

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDOS DE EQUILÍBrio LÍQUIDO-LÍQUIDO NA EXTRAÇÃO DE
POLIAROMÁTICOS**

*Mestrando: Flávio Marcio Pereira Lopes
Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch*

FLÁVIO MARCIO PEREIRA LOPES

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA
EXTRAÇÃO DE POLIAROMÁTICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais
Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Recife/PE
2012
FLÁVIO MARCIO PEREIRA LOPES

Catalogação na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

L864e Lopes, Flávio Marcio Pereira.

Estudos de Equilíbrio Líquido-Líquido na extração de Poliaromáticos /
Flávio Marcio Pereira Lopes. – Recife: O Autor, 2012.
100f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch .

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.
Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Extração por Solvente. 3. Poliaromáticos.
4. Equilíbrio Líquido-Líquido. I. Stragevitch, Luiz (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2012 / 270

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA EXTRAÇÃO DE POLIAROMÁTICOS

Área de concentração: PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de junho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luiz Stragevitch – Universidade Federal de PE

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – Universidade Federal de PE

Dr. João Rui Barbosa de Alencar - Petrobras

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Jesus pela oportunidade de estar neste plano desenvolvendo trabalhos importantes para meu desenvolvimento intelectual e moral.

Aos meus pais, João e Maria, pelo exemplo de humanidade e amor.

Ao meu orientador Luiz Stragevitch, pelos ensinamentos ministrados na pós-graduação, nos projetos desenvolvidos no Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC) e por me ensinar o que representa um bom profissional;

Aos meus companheiros de trabalho na PETROBRAS Marcos Eugênio, Edson Payão, Emanoel Rodrigues e José Wellington, pela compreensão e ajuda nos momentos de necessidade;

Ao meu grande amigo Cláudio Vicente, que não me deixou esmoecer frente às provações enfrentadas durante a execução de todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus amigos do LAC, em especial a João, Carol, Ismália, Fabrícia e Vanessa, que tanto me ajudaram na aquisição dos recursos e na execução dos ensaios de cromatografia;

Ao meu grande amor, Katiuccia, pela paciência, ajuda e companhia nos momentos de maior necessidade e pelo permanente encorajamento, que me fez prosseguir visando concluir este sonho. Esta é a nossa conquista.

CITAÇÃO

“Se a suas lágrimas estão regando a terra e seus sonhos estão debaixo do chão, não desista, eles brotarão”.

Ilton Oliveira

RESUMO

Dentre os processos utilizáveis para a purificação de correntes residuais oriundas da obtenção das manufaturas advindas do petróleo, destaca-se a extração em fase líquida, utilizada, por exemplo, na desaromatização dos óleos básicos parafínicos. As correntes residuais obtidas nesta desaromatização podem ser purificadas utilizando esta mesma técnica, para propiciar sua utilização em outros fins industriais. Na indústria de pneus, a necessidade de diminuição dos altos teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) apresentados pelos extratos residuais da indústria petroquímica já foi observada por órgãos ambientais e governamentais. Deve-se considerar a seletividade e o rendimento para a escolha do solvente a utilizar. Tais características conferem eficiência no procedimento de purificação dos extratos obtidos, com a diminuição dos teores de HPA do extrato aromático, por exemplo, utilizado pela indústria de pneus como plastificante e extensor da borracha. Estudos de extração em fase líquida para sistemas ternários são comuns. Entretanto, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL) multicomponente, entre solventes e extratos contendo compostos poliaromáticos, para aplicação na extração de HPA em matriz alifática de alto ponto de ebulição (acima de 300°C), são muito escassos ou inexistentes. Além disso, os dados de ELL de sistemas ternários foram medidos em temperaturas próximas da ambiente, distantes das temperaturas de interesse industrial (acima de 70°C). Neste trabalho foram medidos dados de ELL para os sistemas sulfolane + n-hexadecano + xileno + pireno; dietileno glicol (DEG)+ n-hexadecano + xileno + pireno; N-metil - pirrolidona (NMP) + monoetileno glicol (MEG)+ n-hexadecano + xileno + pireno. Os equilíbrios estudados nos apresentaram resultados adversos na eficiência de extração. Para o sistema com sulfolane, houve uma boa eficiência na extração do pireno, o que não ocorreu com os sistemas com DEG e NMP+MEG, fato comprovado pelos gráficos das linhas de amarração (tielines) obtidos para cada um dos sistemas e com os cálculos de coeficiente de partição (D) e eficiência da extração (S). Para a extração do xileno, os sistemas apresentaram o aceitável na realidade industrial: o aproveitamento de extração dos três sistemas foi baixo.

Palavras chave: Extração por solvente, Poliaromáticos, Equilíbrio líquido-líquido.

ABSTRACT

Among the usable processes for the purification of residual currents originating from the obtaining of the manufacture originating of the petroleum, we highlight out the extraction in liquid phase, used, for example, in the desaromatization of the basic paraffinic oils. The residual currents obtained in this desaromatization can be purified using this same technique, to propitiate its use in other industrial ends. In the industry of tires, the need of decrease of the high grades of polycyclic aromatic hidrocarbons (HPA) presented by the residual extracts of the petrochemical industry was observed already by environmental and government bodies. It should be considered the selectivity and the income for the choice of the solvent to use. Such characteristics check efficiency in the procedure of purification of the obtained extracts, with the decrease of the grades of HPA of the aromatic extract, for instance, used by the industry of tires as plasticizer and extending of the rubber. Extraction studies in liquid phase for ternary systems are common. However, experimental data of multicomponent liquid-liquid balance (ELL), between solvents and extracts containing composed polyaromatics, for application in the extraction of HPA in head office aliphatic of high ebullition point (above 300°C), healthy very scarce or nonexistent. Besides, the data of ELL of ternary systems were measured in near temperatures of the atmosphere, distant of the temperatures of industrial interest (above 70°C). In this work they were measured data of ELL for the systems sulfolane + n-hexadecane + xylene + pyrene; diethylene glycol (DEG) + n-hexadecane + xylene + pyrene; N-methyl - pyrrolidone (NMP) + monoethylene glycol (MEG) + n-hexadecane + xylene + pyrene. The studied balances us they presented adverse results in the extraction efficiency. For the system with sulfolane, there was a good efficiency in the extraction of the pyrene, what didn't happen with the systems with DEG and NMP+MEG, proven fact for the tielines graphs obtained for each one of the systems and with the calculations of partition coefficient (D) and extraction efficiency (S). To the extraction of the xylene, the systems presented what is wanted in the industrial reality: the use of extraction of the three systems was low.

Words key: Extraction for solvent, Polyaromatics, liquid-liquid Balance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de obtenção das borrachas sintética e natural	24
Figura 2: Esquema da obtenção de bases para Óleos Lubrificantes e extratos aromáticos para a indústria de pneus	25
Figura 3: Estruturas moleculares de HPA de grande potencial carcinogênico	27
Figura 4: Fórmulas moleculares dos solventes utilizados	32
Figura 5: Representação de extração em correntes cruzadas em um único estágio	34
Figura 6: Representação de extração em correntes cruzadas em muitos estágios	35
Figura 7: Representação de extração em contracorrente	36
Figura 8: Célula de ELL em perspectiva	55
Figura 9: Corte transversal da célula de ELL	56
Figura 10: Difusor de fluxo utilizado na otimização da quantidade de células de ELL	57
Figura 11: Esquema de montagem do sistema de circulação	58
Figura 12: Esquema de utilização dos difusores na montagem das células	58
Figura 13: Células de equilíbrio	59
Figura 14: Cromatograma de um dos equilíbrios realizados da série SUL fase extrato	61
Figura 15: Cromatograma de um dos equilíbrios realizados da série DEG fase rafinado	62
Figura 16: Cromatograma de um dos equilíbrios realizados da série NMP/MEG fase extrato	62
Figura 17: Superposição dos cromatogramas do padrão (EXT SUL 2 MOD) e do equilíbrio na fase rafinado para 0,5% de pireno (1A SUL 1)	63
Figura 18: Superposição dos cromatogramas do padrão (MULT E PONTO MAX DEG 2) e do equilíbrio na fase extrato para 3,0% de pireno (4B DEG 2)	63
Figura 19: Superposição dos cromatogramas do padrão (MULT E PONTO MIN NMPEG 2) e do equilíbrio na fase extrato para 3,0% de pireno (4C NMPEG 1)	64
Figura 20: Menu de programação do programa CHEMSEP para escolha dos constituintes do equilíbrio	69
Figura 21: Menu de edição de compostos do programa CHEMSEP	70

Figura 22: Resultados obtidos na simulação	70
Figura 23: Fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho	71
Figura 24: Diagrama de ELL para o sistema SUL (1)/HEX (2)/PIR (3)/XIL (4) a 100°C	72
Figura 25: Diagrama de ELL para o sistema DEG (1)/HEX (2)/PIR (3)/XIL (4) a 100°C	73
Figura 26: Diagrama de ELL para o sistema NMP (1)/EG(2)/HEX (3)/PIR (4)/XIL (5) a 100°C	73
Figura 27: Gráfico comparativo dos coeficientes das três séries de análise para o pireno	76
Figura 28: Gráfico comparativo dos coeficientes das três séries de análise para o xileno	77
Figura 29: Cálculos do coeficiente de extração para a série SUL	77
Figura 30: Cálculos do coeficiente de extração para a série DEG	78
Figura 31: Cálculos do coeficiente de extração para a série NMP/MEG	78
Figura 32: Fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série SUL	80
Figura 33: Fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série DEG	81
Figura 34: Fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série SUL	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos poliaromáticos cotados no mercado nacional	53
Tabela 2: Valores dos solventes cotados no mercado nacional	54
Tabela 3: Teste de linearidade térmica entre as células	66
Tabela 4: Cálculos das quantidades inicial e pós extração para os teores de pireno nas três séries de análise	75
Tabela 5: Comparativo dos resultados de extração para as três séries de análise	79

ABREVIATURAS

BaA	Benzoantraceno
BaP	Benzopireno
BbFA	Benzofluoranteno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BeP	Benzo(e)pireno
BjFA	Benzo(j)fluoranteno
BkFA	Benzo(k)fluoranteno
BLIC	European Association of Rubber Industry
bpd	Unidades de barris de petróleo fabricados por dia
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
CHR	Criseno
CONCAWE	Comitê de conservação do ar e água
CSTEE	Comitê científico em toxicidade, ecotoxicidade e ambiente da Europa
DBahA	Dibenzo(a,h)fluoranteno
DEG	Dietilenoglicol
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
EDPM	Etileno dipropileno
EG	Etilenoglicol
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
F	Fluoranteno
FISPQs	Fichas de segurança de produtos químicos
GAL	Galões
GEIQUIM	Grupo Executivo da Indústria Química
GL	Glicerol
HEX	n-Hexadecano

HPA	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IcdP	Indeno(1,2,3,c,d)pireno
MG	Monoglícerideo
MEG	Monoetileno glicol
NMP	N-metilpirrolidona
NPA	Extrato neutro pesado
NR	Natural rubber
NRTL	“No Random Two Liquids”
PIR	Pireno
PAC	Percentual de aromáticos policíclicos
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVC	Polivinilcloreto
PT-100	Sensor que apresenta, à temperatura de 0°C, uma resistência de 100Ω
SBR	Borracha tipo estireno-butadieno randômico
SR	Sintetic rubber
TA	Triacetilglicerol
TCS	Temperatura crítica de solubilidade
TEG	Trietenoglicol
TG	Triglicerídeo
THF	Tetrahidrofurano
TTEG	Tetraetenoglicol
UN/ECE	United Nations- Economic Comission of Europe
UNIFAC	UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficient
UNIQUAC	Modelo termodinâmico Universal “Quasi-Chemical theory”
XIL	Xilenos

NOMENCLATURA

A	Coeficiente de estabilidade
A_i	Área do pico cromatográfico da espécie i
A	Área do pico cromatográfico do padrão
$B_{ij}(T)$	Parâmetro de dependência da temperatura para o sistema binário
C	Parâmetro de cálculo para a resolução do sistema ternário
D	Coeficiente de partição
D	Expressão no ponto crítico para a quantidade de energia livre do sistema
D^*	Expressão no ponto crítico para a quantidade de energia livre molar do sistema
E	Fluxo de saída de solvente rico em HPAs
E	Fator de extração
F	Fluxo de entrada de extrato rico em HPAs
F	Variância do sistema
F_E	Fator de extração
\hat{f}_i^α	Fugacidade do componente i na fase α
f	Fator de resposta cromatográfico da espécie i
f_i	Fator de resposta cromatográfico do padrão
G^E	Energia livre de Gibbs Excedente
G_m	Energia livre de Gibbs molar para a mistura no estado líquido
$G_{m,i}^*$	Energia livre de Gibbs molar do componente i puro
K	Grupo de compostos considerado
K_{ow}	Coeficiente de partição entre compostos orgânicos e água
K_x	Razão das frações molares dos solutos nas fases
m	Coeficiente de partição extrato/solvente
N	Número de dados experimentais em cada grupo K
N	Número de componentes
N	Quantidade total de soluto nas fases
N^I	Quantidade de soluto na fase I
N^{II}	Quantidade de soluto na fase II

n	Número de estágios de extração
n_i	Número de moles do componente i
NHPAs	Derivados nitrados dos poliaromáticos
NOx	Gases Nitrados
OHPAs	Derivados oxigenados dos poliaromáticos
P	Pressão
q_i	Parâmetro de área superficial do grupo i
R	Constante universal dos gases
R	Vazão de saída de extrato pobre em HPAs
r_i	Parâmetro de tamanho do grupo i
S	Fator de separação
S	Vazão de entrada de solvente pobre em HPAs
SOx	Gases sulfurados
S/F	Alimentação solvente-extrato
T	Temperatura do sistema
x_f	Fração de HPAs na corrente de entrada do extrato
x_i	Fração do soluto no componente i
x_1^I	Fração molar do soluto na fase I
x_1^{II}	Fração molar do soluto na fase II
x_j	Fração do soluto no componente j
x_k	Fração do soluto no componente k
x_n	Fração em peso do soluto no extrato no estágio “n” de extração
x_r	Fração de HPAs na corrente de saída do extrato
x'_1	Solubilidade mútua entre as espécies x_1 e x_2
x''_2	Solubilidade mútua entre as espécies x_2 e x_1
y_e	Fração de HPAs na corrente de saída do solvente
y_f	Fração em peso do soluto no rafinadono estágio final de extração
y_s	Fração de HPAs no fluxo de entrada do solvente
y_1^I	Coeficiente de atividade do soluto na fase I
y_1^{II}	Coeficiente de atividade do soluto na fase II
z	Valor de coordenação do modelo UNIFAC

$\alpha_{ij} = \alpha_{jii}$	Parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL
β_{ij}, α_{ij}	Constantes determinadas à temperatura crítica
π	Número de fases
$\tau_{ij}, \tau_{ji}, \tau_{kj}$	Parâmetros de interação entre as espécies i e j em um sistema binário
θ_i	Fração em área da espécie i
ϕ_i	Fração em volume da espécie i
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i
γ_1^∞	Coeficiente de atividade do componente I à diluição infinita
γ_2^∞	Coeficiente de atividade do componente II à diluição infinita
σ_k	Desvio padrão do grupo K

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO.....	22
2.1. PETRÓLEO E PETROQUÍMICA.....	22
2.2. INDÚSTRIA DA BORRACHA.....	23
2.3. O EXTRATO AROMÁTICO.....	24
2.4. HPA.....	27
2.5. EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	28
2.5.1. Seleção do Solvente	30
2.5.2. Controle Operacional Rígido	32
2.5.3. Modos de extração e Tipos de Extratores Utilizados	33
<i>2.5.3.1. Exigências do solvente em operações de extração Líquido-Líquido em correntes cruzadas</i>	<i>33</i>
<i>2.5.3.2. Operações em Contracorrente</i>	<i>35</i>
2.6. EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA (SISTEMAS MULTICOMPONENTE).....	37
2.7. COEFICIENTE DE PARTIÇÃO E EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO	39
2.8. EQUILÍBRIO DE FASES.....	40
2.8.1. O equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	41
2.9. MODELOS DE ATIVIDADE.....	41
2.9.1. O modelo NRTL	44
2.9.2. O modelo UNIQUAC	45
2.9.3. O modelo UNIFAC	47
2.10. PROGRAMA DE PREDIÇÃO DE DADOS	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. DEFINIÇÃO DE SISTEMAS.....	52
3.2. CÉLULAS DE EQUILÍBRIO.....	55
3.3. SISTEMA DE CIRCULAÇÃO TÉRMICA.....	56
3.4. EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E PERIFÉRICOS.....	60
3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	61
3.6. PREDIÇÃO DE DADOS.....	68

3.7 FLUXOGRAMA RESUMO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5. CONCLUSÕES	82
6. SUGESTÕES E PROPOSTAS FUTURAS.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
8. ANEXOS.....	94

1 INTRODUÇÃO

A busca por vias alternativas na geração de energia nos faz vislumbrar a possibilidade da utilização do petróleo para fins mais nobres do que a sua queima na forma de combustível para motores. Mesmo reservado em grande parte à utilização como matéria prima para produtos domésticos e industriais, o uso do petróleo aumentará com o passar do tempo, considerando o aumento populacional projetado no futuro. Portanto, a sua utilização terá que, cada vez mais, ser otimizada, com seu uso inteligentemente pensado, a quantidade de resíduos gerada minimizada e com eficaz reaproveitamento. Um grande obstáculo na produção de compostos de petróleo originados dos resíduos dos processos de obtenção dos produtos mais utilizados pelo comércio (plásticos, tintas, e cosméticos, entre outros) é a grande quantidade de substâncias nocivas que os compõe. Há necessidade, portanto, da purificação destes resíduos, o que torna muito cara a sua aplicação numa planta petroquímica, pois a maior parte do investimento em uma planta industrial é devida à instalação de equipamentos de separação. Dentre estes processos, destaca-se a extração em fase líquida.

A extração em fase líquida é utilizada no processo de desaromatização dos óleos básicos parafínicos, devido à impossibilidade de se aplicarem as técnicas de destilação para separação dos muitos hidrocarbonetos de faixas de ebulição muito próximas. O processo de extração em fase líquida se baseia na solubilidade entre os constituintes líquidos de uma mistura. Portanto, é afetado diretamente na diferença de polaridade e miscibilidade destes. Dessa forma, o sucesso da sua aplicação, dependente da seleção do solvente para extração dos constituintes desejados em uma determinada corrente líquida. Analogamente, a purificação das correntes residuais obtidas deste processo para a utilização em linhas de produção pode ser realizada pela mesma técnica, com o objetivo de retirar o excesso de contaminantes ambientais e compostos nocivos à saúde, como certos compostos sulfurados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), visando reduzir possíveis impactos ambientais causados na utilização destes produtos. Particularmente na indústria de pneus, há a necessidade de diminuição dos altos teores de HPA apresentados pelos extratos residuais da indústria petroquímica. Esse fato já tem chamado a atenção dos órgãos

ambientais e governamentais, principalmente em grandes centros importadores. Os HPA são compostos que apresentam propriedades mutagênicas e carcinogênicas, devido às suas disposições moleculares (possuem dois ou mais núcleos aromáticos condensados). Estas características surgem como exigência nas especificações do extrato aromático, exigindo sua remoção dos insumos de produção que os contêm.

Como já foi comentado, a escolha do solvente no processo de extração é de grande importância. Deve-se considerar a seletividade e o rendimento. A redução dos teores de HPA do extrato aromático, uma corrente utilizada pelos fabricantes de pneus como plastificante e extensor da borracha, é um exemplo da utilização da extração líquido-líquido na indústria. Em particular neste processo, um determinado solvente, ou uma combinação de solventes, pode conferir seletividade na extração de um determinado poliaromático, porém poderá comprometer o rendimento da extração em relação aos demais HPA. O furfural é amplamente utilizado na remoção de extratos aromáticos das correntes de nafta utilizadas na produção de lubrificantes. Pode-se, então, tomá-lo como ponto de partida na definição de quais solventes utilizar, estudando sua estrutura e polaridade e encontrando solventes análogos sob algum dos aspectos de utilização apresentados pelo furfural. É importante haverem estudos para uma possível substituição do furfural, pois este solvente apresenta algumas características indesejáveis sob o ponto de vista de segurança, meio ambiente e saúde, segundo sua ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ). Solventes seguros ambientalmente e inertes sob o aspecto da saúde de quem os manipula são cada vez mais desejados e procurados.

Atualmente, estudos de extração em fase líquida para sistemas ternários são comuns, tendo sido explorados para uma grande quantidade de segmentos industriais. Porém, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL) multicomponente entre solventes e extratos contendo compostos poliaromáticos são muito escassos ou inexistentes na aplicação para extração de HPA em matriz alifática (grupo de compostos de constituição predominantemente alifática, presentes em um determinado corte do petróleo) de alto ponto de ebulação (acima de 300°C). A maioria dos dados disponíveis foi obtida para aromáticos leves em matrizes alifáticas leves, não sendo muito úteis, em geral, no estudo da extração de HPA, mais comumente encontrados em matrizes alifáticas de alto ponto de ebulação. As

temperaturas dos trabalhos de extração são baixas, considerando a extração de aromáticos, distantes das temperaturas de interesse industrial (acima de 70°C) para a remoção do extrato aromático das correntes de lubrificantes e, portanto, para a extração dos HPA do próprio extrato.

Neste trabalho, foram avaliados solventes e combinações de solventes polares, comuns na indústria petroquímica, para a remoção dos HPA existentes no extrato aromático, representado pelo pireno, em níveis abaixo do especificado (3,0% em peso) pelos órgãos ambientais europeus, representados pelo *Bureau de Liaison des Industries Du Caoutchouc de La Commaunite Europeenne – Bureau intermediador das indústrias de borracha da comunidade europeia* (BLIC) e pelo *Conservation of Clean Air and Water in Europe - Organização europeia de companhias de petróleo para proteção da saúde e do meio ambiente* (CONCAWE). Para tanto, foram medidos dados de ELL em condições de temperatura próximas da realidade industrial.

Tem-se como objetivo geral neste trabalho a avaliação destes solventes e combinações de solventes polares para a remoção dos HPAs existentes no extrato aromático a níveis abaixo do especificado (3,0% em peso), buscando a otimização do processo de equilíbrio líquido-líquido (ELL). O principal foco adotado é a máxima aproximação entre o processo piloto desenvolvido em laboratório e a simulação obtida na utilização do modelo de correlação UNIFAC, considerando condições operacionais (temperatura e proporção extrato/solvente) próximas da realidade industrial, procurando mantê-las sob rígido controle e tentando garantir que os resultados obtidos na extração representem bem os dados adquiridos durante o procedimento na petroquímica.

Como objetivos específicos, procedemos com a avaliação de solventes e mistura de solventes polares e planejamento da relação (frações dos componentes) entre solvente e alimentação (S/F) na determinação de dados experimentais de ELL para sistemas ternários e quaternários, e sua aplicabilidade, em particular, na utilização para remoção de HPA de uma matriz orgânica contendo o soluto de interesse (HPA), a aplicação dos dados específicos para os componentes de um determinado sistema estudado na confecção dos gráficos das tielines (interseção dos pontos de equilíbrio), a montagem em escala laboratorial de um sistema de extração e medição das fases antes e após extração em

condições específicas, e a comparação entre os dados obtidos pelo modelo utilizado e os dados fornecidos pela análise cromatográfica das fases obtidas antes e após a extração.

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

O petróleo, do latim *petrus* (pedra) e *oleum* (óleo), no seu sentido bruto, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e coloração variável (de incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom). É uma mistura de compostos orgânicos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes são compostos orgânicos contendo elementos químicos como nitrogênio, enxofre, oxigênio (chamados genericamente de compostos NSO) e metais, principalmente níquel e vanádio. O petróleo é um recurso natural não renovável, e também atualmente a principal fonte de energia mundial. Serve como base para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais se destacam: óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e até mesmo medicamentos. Há inúmeras teorias sobre o surgimento do petróleo, porém a mais aceita é que ele surgiu através de restos orgânicos de animais e vegetais depositados no fundo de lagos e mares, sofrendo transformações químicas ao longo de milhões de anos (MINADEO, 2002).

O petróleo, assim como o gás natural, são normalmente reconhecidos pelo grande público como sendo fontes primárias de combustíveis. Porém, nem todos sabem que é também do processamento inicial desses recursos naturais que provêm as matérias-primas básicas de um dos principais constituintes do sistema industrial moderno: a indústria petroquímica. Partindo geralmente da nafta, que é uma fração líquida do refino do petróleo, ou do próprio gás natural tratado, os mais diversos processos petroquímicos são capazes de quebrar, recombinar e transformar as moléculas originais dos hidrocarbonetos presentes no petróleo ou no gás, gerando uma diversidade de produtos produzidos em grande escala. Esses, por sua vez, irão formar a base química de diferentes segmentos da indústria em geral. Atualmente, é possível identificar produtos de origem petroquímica na grande maioria dos itens industriais consumidos pela população tais como embalagens e utilidades domésticas de plástico, tecidos, calçados, alimentos, brinquedos, materiais de limpeza, pneus, tintas, eletroeletrônicos, materiais descartáveis e muitos outros (D'ÁVILA, 2002).

Podem ser distinguidos três estágios industriais na cadeia da atividade petroquímica: (1) indústrias de primeira geração, que fornecem os produtos petroquímicos básicos, tais como eteno, propeno, butadieno, etc.; (2) indústrias de segunda geração, que transformam os petroquímicos básicos nos chamados petroquímicos finais, como polietileno (PE), polipropileno (PP), polivinilcloreto (PVC), poliésteres, óxido de etileno etc.; (3) indústrias de terceira geração, onde produtos finais são quimicamente modificados ou conformados em produtos de consumo. A indústria do plástico é o setor que movimenta a maior quantidade de produtos fabricados com materiais petroquímicos (D'ÁVILA, 2002).

A borracha sintética, produto oriundo do petróleo, é utilizada nos mais variados segmentos domésticos, como vestuário, calçados, pneus, brinquedos, entre outras utilizações, e nos mais variados segmentos industriais, como moldes, amortecedores para pequenos choques, veda-juntas, etc. Caracterizada por apresentar composições que dependem do monômero inicialmente utilizado, podem ser desenvolvidas de acordo com a finalidade que se deseja para a sua aplicação, como apresenta maior durabilidade, ser reaproveitável após aquecimento, sendo capaz de retornar ao formato e volume original, ter cor da tonalidade que se deseja, diminuir sua perecividade, podendo ficar exposta ao tempo sem perder suas propriedades, ou ser inodora, por exemplo.

2.2 INDÚSTRIA DA BORRACHA

São dois os tipos de borracha produzidos: a borracha natural (NR ou Natural Rubber), que é o produto sólido obtido pela coagulação de látex de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*, e a borracha sintética (SR ou Sintetic Rubber), que provém da manipulação de compostos do petróleo para a produção de elastômeros que servem como base para a fabricação da borracha. No Brasil, a maior parte da borracha produzida industrialmente é usada na fabricação de pneus, correspondendo a 70% da produção (NÓBREGA e LADCHUMANANDASIVAN, 2003). Além disso, ela pode ser empregada em calçados, componentes e instrumentos cirúrgicos (como tubos, seringas e outros produtos farmacêuticos, além de luvas cirúrgicas e preservativos) e outros fins.

Apesar de a borracha sintética ser obtida de diversas maneiras, a maior parte advém da rota explicada na Figura 1, que mostra também a via de obtenção da borracha natural:

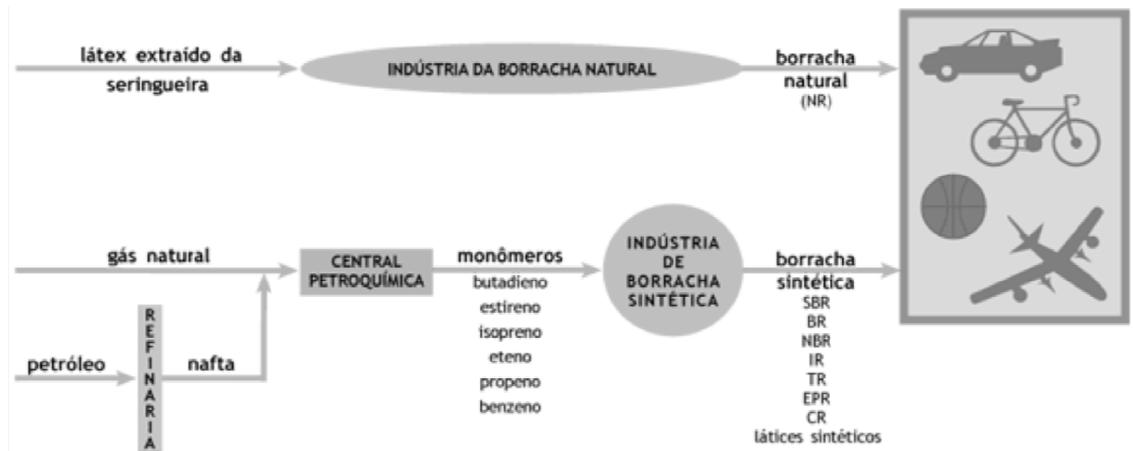


Figura 1: Rotas de obtenção das borrachas sintética e natural. Fonte: DOS SANTOS e MOTHÉ, (2006)

2.3 O EXTRATO AROMÁTICO

O extrato aromático é uma mistura de hidrocarbonetos, predominantemente consistido de compostos com quantidade de átomos de carbono que vai de 20 a 50, em grande parte aromáticos, e de compostos polares (nitrogenados, sulfonados). São provenientes do fracionamento de diferentes tipos de petróleo, basicamente pelo tratamento das frações mais pesadas da destilação deste por extração líquido-líquido ou por tratamento com hidrogênio em presença de um catalisador (hidrorrefino). Ele é obtido do processo de desaromatização dos óleos básicos parafínicos, que são utilizados como base para a fabricação de lubrificantes, com o furfural segundo o esquema apresentado na Figura 2.

Este extrato depende da composição inicial do petróleo, e o teor de compostos aromáticos e poliaromáticos que o compõem são dependentes da rota de processamento e da severidade do refino sendo, portanto, os extratos obtidos de variada composição. Um bom exemplo de extrato aromático é o Neutro Pesado® (NPA) utilizado na Refinaria Duque de Caxias (REDUC), pertencente ao Sistema Petrobras, operando no Distrito de Campos Elísios, na Cidade homônima à refinaria, no estado do Rio de Janeiro (WANDERLEY, 2002).

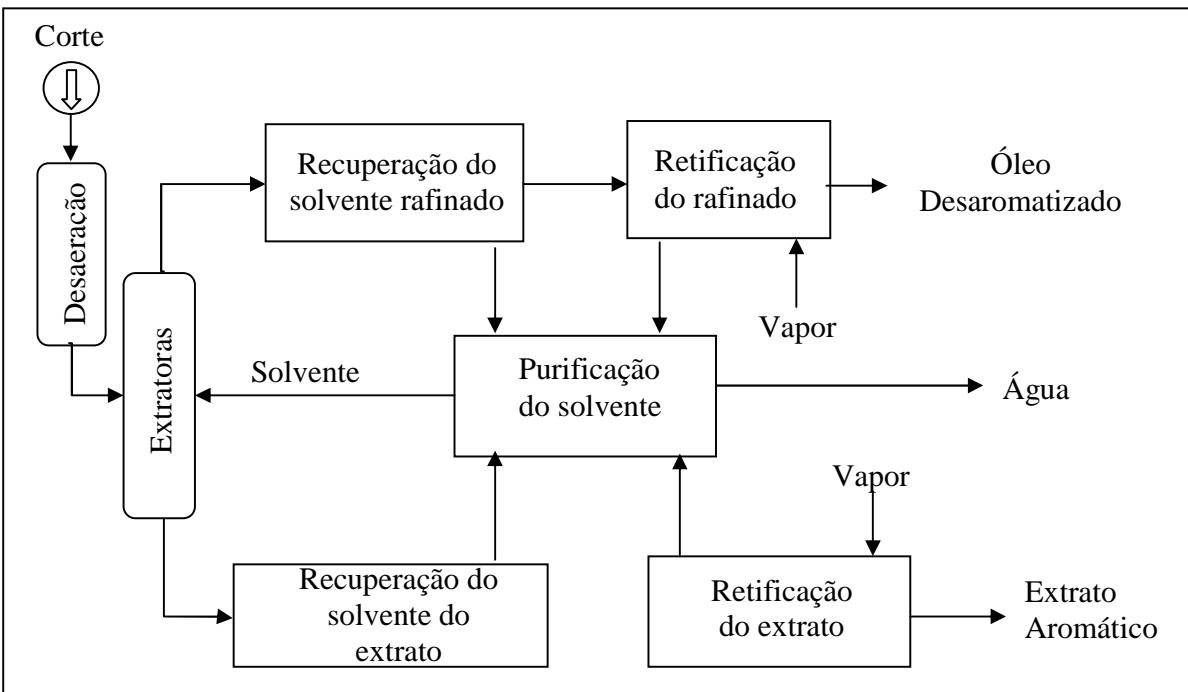


Figura 2: Esquema da obtenção de bases para óleos lubrificantes e extratos aromáticos para a indústria de pneus; Disponível em <www.nupeg.ufrn.br/downloads/.../curso_refino_ufrn-final_1.pdf> Acesso em 12.03.2012

O rafinado obtido, óleo desaromatizado composto basicamente por hidrocarbonetos alifáticos olefínicos e naftênicos, é o óleo básico utilizado na fabricação de lubrificantes leves automotivos. O rafinado é o extrato aromático.

Além de possuir grande aplicabilidade na indústria de borrachas escuras, o extrato aromático é estável e seu ponto de fulgor oferece alta segurança no manuseio (GARBIM, 2001). Suas principais aplicações são nas indústrias da borracha e de plásticos. O extrato entra na formulação das borrachas escuras como agente extensor (amaciante do polímero, permitindo lubrificação intermolecular) e como plastificante (usado na formulação do polímero, agindo na processabilidade e nas propriedades finais do produto). Isso confere à borracha vantagens tais como a redução do seu ciclo de mistura, melhorando a processabilidade do produto final, além de facilitar o controle de viscosidade. Além da indústria da borracha, pode ser utilizado também na composição de óleos hidráulicos e graxa (ZAMBONI, 2011). O extrato neutro pesado (NPA), assim como alguns dos produtos

de que faz parte, é bastante nocivo à saúde, devendo-se tomar alguns cuidados obedecendo às suas fichas de informação de segurança de produtos químicos (FISPQs).

A União Europeia, através do *Bureau de Liaison des Industries Du Caoutchouc de La Commaunite Europeenne – Bureau intermediador das indústrias de borracha da comunidade europeia* (BLIC) regulamenta a especificação de todos os produtos do petróleo utilizados na indústria da borracha dos países europeus. As resoluções deste bureau têm servido como parâmetro de execução legislativa para as indústrias da borracha em todos os eixos comerciais além do europeu, devido a este ser mais rígido e ter uma concentração de negócios econômicos bastante elevados. Por meio do *Conservation of Clean Air and Water in Europe* (CONCAWE), organização europeia de companhias de petróleo para proteção da saúde e do meio ambiente, recomendou-se que até janeiro de 2006 os teores de HPA existentes na composição do extrato aromático tratado deveriam ser menores que 3,0% em peso, determinado pelo método IP346 (Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por extração com Dimetil Sulfóxido – DMSO). Este teor está sujeito a reduções cada vez maiores em prazos cada vez mais curtos. Devido à não existência de produtos em quantidade e qualidade adequadas para essa aplicação, o Parlamento Europeu postergou a obrigatoriedade dessas medidas para 1º de janeiro de 2010, indicando a limitação definitiva do uso de extensores/plastificantes na fabricação de compostos de borracha para a indústria de pneus que contenham limites excessivos aos determinados pela Diretiva 2005/69/EC. O parlamento europeu determina que óleos extensores não podem ser utilizados em manufaturas oferecidas no mercado consumidor se contiverem mais que 1mg/kg de Benzo(a)Pireno, poliaromático tomado como referência devido à potencialidade carcinogênica e mutagênica, e mais que 10mg.kg⁻¹, para o limite máximo dos poliaromáticos relatados nesta diretiva (ZAMBONI, 2011).

O BLIC especifica ensaios para a caracterização do extrato, conforme portaria de especificação de produtos, lançada em 20 de fevereiro de 2002, a qual pode ser encontrada no Anexo A (WANDERLEY, 2002).

2.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são, por definição, compostos binários formados por carbono e hidrogênio com estrutura que consiste de pelo menos dois anéis aromáticos, de 5 ou 6 átomos de carbono, condensados. Os HPA podem apresentar estruturas similares que apresentam heteroátomos associados em sua estrutura, em amostras de origem ambiental como os derivados de nitrados (NHPA) e de oxigenados (OHPA). São poluentes orgânicos de grande persistência ambiental, e muitos deles e/ou seus derivados são potencialmente carcinogênicos e/ou mutagênicos. Dados sobre tais características dos HPA e seus derivados podem ser encontrados nos Anexos B (COSTA, 2001; MEINDERSMA *et al.*, 2005). As estruturas moleculares dos principais poliaromáticos são apresentadas na Figura 3.

As propriedades químicas e físico-químicas dos HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugados, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares. Os valores de algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do comportamento ambiental e toxicológico destes compostos são apresentados no anexo C.

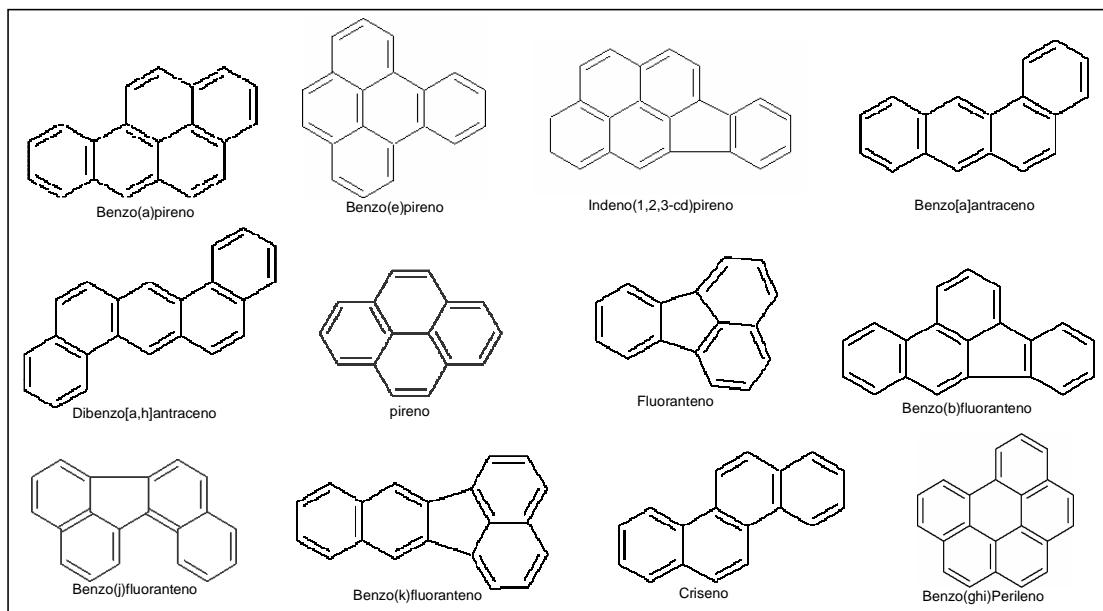


Figura 3: Estruturas moleculares de HPA de potencial carcinogênico (COSTA, 2001)

A partir dos dados mostrados no Anexo C, pode-se observar algumas características gerais dos HPA: são sólidos à temperatura ambiente, tem altos pontos de ebulição e fusão, baixa solubilidade em água; são solúveis em solventes orgânicos e altamente lipofílicos. Suas afinidades por fases orgânicas, lipofílicas, expressas através do coeficiente de partição octanol-água (Kow), que é uma medida da lipofilicidade (afinidade por fases lipofílicas) de um composto e é definido como a razão da concentração do mesmo, no equilíbrio, após dissolução em um sistema de duas fases, formadas por dois solventes imiscíveis, água e octanol (SILVA, 2003), são elevadas (entre 3,4 a 7,1). Estes elevados coeficientes de partição indicam que podem ser absorvidos através de diversos tecidos biológicos, como por exemplo, a pele.

A solubilidade em água diminui com o aumento do tamanho da molécula e, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel (32mg/L), os HPAs têm baixa solubilidade em água. Seus coeficientes de partição entre carbono orgânico e água (Kow) também são elevados e, como resultado, em sistemas aquosos, HPA tendem a concentrar-se em sedimentos ou ficam associados à matéria orgânica em suspensão (NETTO, 1999).

A pressão de vapor e a constante de Henry também diminuem com o aumento da massa molar (em geral, os HPA possuem baixa pressão de vapor). Como reflexo destes fatos, HPA de dois ou três anéis tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, HPA com quatro anéis distribuem-se entre as fases do ar e HPA com cinco anéis ou mais se concentram principalmente no material particulado atmosférico.

HPA são compostos relativamente inertes. Em combinações orgânicas, suas reações mais comuns são as de substituição ou de adição eletrofílica. Como as reações de adição destroem a aromaticidade do sistema conjugado, diminuindo a estabilidade da molécula, elas são, muitas vezes, seguidas por reações de eliminação, que regeneram o sistema aromático e dão origem a um produto final de substituição (COSTA, 2001).

2.5 EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Extração líquido-líquido é um processo de transferência de massa onde uma mistura líquida (alimentação) entra em contato com um líquido com o qual é parcialmente miscível

(solvente). O solvente deve apresentar afinidade ou seletividade preferencial por um dos componentes da alimentação (sólido). Em certas condições, ocorre a transferência apenas do componente desejado para a fase solvente e posterior separação das fases pelo efeito da gravidade ou por centrifugação. O resultado deste contato é a obtenção de duas correntes após a mistura das fases: um extrato, que é o solvente utilizado, impregnado com uma grande quantidade do sólido, e um rafinado, a alimentação inicial, que contém agora apenas uma pequena quantidade do sólido (CHOPEY, 2003; MONTEIRO, 2001; McCABE *et al.*, 1993).

Para a seleção do solvente de extração líquido-líquido devem-se comparar propriedades das espécies puras como: ponto de ebulação, ponto crítico, densidade, volatilidade, ponto de fusão e pressão de vapor, assim como também devem ser comparadas propriedades de interação entre os compostos como difusividade e toxicidade. Outras propriedades como capacidade corrosiva, estabilidade térmica e custo também devem ser levadas em consideração. A escolha deve ser feita priorizando uma ou duas propriedades de maior interesse para o processo.

Segundo HACKBART (2007), a extração líquido-líquido é realizada através de três operações fundamentais:

- 1) A fase inorgânica e a fase orgânica, sendo imiscíveis ou pouco miscíveis, devem ser dispersas em volumes definidos;
- 2) As fases devem entrar em contato de forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração de todo ou da maior parte do componente a ser extraído;
- 3) As fases devem ser fisicamente separadas para detecção adequada do componente a ser extraído.

Geralmente, a extração líquido-líquido é utilizada quando a destilação mostra-se ineficiente ou excessivamente complexa (SOUZA, 2011). O tipo de separação que ocorre na extração líquido-líquido é conhecido como partição do sólido que é quantitativamente avaliado através do coeficiente de partição ou de distribuição, k_i , definido como a razão entre as concentrações de sólido i nas fases I e II, representado na equação 2.5.1 (SANDLER, 1989):

$$k_i = \frac{\text{Concentração de soluto na fase I}}{\text{Concentração de soluto na fase II}} \quad (2.5.1)$$

Pode-se demonstrar que, para a partição de um soluto, a razão das frações molares dos solutos nas fases é igual à razão recíproca dos coeficientes de atividade do soluto nas fases sob a restrição de conservação de massa $N = N^I + N^{II}$, em que N é a quantidade de substância total do soluto no sistema, e N^I e N^{II} são as quantidades de substância do soluto nas fases I e II, respectivamente. Em termos dos coeficientes de atividade, temos que o coeficiente de partição é representado na equação 2.5.2:

$$k_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}(T, x_1^{II}, x_2^{II}, x_{c-1}^{II})}{\gamma_i^I(T, x_1^I, x_2^I, x_{c-1}^I)} \quad (2.5.2)$$

Em que x^I e x^{II} são as frações mássicas do soluto nas fases I e II, respectivamente, e γ^I e γ^{II} são os coeficiente de atividade (adimensionais) do soluto i nas fases I e II, respectivamente.

Para realizar uma extração em fase líquida, certos cuidados devem ser tomados para garantir uma boa eficiência do processo, que são (MADHAVAN, 2008):

- Seleção do solvente;
- Controle operacional rígido (temperatura, tempo de residência, etc.);
- Modo de extração (extração contracorrente ou concorrente) e tipos de extratores (tanques de agitação, centrífugas, torres de mistura ou torres de corrente cruzada), garantindo um contato entre fases eficiente (grande área interfacial).

2.5.1 Seleção do solvente

Os solventes utilizados em uma extração diferem em suas capacidades de extração, o que está intrinsecamente ligado a suas estruturas químicas. Isto lhes confere características químicas bem definidas, que podem garantir seletividade e rendimento na extração do soluto ou do grupo de componentes que compõe o soluto (um mesmo grupo químico).

A seletividade pode ser definida como a habilidade do solvente em extrair o componente desejado da alimentação comparado a outros componentes. As propriedades desejadas de solventes são um alto coeficiente de partição, boa miscibilidade com o soluto, e pouca ou nenhuma miscibilidade com a alimentação. O solvente também deve ser facilmente recuperável para reuso. Projetar um extrator em fase líquida normalmente deve garantir um equilíbrio afinado entre o processo e os custos de operação. Normalmente, bons solventes apresentam alguma miscibilidade com a alimentação, tornando comum, além de extrair o soluto, favorecer a extração de alguma quantidade da alimentação.

Outros fatores que afetam a escolha do solvente são o ponto de ebulição, massa específica, tensão interfacial, viscosidade, corrosividade, inflamabilidade, toxicidade, estabilidade, facilidade de obtenção do solvente e custo.

Para um processo existente, substituir o solvente é normalmente o último recurso a se utilizar. A escolha do solvente demanda estudos piloto para a verificação da eficiência do solvente na extração. Porém, mudanças na regulamentação ambiental e determinadas considerações econômicas induzem frequentemente a necessidade no melhoramento do processo. Isto pode acarretar a utilização deste recurso, além da descoberta de solventes de maior especificidade ou misturas de solventes com suportes que facilitam a atuação do solvente na remoção de um determinado soluto (MADHAVAN, 2008).

O furfural é o solvente utilizado no processo de extração dos compostos aromáticos das correntes de nafta utilizadas na produção de lubrificantes. Toma-se este solvente como modelo para a pesquisa de novos solventes, considerando suas características químicas, porém não se limita a apenas considerá-lo, pois se pode diversificar as espécies químicas dos solventes de acordo com características como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo, aumentando as possibilidades de obtenção destes. Baseado nestas características escolheu-se para o desenvolvimento deste trabalho os solventes apresentados na Figura 4 abaixo:

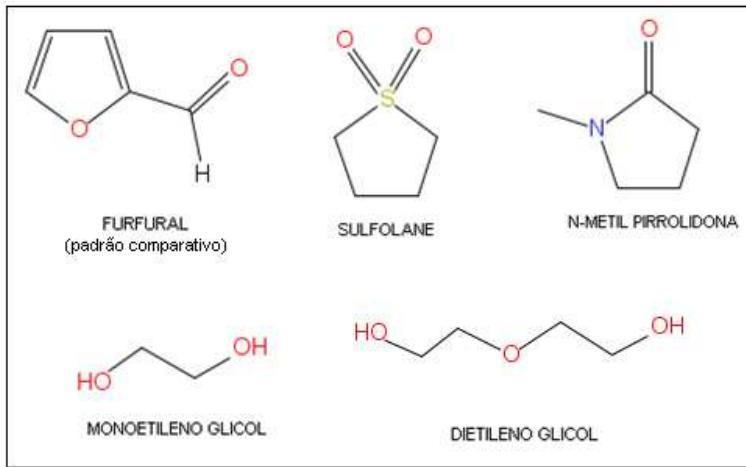


Figura 4: fórmulas moleculares dos solventes utilizados.

2.5.2 Controle Operacional Rígido

Para operar um processo de extração líquido-líquido é necessário um controle ótimo de temperatura e pressão (para sistemas onde os solventes tenham uma pressão de vapor relativamente alta), assim como de outros parâmetros. Pequenos desvios nestes parâmetros acarretam em mudanças significativas nos resultados finais de extração.

Dependendo da natureza do processo de extração, a temperatura, pH e tempo de residência podem exercer efeitos de variação no rendimento e na seletividade. A pressão tem um efeito desprezível na extração líquido-líquido. Por isso, a maioria destes processos ocorre à pressão atmosférica, a menos que o processo seja governado considerando-se a pressão de vapor dos constituintes deste (em extração de compostos muito voláteis).

A temperatura é parâmetro importante, utilizado para ajuste de seletividade da extração. Elevações de temperatura podem diminuir a viscosidade do meio, o que diminui a resistência à transferência de massa entre as fases (MADHAVAN, 2008).

2.5.3 Modos de extração e tipos de extratores utilizados

Industrialmente, podem ser usados extratores que operam em corrente cruzada (correntes de alimentação de extrato e solvente alimentadas no sentido perpendicular entre elas) ou em contracorrente (há o choque frontal entre as correntes, pois cada uma delas é alimentada num extremo da coluna) (MADHAVAN, 2008).

Correntes cruzadas: muito utilizada em operações em batelada. Extratores em operações deste tipo são bastante utilizados em plantas multipropósito de pequena capacidade, típicas de processos farmacêuticos e agroindustriais. Em operações de neutralização e purificação que necessitam de poucos estágios, a extração em correntes cruzadas oferece uma boa flexibilidade, sendo particularmente prática e econômica. O equipamento requerido para este tipo de extração é um reator de mistura (tanque de agitação). No caso de uma extração de fácil ocorrência, apenas uma extração é procedida, sendo o solvente contendo o composto extraído recuperado e tratado. No caso de procedimentos de extração mais complicados, são necessários vários procedimentos de extração que envolve a utilização de correntes diferentes de um mesmo solvente ou uma mesma corrente de solvente tratada antes das várias misturas realizadas.

Embora a operação em correntes cruzadas seja bastante flexível, não é muito utilizada devido à alta exigência por parte do solvente (seletividade) e aos baixos rendimentos obtidos (MADHAVAN, 2008).

2.5.3.1 Exigências do solvente em operações de extração Líquido-Líquido em correntes cruzadas (MADHAVAN, 2008):

A Figura 5 mostra esquematicamente um extrator em único estágio onde F é a vazão mássica de extrato alimentado, R é a vazão mássica de rafinado (pobre em HPA), S é a vazão mássica do solvente alimentado, E é a vazão mássica de extrato (rico em solvente e HPA), e X_f , X_r , Y_s , e Y_e são as frações mássicas do soluto (HPA) na alimentação, no rafinado, no solvente e no extrato, respectivamente.

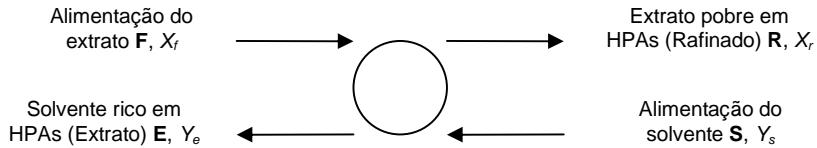


Figura 5: Representação de extração em correntes cruzadas em um único estágio

De acordo com a definição do coeficiente de partição (equação 2.5.1), neste caso, é dado pela razão de concentração entre Y_e e X_r nas condições de equilíbrio,

$$K = \frac{Y_e}{X_r} \text{ (base mássica)} \quad (2.5.3.1)$$

O balanço de massa pode ser representado por:

$$\mathbf{F}.X_f + \mathbf{S}.Y_s = \mathbf{R}.X_r + \mathbf{E}.Y_e \quad (2.5.3.2)$$

Assumindo total imiscibilidade entre o solvente e o rafinado e considerando que o solvente é isento do soluto, isto é, $\mathbf{F} = \mathbf{R}$, $\mathbf{S} = \mathbf{E}$, e $Y_s = 0$ e usando a relação de equilíbrio $Y_e = KX_r$, a quantidade de solvente é dada por

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{F}}{K} \left[\frac{X_f}{(X_r - 1)} \right] \quad (2.5.3.3)$$

A taxa de redução de soluto no rafinado será

$$\frac{X_f}{X_r} = 1 + K \cdot \frac{\mathbf{S}}{\mathbf{F}} \quad (2.5.3.4)$$

No caso de correntes cruzadas em muitos estágios, conforme ilustrado na Figura 6, assumindo que o coeficiente de partição K seja constante para cada estágio e que a

quantidade de solvente para os n estágios seja a mesma, isto é, $S_1 = S_2 = \dots = S_n = S/n$, a quantidade de solvente será dada por

$$S = n \frac{F}{K} \left[\left(\frac{X_f}{X_r} \right)^{1/n} - 1 \right] \quad (2.5.3.5)$$

e a taxa de redução de soluto no rafinado pela equação 2.5.3.6

$$\frac{X_f}{X_r} = \left[1 + \left(\frac{KS}{nF} \right) \right]^n \quad (2.5.3.6)$$

Pode ser provado matematicamente que sendo utilizada sempre uma mesma quantidade de solvente para cada estágio de extração, esta seria a mínima requerida.

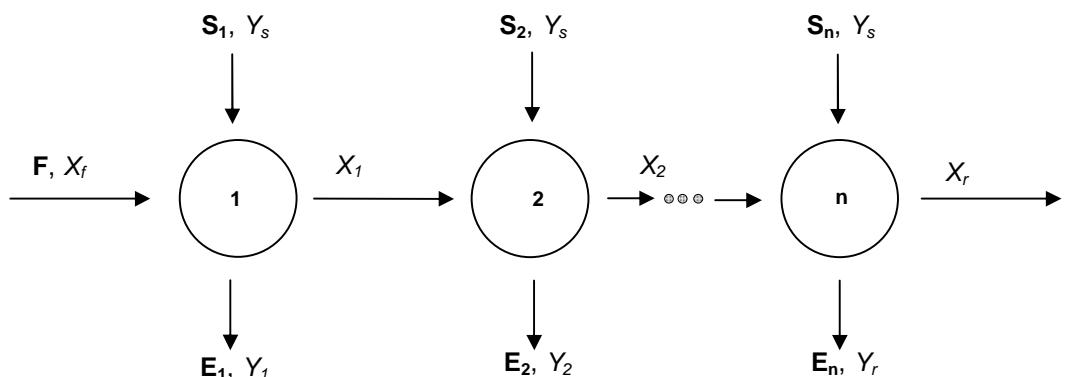


Figura 6: Representação de extração em correntes cruzadas em muitos estágios

2.5.3.2 Operações em Contracorrente

A extração em contracorrente é utilizada em sistemas em que se deseja tratar um grande volume de extrato e aumentar a eficiência do solvente. Nesse tipo de operação, são empregados colunas de mistura de alimentação em contracorrente.

A operação em contracorrente conserva a força motriz de transferência de massa, conferindo como consequência um ótimo desempenho de extração.

A Figura 7 mostra esquematicamente a extração em contracorrente, onde

F é a vazão mássica de alimentação,

S é a vazão mássica de solvente alimentado, e

$X_f, X_1, X_2, X_n, Y_s, Y_2, Y_3$ e Y_f são as frações mássicas do soluto (HPA) na alimentação e no extrato e no rafinado nos vários estágios.

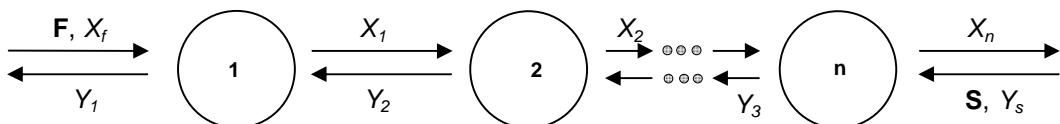


Figura 7: Representação de extração em contracorrente

As equações para operação de extração em contracorrente são bem mais complicadas devido ao acréscimo teórico do número de estágios. Pode-se generalizar, para um número “**n**” de estágios de operação, a concentração do soluto no rafinado, como mostra a equação 2.5.3.7:

$$X_r = X_f \cdot \frac{\left[\frac{KS}{F} - 1 \right]}{\left[\left(\frac{KS}{F} \right)^{n+1} - 1 \right]} \quad (2.5.3.7)$$

A quantidade de solvente necessária na extração para um rafinado com concentração de soluto X_r , pode ser determinada iterativamente considerando que para $KS/F = 1$, tem-se

$$X_r = \frac{X_f}{(n+1)} \quad (2.5.3.8)$$

onde o termo adimensional KS/F é o fator de extração (F_E), importante parâmetro que determina a eficiência de extração do processo. Para um processo multiestágios, quanto maior o F_E maior é o coeficiente de partição entre a alimentação de entrada de solvente (**S**) e a alimentação de entrada de extrato (**F**), o que facilita a extração do soluto desejado. Geralmente os processos comerciais apresentam F_E maior que 1,3.

2.6 EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA (SISTEMAS MULTICOMPONENTES)

A principal dificuldade no estudo da extração decorre da pouca disponibilidade de dados de ELL, principalmente à medida que aumenta o número de componentes.

HANSMEIER *et al.* (2010), GONZÁLEZ *et al.* (2011), AL-JIMAZ *et al.* (2005), FANDARY *et al.* (2006), BENDOVA *et al.* (2006), INCE (2005) e KIRBASLAR *et al.* (2005) estudaram sistemas ternários, comparando os resultados experimentais com os valores calculados obtidos utilizando modelos termodinâmicos como UNIQUAC, NRTL ou modelagens criadas pelos próprios autores e colaboradores.

KIM e PARK (2008), CHEN *et al.* (2005), RODRIGUES *et al.* (2005), de DOZ *et al.* (2011), CHEN *et al.* (2005) e STRAGEVITCH (1997) estudaram os sistemas quaternários. A comparação entre os modelos utilizados (NRTL e UNIQUAC) apresentaram, em geral, resultados satisfatórios. Em alguns dos trabalhos, foi necessário utilizar extensões nos modelos a fim de realizar a predição de forma a representar com maior precisão a realidade prática, propiciando a correlação entre o experimental e o predito.

Em alguns trabalhos de estudo do equilíbrio na extração líquido-líquido, foi considerado o uso de um “líquido iônico” como solvente. ARCE *et al.* (2006) estudaram o uso de líquidos iônicos como uma das fases de mistura para facilitar a remoção do produto desejado em suas misturas. A utilização deste solvente na extração é de grande interesse, pois os líquidos iônicos têm pressão de vapor negligenciável, evitando a necessidade de manipulação de solventes inflamáveis e contaminantes atmosféricos, como no caso de solventes orgânicos polares.

A temperatura da extração é um fator bastante importante. As frações de solventes existentes em uma mistura heterogênea são intrinsecamente afetadas pela temperatura, seja na modificação dos seus coeficientes de distribuição ou variando as suas pressões de vapor (alterações na pressão interna do sistema e da composição pela vaporização de parte da mistura líquida); portanto, o processo de extração líquido-líquido deve ocorrer com um controle de temperatura. Muitos dos trabalhos realizados nos estudos de ELL foram feitos considerando temperaturas entre 293K até 323K. Esse intervalo não é comumente

empregado nos processos industriais, que utiliza bastante o efeito do aumento na solubilização com o acréscimo de temperatura. CLARÁ *et al.* (2002) estudaram a influência da variação de temperatura no ELL em um sistema ternário entre 318,2K e 373,2K. Poucos são os trabalhos que consideram estudos de ELL em sistemas de temperatura elevada (acima de 323,15K), pois a aplicação de altas temperaturas no ELL é bastante complicada devido à proximidade, na grande maioria dos casos, das temperaturas críticas de solubilidade (TCS), que são as temperaturas onde ocorrem solubilidade total em uma mistura de líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, de acordo com as frações mássicas dos constituintes da mistura.

A pressão também já foi considerada como parâmetro de estudos no ELL. HANEDA *et al.* (2006) estudaram o equilíbrio de fases para um sistema binário entre um líquido e um gás à temperatura de 400K e pressão de 20MPa, considerando o ELL, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Entretanto, para os sistemas de extração de aromáticos, o efeito da pressão não será considerado, pois, industrialmente são realizados em pressões próximas da ambiente, de modo que seu efeito pode ser desprezado.

O processo de remoção de compostos aromáticos leves diluídos em matrizes líquidas já é bastante conhecido e desenvolvido. Vários são os métodos de determinação e remoção difundidos, como o uso de membranas seletivas estudado por MARCH *et al.* (2011) e MATSUMOTO *et al.* (2005), e, principalmente, o ELL utilizando-se o princípio da semelhança de polaridade entre o solvente de extração e o soluto. MADURO e AZNÀR (2008), ALI *et al.* (2003), DARWISH *et al.* (2003), MEINDERSMA *et al.* (2005) e MOHSEN-NIA *et al.* (2006) realizaram experimentos considerando solventes e combinações de solventes na extração de vários aromáticos em temperaturas diferentes. Nestes trabalhos, os aromáticos extraídos figuram na classe dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - compostos que contém apenas um anel aromático em sua estrutura, podendo ter ou não ramificações). Compostos aromáticos mais complexos, como os dicíclicos ou os policíclicos, contendo ou não ramificações ou heteroátomos, são mais raros de encontrar em pesquisas acadêmicas, principalmente considerando a extração em fase líquida. Por este motivo, pode-se afirmar que há pioneirismo na elaboração deste trabalho.

2.7 COEFICIENTES DE PARTIÇÃO E EFICIENCIA DE EXTRAÇÃO

O processo de extração consiste na separação de um poliaromático A (pireno) de uma matriz alifática B (hexadecano) utilizando um líquido C (solvente). Para tornar o produto simulado a extrair mais próximo da realidade industrial, é adicionado a este um teor conhecido de um aromático D (xileno). O soluto A e o aromático D irão se distribuir entre os dois solventes B e C de acordo com sua solubilidade relativa formando o extrato (contendo A, D e C) e o rafinado (contendo A, D e B).

Na temperatura constante, a razão da concentração da substância de interesse no solvente de extração, w_{i3} , pela concentração do mesmo no segundo solvente, w_{i1} resulta em uma constante. Esta razão constante de concentrações para a distribuição de um soluto entre dois solventes particulares é chamado de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (D) para uma substância entre dois solventes e é dado pela equação 3.7.1 abaixo:

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (3.7.1)$$

Onde: D_i é o coeficiente de partição para o componente i, w_{i3} é a fração mássica do componente i numa fase e w_{i1} é a fração mássica do componente i na outra.

O valor do coeficiente de partição deve ser sempre maior que 1, pois assim a fração do componente i a ser extraído será maior na fase rica em solvente de extração, do que na fase em que se deseja a menor quantidade possível de soluto. Portanto, quanto maior for o valor do coeficiente de partição, melhor é a migração do soluto para a fase de extração (HACKBART, 2007).

O valor de D é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada em um processo de extração. O coeficiente de partição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande para que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (HACKBART, 2007; PERRY e GREEN, 1997)

A eficiência da extração do pireno pelo solvente, representada pelo fator de separação (S), que representa a seletividade de extração (COSTA *et al*, 2009), é calculada como segue:

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\frac{w_{23}}{w_{21}} \right)}{\left(\frac{w_{13}}{w_{11}} \right)} \quad (3.7.2)$$

Onde os índices 1 e 2 representam a matriz e o soluto, respectivamente.

Neste caso, o coeficiente indica a habilidade do solvente separar o pireno do hexadecano. Se este valor for maior que 1, então significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (MADURO, 2005).

A regra de distribuição, na sua forma mais simples, enuncia que a razão dada pelo coeficiente de partição (D) deve ser constante a uma dada temperatura, independentemente da concentração do componente de interesse no sistema. Entretanto, o estudo de vários sistemas mostrou que o valor de D não é constante. Esta variação é atribuída a mudanças na solubilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do componente de interesse. (TREYBAL, 1951).

2.8 EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases acontece quando as fases presentes em algum sistema apresentam potenciais químicos iguais, já que a variação da energia livre de Gibbs é igual a zero. Além disso, pode-se dizer também que todas as fases apresentam a mesma fugacidade (SOUZA, 2009).

As condições para que haja equilíbrio entre duas ou mais fases são a igualdade de pressão (equilíbrio mecânico), de temperatura (equilíbrio térmico) e de potencial químico ou eletroquímico (equilíbrio termodinâmico). Esta última condição significa fisicamente a ausência líquida de difusão das espécies químicas entre as fases e pode ser expressa matematicamente como (SANDLER, 1989):

$$'f_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}, i = (1, 2, \dots, N) \quad (2.8.1)$$

em que $'f_i^{\alpha}$ e \hat{f}_i^{β} são as fugacidades do componente i nas fases I e II, respectivamente.

2.8.1 O Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Um sistema líquido bifásico, com N componentes que não reagem, requer um total de $2N$ variáveis para descrição de seu estado de equilíbrio. Essas variáveis são temperatura, pressão, composições da fase líquida I e $N - 1$ e composições da fase líquida II.

A regra das fases de Gibbs é dada por (SANDLER, S. I., 1989):

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.8.2)$$

em que F é a variância do sistema, π é o número de fases e N é o número de componentes. Aplicando a regra das fases para um sistema com duas fases, tem-se que:

$$F = 2 - 2 + N \Rightarrow F = N \quad (2.8.3)$$

Apenas N entre as $2N$ variáveis são independentes; ou seja, caracterizam termodinamicamente o sistema. Especificando as N variáveis da regra das fases, as N variáveis restantes podem ser determinadas pela resolução do sistema de N relações de equilíbrio na forma da equação (2.8.1).

2.9 MODELOS DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (MADURO, 2005). Para determinar esta grandeza em um dado

sistema, é necessário que se crie um modelo que possa predizer as características obtidas por este sistema após o seu equilíbrio termodinâmico, considerando os fatores que influenciam neste equilíbrio.

Modelos são descrições aproximadas da realidade. Eles são válidos dentro de limites bem determinados, e devem ser escritos em função das características do sistema cujas propriedades relacionam. O resultado da aplicação de um modelo inadequado pode ser consistente sem ter significado algum do ponto de vista físico. Ao utilizar um modelo, deve-se sempre ter em mente suas limitações intrínsecas e a faixa de validade de seus parâmetros.

Os modelos matemáticos empregados para os cálculos de ELL de misturas fundamentam-se nas chamadas propriedades termodinâmicas de excesso e no conceito de atividade dos componentes da mistura. Diversas equações foram propostas para descrever a energia de Gibbs de excesso. São denominados modelos moleculares aqueles modelos nos quais os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies na mistura, em oposição aos modelos de contribuição de grupo nos quais as interações e os parâmetros se referem aos grupos funcionais com os quais as moléculas são construídas.

O mais simples é a equação de Margules de dois sufixos. Para o caso binário, a equação de Margules de dois sufixos expressa a energia livre de Gibbs em excesso e os coeficientes de atividade como:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.9.1)$$

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (2.9.2)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (2.9.3)$$

Em que A e B são parâmetros binário ajustáveis, característicos do par de substâncias, independentes da composição, mas dependentes da temperatura. As equações são bastante representativas para misturas líquidas simples, coincidentes em tamanho, forma e natureza química. A constante A é dependente da temperatura, porém pode ser considerada constante

para intervalos reduzidos da mesma, e seu valor pode ser positivo ou negativo (YANO, 2007).

Também bastante simples, é apresentado o modelo de van de Laar, aluno de van der Waals. As hipóteses do modelo de van de Laar são a inexistência de variação de volume devido à mistura, a igualdade da variação de entropia devido à mistura ideal, e a igualdade do comportamento volumétrico dos fluidos puros à equação de van der Waals. O modelo é descrito nas equações abaixo:

$$G^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1\left(\frac{A}{B}\right) + x_2} \quad (2.9.4)$$

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2} \quad (2.9.5)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1} \right)^{-2} \quad (2.9.6)$$

Os parâmetros A e B tem as mesmas características da equação de Margules e foi idealizada admitindo uma solução binária com componentes semelhantes em natureza química, mas com diferentes tamanhos de molécula. Este modelo mostra-se capaz de representar o comportamento de misturas mais complexas (YANO, 2007).

Outros modelos foram propostos a fim de aprimorar o modelo de van de Laar, que inicialmente não predizia bem os sistemas ELL. A equação de Wilson (YANO, 2007) considera fenômenos moleculares utilizando o conceito de composição local, onde a composição de um ponto não é necessariamente idêntica à composição global da mistura. Apesar de sua versatilidade, a equação de Wilson não satisfaz aos critérios de estabilidade de ELL, sendo posteriormente alterada por Tsuboka e Katayama (MATSUDA *et al*, 2002) para incorporar a possibilidade da predição da separação de duas fases líquidas.

2.9.1 O modelo NRTL

Em 1968, Renon e Prausnitz desenvolveram a equação NRTL. Esta equação aborda a interação entre dois fluidos hipotéticos, cada formado por moléculas de um dos componentes correlacionados a partir de forças de solubilização e de aproximação/repulsão com a respectiva vizinhança. Essa equação tem fornecido resultados satisfatórios, mesmo para sistemas onde a não linearidade é muito grande. Bastante usual para sistemas de miscibilidade parcial, esta equação fornece uma boa representação dos dados experimentais para sistemas não ideais, embora seja necessário dados de boa qualidade para estimar os parâmetros da equação, descrita a seguir:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \cdot \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.9.7)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.9.8)$$

Onde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.9.9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.9.10)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.9.11)$$

Os G_{ij} são parâmetros de energia característicos das iterações i-j. O parâmetro α_{ji} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura. Quando α_{ij} é zero, a mistura torna-se completamente aleatória, reduzindo à equação de Margules de dois sufixos (YANO, 2007).

Esta equação pode ser estendida para misturas multicomponente.

2.9.2 O modelo UNIQUAC

Dados experimentais geralmente não são suficientemente precisos para garantir um bom resultado na estimação dos três parâmetros de NRTL. Têm sido desenvolvidas equações de dois parâmetros para a energia livre de Gibbs que apresente as vantagens da equação de Wilson, sem, no entanto, estar limitada aos sistemas de miscibilidade total (PEREIRA, 2011). Um modelo de uso comum em engenharia com estas características é o modelo UNIQUAC. YANO (2007) cita que Abrams e Prausnitz desenvolveram uma equação que constitui uma extensão da teoria quase química de Guggenheim para moléculas não aleatoriamente distribuídas em misturas contendo componentes de diferente tamanho. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase Química Universal, ou, pelo equivalente em inglês, UNIQUAC. A equação consiste de duas partes: uma parte combinatorial, que descreve uma contribuição puramente entrópica, e uma parte residual, em que está presente a influência das forças intermoleculares responsáveis pela entalpia da mistura (SOUZA, 2009). A parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas, e para seu cálculo são necessários apenas dados dos componentes puros. A parte residual depende das forças intermoleculares, nela aparecendo parâmetros ajustáveis. A equação é descrita a seguir:

$$G^E = G^E_{(combinatorial)} + G^E_{(residual)} \quad (2.9.12)$$

$$\frac{G^E_{(comb)}}{RT} = \sum_i x_i \cdot \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.9.13)$$

$$\frac{G^E_{(res)}}{RT} = - \sum_i q'_i \cdot x_i \cdot \ln \left(\sum_j \theta'_j \cdot \tau_{ji} \right) \quad (2.9.14)$$

O número de coordenação tem valor 10 e ϕ_i^* , θ_i e θ'_i são dados por:

$$\phi_i^* = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (2.9.15)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (2.9.16)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i \cdot x_i}{\sum_j q'_j \cdot x_j} \quad (2.9.17)$$

Os parâmetros ajustáveis τ_{ij} e τ_{ji} são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \equiv \exp\left(\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (2.9.18)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (2.9.19)$$

Temos que Δu_{ij} e Δu_{ji} são as energias características de interação e quando $i = j$ seus valores são nulos. Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular dos componentes puros, dependendo do tamanho da molécula e de sua área superficial externa. Na formulação original do método, $q = q'$, e geralmente estes parâmetros são considerados iguais. Com isso, os coeficientes de atividade são dados por (YANO, 2007):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - \\ &q_i \cdot \ln \left(\sum_j \theta'_j \cdot \tau_{ji} \right) + q'_i \left(1 - \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \cdot \tau_{kj}} \right) \end{aligned} \quad (2.9.20)$$

Onde

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.9.21)$$

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas que apresentam miscibilidade parcial (YANO, 2007).

2.9.3 O modelo UNIFAC

O método UNIFAC foi estabelecido a partir dos trabalhos de FREDENSLUND *et al.* (1975). A ideia básica do modelo é combinar o conceito da solução por grupos na parte residual com o modelo UNIQUAC na parte combinatorial. É preferida a sua praticidade na elaboração de modelos para os mais diversos segmentos na engenharia química, pois não são necessários dados experimentais de ELL para realizar um determinado estudo de extração, tal qual o modelo UNIQUAC.

A equação UNIFAC (NAIDOO *et al.*, 2001), como já informado, considera que as moléculas são constituídas pelos chamados grupos funcionais. Assim, uma mistura de moléculas é tratada como uma mistura de grupos funcionais, e as propriedades da solução serão resultados das interações entre estes grupos. Como o número de grupos funcionais é bem menor do que o número de moléculas que podem formar, pode-se obter estimativas de interação entre as mais variadas moléculas com base em uma tabela compacta de parâmetros de interação entre os grupos funcionais (SANDLER, 1989).

O modelo UNIFAC de contribuição de grupos é usado para a predição de coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida em misturas não eletrolíticas, a baixas e a moderadas pressões e com temperaturas entre 300 K e 425 K. Este modelo tem se tornado uma ferramenta útil em cálculos de equilíbrio de fases, para sistemas nos quais poucos ou nenhum dado experimental está disponível (MONTEIRO, 2001).

O UNIFAC contém uma parte combinatorial devido, essencialmente, a diferenças no tamanho e na forma das moléculas na mistura; e uma parte residual devido a interações

energéticas. O modelo está representado pelas equações (2.9.22) a (2.9.27) (SANDLER, 1989).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(\text{combinatorial})} + \ln \gamma_{i(\text{residual})} \quad (2.9.22)$$

$$\ln \gamma_{i(\text{combinatorial})} = \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.9.23)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.9.24)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.9.25)$$

$$r_i = \sum_k^i V_k^{(i)} R_k \quad (2.9.26)$$

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} Q_k \quad (2.9.27)$$

Onde r_i é o parâmetro de volume para o componente i , Z é o número de coordenação, q_i é o parâmetro de área superficial para o componente i , ϕ_i é a fração volumétrica do componente i em termos de r_i , θ_i é a fração de área superficial do componente i em termos de q_i e $V_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo genérico k na molécula i . Os valores de R_k e Q_k são tabelados para diversos grupos, com uma crescente base de dados (MONTEIRO, 2001). Os parâmetros dos componentes puros r_i e q_i (ou r_j e q_j) são, respectivamente, medidas moleculares de volumes de Van Der Waals e áreas superficiais.

Para sistemas contendo três ou mais componentes, ainda temos dificuldades em obter dados experimentais na literatura de parâmetros binários, como também de r_i e q_i . Portanto, para estes, o uso de um método de contribuições de grupos como o do UNIFAC é interessante (OLIVEIRA, 2010).

A parte residual do método UNIFAC é dada pelo conceito de solução por grupos, conforme mostrado na equação 2.9.28:

$$\ln \gamma_{i(residual)} = \sum_k^{grupos} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.9.28)$$

onde Γ_k é o coeficiente de atividade da parte residual e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo unicamente moléculas do tipo i .

Os coeficientes de atividades residuais, Γ_k , são dados pela equação 2.9.29.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{mn}} \right] \quad (2.9.29)$$

Em que θ_m é a fração de área do grupo m , que pode ser calculada pela equação 2.9.30.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.9.30)$$

Com X_m sendo a fração molar do grupo m na mistura, conforme mostra a equação 2.9.31.

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (2.9.31)$$

Os termos do tipo ψ_{mn} , que aparecem na equação 2.9.29 são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n dados pela equação 2.9.32.

$$\psi_{mn} = \exp \left[-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp \left(-\frac{u_{mn}}{T} \right) \quad (2.9.32)$$

Parâmetros de interação de grupos, u_{mn} , podem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Notar que u_{mn} tem unidade de kelvin e $u_{mn} \neq u_{nm}$. Os

parâmetros u_{mn} e u_{nm} são obtidos a partir de um banco de dados utilizando uma grande quantidade de resultados experimentais.

O método UNIFAC original, mesmo sendo bastante utilizado em diversas aplicações, apresenta certas limitações inerentes ao método, o que tem provocado modificações. São algumas das limitações:

- A impossibilidade de distinção de alguns isômeros pelo método UNIFAC;
- Só se aplica em sistemas à baixa pressão;
- Trabalha com uma faixa limitada de temperatura;
- Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos;
- Efeitos de proximidade não são considerados;
- Os parâmetros de ELL são diferentes dos de ELV;
- Polímeros e eletrólitos não estão incluídos.

Visando corrigir as limitações apresentadas pelo UNIFAC, alguns autores têm realizado modificações no método, tal qual no modelo UNIFAC-Dortmund.

No UNIFAC-Dortmund, o termo combinatorial é expresso usando uma forma de Staverman-Guggenheim modificada (OLIVEIRA, 2010):

$$\ln \gamma_{i(\text{combinatorial})} = \left(\ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2.9.33)$$

$$\phi_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.9.34)$$

Onde os parâmetros das equações 2.9.33 e 2.9.34 são idênticos aos parâmetros já citados para o modelo UNIFAC.

O modelo UNIFAC Dortmund é um dos modelos recomendados para aplicação neste trabalho, pois contempla a utilização em uma maior faixa de temperatura, considera os efeitos

de proximidade molecular e também a utilização de eletrólitos, características presentes neste trabalho.

2.10 PROGRAMA DE PREDIÇÃO DE DADOS

Existem diversos programas computacionais disponíveis no mercado, que consideram vários dos modelos aqui descritos, bem como outros modelos existentes. Um bom programa de predição disponível é o programa ChemSep[®], que engloba, em seu banco de dados, os mais diversos compostos, dentre eles alguns dos que foram utilizados neste trabalho. Este programa também possibilita a inserção de novos compostos, embora seja necessário que tenham-se disponíveis informações de características química e física destes. Desta forma, pode-se alimentar o banco de dados, aproximando ao máximo os efeitos de interação entre compostos de acordo com as informações existentes de cada um deles, o que fornece resultados mais robustos para as composições finais obtidas em simulações nos diversos processos contemplados pelo programa.

O ChemSep apresenta em seu banco de dados simulações de equilíbrio em fase líquida para todos os modelos aqui descritos, incluindo o modelo UNIFAC Dortmund. Se fez necessário adicionar o Pireno e a N-Metil-Pirrolidona em seu banco de dados, sendo inseridas informações químicas e físicas para estes dois compostos oriundas do NIST-Webbook, bem como de outras fontes de informação tais como PERRY e GREEN (1997) e TREYBAL (1951).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os sistemas idealizados para a execução dos equilíbrios contemplados neste trabalho, detalhando os componentes de cada um dos sistemas, os equipamentos utilizados e a metodologia de trabalho empregada.

3.1 DEFINIÇÃO DOS SISTEMAS

Para realizar os equilíbrios descritos neste trabalho, foi idealizado um produto que apresentasse as características encontradas no extrato neutro pesado no que diz respeito à sua composição média. Para tanto, era necessária uma matriz que contivesse um alifático linear, de peso e estrutura moleculares que representasse àquelas encontradas no extrato neutro pesado. Foram encontradas tais características no hexadecano. O extrato neutro pesado apresenta, em sua composição, uma grande quantidade de aromáticos (entre 35 e 50%). Por isso, adicionou-se à matriz produzida xileno (mistura de seus isômeros) em quantidades próximas à quantidade de hexadecano. O poliaromático escolhido, pireno, foi adicionado em teores crescentes até o teor de 3,0%, limite máximo estipulado pela legislação.

Os solventes foram escolhidos de acordo com a praticidade de sua aplicação no tocante à volatilidade, viscosidade, características como miscibilidade com o hexadecano, que deveria ser bastante baixa, e a utilização destes solventes em trabalhos acadêmicos anteriores: Sulfolane (MAHMOUD e LOTFOLLAHI, 2010; SANTIAGO e AZNÀR, 2007; MOHSEN-NIA e PAIKAR, 2007; MEINDERSMA *et al.*, 2005), Dietileno Glicol (GHANNAD *et al.*, 2011) e o sistema N-Metil-2-Pirrolidona suportado em Monoetileno Glicol (solvente com suporte iônico, para aditivar em termos de produtividade um solvente bastante seletivo – no caso , o NMP) (NAIDOO *et al.*, 2001). Dessa forma, tem-se como reagentes utilizados neste trabalho:

Matriz Alifática:

- n-Hexadecano (HEX) P.S., fabricante Merck, pureza mínima de 99%;

Aromáticos:

- Pireno (PIR) P.S., fabricante Sigma-Aldrich, pureza mínima de 97%;
- Xileno (mistura de isômeros) (XIL), fabricante Vetec, pureza mínima de 98%;

Solventes para os equilíbrios:

- Sulfolane (SUL) (1,1-dióxido de 2,3,4,5-tetrahidrothiofeno) P.S., fabricante Merck, pureza mínima de 99%;
- N-Metil-2-Pirrolidona (1-Metil-2-Pirrolidona) (NMP) P.S., fabricante Cromoline, pureza mínima de 99% P.A.;
- Monoetileno Glicol (Etano-1, 2-diol) (MEG) P.A., fabricante Vetec, pureza mínima de 99,5%;
- Dietileno glicol ((2-hydroxietoxi)etan-2-ol) (DEG) P.A., fabricante Vetec, pureza mínima de 99%;

Solvente para solubilização das fases

- Acetona (2-propanona) (ACET) P.A., fabricante Vetec, pureza mínima de 99,5%.

No caso da escolha do poliaromático representativo, considerou-se também sua disponibilidade comercial. Tais compostos apresentam alto custo de obtenção em sua forma pura, principalmente para desenvolvimentos de pesquisa. Na tabela 1, são listadas as formas de disposição comercial e o valor de cada um dos poliaromáticos pesquisados. Entre os poliaromáticos considerados nas pesquisas de preço, o pireno foi que apresentou a melhor relação custo/disponibilidade.

Tabela 1: valores dos poliaromáticos cotados no mercado nacional

composto	valor (R\$)	quantidade comercializada (g)	R\$/g
Benzo(a)Pireno	1.307,50	1	1.307,50
Benzo(a)Antraceno	4.425,54	2,5	1.770,22
Criseno	1.968,99	5	393,80
Dibenz(a,h)Antraceno	8.790,87	5	1.758,17
Pireno	1.212,55	5	242,51

Obs: estes são os valores mais baixos dos poliaromáticos citados considerando cotações com três fornecedores existentes no mercado nacional

Para desenvolver um extrato simulado com características de composição similares ao extrato utilizado na indústria de pneus, foi necessária a adição de um aromático. Por isso, escolheu-se o xileno, avaliado frente aos demais BTEX por características tais como doses de referência, fatores de absorção (TAKEUCHI, 2009), facilidade de obtenção comercial e custo.

Os solventes foram obtidos, como já citado, de comparações com trabalhos anteriores de extração, considerando os seus desempenhos e a proximidade de suas estruturas com outros solventes de bom rendimento. O custo destes solventes e a sua toxicidade também foram fatores preocupantes para a elaboração do trabalho. Foram escolhidos solventes de baixo custo relativo (considerando os custos de reagentes utilizados no processo de extração líquido-líquido) e de baixa toxicidade ao contato com a pele. Não houve nenhuma inovação no sentido da utilização dos solventes, onde todos eles já haviam sido considerados em trabalhos acadêmicos anteriores, porém o trabalho inova na utilização de um hidrocarboneto policíclico aromático como soluto na realização de sua extração através de equilíbrio líquido-líquido, grupo de compostos não considerado em trabalhos acadêmicos, e na temperatura de equilíbrio (próxima a 100°C), distante das temperaturas utilizadas nos trabalhos acadêmicos anteriores, que figuravam próximas à temperatura ambiente. Na tabela 2, são apresentados os menores preços cotados para os solventes.

Tabela 2: valores dos solventes cotados no mercado nacional

composto	valor (R\$)	quantidade comercializada (L)	R\$/L
Sulfolane	1.853,72	3	617,91
N-metil Pirrolidona	766,00	2	383,00
Monoetileno Glicol	486,00	2	243,00
Dietileno Glicol	852,00	2	426,00

Obs: estes são os valores mais baixos dos solventes citados considerando cotações com três fornecedores existentes no mercado nacional

Como a temperatura de equilíbrio foi de 100°C, após a amostragem a temperatura da alíquota caía sensivelmente pela troca térmica com o ambiente, ocorrendo separação de fase na seringa de tomada das amostras. Outras temperaturas poderiam ter sido consideradas no trabalho, porém era desejado trabalhar com a maior temperatura possível (limitada pela faixa de trabalho do banho termostatizado, que era de -10,0°C a 110,0°C), e a

adição de mais séries de extração com temperaturas diferentes seria inviável devido ao tempo para execução do trabalho.

A acetona foi utilizada como solvente para homogeneização das amostras coletadas, numa mesma proporção com a amostra (1:1 v/v). Os padrões cromatográficos também foram preparados usando a mesma proporção em volume. Foi usada a base volumétrica para definir as alíquotas cromatográficas, pois a pesagem da acetona é inviável à temperatura ambiente devido a sua alta volatilidade.

3.2 CÉLULAS DE EQUILÍBRIO

A célula de ELL utilizada neste trabalho é apresentada esquematicamente nas Figuras 8 e 9, fabricada por R Vidros Rodelgo Tombo Romero - ME. As técnicas considerando as células de equilíbrio já foram estudadas, sendo aprimoradas por STRAGEVITCH, (1997), que promoveu a adaptação da célula para o emprego de um termômetro de resistência, e a ampliação do encamisamento a fim de envolver completamente a mistura na célula interna, e por IM *et al*, (2006), que as confeccionou em aço inoxidável, com a aplicação de uma janela de observação de quartzo.

O material que a constitui é vidro, a fim de facilitar a visualização da mistura. O volume útil da célula de equilíbrio interna é de aproximadamente 60 mL, suficiente para a análise por cromatografia gasosa e armazenamento de alíquotas de prova.

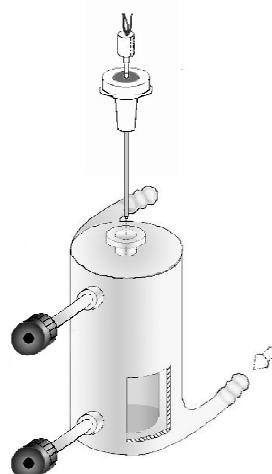


Figura 8: Célula de ELL em perspectiva.

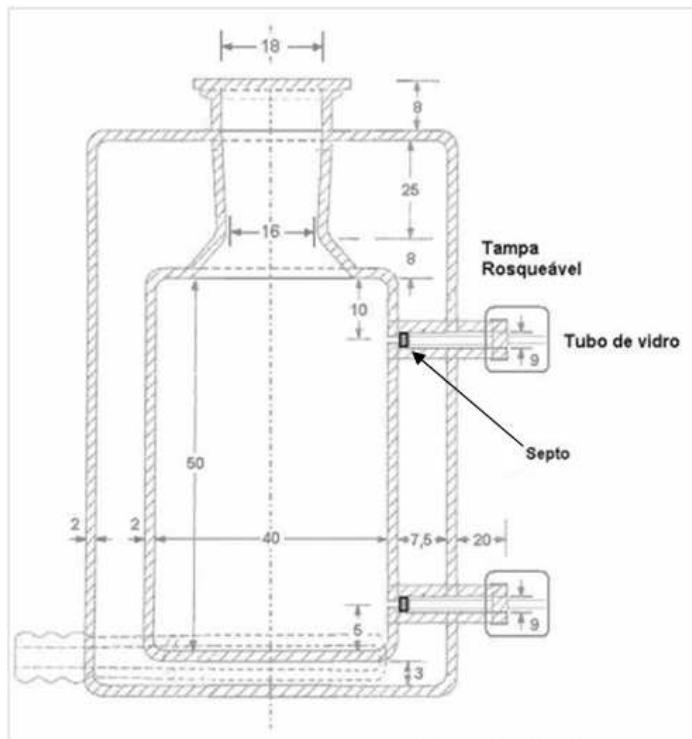


Figura 9: Corte transversal da célula de ELL

A tomada de amostra nas células foi realizada nos tubos de vidro isolados da área de mistura do equilíbrio. Para minimizar o volume morto nos tomadores de amostra, os septos de borracha foram fixados no tubo de vidro, com auxílio de uma pasta selante de silicone utilizada como vedante de motores à combustão (que suporta altas temperaturas). Para acelerar a cura da pasta, as células, após adição da mesma nos mostradores, foram acondicionadas por 48 horas em estufa a 110°C. Foi necessário efetuar testes com esta pasta depois de curada, colocando-a imersa nos reagentes utilizados, permanecendo sua estrutura íntegra após 24 horas.

3.3 SISTEMA DE CIRCULAÇÃO TÉRMICA

Utilizou-se um banho termostático do fabricante Marconi® modelo MA-184, com faixa de trabalho de temperatura que varia, como já citado, de -10,0°C a 110,0°C com controle de estabilidade. A interligação entre o banho e as células de equilíbrio foi obtida

através da aplicação de mangueiras de PVC trançadas com poliéster, resistentes a até 120°C. A figura 11 é uma representação esquemática da ligação entre uma célula e o banho. Ela apresenta a montagem de uma célula (A) no banho termostático (F). A célula na figura comporta um sensor de temperatura (B e C) ligado a um indicador de temperatura (D), e está sob um agitador magnético (E).

O banho termostatizado foi utilizado para o controle da temperatura simultaneamente em três células de equilíbrio, através do emprego de difusores de fluxo com três saídas em paralelo, representado na Figura 10. O esquema de montagem das células com os difusores é apresentado na figura 12.

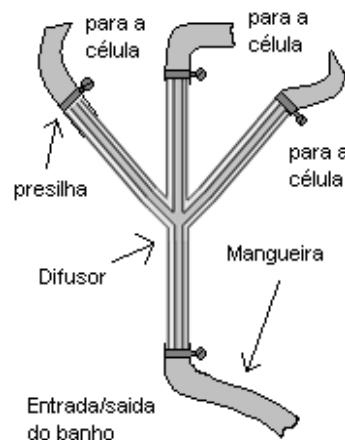
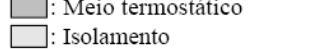


Figura 10: Difusor de fluxo utilizado na otimização da quantidade de células de ELL

- A: Célula de ELL
 B: Termômetro de resistência
 C: Sonda
 D: Indicador de temperatura
 E: Agitador magnético
 F: Banho termostático


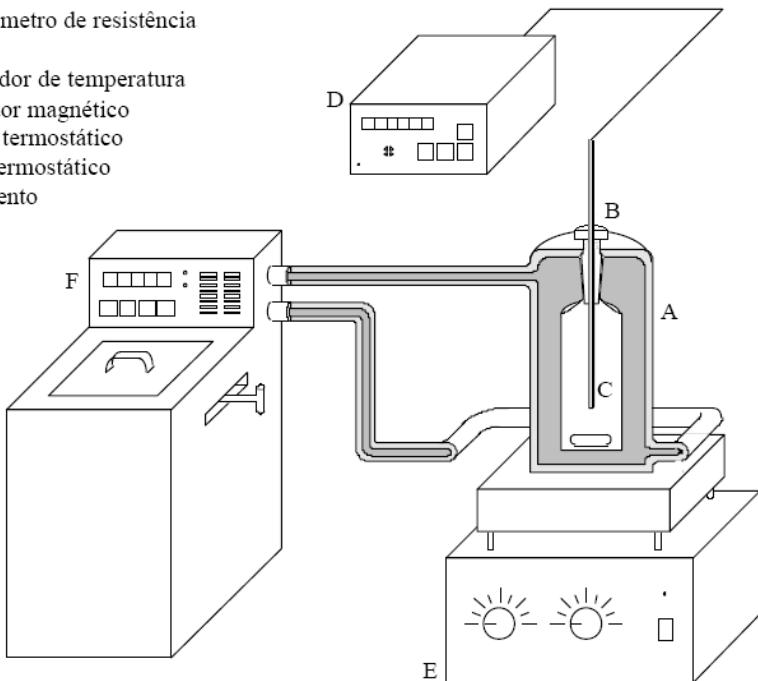


Figura 11: Esquema de montagem entre o sistema de circulação térmica e a célula de ELL (para uma única célula)

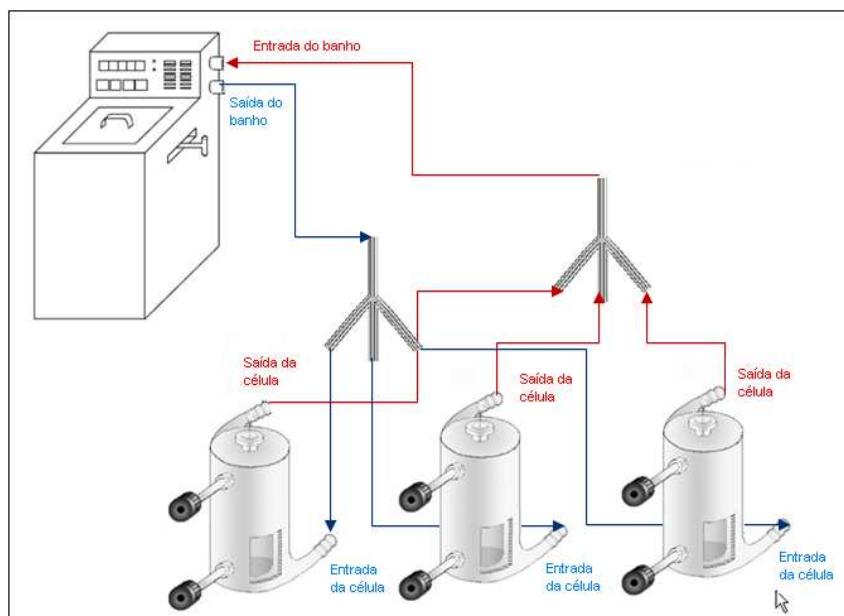


Figura 12: esquema de utilização dos difusores na montagem das células

A fixação das mangueiras nas partes integrantes do sistema de circulação foi efetuada com ajuda de braçadeiras metálicas do tipo presilhas.

Realizaram-se as medições de temperatura com o emprego de sensores PT-100. Um dos sensores das células foi calibrado, sendo utilizado como referência de temperatura nas células. Para se certificar da temperatura do banho termostático, foi utilizado um sensor também certificado.

O fluido utilizado para a troca térmica nas células foi o fluido de silicone com ponto de ebullição maior que 250°C e ponto de fulgor de 315°C, que, portanto, não apresentava riscos quanto à segurança pelo fluido de troca térmica utilizado. A Figura 13 mostra uma foto das células em paralelo.



Figura 13: células de equilíbrio

3.4 EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E PERIFÉRICOS

Para a análise das fases em equilíbrio e para a análise dos reagentes analíticos empregados, utilizou-se a técnica de cromatografia a gás. Com um cromatógrafo da marca Shimadzu® modelo GC-17A. As injeções das amostras foram feitas com um injetor automático integrado AOC-20i, de erro linear de injeção de volume definido pelo fabricante da ordem de 0,5% para volumes de amostra entre $1\mu\text{L}$ e $5\mu\text{L}$, sendo a alíquota injetada através da técnica de splitless, que se diferencia das demais técnicas de injeção por ser melhor para análise de amostras nível traço (condição de alguns dos constituintes das fases obtidas nos equilíbrios) e para amostras com ponto de ebulação acima de 150°C (condição de todos os constituintes) (DEL GRANDE, Marcelo, 2008). Utilizou-se um detector FID para identificação e quantificação dos compostos. A amostra foi introduzida *on column* (todo o volume injetado na coluna). A coluna utilizada, modelo FACTORFOUR VF5 HT, da fabricante Varian Inc.® tem comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de fase estacionária de $df = 0,1 \mu\text{m}$. A composição da fase estacionária é de 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano (predominantemente apolar).

Para proceder com a pesagem dos constituintes, utilizou-se uma balança analítica da marca Sartorius® de faixa de pesagem de 0,0001 g a 350 g, com quatro casas decimais e incerteza de medida de 10^{-4} mg. A pesagem dos constituintes foi realizada diretamente nas células de equilíbrio. Para a elaboração dos padrões internos gerados no laboratório, foram utilizados frascos âmbar devidamente condicionados, sendo os reagentes (sólidos e líquidos) diretamente pesados nos frascos. Para pesar os reagentes líquidos, foi feito o uso de pipetas Pasteur fabricadas pela Shimadzu®. Para a medição da adição de acetona nos padrões, foi utilizada uma pipeta manual de precisão para medidas de volume entre 0,02 mL a 5,00 mL. Para tomada das alíquotas das fases em equilíbrio, utilizou-se uma seringa de volume útil 10,0 mL da marca Arti Glass®.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes foram analisados cromatograficamente para determinar os tempos de retenção no método criado pelo programa que acompanha o cromatógrafo, verificando a possibilidade de haver coincidência no tempo entre algum dos picos. Verificou-se também a forma do cromatograma de cada um deles, que poderia indicar necessidade de ajustes na rampa de aquecimento da coluna cromatográfica para haver a otimização na sua saída e, consequentemente, melhores formatos dos picos. Planejou-se o procedimento cromatográfico através de alguns trabalhos de determinação de HPA (SANCHES *et al.*, 2010; PAVANELLI, 2007) e estes foram aprimorados à medida que eram testados os analitos (solventes, matriz e aromáticos). Foi atingida uma boa separação entre os analitos que participam de um mesmo equilíbrio.

As figuras 14, 15 e 16 mostram os cromatogramas dos equilíbrios com sulfolane (fase extrato), DEG (fase rafinado) e NMP/MEG (fase extrato).

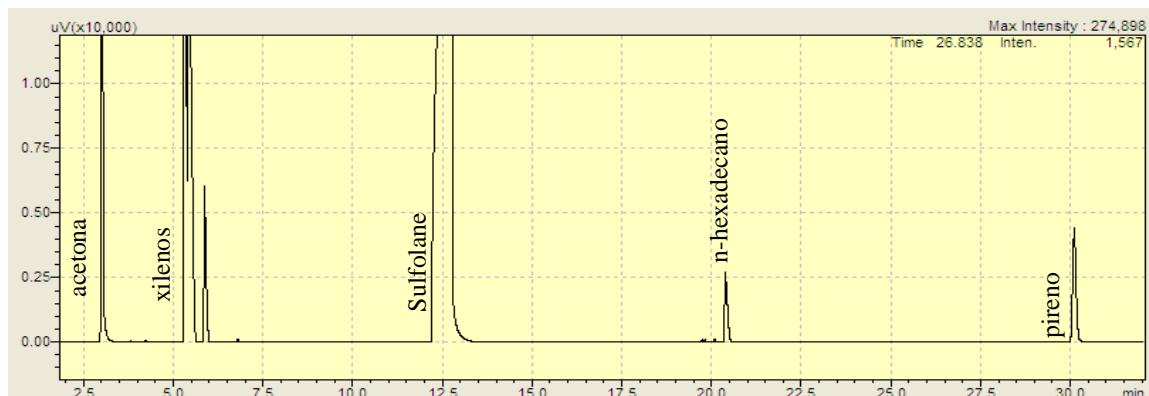


Figura 14: Cromatograma de um dos equilíbrios da série SUL fase extrato



Figura 15: Cromatograma de um dos equilíbrios da série DEG fase rafinado



Figura 16: Cromatograma de um dos equilíbrios da série NMP/MEG fase extrato

Na figura 15, o pico do DEG tem área bem menor que a área do hexadecano, fato que comprova a teoria de que, na fase rafinado, a quantidade de solvente é mínima. Nas figuras 14 e 16, temos áreas bastante reduzidas de n-hexadecano, comprovando o fato de que há pequena quantidade de matriz alifática dispersa no solvente. As quantidades de pireno têm áreas relativamente pequenas, pois os teores deste composto, após a realização dos equilíbrios, é bastante pequena, porém facilmente detectáveis pelo equipamento utilizado por estarem suas quantidades dentro do limite de detecção do equipamento.

A fim de certificar os tempos de retenção e comprovar as quantidades determinadas, foram realizadas superposições entre os cromatogramas obtidos na análise das alíquotas dos equilíbrios e os cromatogramas obtidos na análise dos padrões multicomponentes, de acordo com as figuras 17, 18 e 19 a seguir.

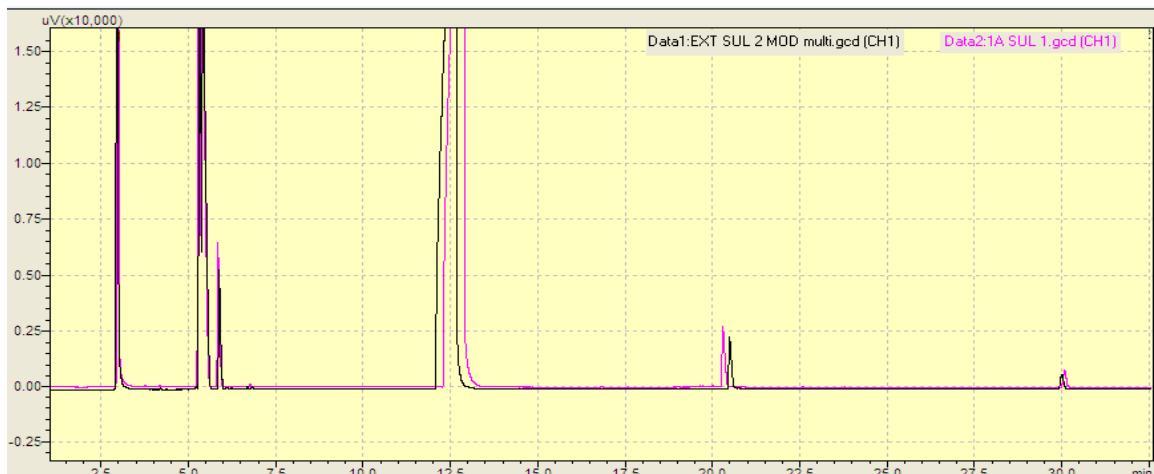


Figura 17: superposição dos cromatogramas do padrão (EXT SUL 2 MOD) e do equilíbrio na fase rafinado para 0,5% de pireno (1A SUL 1)



Figura 18: superposição dos cromatogramas do padrão (MULT E PONTO MAX DEG 2) e do equilíbrio na fase extrato para 3,0% de pireno (4B DEG 2)

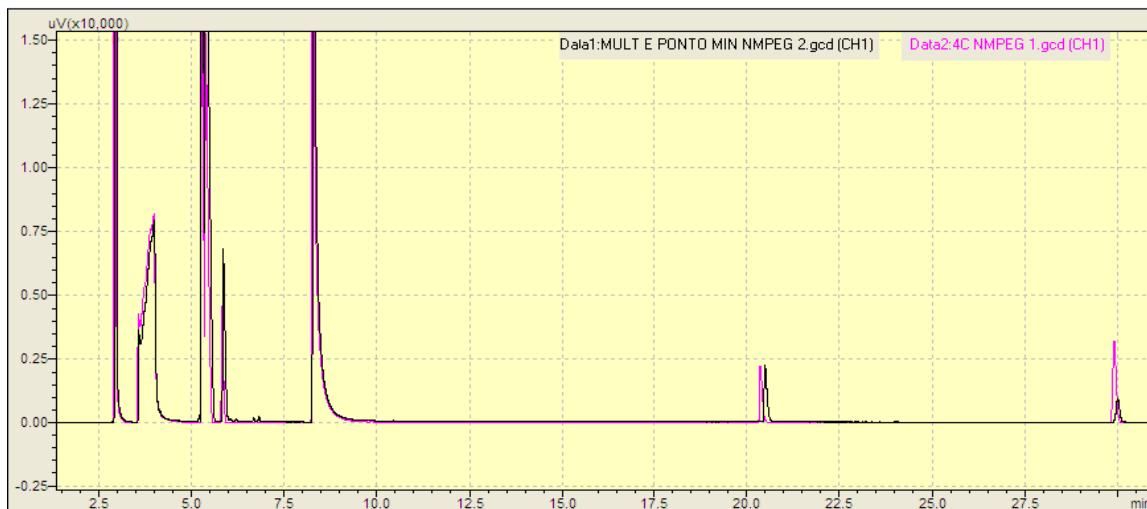


Figura 19: superposição dos cromatogramas do padrão (MULT E PONTO MIN NMPEG 2) e do equilíbrio na fase extrato para 3,0% de pireno (4C NMPEG 1)

Após a avaliação dos resultados das análises cromatográficas, os seguintes parâmetros otimizados foram considerados para o método de análise:

- Volume de injeção: $0,2\mu\text{L}$;
- Modo de injeção: *Splitless*;
- Temperatura do injetor: 350°C ;
- Temperatura inicial da coluna: 50°C ;
- Temperatura final da coluna: 350°C ;
- Temperatura do detector: 400°C ;
- Fase Móvel: gás hidrogênio 99,5% de pureza.

A proporção dos constituintes na matriz gerada, a qual deveria conter o parafínico (Hexadecano - HEX), o aromático (Xileno - XIL) e o poliaromático (Pireno - PIR), foi definida com base no estudo realizado pela PETROBRAS (WANDERLEY, 2002). Este trabalho define as composições médias dos constituintes dos óleos básicos obtidos do processo de destilação do petróleo e os teores das suas respectivas porções de extrato e rafinado.

Foram definidas as proporções dos constituintes: teores crescentes do hidrocarboneto policíclico aromático até o limite máximo determinado pela *Conservation*

of Clean Air and Water in Europe CONCAWE – escolhidos os teores 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3,0% em massa; a proporção dos demais constituintes dos equilíbrios foi definida como a massa de cada um deles, inclusive o solvente, para que fosse obtido um volume de 60 mL de mistura na célula, e também o menisco intersticial entre as fases definido aproximadamente no meio da célula, para que não houvessem dificuldades no momento da tomada de amostra de cada uma das fases. Para que fosse possível a melhor representação do extrato de óleo básico neutro pesado, foi definido que a proporção entre o aromático XIL e o parafínico HEX seria da ordem de 1:1. Considerando os teores de PIR pré-definidos, e com alguns testes de mistura entre os solventes e os constituintes HEX, PIR e XIL, verificou-se que a melhor proporção para os sistemas seria de 40% de solvente para 60% de matriz alifática contendo o poliaromático, em volume, nas células, o que propiciava aproximadamente 50% em volume para cada uma das fases obtidas após o equilíbrio. Após isso, procederam-se as pesagens dos constituintes nas células (Anexo D).

A temperatura de equilíbrio foi de 100°C, observando-se um desvio máximo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. A diferença máxima de temperatura que obteve-se entre células foi de $1,5^{\circ}\text{C}$. As misturas foram submetidas à agitação por um período de 1,5h após atingir a temperatura de 100°C. Após isso, os sistemas permaneceram em repouso durante 60 minutos para atingir o estado de equilíbrio. Para certificar de que as diferenças térmicas entre as células estavam dentro de um patamar aceitável, realizou-se um teste de linearidade térmica entre as células (tabela 3), que apresentou desvios padrões da ordem dos obtidos nos procedimentos de mistura e de equilíbrio após a extração, validando, portanto, os procedimentos citados.

Tabela 3: teste de linearidade térmica entre as células

Teste de linearidade - Data: 18.04.2011					
Tempo (min)	PT100 ref (1)	PT100 (2)	PT100 (3)	referência	banho
0	98,79	99,34	101,95	100,2	100,3
5	98,69	99,39	101,87	100,17	100,3
10	98,92	99,45	101,79	100,13	100,4
15	98,87	99,52	101,8	100,13	100,3
20	98,92	99,57	102,06	100,2	100,3
28	98,95	99,63	101,95	100,2	100,2
30	98,87	99,52	101,9	100,25	100,2
35	98,92	99,6	101,88	100,2	100,3
40	98,92	99,52	101,83	100,41	100,3
46	98,87	99,45	101,96	100,36	100,4
50	98,87	99,32	101,81	100,36	100,4
53	98,82	99,34	101,86	100,41	100,3
58	98,92	99,41	101,86	100,41	100,3
61	98,97	99,51	101,9	100,32	100,3

Média	98,879	99,469	101,887	100,268	100,307
Variância	0,005	0,010	0,005	0,011	0,004
Dev. Pad.	0,073	0,099	0,074	0,106	0,062
LIE	98,69	99,32	101,79	100,13	100,20
LSE	98,97	99,63	102,06	100,41	100,40

Após cada um dos equilíbrios, amostras de 2mL foram tomadas em seringas contendo 2 mL preenchidos com acetona, tomado o cuidado de deixar certo volume de ar na entrada da seringa para evitar o retorno de acetona para a fase em que se coletava a amostra. Completos 4 ml em volume, as amostras foram armazenadas em frascos âmbar de 10 ml, homogeneizados e tomada uma alíquota para reservar em vial (frascos especiais) para análise cromatográfica (1,5mL). As amostras dos equilíbrios foram reservadas em freezer para posteriores análises, caso necessário. As amostras reservadas em vial foram analisadas, sendo suas áreas corrigidas de acordo com amostras de teste dos analitos. As áreas dos cromatogramas foram fornecidas pelo programa cromatográfico, e a sua correção foi realizada com a utilização de ferramentas existentes no próprio programa. Nos anexos G, H e I, são apresentadas a área e outras informações importantes acerca dos cromatogramas para cada uma das séries.

Padrões cromatográficos externos foram gerados, inicialmente considerando-se apenas os analitos diluídos em acetona (padrões unicompõente), em que encontrou-se

dificuldade para gerar o padrão para o hexadecano em acetona, devido a sua imiscibilidade. O padrão para o hexadecano foi gerado utilizando-se como veículo o xileno.

Após a análise cromatográfica das alíquotas tomadas, bem como a análise cromatográfica dos padrões gerados, observou-se que a diversidade de concentração de determinado analito em relação ao meio em que estava inserido (se solvente ou se matriz), incluindo a própria matriz em meio ao solvente e vice-versa, era muito grande. Isto revelou que os padrões unicomponente não eram bons padrões para a geração das curvas de calibração, pois não reproduziam os efeitos de mistura entre os constituintes dos equilíbrios, o que poderia modificar a leitura cromatográfica das alíquotas analisadas, pois foram obtidas concentrações muito abaixo ou muito acima daquelas inicialmente consideradas na preparação dos padrões. Devido a esse fato, foi necessário utilizar cálculos para projetar a concentração dos analitos em cada uma das fases, utilizando-se o fator de resposta cromatográfico como parâmetro de cálculo de concentração em função da área dos picos obtidos. Comparamos, inicialmente, para calcular os novos padrões, os resultados de área obtidos dos padrões unicomponente em relação às repostas das alíquotas de equilíbrio. Havia diferenças não previstas entre os resultados, no tocante à área em relação à concentração, em que foram atribuídas tais diferenças ao fato de que os padrões eram gerados apenas em diluição com um solvente, não considerando as interações entre os compostos em equilíbrio. Assim, foram concebidos padrões multicomponentes, considerando-se as composições médias dos analitos em cada fase (Anexos J, K e L).

Com a análise dos padrões multicomponentes, utilizou-se o princípio do fator cromatográfico, que determina que, para um analito qualquer, a resposta cromatográfica é sempre constante para uma concentração qualquer, sendo a sua relação determinada pela área do pico obtido (PENTEADO *et al.*, 2008):

$$W = \frac{f \cdot A}{f_i \cdot A_i} \quad (3.5.1)$$

onde A_i e f_i são a área do pico e o fator de um analito e A e f são a área e o fator do padrão. Como foram concebidos pelo menos quatro padrões de concentrações diferentes para uma mesma fase em cada um dos equilíbrios, foi necessária a modificação da equação acima

segundo a equação 3.5.2 a seguir. Esta considera a variação média de um pico padrão em relação aos picos obtidos dos cromatogramas do mesmo analito em outras concentrações:

$$Wi = \frac{\sum_i f_i A_i}{\sum_j f_j A_j} \quad (3.5.2)$$

Para calcular o fator através dos padrões criados, calculou-se a projeção linear do valor do fator, que representa o incremento médio linear da quantidade do analito em relação ao crescimento da área do mesmo.

Após obter o valor dos fatores pelos padrões, foram calculadas as concentrações mássicas das amostras tomadas em cada uma das fases, o que possibilitou obter as concentrações calculadas pelos fatores. De posse destes resultados, foram obtidas novas concentrações dos padrões multicomponentes, para cobrir as faixas de concentração não atingidas pelos padrões iniciais (Anexos M, N e O).

Analizados os novos padrões, foram obtidas novas respostas em termos de área e estas foram acrescentadas às projeções lineares dos fatores para cada um dos analitos nas séries de equilíbrio.

Os novos fatores obtidos foram utilizados para calcular as concentrações dos analitos nos equilíbrios, possibilitando a geração dos gráficos de equilíbrio de fase para cada uma das séries analisadas.

3.6 PREDIÇÃO DOS DADOS

Os dados preditos para os sistemas estudados foram obtidos através do programa de processamento químico ChemSep (KOOIJMAN e TAYLOR, 2006). O banco de dados da predição contendo os parâmetros mínimos para a execução das simulações dos equilíbrios de fase foi o existente no programa, que toma informações em tempo real com o site de dados do NIST Web book (PINTO, 2011).

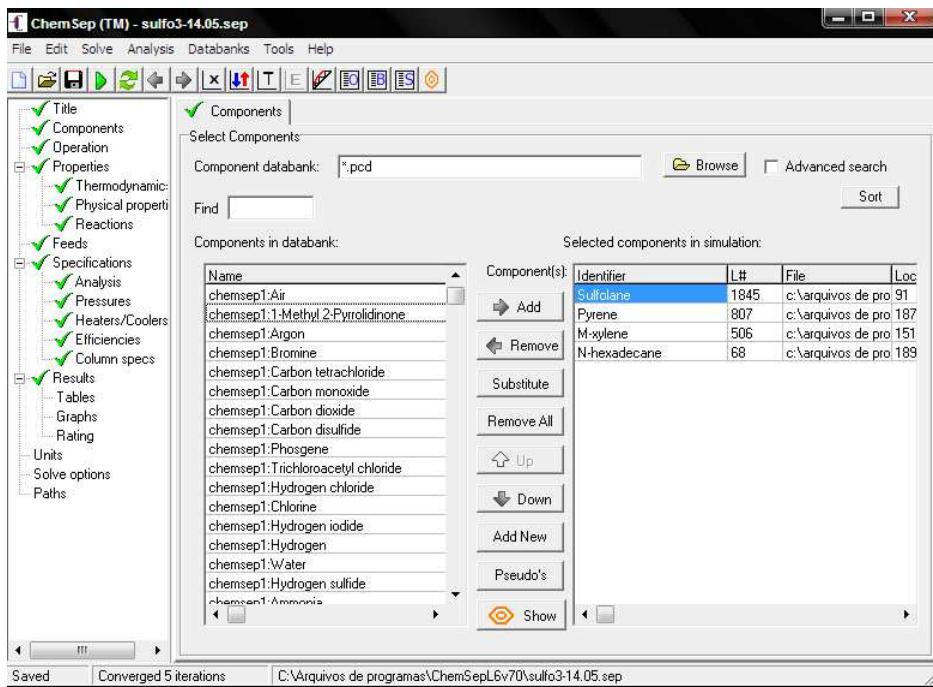


Figura 20: menu de programação do programa CHEMSEP para escolha dos constituintes do equilíbrio

Os dados experimentais considerados para a simulação foram os dados absolutos iniciais idealizados para o experimental. As condições foram temperatura de 373 K, pressão atmosférica normal (1 atm) e demais dados considerados tais quais os sistemas idealizados realizando, para cada uma das distribuições mássicas empregadas no experimento, uma simulação de distribuição nas fases obtidas. Dos compostos envolvidos nos equilíbrios, alguns já possuíam registro no banco de dados do programa, sendo apenas necessário atualizar seus dados pelo NIST Webbook. O Pireno e a N-Metil Pirrolidona não estavam registrados no banco de dados do programa. Porém, o programa possui um editor de dados para novos componentes, que possibilita a inserção de novos compostos, porém é importante que se saibam algumas informações para o composto que se deseja registrar, a fim de alimentar o banco de dados, proporcionando uma maior precisão de resultados para as simulações realizadas. Foram adicionados os compostos, sendo as suas informações alimentadas através do NIST Webbook e de outras fontes (PERRY e GREEN, 1997; TREYBAL, 1951).

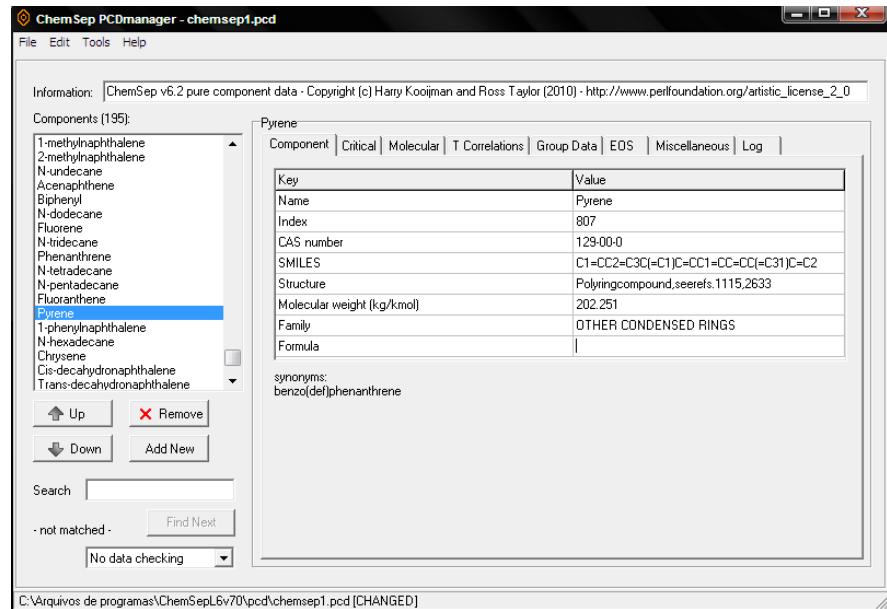


Figura 21: menu de edição de compostos do programa CHEMSEP

O programa propiciou como resultados a obtenção de fluxos molares para cada uma das simulações realizadas, tal qual demonstrado na figura 22 abaixo. De posse de tais resultados, foi realizada a plotagem gráfica dos pontos de comparação com as linhas de amarração originadas das leituras cromatográficas. Cada simulação gerou um gráfico de distribuição para cada um dos grupos estudados.

Tables Graphs Rating				
Select table: Streams XLS Edit Copy Font Print				
Stream	Feed1	Feed2	Top	Bottom
Stage	1	1	1	1
Pressure (N/m ²)	101325	101325	101325	101325
Light phase fraction (-)	1.00000	1.00000	0.000000	0.000000
Temperature (K)	373.150	373.150	371.030	371.030
Mole flows (kmol/s)				
Sulfolane	0.00832154	0.000000	1.5704E-04	0.00816450
Pyrene	0.000000	1.4822E-04	5.3921E-05	9.4305E-05
M-xylene	0.000000	0.00456890	0.00257704	0.00199186
N-hexadecane	0.000000	0.00214159	0.00213237	9.2201E-06
Total molar flow	0.00832154	0.00685872	0.00492037	0.0102599
Mole fractions ()				
Sulfolane	1.00000	0.000000	0.0319165	0.795769
Pyrene	0.000000	0.0216115	0.0109588	0.00919167
M-xylene	0.000000	0.666145	0.523749	0.194141
N-hexadecane	0.000000	0.312244	0.433376	8.9865E-04
Mass flows (kg/s)				
Sulfolane	1.000000	0.000000	0.0188717	0.981128
Pyrene	0.000000	0.0299791	0.0109057	0.0190734
M-xylene	0.000000	0.485066	0.273597	0.211470
N-hexadecane	0.000000	0.484955	0.482867	0.00208786
Total mass flow	1.000000	1.000000	0.786241	1.21376
Mass fractions ()				

Figura 22: resultados obtidos na simulação

3.7 FLUXOGRAMA RESUMO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para facilitar a visualização dos procedimentos tomados no trabalho descrito, foi idealizado um fluxograma resumo que descreve todas as etapas desenvolvidas no decorso do experimento:

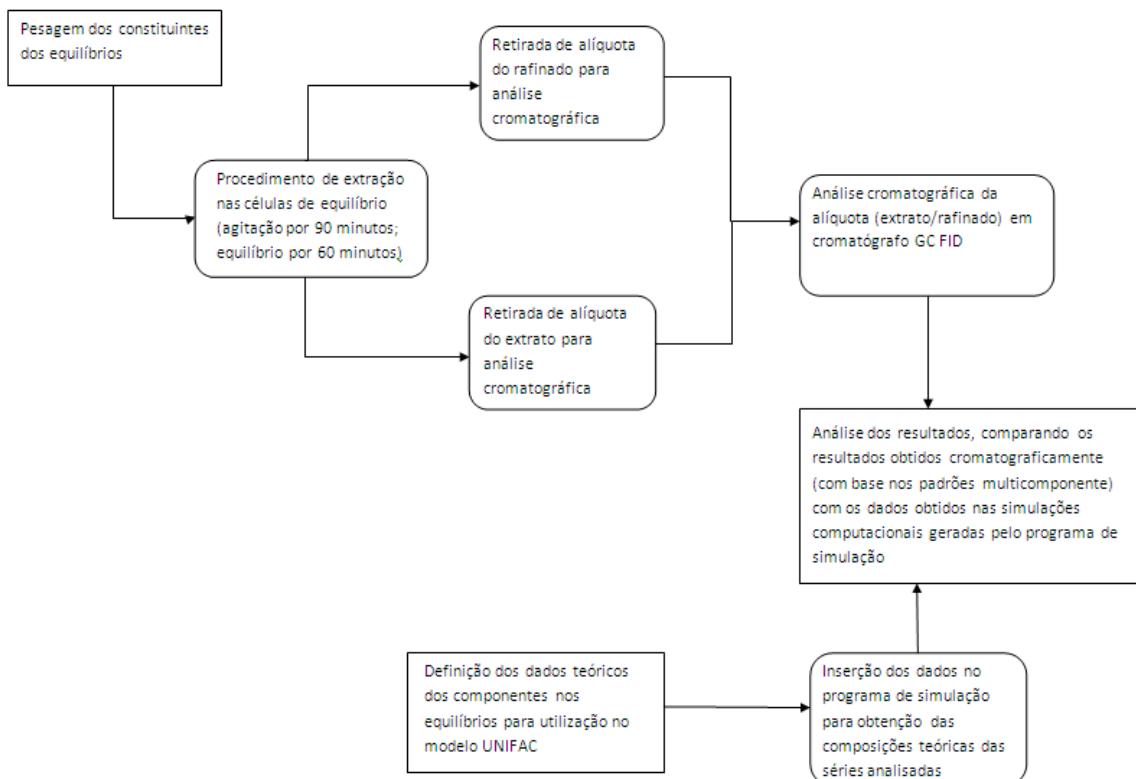


Figura 23: fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As linhas de amarração das séries analisadas experimentalmente, conforme descrito na metodologia, são comparadas com os dados preditos pelo método UNIFAC modificado (Dortmund) nas Figuras 24, 25 e 26:

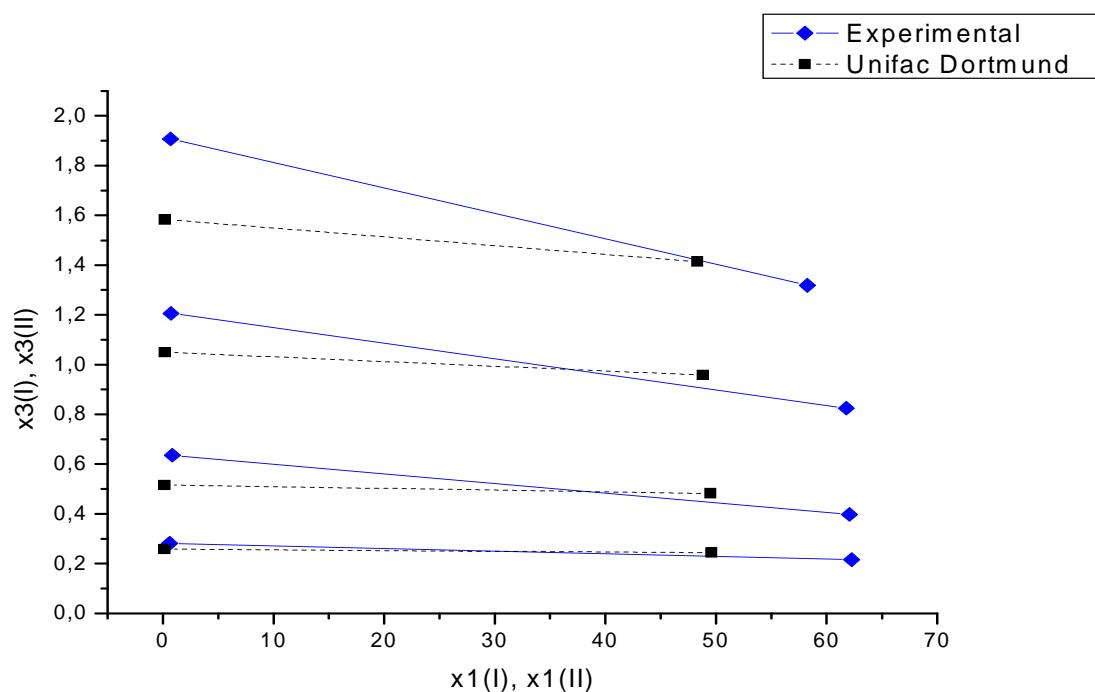


Figura 24: Diagrama de ELL para o sistema SUL (1)/HEX (2)/PIR (3)/XIL (4) a 100°C.

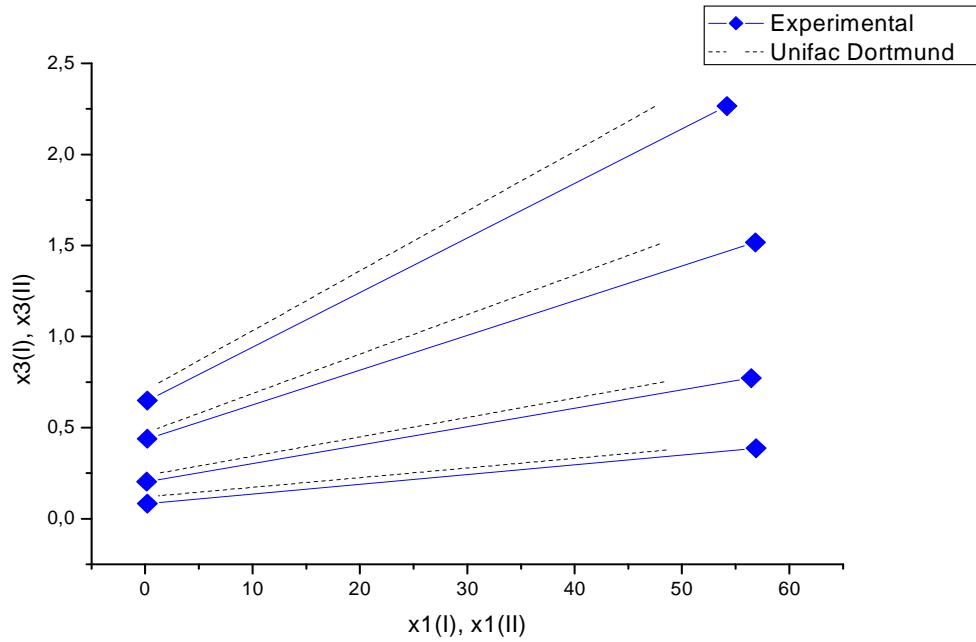


Figura 25: Diagrama de ELL para o sistema DEG (1)/HEX (2)/PIR (3)/XIL (4) a 100°C

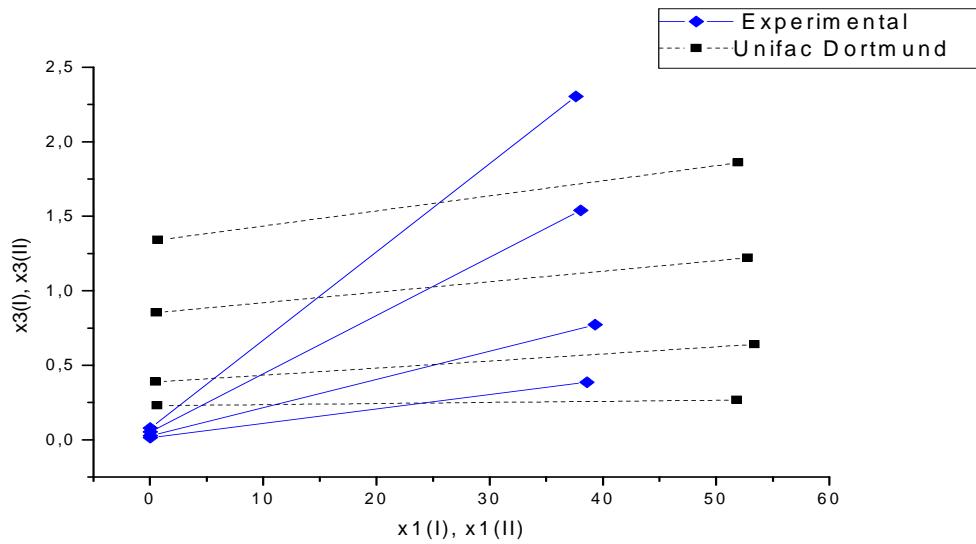


Figura 26: Diagrama de ELL para o sistema NMP (1)/EG(2)/HEX (3)/PIR (4)/XIL (5) a 100°C

Onde $x_1(I)$ e $x_1(II)$ são os teores de hexadecano nas fases extrato e rafinado, respectivamente, e $x_3(I)$ e $x_3(II)$ são os teores de pireno nas fases extrato e rafinado, respectivamente, nos gráficos onde o eixo das abscissas representa o percentual mássico de hexadecano existente nas fases e o eixo das ordenadas representa o percentual mássico de pireno existente nas fases. Os gráficos obtidos representam as linhas de amarração geradas pelos pontos de interseção entre os teores de hexadecano e pireno nas alíquotas analisadas cromatograficamente (linha cheia) e geradas nas simulações (linha tracejada).

Analizando os gráficos obtidos, verifica-se que há uma inclinação das linhas de amarração tendendo para a direita (inclinação negativa) no primeiro gráfico, que significa haver menores valores do pireno (valores do eixo das ordenadas) para cada vez maiores valores de hexadecano (valores do eixo das abscissas). Isto significa dizer que a fase em que são verificados altos teores de hexadecano (fase rafinado) apresenta menores valores de pireno, ficando este, em sua maioria, retido na fase extrato. Assim, fica demonstrado ter ocorrido extração do pireno pelo solvente sulfolane. Nos demais gráficos, ocorre exatamente o contrário, havendo inclinação tendendo para a esquerda (inclinação positiva), o que significa haverem maiores valores de pireno na fase rica em hexadecano, não tendo sido evidente a extração do pireno (teores baixos de pireno na fase extrato). Assim, é posto que o sistema que melhor se comporta no tocante ao resultado geral (retenção do HPA na fase extrato – rica em solvente) é o do Sulfolane (SUL). Os sistemas DEG e NMP/MEG não apresentaram desempenho satisfatório para o que se propunha como objetivo, pois seu rendimento de extração tende a extrair uma quantidade inferior do poliaromático em comparação com a quantidade remanescente deste na fase refinada após a extração. Tais fatos podem ser demonstrados através dos cálculos das quantidades inicial e final apresentados na tabela 04, que demonstra as quantidades dos constituintes dos sistemas antes e depois dos equilíbrios.

Tabela 4: cálculos das quantidades inicial e pós extração para os teores de pireno nas três séries de análise

Série 1 (SUL)	Extrato simulado 0,5%			Extrato simulado 1,0%			Extrato simulado 2,0%			Extrato simulado 3,0%		
	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom
PIR	0,1537	0,005	0,503	0,3065	0,010	0,503	0,6127	0,020	0,510	0,9182	0,030	0,515
XIL	15,2298	0,497	Global Geral	15,1561	0,493	Global Geral	14,9562	0,490	Global Geral	14,8569	0,485	Global Geral
HED	15,2298	0,497	1,000	15,2542	0,497	1,000	14,9445	0,490	1,000	14,8535	0,485	1,000
	30,6133			30,7168			30,5134			30,6286		
Pós extração												
PIR		0,002	Global		0,004	Global		0,008	Global		0,013	Global
XIL		0,327	0,329		0,340	0,344		0,348	0,356		0,355	0,368
%PIR extraído	56,908	% aromáticos extraído		60,091	% aromáticos extraído		58,897	% aromáticos extraído		56,015	% aromáticos extraído	
%XIL extraído	34,278	34,505		31,117	31,691		29,028	30,204		26,796	28,496	
Série 2 (DEG)	Extrato simulado 0,5%			Extrato simulado 1,0%			Extrato simulado 2,0%			Extrato simulado 3,0%		
	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom
PIR	0,1535	0,005	0,503	0,306	0,010	0,505	0,612	0,020	0,510	0,9185	0,030	0,515
XIL	15,2414	0,498	Global Geral	15,1582	0,495	Global Geral	14,9574	0,490	Global Geral	14,8446	0,485	Global Geral
HED	15,2333	0,497	1,000	15,1632	0,495	1,000	14,9785	0,490	1,000	14,8499	0,485	1,000
	30,6282			30,6274			30,5479			30,613		
Pós extração												
PIR		0,004	Global		0,008	Global		0,015	Global		0,023	Global
XIL		0,425	0,429		0,425	0,433		0,414	0,429		0,433	0,456
%PIR extraído	22,743	% aromáticos extraído		22,743	% aromáticos extraído		24,269	% aromáticos extraído		24,505	% aromáticos extraído	
%XIL extraído	14,643	14,724		14,049	14,221		15,426	15,774		10,695	11,499	
Série 3 (NMP/MEG)	Extrato simulado 0,5%			Extrato simulado 1,0%			Extrato simulado 2,0%			Extrato simulado 3,0%		
	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom	pesagens (g) wi (%)		Global Arom
PIR	0,1539	0,005	0,502	0,3063	0,010	0,501	0,612	0,020	0,510	0,9181	0,030	0,515
XIL	15,2292	0,497	Global Geral	15,2033	0,492	Global Geral	14,9505	0,490	Global Geral	14,8434	0,485	Global Geral
HED	15,2363	0,498	1,000	15,4214	0,499	1,000	14,9692	0,490	1,000	14,8414	0,485	1,000
	30,6194			30,931			30,5317			30,6029		
Pós extração												
PIR		0,003	Global		0,006	Global		0,012	Global		0,019	Global
XIL		0,365	0,367		0,360	0,366		0,337	0,349		0,343	0,362
%PIR extraído	46,996	% aromáticos extraído		35,326	% aromáticos extraído		39,068	% aromáticos extraído		37,992	% aromáticos extraído	
%XIL extraído	26,712	26,915		26,852	27,019		31,227	31,536		29,254	29,763	

A tabela acima mostra as quantidades pesadas de cada um dos constituintes, e suas respectivas frações mássicas com os equivalentes em fração para aromáticos e global (em amarelo). Apresenta também as quantidades determinadas cromatograficamente após a extração das frações mássicas de pireno e xileno (em laranja), e os percentuais de pireno e xileno extraídos (em verde) e de aromáticos totais extraído (em azul).

A simulação dos resultados realizada através do modelo UNIFAC DORTMUND (Unifac modificado) não se aproximou dos resultados medidos, o que evidencia a necessidade de revisão da matriz de parâmetros UNIFAC para uso nesse tipo de sistema.

Os estudos acerca do coeficiente de partição apresentaram resultados que confirmam as considerações anteriormente realizadas, de que os melhores resultados de extração foram obtidos pelo sulfolane. Verificou-se que os coeficientes de partição (nomeados de Di 0,5, Di 1,0, Di 2,0 e Di 3,0 respectivamente para os teores de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0% de pireno nos equilíbrios como relatado na figura 27 a seguir) encontrados para a série de extração com sulfolane foram os únicos que apresentaram a realidade de que a maior quantidade de pireno está na fase rica em solvente de extração, o que é ideal para a utilização deste sistema no segmento industrial. Os sistemas contendo DEG e NMP/MEG não apresentaram resultados satisfatórios para os valores de coeficiente de partição, ficando

estes abaixo de 1 onde, anteriormente citado, este número apresenta bom resultado para valores acima de 1. Pode-se verificar que o pireno fica distribuído preferencialmente no rafinado (fase rica em hexadecano), indicando não haver uma extração significativa do pireno após os procedimentos de extração para os dois sistemas citados. Esse resultado também pode ser observado nas figuras 25 e 26, onde a inclinação das linhas de amarração foi positiva. Na figura 27 é apresentado o gráfico comparativo entre os valores dos coeficientes de partição para as três séries de análise, onde é visto que os coeficientes para a série do sulfolane apresentam valores acima de 1 e os demais abaixo deste valor.

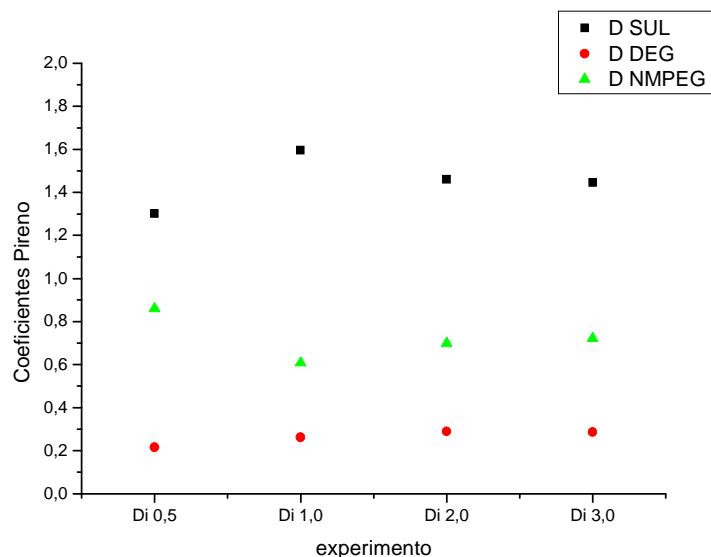


Figura 27: gráfico comparativo dos coeficientes de partição das três séries de análise para o pireno

Os resultados obtidos na extração do aromático (xileno) mostram que, em todos os sistemas estudados, há uma tendência a restar, após o procedimento de extração, uma maior concentração deste na matriz alifática, indicando extração pouco pronunciada do aromático por parte de todos os sistemas estudados (coeficientes de partição abaixo de 1), tal qual é mostrado no gráfico de distribuição dos coeficientes de partição (figura 28):

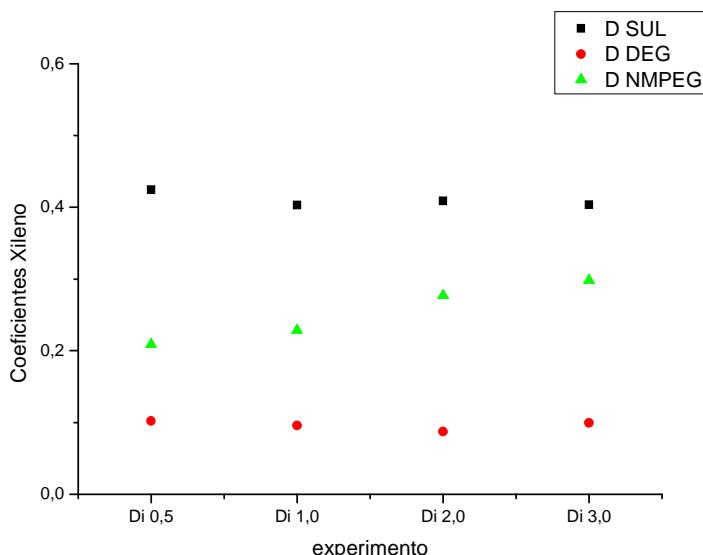


Figura 28: gráfico comparativo dos coeficientes de participação das três séries de análise para o xileno

Na realidade, este fato é bastante agradável para as pretensões do que é interessante obter industrialmente, pois não se deseja remover grande quantidade de aromáticos do extrato aromático industrial devido à suas propriedades extensoras e plastificantes, conferidas em sua maioria pelos aromáticos mononucleados (BTEX). Para este fim, verificou-se ser melhor o sistema contendo dietileno glicol como solvente, que obteve os menores valores de D calculados. O sistema contendo sulfolane obteve os maiores valores de D. Abaixo, nas figuras 29, 30 e 31 os valores dos coeficientes de participação.

Cálculos D

Série Sulfolane

Fase I - EXTRATO				Fase II - RAFINADO			
1	2	3	4	1	2	3	4
HED	XIL	PIR	SUL	HED	XIL	PIR	SUL
0,607	13,867	0,282	85,244	62,243	32,696	0,216	4,844
0,848	13,697	0,636	84,820	62,057	33,988	0,398	3,557
0,718	14,219	1,205	83,857	61,770	34,787	0,825	2,618
0,686	14,321	1,907	83,085	58,265	35,509	1,319	4,908

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}}$$

Pireno	Di 0,5	1,302333
	Di 1,0	1,596732
	Di 2,0	1,460554
	Di 3,0	1,446489

Xileno	Di 0,5	0,424119
	Di 1,0	0,402996
	Di 2,0	0,408748
	Di 3,0	0,403321

Hexadecano	Di 0,5	0,009758
	Di 1,0	0,013659
	Di 2,0	0,011629
	Di 3,0	0,011778

Figura 29: cálculos do coeficiente de extração para a série SUL

Cálculos D

Série Dietilenoglicol

Fase I - EXTRATO					Fase II - RAFINADO				
	1	2	3	5		1	2	3	5
HED	XIL	PIR	DEG	HED	XIL	PIR	DEG		
0,221314	4,325902	0,083738	95,36905	56,9146	42,4759	0,38719	0,222311982		
0,136835	4,067023	0,202828	95,59331	56,46209	42,53921	0,771883	0,226819478		
0,186476	3,619887	0,439243	95,75439	56,86014	41,41053	1,517213	0,212119882		
0,198846	4,315337	0,648741	94,83708	54,20672	43,30523	2,265111	0,222936732		

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}}$$

Pireno	Di 0,5	0,216272	Xileno	Di 0,5	0,101844	Hexadecano	Di 0,5	0,003889
	Di 1,0	0,262777		Di 1,0	0,095606		Di 1,0	0,002423
	Di 2,0	0,289507		Di 2,0	0,087415		Di 2,0	0,00328
	Di 3,0	0,286406		Di 3,0	0,099649		Di 3,0	0,003668

Figura 30: cálculos do coeficiente de extração para a série DEG

Cálculos D

Série N-metil-pirrolidona + Monoetenoglicol

Fase I - EXTRATO					Fase II - RAFINADO						
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
HED	XIL	PIR	MEG	NMP	HED	XIL	PIR	MEG	NMP		
0,618711	7,612727	0,22915	24,42861	66,79388	51,80891	36,45111	0,266408	0,586574402	10,83666		
0,491657	8,218301	0,388895	25,75483	65,14463	53,39481	35,95412	0,640445	0,524160077	9,523032		
0,574297	9,327345	0,853513	23,14214	66,11305	52,78671	33,67595	1,221362	0,715054198	11,45341		
0,69268	10,22486	1,340978	23,85464	63,90381	51,93063	34,31421	1,860267	0,690998715	11,29202		

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}}$$

Pireno	Di 0,5	0,860145	Xileno	Di 0,5	0,208848	Hexadecano	Di 0,5	0,011942
	Di 1,0	0,607227		Di 1,0	0,228577		Di 1,0	0,009208
	Di 2,0	0,69882		Di 2,0	0,276974		Di 2,0	0,01088
	Di 3,0	0,720852		Di 3,0	0,297978		Di 3,0	0,013339

Figura 31: cálculos do coeficiente de extração e para o fator de separação para a série NMPEG

A Tabela 5 resume um comparativo dos resultados obtidos dos procedimentos de extração para os sistemas estudados em função das matrizes de extrato simuladas. Observa-se nesta que o melhor solvente para a extração global foi o sulfolane, tanto para os aromáticos totais (XIL + PIR) quanto apenas para o PIR (removeu 31,2% e 58,0% em média, respectivamente). O dietileno glicol apresentou o pior rendimento de extração, tanto para o PIR quanto para os totais (23,6% e 14,0% em média, respectivamente), porém este é mais seletivo para o PIR, pois retira uma maior quantidade de pireno em relação à retirada do xileno comparando-se os resultados das três séries. Esta característica do dietileno glicol é útil na retirada dos HPA para a conservação dos monoaromáticos (BTEX), essenciais para a conservação das características plastificantes e extensoras do produto. O sistema NMP/MEG apresentou bom rendimento de extração para o PIR e totais (39,8% e 28,8%, respectivamente). Foram simulados algebricamente os teores máximos tratáveis no extrato por cada um dos solventes utilizados, projetando as quantidades de poliaromáticos que os solventes possivelmente poderiam tratar. Para isto, foi tomado o percentual de poliaromático tratado para cada uma das séries e, por meio de uma regra simples de proporção, definiu-se o teor de poliaromático máximo que propiciaria uma quantidade no rafinado, após o procedimento de extração, de 3,0%. Foram obtidos os teores de 7,1%, 3,7% e 5,0% de PIR para tratamentos com SUL, PIR e NMP/MEG, respectivamente, no que, ao final do tratamento, se obteriam extratos com o teor máximo permitível supracitado, podendo estes teores ser utilizados como iniciais para pesquisas posteriores.

Tabela 5: comparativo dos resultados de extração para as três séries

extraído (EXTRATO)	sul	deg	nmpeg
%aromático total médio	31,22	14,05	28,81
%pireno total médio	57,98	23,56	39,85
%xileno total médio	30,3	13,7	28,51
Remanes. (RAFINADO)	sul	deg	nmpeg
%aromático total médio	68,78	85,95	71,19
%pireno total médio	42,02	76,44	60,15
%xileno total médio	69,7	86,3	71,49
Teor máximo de Poliaromáticos	7,14	3,92	5

Para avaliar esses resultados, calculou-se a eficiência de extração (seletividade - S) de cada uma das séries de extração. Verificou-se que todos os sistemas podem promover a extração do poliaromático do extrato simulado em preferência à extração do xileno, sendo o sistema contendo sulfolane o que consegue maior teor de soluto em meio à fase extrato (solvente). Os valores obtidos para o fator de separação (S) estão relatados nas figuras 32, 33 e 34. Foram obtidos os maiores valores para o fator S para o pireno na série do sulfolane, evidenciando maior rendimento de extração por este sistema. Os demais sistemas também apresentaram valores positivos, porém menores, o que indica alguma capacidade de extração do soluto.

Também foram calculados os fatores de separação para o xileno nos sistemas. Os resultados apresentaram-se muito próximos entre estes, o que leva à conclusão de que os três sistemas de solventes utilizados conseguem extrair o xileno da matriz alifática de forma análoga, porém o maior aproveitamento de extração é do sulfolane, de acordo com os valores de S obtidos:

Cálculos S

Série Sulfolane

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\frac{w_{23}}{w_{21}} \right)}{\left(\frac{w_{13}}{w_{11}} \right)}$$

onde 2 = soluto e 1=matriz

S 0,5	133,4573
S 1,0	116,8999
S 2,0	125,5964
S 3,0	122,8111

S' 0,5	43,46182
S' 1,0	29,50414
S' 2,0	35,1492
S' 3,0	34,24314

Figura 32: fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série SUL

Cálculos S

Série Dietilenoglicol

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\begin{array}{c} w_{23} \\ \diagup \\ w_{21} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} w_{13} \\ \diagup \\ w_{11} \end{array} \right)}$$

onde 2 = soluto e 1=matriz

S 0,5	55,61807
S 1,0	108,4268
S 2,0	88,27637
S 3,0	78,07611

S' 0,5	26,19082
S' 1,0	39,45004
S' 2,0	26,65448
S' 3,0	27,16508

Figura 33: fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série DEG

Cálculos S

Série N-metil-pirrolidona + Monoetenoglicol

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\left(\begin{array}{c} w_{23} \\ \diagup \\ w_{21} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} w_{13} \\ \diagup \\ w_{11} \end{array} \right)}$$

onde 2 = soluto e 1=matriz

S 0,5	72,02581
S 1,0	65,94597
S 2,0	64,23231
S 3,0	54,04275

S' 0,5	17,48824
S' 1,0	24,82393
S' 2,0	25,45812
S' 3,0	22,33956

Figura 34: fatores de separação para o pireno (S) e para o xileno (S') para a série NMPEG

Como não existem trabalhos anteriores que considerem o equilíbrio líquido-líquido na remoção de hidrocarbonetos poliaromáticos de quaisquer tipo de matriz, não foi possível realizar comparações dos resultados obtidos neste trabalho com outros trabalhos acadêmicos.

5 CONCLUSÕES

O trabalho apresentado propôs promover a remoção de um poliaromático (pireno) de uma matriz alifática (hexadecano) em solução com um aromático (xileno), ambos em proporções aproximadamente iguais, pelo processo de extração líquido-líquido utilizando solventes polares (sulfolane e dietileno glicol) e uma mistura de solventes polares (N-metil pirrolidona suportada em monoetileno glicol). Tal trabalho é bastante importante a fim de determinar o melhor solvente, dentre os estudados, como alternativa para a sua utilização como extrator no desenvolvimento industrial da técnica, bem como introduzir o conceito do equilíbrio em fase líquida para a sua utilização em trabalhos futuros. Buscava-se obter resultados de extração onde deveria haver maiores quantidades de poliaromático na fase extrato (solvente), sem haver-se uma extração considerável do aromático (seletividade pelo poliaromático).

O sulfolane, dentre os solventes utilizados, apresentou melhor rendimento global de remoção dos aromáticos totais (PIR+XIL), conseguindo extrair em média 31% destes, e também no rendimento na remoção do PIR, onde conseguiu remover 58% da fração mássica inicial da matriz, comparando-se as três concentrações estudadas para o teor do poliaromático. A série DEG tem menor rendimento na extração tanto do PIR quanto do XIL. Porém, em função da baixa seletividade ao XIL, a sua resposta para o tratamento do extrato que contenha teores acima de 3,0% de poliaromáticos seria de grande valia em extratos aromáticos para a indústria de pneus, devendo este solvente ser aplicado em extratos que apresentem até 3,7% de poliaromáticos. O teor equivalente de poliaromáticos tratáveis para o SUL e o NMPEG é de 7,1 e 5,0%, respectivamente.

6 SUGESTÕES E PROPOSTAS FUTURAS

Os sistemas foram estudados apenas à temperaturas próximas de 100°C. Uma sugestão para estudos com os mesmos sistemas é proceder com temperaturas entre 60°C e 80°C, verificando se os rendimentos de extração se apresentam melhores. Para tal, é necessário proceder com um estudo prévio das frações volumétricas entre o extrato simulado e o solvente, pois para os casos estudados, foi notado que há, para temperaturas abaixo de 90°C, miscibilidade total (temperatura abaixo da TCS).

Outro ponto importante a verificar em trabalhos futuros, é a adição de novos solventes e misturas de solventes, utilizando compostos contendo novos radicais iônicos que tenham propriedades semelhantes aos que neste trabalho foram estudados apresentem. As possibilidades de pesquisa são bastante vastas, se considerado os procedimentos desde a descoberta destas novas possíveis espécies químicas. Há também a possibilidade de utilizar-se outros meios de remoção dos HPA, porém estes não seguem a linha metodológica de pesquisa utilizada neste trabalho.

Pode-se tentar a adição de células de extração em série num sistema fechado, onde a alimentação da segunda célula seria o rafinado extraído do primeiro procedimento de extração. Assim, poderiam ser considerados teores maiores de HPA adicionados às matrizes geradas, tentando-se produzir extratos aromáticos mais parecidos com os reais, considerando os teores máximos tratáveis obtidos neste trabalho (de 7,14%, 3,66% e 4,99% de PIR para tratamentos com SUL, PIR e NMP/MEG, respectivamente).

A associação de solventes em um conjunto de extractores em série (solventes diferentes em associação nos reatores), por não ser usual nas aplicações industriais, não deve ser considerada como meio viável.

A adição de outros poliaromáticos na mistura seria interessante para possibilitar que a matriz gerada se aproxime cada vez mais da matriz original (extrato aromático comercial). Isto, porém, talvez seja dificultado devido ao preço dos poliaromáticos comerciais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Processos de refino**, adaptado para a Apostila do curso de Formação de Operadores de Refinaria, edição única, Curitiba, 2002, disponível em <www.nupeg.ufrn.br/downloads/.../curso_refino_ufrn-final_1.pdf> - Natal/RN, criado em 11.09.2005, acessado em 17/04/2011.

AL-JIMAZ, A. S.; FANDARY, M. S.; AL-KANDARY, J. A. **Measurement and Correlation of Phase Equilibria for Dodecane + sec-Butylbenzene + N-Methyl-2-pyrrolidone**, J. Chem. Eng. Data N° 50 (2005), p. 1740-1746.

ALI, S. H.; LABABIDI, H. M. S.; MERCHANT, S. Q.; FAHIM, M. A. **Extraction of aromatics from naphtha reformate using propylene carbonate**, Fluid Phase Equilíbria N° 214 (2003), p. 25-38;

ARCE, A.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A. **Purification of ethyl terc-butyl ether from its mixtures with ethanol by using an ionic liquid**, Chemical Engineering Journal N° 115 (2006), p. 219-223.

BENDOVÁ, M.; REHÁK, K.; MATOUS, J.; NOVÁK, J. P. **Liquid–liquid equilibrium in ternary systems N,N-dimethylformamide + 2-methylpentane + methanol and N,N-dimethylformamide + m ethylcyclohexane + methanol**, Fluid Phase Equilíbria N° 239 (2006), p. 16-25.

CHEN, Y.; DONG, Y.; PAN, Z. **Quaternary (liquid + liquid) equilibria for (water + 1, 1-dimethylethyl methyl ether + diisopropyl ether + toluene) at the temperature 298.15 K**, J. Chem. Thermodynamics N° 37 (2005), p. 1138-1143

CHEN, Y.; DONG, Y. **Liquid–Liquid Equilibria of Oxygenate Fuel Additives with Water at 298.15 K: Ternary and Quaternary Aqueous Systems of Diisopropyl Ether and hydrocarbons with 2-Propanol**, Journal of Solution Chemistry, Vol. 34, N° 12 (2005), p. 1445-1456

CHOPEY, N. P. **Handbook of Chemical Engineering Calculations**, Second Edition, McGraw-Hill (2003) disponível em <<http://www.chereresources.com/extraction.shtml>>, atualizado em 23.08.2011, acessado em 13.05.2012.

CLARÁ, R. A.; DE DOZ, M. G.; BARNES, N.; SÓLIMO, H. N. **Influence of temperature on the liquid-to-liquid extraction of 1-propanol from aqueous solutions containing nitromethane**, Fluid Phase Equilibria N°198 (2002), p. 267-279.

COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: determinação de 1-hidroxipireno urinário**, [Mestrado] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública (2001), 80p.

COSTA, A. E. B.; SANTANA, A.; RAMOS, A. C. R.; REIS, J.; SILVA, M.; GODINHO, R. R.; OLIVEIRA, W. **Extração**, Trabalho técnico do Curso técnico em exploração de petróleo e gás, 2009, Simões Filho – BA.

DARWISH, N.A.; ABDELKARIM, M. A.; HILAL, N.; ASHOUR, I. **Analysis and Evaluation of the Liquid-Liquid Equilibrium Data of the Extraction of Aromatics from Hydrocarbons by Tetraethylene Glycol**, J. Chem. Eng. Data N° 48 (2003), p. 1614-1619.

D'ÁVILA, S. G. **A indústria petroquímica brasileira**, UNICAMP, São Paulo, SBPC/Labjor, 2002, disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet21.shtml>>, atualizado em 10/12/2002, acessado em 12 de abril de 2012

DE DOZ, M. B. G.; CASES, A. M. (**Liquid +liquid**) equilibria of methanol +isoctane+methylcyclohexane+ethylbenzenequaternary system at T = 303.15K, Fluid Phase Equilibria (2011).

DEL GRANDE, M. - **Cromatografia Gasosa princípios básicos**, 2008, disponível em <www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/material.htm>.

DOS SANTOS, G. R.; MOTHÉ, C. G. **Prospecção e perspectivas da borracha natural hevea brasiliensis**, Revista Analítica, Dezembro/2006 – Janeiro/2007, Nº 26, p. 32-34.

FANDARY, M. S.; AL-JIMAZ, A. S.; AL-KANDARY, J. A.; FAHIM, M. A. Extraction of pentylbenzene from high molar mass alkanes (C14 and C17) by N-methyl-2-pyrrolidone, J. Chem. Thermodynamics Nº 38 (2006), p. 455-460;

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures, AIChE J. 21, 1975, 1086–1099.

GARBIM, V. J. Plastificantes para compostos de borracha. **Revista BORRACHA**, Nº 23, (2001), disponível em <www.e-asphalt.com/>, atualizado em 10.10.2011, acessado em 26.12.2011.

Gas Chromatography: propriedades de injetores, disponível em <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=aoc>>, Acessado em 07.06.2012.

GHANNAD, S. M. R. S.; LOTFOLLAHI, M. N.; ASL, A. H. (**Liquid + liquid**) equilibria for mixtures of (ethylene previous terglycol + benzene + cyclohexane) at temperatures (298.15, 308.15, and 318.15) K, J. Chem. Thermodynamics Nº 43 (2011), p. 329-333.

GONZÁLEZ, E. J.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, I.; DOMÍNGUES, Á. - **Extraction of toluene from aliphatic compounds using an ionic liquid as solvent: Influence of the alkane on the (liquid + liquid) equilibrium**, J. Chem. Thermodynamics N° 43 (2011), p. 562-568.

HACKBART, L. M. – **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2007, p. 7-10.

HANEDA, A.; SEKI, T.; KODAMA, D.; KATO, M. **High-Pressure Phase Equilibrium for Ethylene + Methanol at 278.15 K and 283.65 K**, J. Chem. Eng. Data N° 51 (2006), p.268-271

HANSMEYER, A. R.; JONGMANS, M.; MEINDERSMA, G. W.; de HAAN, A. B. **LLE data for the ionic liquid 3-methyl-N-butyl pyridinium dicyanamide with several aromatic and aliphatic hydrocarbons**, J. Chem. Thermodynamics N° 42 (2010), p. 484-490.

IM, J.; LEE, H.; LEE, S.; KIM, H. **Liquid–liquid equilibria for the binary systems of sulfolane with branched cycloalkanes**, Fluid Phase Equilíbria N° 246 (2006), p. 34-38.

INCE, E. **Liquid–liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl succinate**, Fluid Phase Equilíbria N° 238 (2005), p. 33-38.

KIM, Y.; PARK, D. **Liquid–liquid equilibrium for the quaternary system water + tetrahydrofuran + n-heptane + butyl acetate mixture at 25 °C and atmospheric pressure**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry N° 14 (2008), p. 602–607.

KIRBASLAR, I. S.; INCE, E.; YUKSEL, S. **(Liquid + liquid) equilibria of the (water + acetic acid + dibutyl phthalate) system**, J. Chem. Thermodynamics N° 37 (2005), p. 1256-1260.

KOOIJMAN, H; TAYLOR, R. **CHEMSEPTM Modeling Separation Process**, programa ChemSep Lite v6.9, 2006, disponível em <<http://www.chemsep.com/downloads/index.html>>, acessado em 17/11/2011.

MADHAVAN, R. Optimize Liquid-Liquid extraction. **Cheresources - Chemical and process engineering resources**, 2008, disponível em <<http://www.cheresources.com/extraction.shtml>> acessado em 25 de abril de 2012.

MADURO, R. M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas Nicotina + Água + Extratante**, FEQ/UNICAMP, CAMPINAS – SP, 2005, p. 13.

MADURO, R. M.; AZNAR, M. **Liquid–liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic**, Fluid Phase Equilíbria N° 265 (2008), p. 129-138.

MAHMOUDI, J.; LOTFOLLAHI, M. N. **(Liquid + liquid) equilibria of (sulfolane + benzene + n-hexane), (N-formylmorpholine + benzene + n-hexane), and (sulfolane + N-formylmorpholine + benzene + n-hexane) at temperatures ranging from (298.15 to 318.15) K: Experimental results and correlation**, J. Chem. Thermodynamics N° 42 (2010), p. 466-471

MARCH, J. G.; MOUCKHCHAN, F.; CERDÀ, V. **Application of in-vial membrane assisted solvent extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by gas chromatography–mass spectrometry**, Analytica Chimica Acta N° 685 (2011), p. 132-137

MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; OCHI, K.; KOJIMA, K. **Prediction of liquid–liquid equilibria at high pressure for binary systems using EOS-GE models: methanol + hydrocarbon systems**, Fluid Phase Equilibria N° 203 (2002), p. 269-284

MATSUMOTO, M.; INOMOTO, Y.; KONDO, K. **Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids**, Journal of Membrane Sciense N° 246 (2005), p. 77-81

McCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5^a ed., McGraw-Hill, New York (USA) (1993), p. 632-644

MEINDERSMA, G. W.; PODT, A. J. G.; DE HAAN, A. B. **Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures**, Fuel Process Technology N° 87 (2005), p. 59-70.

MINADEO, R. **Petróleo, a maior indústria do mundo**, Rio de Janeiro – RJ, Thex Editora, edição única, 2002.

MOHSEN-NIA, M.; MODARESS, H.; DOULABI, F. **(Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (methanol or ethanol + toluene or m-xylene + n-dodecane)**, J. Chem. Thermodynamics N° 38 (2006), p. 158-164

MOHSEN-NIA, M.; PAIKAR, I. **(Liquid + liquid) equilibria of ternary and quaternary systems containing n-hexane, toluene, m-xylene, propanol, sulfolane, and water at T = 303.15 K**, J. Chem. Thermodynamics N° 39 (2007), p. 1085-1089

MONTEIRO, E. S. F. **Determinação experimental e modelagem de equilíbrio de fases em sistemas aquosos Bifásicos formados por polímeros, água e sacarídeos**, Dissertação de Mestrado, Viçosa (MG), Universidade Federal de Viçosa (2001), 90 fls.

NAIDOO, R. D.; LETCHER, T. L.; RAMJUGERNATH, D. **Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Pseudoternary Mixtures Containing an n-Alkane + an Aromatic Hydrocarbon + {N-Methyl-2-pyrrolidinone + a Solvent} at 298.2 K and 1 atm**, J. Chem. Eng. Data Nº 46 (2001), p. 1375-1380

NETTO, A. D. P.; DIAS, A. E. X. O.; MOREIRA, J. C.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica, **Revista Química Nova**, Vol. 23, Nº 06 (2000), p. 765-773.

NÓBREGA, J. F. F.; LADCHUMANANDASIVAN, R. Estudo do reaproveitamento e regeneração da borracha vulcanizada de pneus inservíveis. **Anais do 7º Congresso brasileiro de polímeros**, 2003, vol. 13, Nº 2, p. 765-767.

OLIVEIRA, A. C. **Modelos de contribuições de grupos aplicado a reações para formação do biodiesel**, 2010, São Carlos – UFSCar, p. 26-31

PAVANELLI, A. G. - **Fitorremediação de solo contaminado com petróleo utilizando *Typha latifolia***, Dissertação de Mestrado, Londrina (PR), Universidade Estadual de Londrina (2007), 76 fls.

PENTEADO, J. C. P. P.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental, **Revista Química Nova**, Vol. 31, Nº 08 (2008), p. 2190-2193.

PEREIRA, F. **Coeficientes de atividade em fase líquida**, disponível em <<http://pt.scribd.com/doc/56245099/Coeficientes-de-Atividade-Em-Fase-Liquida>>, acessado em 21/04/2012.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers Handbook**, 7^a Ed., 1997, Mc Graw Hill Editora, p. 15-6.

PINTO, R. Tradução do NIST Livro de Química na - Base de dados de referência padrão do NIST número 69, por *U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America*, 2011, acessado em 25/11/2011.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, É. C. D.; DE SOUZA, A. F.; PESSÔA, P. A. F., MEIRELLES, A. J. A. **Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol +water + tocopherols at 298.2K**, Fluid Phase Equilíbria N° 238 (2005), p. 193-203.

SANCHES, P. J. F.; DE SOUSA, E. E. H.; DA LUZ, L. P.; BETEMPS, G. H.; KERSTNER, T.; CAMARÃO, E. B. Avaliação ambiental e estudo qualitativo de hidrocarbonetos poliaromáticos da região da Colônia Z-3 - Laguna dos Patos, Pelotas – RS; **Revista Therma**, N° 07 (2010), p. 01-11.

SANDLER, S.I – **Chemical and engineering thermodynamics**, 2a ed. (1989), Ed. john willey.

SANTIAGO, R. S.; AZNAR, M. **Liquid–liquid equilibria for quaternary mixtures of nonane + undecane + (benzene or toluene or m-xylene) + sulfolane at 298.15 and 313.15K**, Fluid Phase Equilíbria N° 253 (2007), p. 137-141.

SILVA, L. R. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos, **Revista Química Nova**, Vol. 26, N° 3, 2003, p. 312 – 318.

SOUZA, A. O. **Extração Sólido-Líquido e Líquido-Líquido**, UFMG, Belo Horizonte – MG, 2011, disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAe4GAAK/extracao-solido-liquido-liquido#comments>>, acessado em 11 de abril de 2012.

SOUZA, L. R de. **Equilíbrio de fases**, UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2009, disponível em

<<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAArP8AK/equilibrio-fases>>, acessado em 17 de abril de 2012.

SOUZA, R. A. L.; GOMES, F. W.; PINTO, M. C. C. **Equilíbrio Líquido-Líquido**, Trabalho acadêmico, Laboratório de Engenharia Química, UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2009, disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAEolsAJ/equilibrio-líquido-líquido>, acessado em 21 de outubro de 2011.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos**, Tese de Doutorado, Campinas (SP), Faculdade de Engenharia Química (1997), 398 fls.

TAKEUCHI, E.; ROISENBERG, A. **Definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos no Município de Porto Alegre segundo a metodologia RBCA**, Artigo técnico, Engenharia Sanitária Ambiental, Vol. 14, nº 04, Rio de Janeiro – RJ (2009), 9 fls.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**, 1^a Edição, New York University, New York – NY, 1951, Mc Graw Hill Editora, p. 70-72

WANDERLEY, A. M. R. F. **Caracterização toxicológica dos óleos básicos produzidos pela Petrobras** - RT TLPE-017/02 Relatório Técnico - PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E ENGENHARIA DE ABASTECIMENTO - Lubrificantes e Produtos Especiais Rio de Janeiro, 2002, 02.08.01 e revisada em 08.03.04. Atualizado em 20.06.2006. Acessado em 18.06.2011.

YANO, A. J. **Aplicação da abordagem diferencial ao cálculo do equilíbrio osmótico em sistemas de múltiplos solventes**, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007, 95p.

ZAMBONI, G. E. Extrato aromático: Matéria-prima ou resíduo perigoso? Artigo, **Revista LUBES em foco**, Ed. 02 Matéria 07 - Modificado em 28.05.2009.

8 ANEXOS

Anexo A: especificações para o Extrato Aromático utilizado como agente extensor e plastificante na indústria de pneus.

Propriedade	Unidade	Especificação		Método
Massa Específica a 15°C	Kg/L	>=	0,95	ASTM D 4052 - ASTM D 1298
		<=	0,97	ISO 3675
Ponto de Fluidez	°C	>=	0	ISO 3016 - ASTM D 97
Viscosidade à 40°C	cSt	>=	370	ISO 3104
		<=	440	ASTM D 445
Viscosidade à 100°C	cSt	>=	18	ISO 3104
		<=	22	ASTM D 445
Índice de Refração (20°C)		>=	1,515	ASTM D 2159
		<=	1,525	
Constante de viscosidade gravimétrica			0,900 ± 0,040	ASTM D 2140
Teor de Enxofre	%m/m	<=	3	ASTM D 2622
Ponto de Anilina	°C		60 a 75	ISSO 2997 - ASTM D 611
Tipo de Carbono Aromático Naftênico Parafínico	% 		25-30	
			Típico 27	ASTM D 2140
			Típico 46	
Temperatura de Transição Vítrea	°C	<=	-47	
		>=	-53	ASTM E 1356
Ponto de Fulgor	°C	>=	220	ASTM D 93 - ISSO 2719
Teor de Água	%		0,5	ASTM D 6304 (98a)
Teor de PCA	%	<=	2,9	IP 346

Anexo B: carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA.
(Costa, A. F., 2001, a partir de dados do IARC, 1986)

<i>PAH</i>	<i>Carcinogenicidade</i>	<i>Genotoxicidade</i>	<i>Mutagenicidade</i>
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	na
Benzofluorantenos	S	I	+
Ciclopenta(cd)pireno	L	S	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo(e)pireno	I	L	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	S	I	+
Dibenzo(ac)antraceno	L	S	+
Dibenzo(ah)antraceno	S	S	+
Dibenzo(aj)antraceno	L	I	+
Benzo(ghi)perileno	I	I	+
Antantreno	L	I	+
Coroneno	I	I	+
Dibenzo(ae)fluoranteno	L	N	na
Dibenzopireno	S	I	+
2-nitronaftaleno	N	L	-
1-nitropireno	I	S	+
Dinitropireno	na	na	+

S = suficientes;

I = insuficientes;

L = limitados;

N = não carcinogênico.

na = não avaliado/dados imprecisos

Genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA; aberraçao cromossômica e mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo), - (negativo).

Anexo C: Constantes Físico-Químicas de alguns HPAs (Fonte: IPCS, 1998)

PAHs	Peso Molecular (u.m.a.)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulação (°C)	Pressão de Vapor a 25° C	Coeficiente de partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em água a 25° C (ug/L)	Constante de Henry a 25° C (kPa)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	$3,17 \cdot 10^4$	$4,89 \cdot 10^2$
Acenaftileno	152,20	92-93		$8,9 \cdot 10^{-1}$	4,07		$1,14 \cdot 10^{-3}$
Acenafteno	154,21	95	279	$2,9 \cdot 10^{-1}$	3,92	$3,93 \cdot 10^3$	$1,48 \cdot 10^{-2}$
Fluoreno	166,22	115-116	295	$8,0 \cdot 10^{-2}$	4,18	$1,98 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
Antraceno	178,23	216,4	342	$8,0 \cdot 10^{-4}$	4,5	73	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Fenantreno	178,23	100,5	340	$1,6 \cdot 10^{-2}$	4,6	$1,29 \cdot 10^3$	$3,98 \cdot 10^{-3}$
Fluoranteno	202,26	108,8	375	$1,2 \cdot 10^{-3}$	5,22	260	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Pireno	202,26	150,4	393	$6,0 \cdot 10^{-4}$	5,18	135	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,61	14	
Criseno	228,29	253,8	448	$8,4 \cdot 10^{-5}$	5,91	2,0	
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481	$6,7 \cdot 10^{-5}$	6,12	1,2 (20° C)	$5,1 \cdot 10^{-5}$
Benzo(j)fluoranteno	252,32	165,4	480	$2,0 \cdot 10^{-6}$	6,12	2,5 (20° C)	
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	$1,3 \cdot 10^{-7}$	6,84	0,76	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	$7,3 \cdot 10^{-7}$	6,50	3,8	$3,4 \cdot 10^{-5}$ (20° C)
Benzo(e)pireno	252,32	178,7	493	$7,4 \cdot 10^{-7}$	6,44	5,07 (23° C)	
Perileno	252,32	277,5	503		5,3	0,4	
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545	$1,4 \cdot 10^{-8}$	7,10	0,26	$2,7 \cdot 10^{-5}$ (20° C)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	163,6	536	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20° C)	6,58	62	$2,9 \cdot 10^{-5}$ (20° C)
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20° C)	6,50	0,5 (27° C)	$7 \cdot 10^{-6}$
Coroneno	300,36	439	525	$2,0 \cdot 10^{-10}$		5,4	0,14

Anexo D: pesagens dos constituintes dos equilíbrios

Pesagem série Sulfolane				
Componentes	Extrato simulado 0,5% pesagens (g)	Extrato simulado 1,0% pesagens (g)	Extrato simulado 2,0% pesagens (g)	Extrato simulado 3,0% pesagens (g)
Pireno	0,1537	0,3065	0,6127	0,9182
Xileno	15,2298	15,1561	14,9562	14,8569
Hexadecano	15,2298	15,2542	14,9445	14,8535
Sulfolane	30,2844	30,2716	30,2838	30,2818

Pesagem série N-metil-pirrolidona/Monoetileno Glicol				
Componentes	Extrato simulado 0,5% pesagens (g)	Extrato simulado 1,0% pesagens (g)	Extrato simulado 2,0% pesagens (g)	Extrato simulado 3,0% pesagens (g)
Pireno	0,1539	0,3063	0,612	0,9181
Xileno	15,2292	15,2033	14,9505	14,8434
Hexadecano	15,2363	15,4214	14,9692	14,8414
NMP	12,4985	12,5025	12,4912	12,5045
MEG	13,3213	14,959	13,3562	13,3496

Pesagem série Dietileno Glicol				
Componentes	Extrato simulado 0,5% pesagens (g)	Extrato simulado 1,0% pesagens (g)	Extrato simulado 2,0% pesagens (g)	Extrato simulado 3,0% pesagens (g)
Pireno	0,1535	0,306	0,612	0,9185
Xileno	15,2414	15,1582	14,9574	14,8446
Hexadecano	15,2333	15,1632	14,9785	14,8499
DEG	26,9468	26,8877	26,8999	26,9022

Anexo E: pesagem e concentrações reais dos padrões individuais para aromático (XIL) e poliaromático (PIR).

Padrões Pireno em Acetona

Conc. Teorica	Massa PIR (g)	Massa ACET (g)	Conc. Real
0,50%	0,0403	7,9625	0,5036
1,00%	0,0809	7,9564	1,0066
2,00%	0,16	7,8512	1,9972
3,00%	0,2396	7,966	2,9200

Padrões Xileno em Acetona

Conc. Teorica	Massa XIL (g)	Massa ACET (g)	Conc. Real
10,00%	0,8114	7,221	10,102
20,00%	1,6073	6,44	19,973
30,00%	2,4002	5,6248	29,909
40,00%	3,2015	4,8385	39,820

Anexo F: pesagem e concentrações reais dos padrões individuais de solvente (SUL) e da matriz (HEX).

Padrões Sulfolane em Acetona

Conc. Teorica	Massa SUL (g)	Massa ACET (g)	Conc. Real
25,00%	1,9924	6,004	24,916
50,00%	4,0099	3,9974	50,078
60,00%	4,7918	3,2074	59,903

Padrões Hexadecano em Xileno e Acetona

Conc. Teorica	Massa HED (g)	Massa ACET (g)	Massa XIL (g)	Conc. Real
25,00%	1,003	1,5013	1,496	25,071
50,00%	2,0062	1,0112	0,998	49,968
0,00%	0	2,0066	1,995	0,000

Anexo G: dados de um dos cromatogramas da série SUL

Results - Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Compound Name	Conc.
1	5.267	97908.1	23724.7	xileno	5.89570
2	5.375	127641.5	20699.0	xileno	7.68615
3	5.826	23456.3	5877.3	xileno	1.41246
4	12.687	647179.3	31376.3	Sulfolane	91.02271
5	20.297	13791.6	2615.5	Hexadecano	0.62138
6	30.002	29711.7	4366.1	pireno	1.93373

Results - Compound

ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Peak#	Area	Height
1	pireno	30.002	1.93373 %		6	29712	4366
2	xileno	5.500	14.99431 %		1,2,3	249006	50301
3	Hexadecano	20.297	0.62138 %		5	13792	2616
4	Sulfolane	12.687	91.02271 %		4	647179	31376

Anexo H: dados de um dos cromatogramas da série DEG

Results - Compound

ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Peak#	Area	Height
1	pireno	29.672	0.72929 %		6	11777	1881
2	xileno	5.625	4.67482 %		1,2,3	76279	20215
3	Hexadecano	20.260	0.18196 %		5	4277	1084
4	DEG	8.361	99.85033 %		4	377387	9501

Results - Compound

ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Peak#	Area	Height
1	pireno	29.672	0.72929 %		6	11777	1881
2	xileno	5.625	4.67482 %		1,2,3	76279	20215
3	Hexadecano	20.260	0.18196 %		5	4277	1084
4	DEG	8.361	99.85033 %		4	377387	9501

Anexo I: dados de um dos cromatogramas da série NMP/MEG

Results - Peak Table					
Peak Table Compound Group Calibration Curve					
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Compound Name	Conc.
1	3.985	177795.4	8184.9	NMP	40.85197
2	5.273	67387.0	17191.3	xileno	4.39665
3	5.381	84260.7	15194.1	xileno	5.49757
4	5.818	15749.5	4460.0	xileno	1.02757
5	8.251	260903.3	53993.8	MEG	38.81320
6	20.360	10993.6	2255.9	Hexadecano	0.43065
7	29.899	20669.4	3137.6	pireno	1.34339

Results - Compound							
Peak Table Compound Group Calibration Curve							
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Peak#	Area	Height
1	pireno	29.899	1.34339	%	7	20669	3138
2	xileno	5.625	10.92180	%	2,3,4	167397	36845
3	Hexadecano	20.360	0.43065	%	6	10994	2256
4	NMP	3.985	40.85197	%	1	177795	8185
5	MEG	8.251	38.81320	%	5	260903	53994

Anexo J: pesagens dos constituintes dos padrões multicomponente da série SUL - pontos máximo e mínimo para as fases obtidas

Pesagens	Extrato SUL Ponto Mínimo	Extrato SUL Ponto Máximo	Rafinado SUL Ponto Mínimo	Rafinado SUL Ponto Máximo
ACET	6,5175	7,031	8,1844	9,638
XIL	1,9041	2,0059	5,2133	5,5007
SUL	7,5196	8,0121	0,204	0,501
HED	0,0466	0,0548	3,4991	4,5167
PIR	0,0404	0,3538	0,0405	0,2641

Anexo K: pesagens dos constituintes dos padrões multicomponente da série DEG - pontos máximo e mínimo para as fases obtidas

Pesagens	Extrato DEG Ponto Mínimo	Extrato DEG Ponto Máximo	Rafinado DEG Ponto Mínimo	Rafinado DEG Ponto Máximo
ACET	7,6472	7,8842	9,6854	8,1923
XIL	2,0006	1,9074	5,5146	5,2016
DEG	8,0081	7,4996	0,5008	0,2003
HED	0,0621	0,0426	4,5092	3,5078
PIR	0,3506	0,0441	0,2499	0,0409

Anexo L: pesagens dos constituintes dos padrões multicomponente da série NMP/MEG - pontos máximo e mínimo para as fases obtidas

Pesagens	Extrato NMP/MEG Ponto Mínimo	Extrato NMP/MEG Ponto Máximo	Rafinado NMP/MEG Ponto Mínimo	Rafinado NMP/MEG Ponto Máximo
ACET	7,347	7,9158	8,216	9,6933
NMP	3,7623	4,0149	0,1066	0,266
XIL	1,8984	2,0118	5,2145	5,5082
MEG	3,7731	3,9886	0,105	0,2447
HED	0,0564	0,0702	3,5016	4,4978
PIR	0,04	0,3645	0,0472	0,256

Anexo M: Pesagem dos novos padrões multicomponente da série SUL

Pesagens	Extrato SUL	Rafinado SUL
ACET	6,6834	9,0613
XIL	1,3652	3,1966
SUL	8,5632	0,5081
HED	0,0621	6,2398
PIR	0,0295	0,0228

Anexo N: Pesagem dos novos padrões multicomponente da série DEG

Pesagens	Extrato DEG ponto máximo 2	Extrato DEG ponto mínimo 2	Rafinado DEG ponto máximo 2	Rafinado DEG ponto mínimo 2
ACET	7,1258	7,1732	9,1008	9,1956
XIL	0,3545	0,4292	4,3328	4,2307
DEG	9,5913	9,5602	0,0163	0,0217
HED	0,0191	0,0309	5,4237	5,6847
PIR	0,05	0,011	0,2295	0,0377

Anexo O: Pesagem dos novos padrões multicomponente da série NMP/MEG

Pesagens	Extrato NMP/MEG ponto máx. 2	Extrato NMP/MEG ponto mín. 2	Rafinado NMP/MEG ponto máx. 2	Rafinado NMP/MEG ponto mín. 2
ACET	7,5998	7,5998	9,1008	9,164
NMP	8,072	7,9161	0,0591	0,0557
XIL	0,4028	0,3916	3,1607	3,0786
MEG	1,5087	1,6566	0,5393	0,5403
HED	0,0186	0,0457	7,5209	7,5046
PIR	0,0243	0,016	0,0969	0,0146

Pesagens	Extrato NMP/MEG Intermediário	Extrato NMP/MEG ponto máx. 3	Extrato NMP/MEG ponto mín. 3	Rafinado NMP/MEG ponto máx. 3	Rafinado NMP/MEG ponto mín. 3
ACET	7,9316	7,663	7,663	8,927	8,9744
NMP	4,0172	6,4855	6,7533	1,1613	1,1816
XIL	2,0277	1,0623	0,7804	3,4912	3,3535
MEG	3,9856	2,3291	2,3655	0,0909	0,0857
HED	0,0884	0,0622	0,1273	5,1206	5,2808
PIR	0,3646	0,1415	0,0243	0,1731	0,1218

