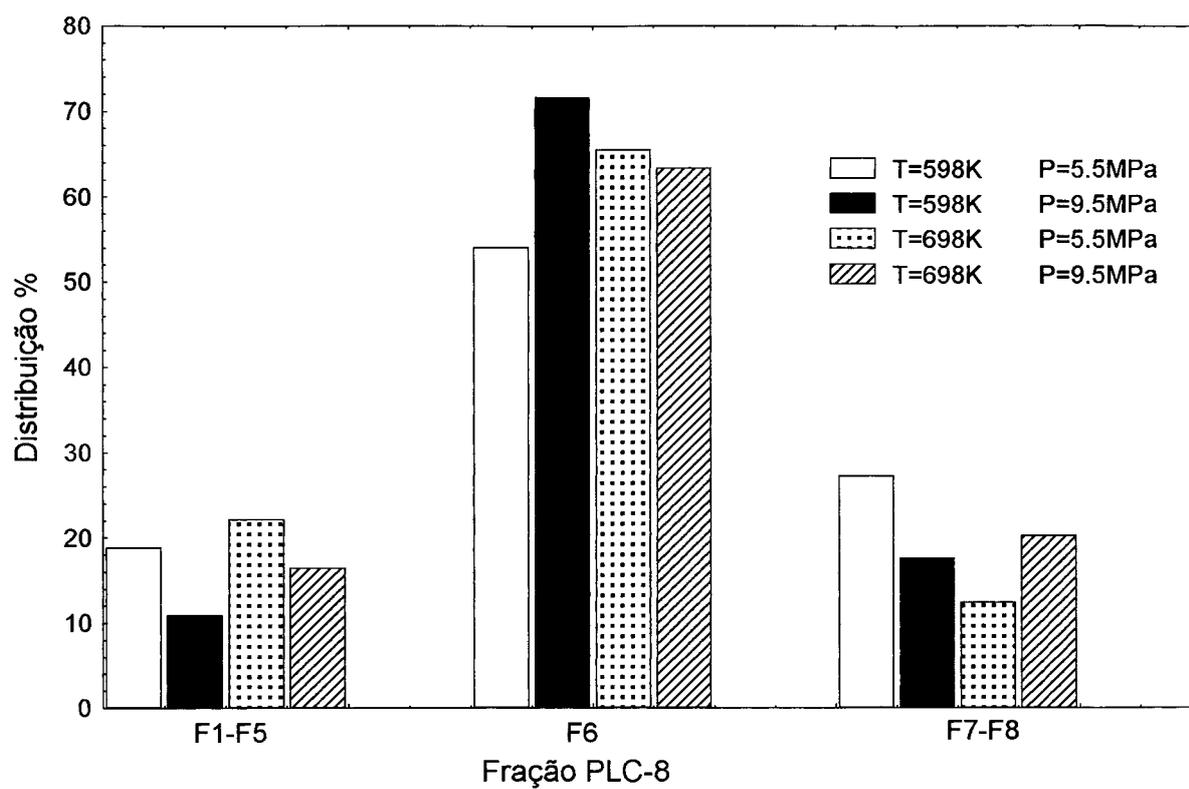


FIGURA 17 - Efeito da temperatura e da pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC com isopropanol puro como solvente.

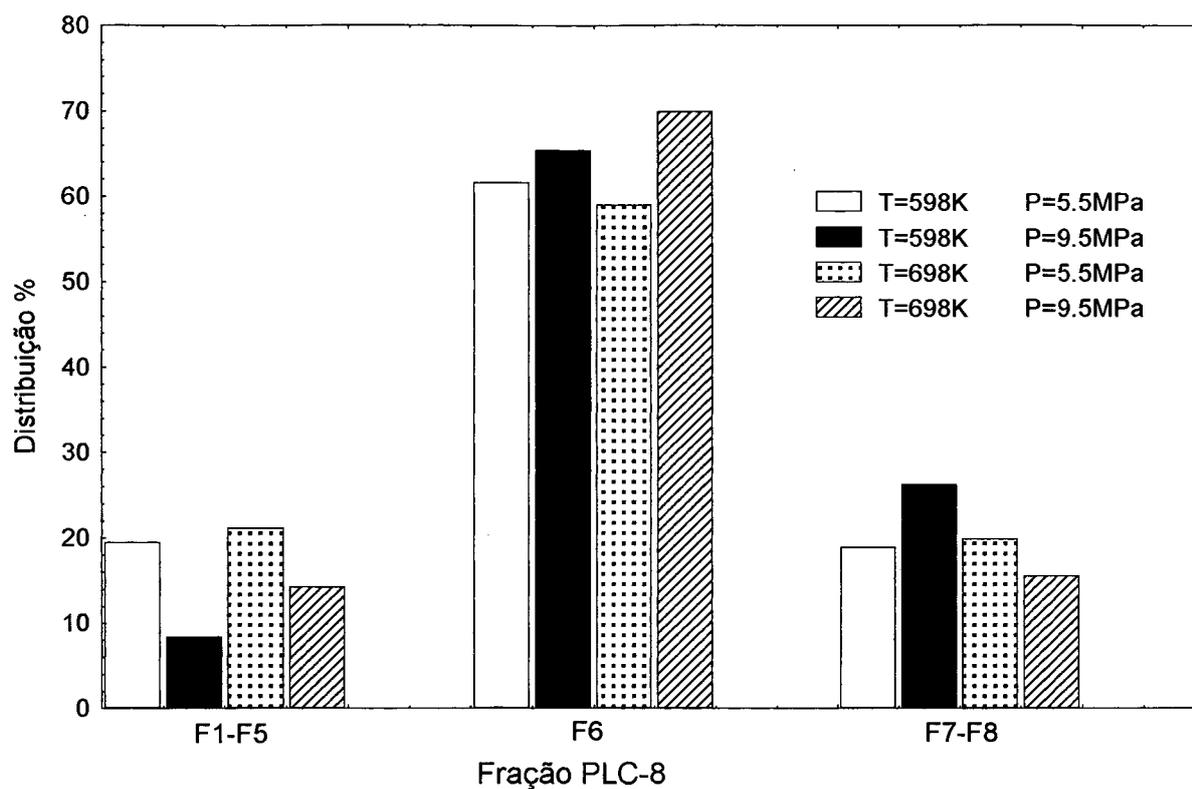


FIGURA 18 - Efeito da temperatura e da pressão no fracionamento do extrato obtido pela ESC com isopropanol + 10 mol % de água como solvente.

Quanto ao teor CHN dos extratos, pode ser observado, a partir da TABELA 28, que a razão atômica C/H dos extratos é menor do que aquela do carvão original, indicando a extração de compostos ricos em hidrogênio. A FIGURA 19 apresenta a influência das variáveis em estudo sobre a relação C/H do extrato.

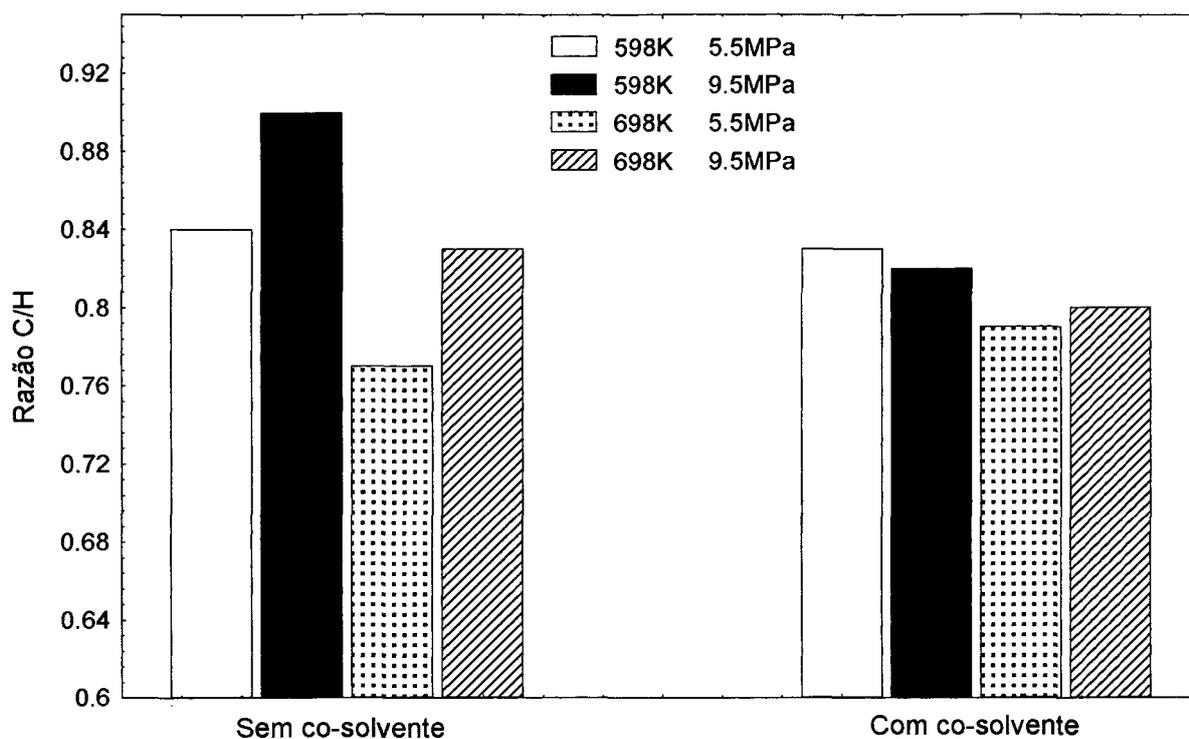


FIGURA 19 - Efeito da temperatura e da pressão na relação C/H do extrato obtido pela ESC com isopropanol como solvente primário.

Observa-se, a partir desta figura; que, de uma maneira geral, a elevação de temperatura leva a uma redução na relação C/H do extrato e a elevação de pressão leva a um aumento nesta relação. Tal fato pode ser explicado pela maior quantidade de compostos leves (mais ricos em hidrogênio) extraídos no nível superior de temperatura e pela maior solubilização de compostos mais pesados, quando se aumenta temperatura e pressão, respectivamente. Nota-se também que este efeito fica mais evidente quando se utiliza isopropanol puro como solvente.

5.2.3 O resíduo

A TABELA 31 apresenta a análise elementar, imediata e poder calorífico dos resíduos obtidos a partir da ESC com isopropanol como solvente primário. A partir desta tabela, observa-se que o teor de matéria volátil dos resíduos é menor do que o do carvão original. Nota-se também que o poder calorífico é mantido (> 82%) em relação ao carvão original. Nenhuma influência das variáveis em estudo foi detectada sobre o conteúdo de matéria volátil ou poder calorífico dos resíduos. A relação C/H dos resíduos, como para o etanol, é maior do que a do carvão original.

TABELA 31 - Características dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS com isopropanol como solvente primário, em função da temperatura, da pressão e da adição de água.

	Carvão		Resíduo									
	598		648		698							
T (K)	-											
P (MPa)	-	5,5	9,5	7,5	5,5	9,5						
Co-solvente (mol%)	-	10	10	5	10	10	-	10				
C % ^{daf}	78,1	79,9	79,1	79,3	77,9	-	75,9	-	79,9	79,1	79,3	77,9
H % ^{daf}	5,1	5,1	5,1	5,2	5,1	-	4,9	-	5,1	5,1	5,2	5,1
N % ^{daf}	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4	-	1,4	-	1,4	1,4	1,3	1,4
(O+S) % ^{daf,a}	15,3	13,6	14,4	14,2	15,6	-	17,8	-	13,6	14,4	14,2	15,6
CZ % ^{bs}	33,4	33,2	33,3	37,0,	36,5	32,1	33,6	33,1	33,2	33,3	37,0,	36,5
MV % ^{bs}	27,3	26,4	25,6	24,6	23,7	23,8	24,9	24,2	26,4	25,6	24,6	23,7
CF % ^{bs}	39,3	40,4	41,1	38,4	39,8	44,1	42,5	42,8	40,4	41,1	38,4	39,8
PC(K.J.Kg ⁻¹)	19498	16319	15932	17885	16215	16469	17534	16833	16319	15932	17885	16215
MPC %	100	84	82	92	83	85	90	86	84	82	92	83
C/H	1,27	1,29	1,30	1,28	1,28	-	1,29	-	1,29	1,30	1,28	1,28

Na FIGURA 20, apresenta-se a relação C/H dos resíduos, onde observa-se uma tendência geral quanto ao efeito de temperatura e pressão: elevando-se a temperatura ocorre um aumento na relação C/H, enquanto uma diminuição é observada quando se eleva a pressão. Tal tendência é contrária àquela ocorrida no extrato e mais claramente pronunciada quando isopropanol puro é utilizado como solvente.

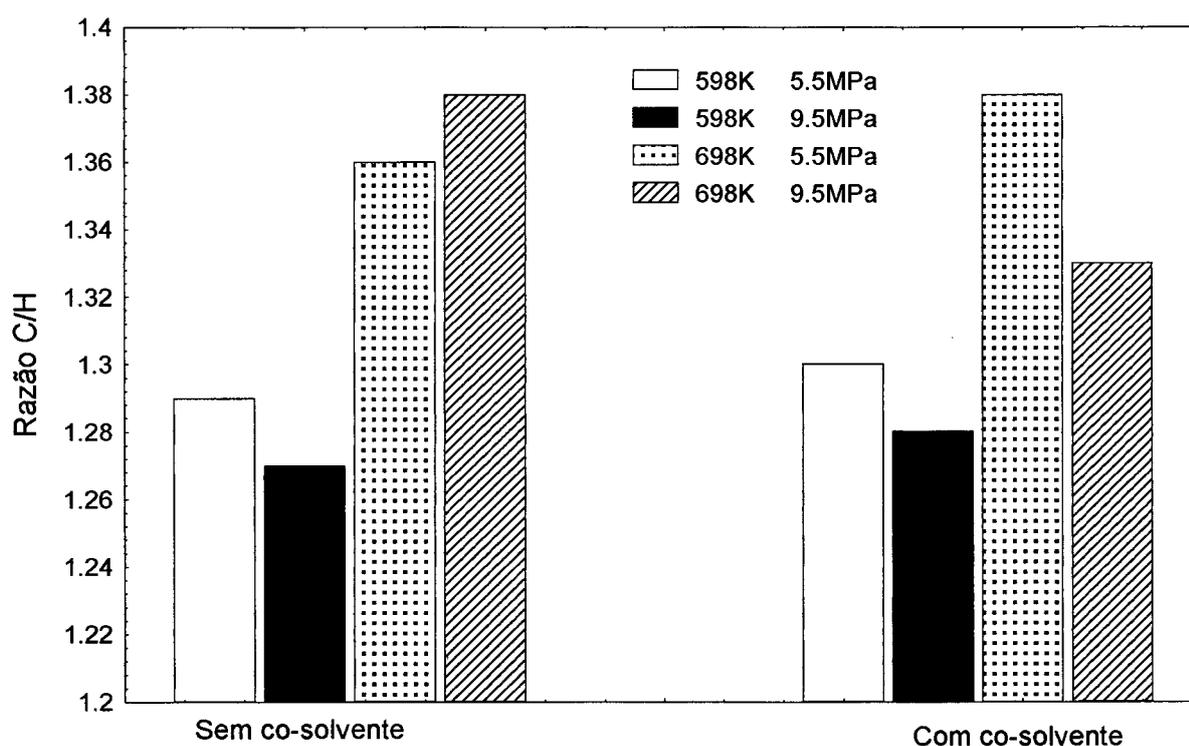


FIGURA 20 - Efeito da temperatura e da pressão na relação C/H do resíduo obtido pela ESC, com isopropanol como solvente primário.

5.2.4 Comparações entre os solventes

Foram realizadas duas extrações adicionais, numa mesma condição de processo, para fins de comparação entre os solventes utilizados. A condição escolhida foi a que forneceu o maior rendimento, ou seja, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (673 K) e $P = 12,5\text{MPa}$, com etanol puro. Desta forma, dois experimentos foram executados nestas condições de temperatura e pressão, utilizando-se isopropanol e água puros.

Na TABELA 32, são apresentados os resultados destas duas extrações, enfocando massa inicial e final do carvão, rendimento líquido e massa de solvente. Na TABELA 33, apresentam-se os resultados do fracionamento PLC-8 e análise CHN dos extratos.

TABELA 32 - Rendimento, massa inicial e final do carvão e quantidade de solvente utilizado nas corridas adicionais com isopropanol e água como solventes.

Solvente	Etanol (Corrida 2)	Isopropanol (Corrida 23)	Água (Corrida 24)
T [K]		400	
P [MPa]		12,5	
Massa inicial de carvão [g]	40,086	40,041	40,006
Massa final de carvão [g]	37,542	37,865	37,456
Massa de extrato [g]	2,275	7,771	1,302
η % ^{daf}	8,524	6,640	4,887
Massa de solvente [g]	254,99	253,55	254,92
Razão $m^{\text{sol}}/m^{\text{carv}}$	6,36	6,33	6,37

Observa-se, a partir da TABELA 32, que na condição de processo, o isopropanol forneceu maior rendimento do que a água, enquanto que o etanol, nestas condições, forneceu um rendimento de 8,52. Portanto, dentro da região experimental estudada, o etanol ofereceu a melhor performance no que tange ao rendimento do processo.

TABELA 33 - Características dos extratos obtidos nas corridas de ESC do carvão de Butiá-RS com etanol, isopropanol e água como solventes.

	Etanol (Corrida 2)	Isopropanol (Corrida 23)	Água (Corrida 24)
T (K)		673	
P (MPa)		12,5	
F1	0,3	0,64	0
F2	1,4	0,34	0
F3	0,6	0,22	0
F4	1,7	2,08	0,96
F5	4,4	5,10	3,90
F6	69,7	69,80	51,14
F7	15,3	7,03	15,36
F8	6,6	14,79	28,64
F1-F5	8,4	8,38	4,86
F6	69,7	69,80	51,14
F7-F8	21,9	21,82	44,00
C	77,5	78,86	
H	7,8	8,57	
N	1,0	0,99	
O+S	13,7	11,58	
C/H	0,83	0,77	

A partir da TABELA 33, salienta-se, novamente, a importância do fracionamento PLC-8. Nota-se que, quando etanol e isopropanol são utilizados como solventes na ESC de carvões, a distribuição das frações agrupadas do extrato é praticamente a mesma. Porém, se as frações forem avaliadas individualmente, observa-se que existe diferença na qualidade do extrato obtido com um ou outro solvente, como por exemplo a fração F2 no grupo dos leves. No grupo de frações dos componentes pesados, parece que o etanol privilegiou a fração F7 e o isopropanol a fração F8.

Observa-se que a água, nestas condições de operação, privilegiou os compostos pesados (polares) e intermediários (fracamente polares) em detrimento dos leves (apolares). É importante ressaltar que a água, nestas condições, continua a agir como um fluido inorgânico polar, assim pode ter privilegiado a solubilização dos compostos mais polares (pesados e intermediários).

Na TABELA 34, são mostrados as análises elementar e imediata e o poder calorífico dos resíduos das três extrações realizadas em uma mesma condição de processo, onde chama-se a atenção para o elevado poder calorífico apresentado pelo resíduo da corrida 23. Outro aspecto é o alto valor da relação atômica C/H do resíduo da extração com água, o que concorda com o fracionamento PLC-8, ou seja, a extração de compostos de elevado peso molecular.

TABELA 34 - Características dos resíduos obtidos nas corridas de ESC do carvão de Butiá com etanol, isopropanol e água como solventes.

	Etanol (Corrida 2)	Isopropanol (Corrida 23)	Água (Corrida 24)
T (K)	673	673	673
P (MPa)	12,5	12,5	12,5
C % ^{daf}	79,8	80,3	82,2
H % ^{daf}	5,2	5,2	4,7
N % ^{daf}	1,4	1,6	1,6
(O+S) % ^{daf,a}	13,6	12,9	11,5
CZ % ^{bs}	36,3	35,9	34,9
MV % ^{bs}	24,9	23,9	23,5
CF % ^{bs}	38,8	40,2	40,6
PC(KJ.Kg ⁻¹)	18025	24312	21324
MPC %	92	124	109
C/H	1,27	1,28	1,46

5.2.4.1 Gaseificação

Na TABELA 35, encontram-se os dados obtidos de conversão com o tempo (aos 1,00 e 3,00 segundos de reação) e taxa de reação média em relação à superfície (rs), em %/min, para o carvão original e resíduos das extrações que forneceram o maior rendimento para ambos os solventes. Também são apresentados tais resultados para o padrão utilizado pelo CIENTEC S/A.

TABELA 35 - Reatividade do carvão original e resíduos das extrações, que proporcionaram o maior rendimento para ambos os solventes, ao CO₂ a 950 °C.

Material	Conversão (%)		
	t=1,00 s	t=3,00 s	rs (%/min)
Carvão padrão CIENTEC	70,9	100	4,45
Carvão original	71,0	100	5,22
Resíduo da corrida 2	68,9	100	4,94
Resíduo da corrida 13	59,6	100	3,90

Na TABELA 36, são apresentados os índices de reatividade ao CO₂ dos carvões ensaiados, relativos ao padrão utilizado e ao carvão original.

TABELA 36 - Índices de reatividade ao CO₂ relativos ao padrão CIENTEC e ao carvão original.

Material	Em relação ao padrão	Em relação ao carvão original
Carvão original	1,22	1,00
Resíduo da corrida 2	1,11	0,95
Resíduo da corrida 13	0,89	0,75

A partir das TABELAS 35 e 36, observa-se que o carvão original é 22 % mais reativo que o padrão utilizado pelo CIENTEC e que os resíduos da ESC do carvão da mina de Butiá-RS com etanol e isopropanol como solventes são 5 e 25 % inferiores ao carvão original, respectivamente. Apesar disto, segundo parecer do CIENTEC, os resíduos ainda podem ser considerados médio reativos, uma vez que, em relação ao padrão, a diminuição foi inferior a 50 %. Cabe salientar que o carvão original também foi considerado médio reativo.

Cabe salientar que, como apresentado no capítulo 4, as taxas de reatividade (perda de massa por tempo) foram determinadas sem tratamento prévio das amostras, assim o carvão original possui mais matéria volátil do que os resíduos, o que eleva a um aumento em sua reatividade.

5.2.4.2 Teor de enxofre dos resíduos

Na TABELA 37, encontram-se os teores de enxofre dos resíduos, mensurados pelo CIENTEC S/A com as respectivas reduções, calculadas de acordo com a equação (14).

$$\text{Red S\%} = \left(1 - \frac{\%S^{\text{residuo}} \times m^{\text{residuo}}}{\%S^{\text{carvao orig.}} \times m^{\text{carvao orig.}}}\right) \times 100 \quad (14)$$

A partir da TABELA 37, observa-se que novas análises do teor de enxofre nos resíduos e carvão original deveriam ser realizadas.

TABELA 37 - Teores de enxofre do carvão original e dos resíduos obtidos a partir da ESC do carvão de Butiá-RS.

Corrida	S %^{bs}	Red S %
Carvão Original	1,02	-
1	1,10	-3,0
2	1,11	-1,9
3	1,79	-72,4
4	1,09	-2,9
5	0,99	8,1
8	1,07	0,1
9	0,90	19,1
10	1,09	-5,3
11	1,37	-2,97
12	0,98	8,7
13	0,76	29,7
14	0,92	11,0
15	1,18	-13,3
16	1,01	4,2
19	0,79	27,2
20	1,21	-12,5
21	0,98	5,9
22	1,38	-32,9
23	1,09	-1,1
24	0,85	22,0

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

A unidade de bancada montada para a ESC de carvões minerais mostrou-se capaz de fornecer resultados confiáveis para o estudo do processo, haja vista a reprodutibilidade e coerência observadas, tanto no rendimento quanto nas características do extrato e do resíduo do processo.

Os rendimentos líquidos obtidos da ESC do carvão da mina de Butiá-RS, com álcoois, são pequenos quando comparados com os reportados na literatura. Rendimentos de até 8,5 e 7,3%, em base daf, foram obtidos quando se utilizou etanol e isopropanol, respectivamente, como solvente primário da extração. Este baixo rendimento pode ter sido resultado do alto teor de cinzas presente no carvão estudado.

Os efeitos das variáveis em estudo: temperatura, pressão e adição de co-solvente, sobre o rendimento, mostraram-se semelhantes para ambos os álcoois utilizados como solvente primário. A temperatura e a pressão apresentaram um efeito positivo, enquanto que a adição de água (co-solvente) ao álcool resultou num efeito negativo no rendimento do processo. O modelo empírico utilizado ajustou-se bem aos dados experimentais e, portanto, pôde-se concluir que, dentro da região experimental estudada, o rendimento foi

maximizado quando o álcool puro foi utilizado na temperatura e pressão de extração mais elevadas.

O fracionamento dos extratos, pelo método PLC-8, mostrou-se eficaz para concluir que a temperatura, pressão e a adição de co-solvente são variáveis que podem ser otimizadas no processo, de acordo com o produto que é desejado. Para tornar o produto da extração mais nobre, é possível maximizar a fração dos compostos de menor peso molecular, facilitando sua transformação e posterior aplicação como insumos da indústria química ou como combustíveis.

A elevação da temperatura provoca um aumento na quantidade das frações mais leves do extrato (grupo de frações F1-F5), em detrimento dos compostos de maior peso molecular (F6 e F7-F8), devido à pirólise mais intensa, o que leva a um maior nível de despolimerização da estrutura carbonosa.

A pressão, em geral, tem um efeito contrário ao da temperatura no fracionamento do extrato. A elevação da pressão leva à solubilização de compostos de maior peso molecular, privilegiando, assim, as frações mais pesadas, devido ao aumento do poder solvente do fluido.

Quando se utilizou isopropanol como solvente primário, observou-se que fortes efeitos de interação entre as variáveis empregadas se fazem presentes nas frações dos componentes intermediários e pesados. Tal fato não foi observado para o etanol, levando a concluir-se que, quando se utiliza etanol como solvente primário, a seleção das variáveis para a otimização das frações é mais simples.

A análise CHN mostrou que a relação atômica C/H do extrato é menor do que a do carvão original, o que indica a extração progressiva dos compostos ricos em hidrogênio. O efeito das variáveis estudadas nesta relação, concorda com aquele obtido a partir do fracionamento PLC-8 do extrato. Conclui-se, portanto, que a análise CHN e o fracionamento PLC-8 são relevantes para o entendimento e otimização do processo.

Para ambos os álcoois utilizados como solventes primários da extração, os resíduos obtidos da ESC do carvão de Butiá-RS apresentaram teor de matéria volátil inferior ao do carvão original, sendo que não foi detectado efeito das variáveis de processo estudadas sobre o teor de matéria volátil.

Os resíduos obtidos apresentaram, também, uma manutenção do poder calorífico maior do que 82%, sendo que para algumas corridas ocorreu um aumento do PC, em relação ao carvão original, indicando que os resíduos são passíveis de serem utilizados para outros processos de conversão de carvões. Novamente, não foram detectados efeitos da temperatura, da pressão ou da adição de co-solvente sobre o poder calorífico dos resíduos da ESC do carvão de Butiá-RS.

A análise CHN dos resíduos mostrou que sua relação C/H é menor do que aquela do carvão original, sendo que a elevação da temperatura aumenta e a da pressão diminui tal relação, ratificando os resultados da relação C/H e do fracionamento PLC-8 dos extratos.

A comparação entre isopropanol e etanol em uma mesma condição de processo mostrou, novamente, a importância do fracionamento PLC-8 pois, quando as frações agrupadas são analisadas, a mesma distribuição é obtida; porém, quando as frações são

avaliadas individualmente, nota-se discrepância entre as frações solubilizadas para cada solvente.

O extrato obtido, a partir da ESC do carvão de Butiá-RS com água como solvente primário, apresentou uma excessiva quantidade de compostos pesados. Como, nas condições em questão, a água é vapor superaquecido, concluiu-se que a solubilização excessiva de compostos polares (pesados) é devida às características de fluido inorgânico polar apresentadas pela água no estado subcrítico.

A gaseificação dos resíduos da extração indicou que, embora a taxa de reatividade seja menor do que a do carvão original, esta encontra-se dentro da mesma faixa: médio reativo. Assim, pôde-se concluir que o resíduo é viável para tal processo posterior de conversão.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.2.1 Equipamento e procedimento experimental

Construção de um reator, com capacidade de suportar pressões de até 35 MPa e temperaturas de até 550 °C (823 K), que apresente um novo “design” para a entrada e saída do extrator, com o objetivo de diminuir os problemas de vazamento.

Colocação de um cromatógrafo “on-line” para possibilitar a análise dos gases não condensáveis provenientes da extração, com o objetivo de estudar a viabilidade de utilização destes gases.

6.2.2 Trabalhos futuros

Investigar a estrutura e composição do carvão, objetivando um melhor conhecimento da matéria-prima.

Utilizar modelos cinéticos de despolimerização da estrutura carbonosa e estudos de transferência de massa para a otimização das condições de operação que maximizem a obtenção dos compostos mais leves.

Estudar a seletividade/capacidade de solventes nas características do extrato via termodinâmica do semi-contínuo.

Avaliar a ESC de carvões minerais, utilizando-se como solvente primário a água. Tal sugestão poderia ser implementada, utilizando-se o reator sugerido anteriormente.

Realizar um estudo da extração não-isotérmica do carvão para que, juntamente com o fracionamento do extrato pelo método PLC-8, para que se possa conhecer importantes parâmetros cinéticos para o processo.

Investigar a parte transiente do processo de ESC em relação à temperatura e pressão.

Estudar a viabilidade econômica do processo combinado de ESC de carvões com etanol e gaseificação dos resíduos obtidos.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMESTICA, L.A., WOLF, E. Supercritical Toluene and Ethanol Extraction of an Illinois No. 6 Coal. **Fuel**, v.63, p.227-30, 1984.
- 2 ARAÚJO, L.A. **Siderurgia**. São Paulo: Ed. FTD S.A., 1967. 483p. apud ROCHA, S.R.P.: **Extração de Compostos Voláteis do Carvão Utilizando-se Fluidos Supercríticos**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 3 BATE, K., HARRISON, G. **Fuel**, v.71, p.289-93, 1992 apud PEREIRA, D.M. **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.
- 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.

- 6 CAHILL, P., HARRISON, G., LAWSON, G.J. Extraction of Intermediate and low-rank Coals with Supercritical Toluene, **Fuel**, v. 68, p.1152-57, 1989.
- 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 CANEL, M., MISSAI, P. Extraction of Solid Fuels with sub and Supercritical Water, **Fuel**, v.73, n.11, p.1776-80, 1994.
- 9 CASSEL, E. **Estudo da Modelagem Termodinâmica Aplicada à Extração Supercrítica**. Rio de Janeiro: COPPE, 1994. p.68. Exame de Qualificação ao Doutorado - COPPE, 1994.
- 10 CASTIER, M. A program to calculate critical points of mixtures, 1994.
- 11 CASTILLO, S., **Fuel**, V.71, p.243-5, 1992 apud - 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.

- 12 CHEN, J.W. MUCHMORE, C.B., LIN, T.C., T.E., PELMEYER, 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.
- 13 COELHO, L.A.F.: **Extração Supercrítica de Óleo Essencial de *Rosmarinus Officinalis* I: Dados Experimentais, Modelagem do Processo e Predição da Solubilidade**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1996.
- 14 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.
- 15 ELLIOTT, Martin A. (ed.). **Chemistry of Coal Utilization**. 2 ed. John Wiley & Sons, 1981. 2374p.
- 16 FONG, W. S., CHAN, P.C.F., PICHACHANARONG, P., CORCORAN, W.H., LAWSON, D.D. **Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions**, p.377-94, 1983 apud KERSHAW, J.R. *Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of Supercritical Fluids*, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.

- 17 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.
- 18 FRANCIS, W.A. **Ind. Eng. Chem.**, v.47, n.2, p.230-3, 1955 apud COELHO, L.A.F.: **Extração Supercrítica de Óleo Essencial de *Rosmarinus Officinalis* I: Dados Experimentais, Modelagem do Processo e Predição da Solubilidade.** Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1996.
- 19 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.
- 20 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.
- 21 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 apud ROCHA, Sandro R. P.: **Extração de Compostos Voláteis do Carvão Utilizando-se**

- Fluidos Supercríticos.** Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 22 GUDENAU, H.W. Fluidized-Bed Gasification an In-situ Gasification of Coal at the Technical University at Aachen. **Seminário sobre Tecnologia do Carvão/UFSC**, V. A, 1991.
- 23 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.
- 24 HAENEL, M. W. Recent Progress in Coal Structure Research. **Fuel**, v. 71, 1211-1223, November, 1992.
- 25 HAENEL, M.W., COLLIN, G., ZANDER, M. Present Status, Research Trends and Perspectives. **Natural Resources and Development**, 7-39, 1990.
- 26 HIMMEMBLAU, D.M. **Process Analysis by Statistical Methods** Ed. John Wiley & Sons, 1970,464p.

- 27 JOHSTON, K.P., PENNINGER, J.M.L. **Supercritical Fluid Science and Technology**, **American Institute of Chemical Engineers Meeting**, Washington D.C., 1988.
- 28 KARAM, H.S., McNAIR, H.M., LANÇAS, F.M. **Lc-Gc**, [s.l.], v. 5, [s.n.], p. 41, 1987, apud 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.
- 29 KELLER, C. **Environmental impacts for energy production**, 1993 apud MENDES, K.G.X.: **Estudos da Reatividade de Coques de Carvões Catarinenses através da Gaseificação com CO₂**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 30 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., 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.

- 32 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.
- 33 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.
- 34 KERSHAW, J.R., OVERBEEK, J.M., BAGNELL, L.J. Supercritical Gas Extraction of Victorian Brown Coals. **Fuel**, v.64, p. 1070-4, 1985.
- 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 LANÇAS, F.M., CARAMÃO, E.B. **Fuel Science & Technology International**, 1996
in press
- 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 LAURENDEAU, N. M. Heterogeneous Kinetics of Coal-Char Gaseification and Combustion, **Prob. Energy Comb. Sci.**, n4, p 221, 1978 apud MENDES, K.G.X.: **Estudos da Reatividade de Coques de Carvões Catarinenses através da Gaseificação com CO₂**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 40 MAKABE, M., HIRANO, Y., OUCHI, K. Extraction Increase of Coals Treated with Alcohol-Sodium Hydroxide at Elevated Temperatures. **Fuel**, v.57, p.289-92,1978.
- 41 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.
- 42 MCHUGH, M., KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extraction**. Boston: Butterworths, 1986. 507p.
- 43 MENDES, K.G.X.: **Estudos da Reatividade de Coques de Carvões Catarinenses através da Gaseificação com CO₂**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 44 MITCHELL, C. New Uses for Carbon Dioxide. **Food Manufacture**, [s.l.], n.12, p.58, 1986 apud COELHO, L.A.F.: **Extração Supercrítica de Óleo Essencial de *Rosmarinus Officinalis* I: Dados Experimentais, Modelagem do Processo e Predição da Solubilidade**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1996.
- 45 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.
- 46 NETO, B.B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos** Editora UNICAMP, 1995. 299p.
- 47 NORONHA, F.P., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W., SANT'ANA, S.G., **Um Pacote Computacional para Estimação de parâmetros e projeto de experimentos**, 1991.

- 48 PARKS, B.C. Origin, Petrography and Classification of Coal in Lowry, H.H. Ed. **Chemistry of Coal Utilization** New York, John Wiley, 1-34, 1963.
- 49 PATRAKOV, Y.F.; DENISOV, S.V. Barzas Coal Liquefaction under non-Isothermal Conditions. **Fuel**, v.70, p.267-70, 1991.
- 50 PENNINGER, J.M.L. Aqueous Supercritical Fluid Extraction of Subbituminous Coal **Fuel**, v.68, p984-89, 1989.
- 51 PEREIRA, D. M. **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.
- 52 PINTO, J.C. **Planejamento de Experimentos para Tratamento de Dados e Controle de Qualidade**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1993. (Apostila).
- 53 PULEN, J.R. **Solvent Extraction of Coal**, London, IEA Coal Research, 1981 (Report ICTIS/TR 16) apud PEREIRA, D. M. **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.

- 54 REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**, McGraw-Hill Book Company, 1987.
- 55 REGGEL, L., WENDER, I., RAYMOND, R. **Fuel**, v.47, p.373, 1968 apud KERSHAW, J.R. **Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.
- 56 RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., SOLLWEG, J.A., DANIELS, J.A. **Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. Food Technology**, [s.l.], v. 40, n. 6, p. 55-64, 1986.
- 57 ROCHA, S.R.P.: **Extração de Compostos Voláteis do Carvão Utilizando-se Fluidos Supercríticos**. Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 58 ROCHA, S.R.P., OLIVEIRA, J.V., D'AVILA, S.G., PEREIRA, D.M., LANÇAS, F. **Fuel**, 1996, in press.

- 59 ROSS, D.S.; BLESSING, J.E. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* v.71, p.171, 1978 apud
KERSHAW, J.R. *Supercritical Fluids in Coal Processing. The Journal of
Supercritical Fluids*, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 1989.
- 59 ROSS, D.S.; BLESSING, J.E. Alcohols as H-donor Media in Coal Conversion.
1.Base-Promoted H-Donation to Coal By Isopropyl Alcohol. **Fuel**, v.58, p.433-
7, 1979
- 60 ROSS, D.S.; BLESSING, J.E. Alcohols as H-donor Media in Coal Conversion.
2.Base-Promoted H-Donation to Coal By Methyl Alcohol. **Fuel**, v.58, p.438-42,
1979
- 61 ROWLINSON, J.S., SWINTON, F.L. **Liquid and Liquid Mixtures**. 3 ed. London:
Butterworth Scientific, 1981. 328p. apud ROCHA, Sandro R. P.: **Extração de
Compostos Voláteis do Carvão Utilizando-se Fluidos Supercríticos**.
Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia
Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de
Santa Catarina, 1995.
- 62 SAKAKI, T.; ARITA, S. Estimation of the Liquid Yield dor Coal Liquid Extracted by
Supercritical Fluids, **Fuel**, v.67, p.299-300, 1988.

- 63 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.
- 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 SHISHIDO, M., MASHIKO, T., ADSCHIRI, T., ARAI, K. **Fuel**, v.70, p.539-44, 1991.
- 66 SHULTZ, W.G., RANDALL, J.M. Liquid Carbon Dioxide for Selective Aroma Extraction. **Food Technology**, Albany, v. 24, n. 11, p. 1851-1856, 1984.
- 67 SIMEONS, Charles, M.A. **Coal: Its Role in Tomorrow's Technology**. London: Pergamon Press, 1978. 313p.
- 68 SLOMKA, B., RUTKOWSKI, A. **Fuel Process Technol.**, v.5, p.247, 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.

- 69 STENBERG, V.I., NOWOK, J. **Fuel Proc. Tech.**, V.14, p. 155-9, 1986 apud PEREIRA, D.M. **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.
- 70 STOLARSKI, M.; SZCZYGIEL, J. Supercritical Gas Extraction of Polish Brown Coals, **Fuel**, v.70, p.1421-5, 1991.
- 71 STUART, G.R.: **Extração Subcrítica e Supercrítica de Óleo Essencial de *Ocimum basilicum* L.**, Florianópolis: UFSC, 1995. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Santa Catarina, 1995.
- 72 SUNOL, A.K. **Supercritical Extraction of Coal**. Ph.D. Dissertation. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1982. 233p.
- 73 SWANSON, M.L., OLSON, E.S., DIEHL, J.W., FARNUM, S.A. Prep. Pap. - **Am. Chem. Soc. Symp. Ser.**, 31(4), p.67, 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.

- 74 TOWNE, S.A., SHAH, Y.T., HOLDER, G.D., DESHPANDE, G.V., CRONAUER, D.C. Liquefaction Of Coal Using Supercritical Fluid Mixtures, **Fuel**, v.64, p.883-9, 1985.
- 75 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.
- 76 WHITEHURST, D.D., MITCHELL, T.O., FARCASIU, M. **Coal Liquefaction**. New York, Academic Press, 1980 apud PEREIRA, D. M. **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.
- 77 WILHELM, A., HEDDEN, K. A non-Isothermal Experimental Technique to study Coal Extraction with Solvents in Liquid and Supercritical State. **Fuel**, v. 65, p.1209-15, 1986.
- 78 WILLIAMS, D.F., MARTIN, T.G. Gas Extraction of a Western Sub-betuminous Coal. AF-699, RP-799-1, Final Report, National Coal Board, 1978 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.