



QFL5931/MPT6009 – Química Verde

Fluidos Supercríticos – Aula 1

Prof. Dr. Leandro H. Andrade (leandroh@iq.usp.br)

Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito (bazito@iq.usp.br)

Prof. Dr. Renato S. Freire (rsfreire@iq.usp.br)

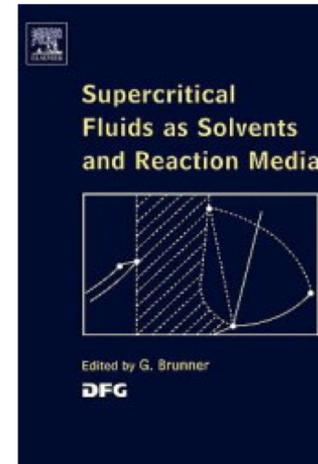
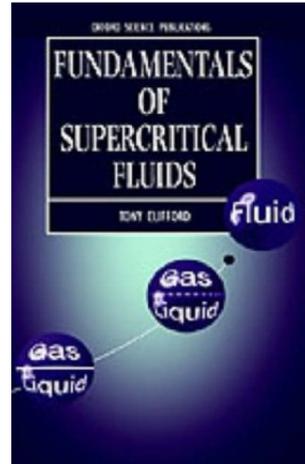
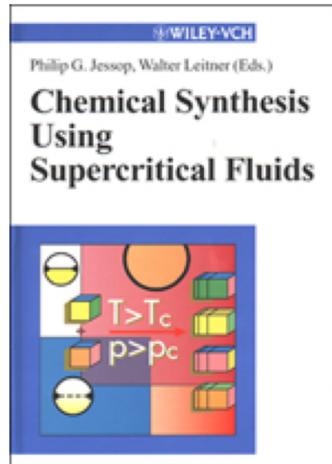
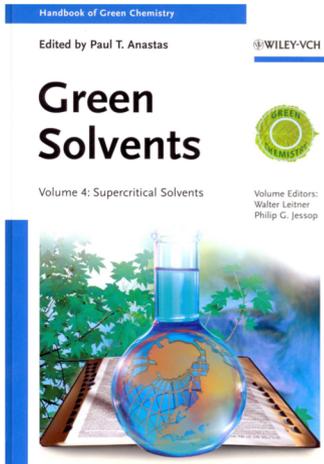


Fluidos Supercríticos

- o que são fluidos supercríticos;
- principais características (foco em CO₂-sc);
- aplicações dos fluidos supercríticos:
 - transferência de calor,
 - meio reacional,
 - design de partículas,
 - extração



Leitura Recomendada





Leitura Recomendada

- **Leitner, W.; Jessop, P. G., *Handbook of Green Chemistry, Volume 4: Supercritical Solvents*. Wiley-VCH: Weinheim, 2010; Vol. 4, 495 p.**
- Nelson, W. M., *Green solvents for chemistry : perspectives and practice*. Oxford University Press: Oxford ; New York, 2003; 390 p.
- Brunner, G., *Supercritical fluids as solvents and reaction media*. Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2004; 641 p.
- Clifford, T., *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press: New York, 1999; p xiv, 210 p.
- Leitner, W.; Jessop, P. G., *Chemical synthesis using supercritical fluids*. Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1999; p xx, 480 p.

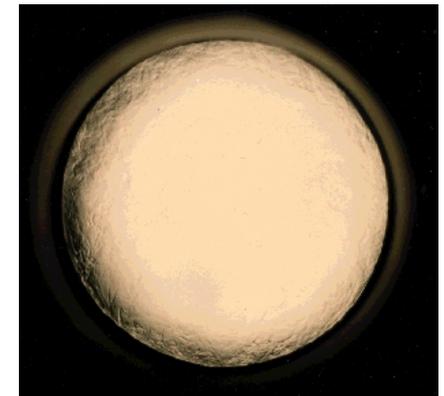
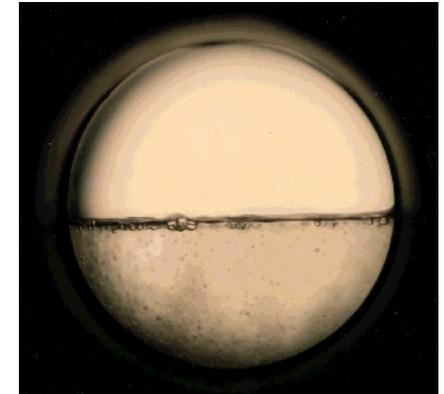
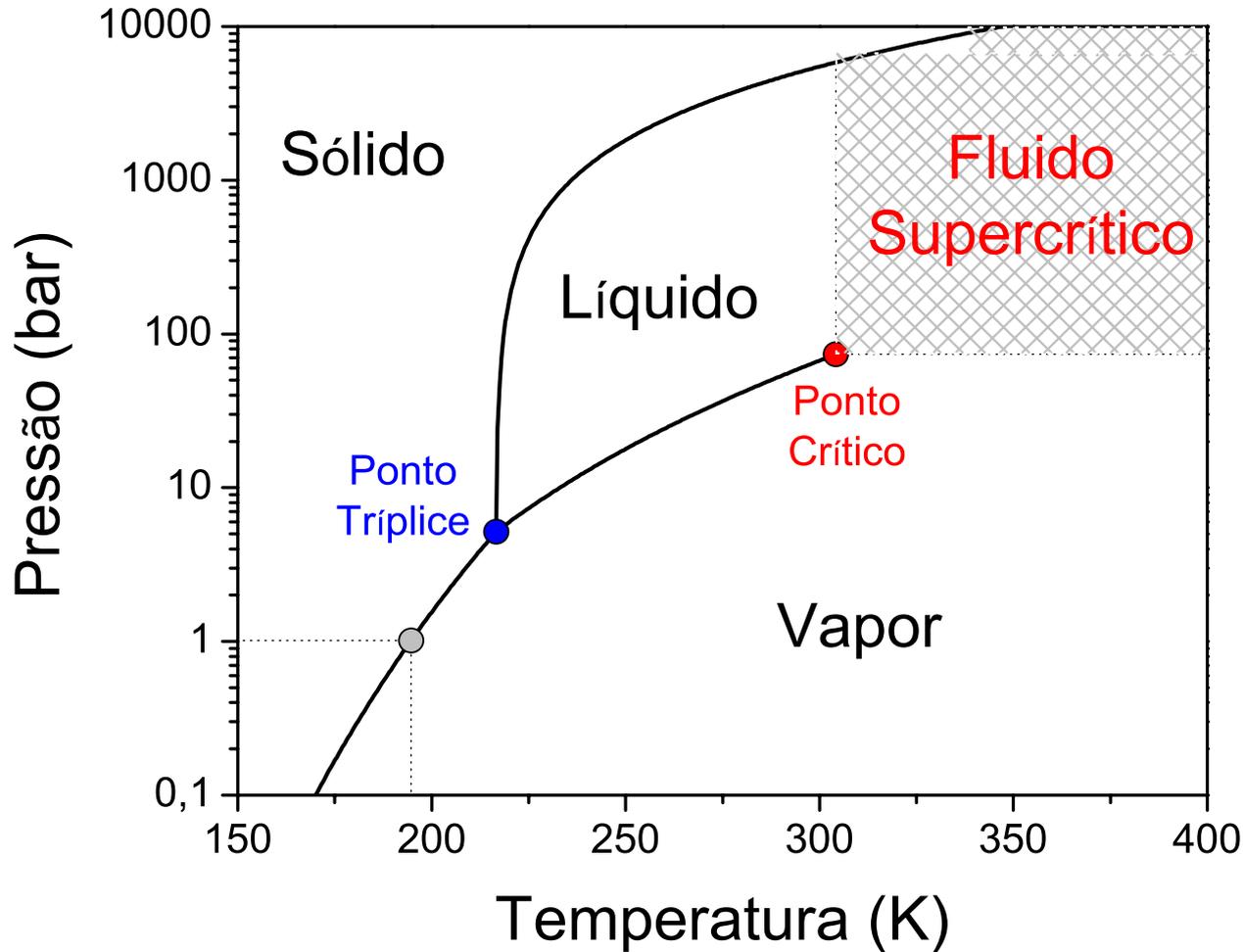
O que são os Fluidos Supercríticos?

Supercritical Fluid: *The defined state of a compound, mixture or element above its critical pressure (p_c) and critical temperature (T_c).*

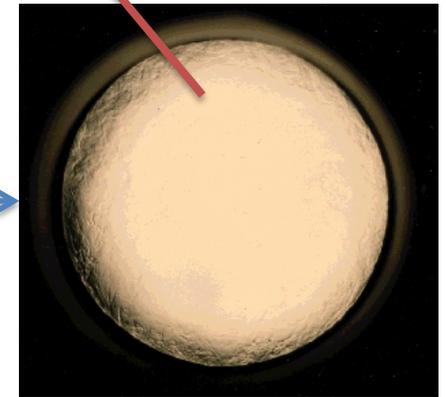
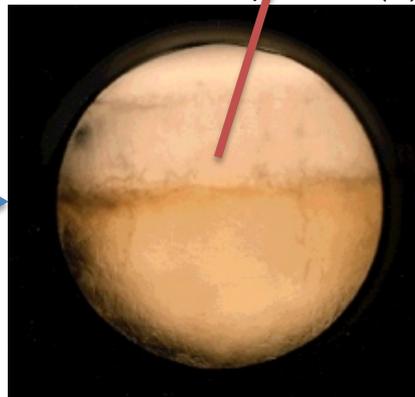
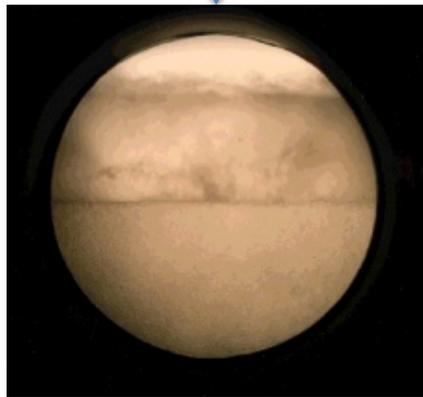
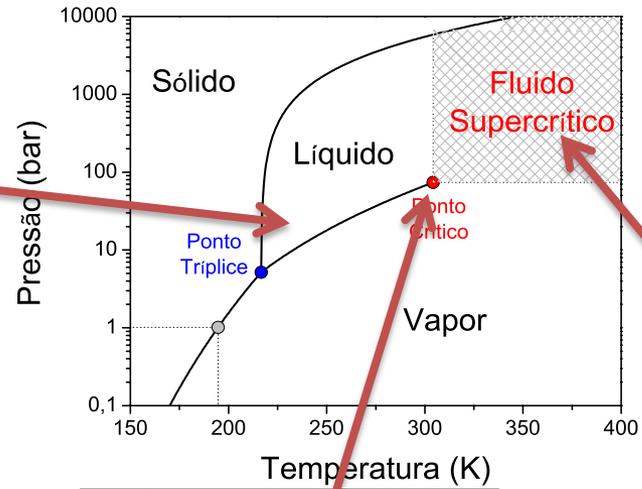
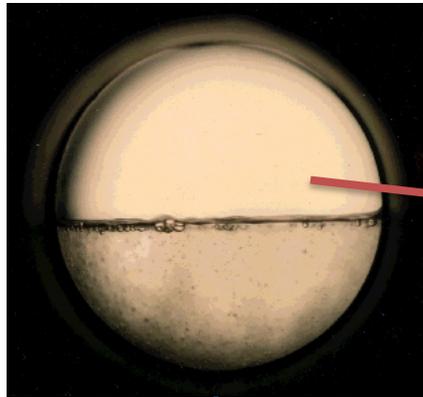
Fonte: IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. [doi:10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook).



Diagrama de Fases para o CO₂



Ponto crítico para o CO₂-sc





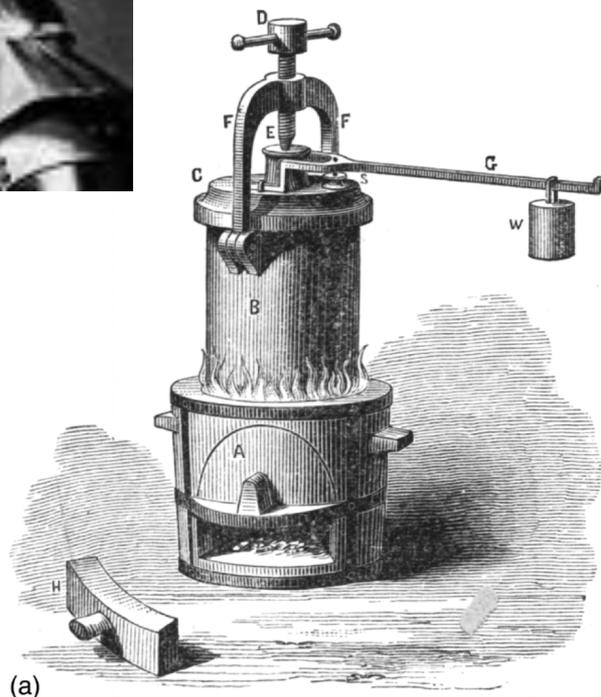
Pontos críticos de algumas substâncias

Substância	p_c (bar)	T_c (K/°C)	d_c (g/mL)
Água	220,64	647 / 373,9	0,3227
N ₂	33,98	126,2 / -147,0	0,3132
O ₂	50,43	154,6 / -118,6	0,4352
H ₂	13,00	33,2 / -240	0,0310
CO ₂	73,80	304,2 / 31,0	0,4665
Etano	49	305,3 / 32,2	0,2075
Propano	42,5	369,9 / 96,8	0,2249
Etileno	50,6	282,5 / 9,4	0,2140
Metanol	81	513 / 240	0,2727
Etanol	63	514 / 241	0,2764

fonte: NIST webbook

Os fenômenos críticos são conhecidos desde 1822

- Charles Cagniard de la Tour



Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.

Par M. le Baron CAGNIARD DE LA TOUR.

On sait qu'au moyen de la marmite à Papin on peut élever la température des liquides beaucoup au-dessus du terme ordinaire de leur ébullition; et l'on est porté à croire que la compression intérieure qui s'augmente avec la température devrait être un obstacle à l'évaporation totale du liquide, surtout si l'espace laissé au-dessus de ce liquide n'est pas d'une certaine étendue.

En y réfléchissant, il m'est venu à la pensée que la dilatation d'un liquide volatil avait nécessairement une limite au-delà de laquelle ce liquide devait, malgré la compression, passer à l'état de vapeur, pour peu que la capacité de l'appareil permit à la matière liquide de s'étendre au-delà de son *maximum* de dilatation.

Pour vérifier ce fait j'ai introduit dans une petite marmite à Papin, construite avec un bout de canon de fusil très-épais, une certaine quantité d'alcool à 36 de-

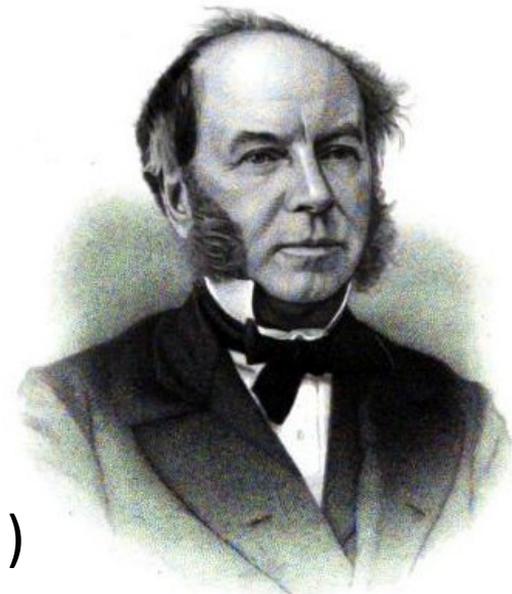
C. Cagniard de la Tour, *Ann. Chim. Phys.* 21, 127-132 (1822)

(a)



O CO₂-sc foi observado pela primeira vez em 1835

- Charles Thilorier foi o primeiro a observá-lo (sem denominá-lo supercrítico) em 1835.
(*M. Thilorier, Ann. Chim. Phys., 1835, 60, 427*);
- Thomas Andrews o descreveu como “supercrítico” em seus trabalhos sobre a “*continuidade dos estados líquido e gasoso*” entre 1869 e 1876.
(*T. Andrews, Philos. Trans. R. Soc. London, 1869, 159, 575-590, T. Andrews, Philos. Trans. R. Soc. London, 1876, 166, 421-449.*)



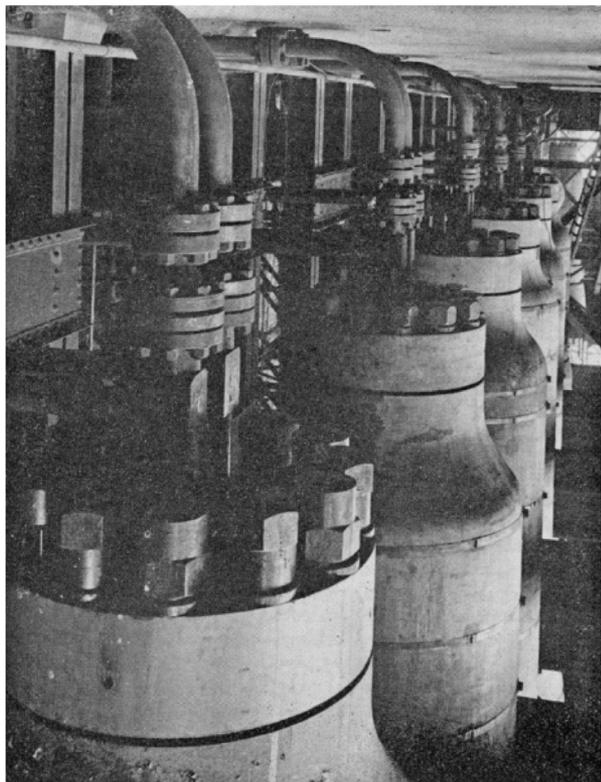
Yours most sincerely
Thomas Andrews.



Primeiros usos industriais

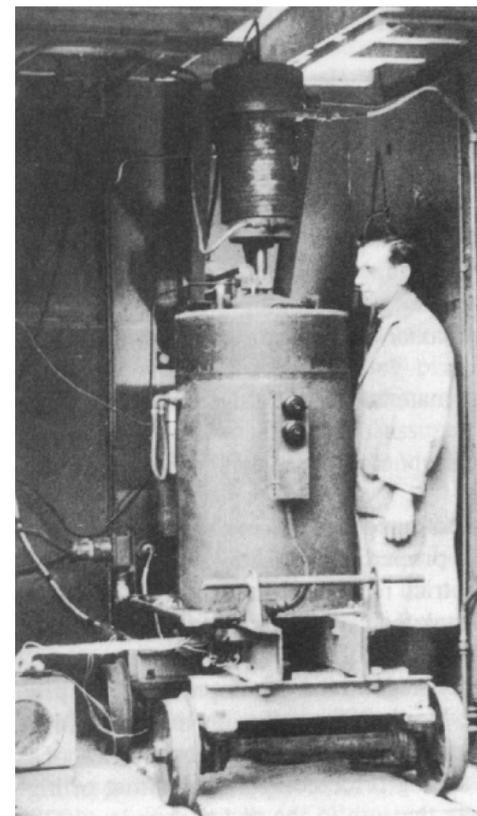
Síntese de Amônia

1920 – ICI, Birmingham, Inglaterra



Síntese de Polietileno

1937– ICI, Birmingham, Inglaterra



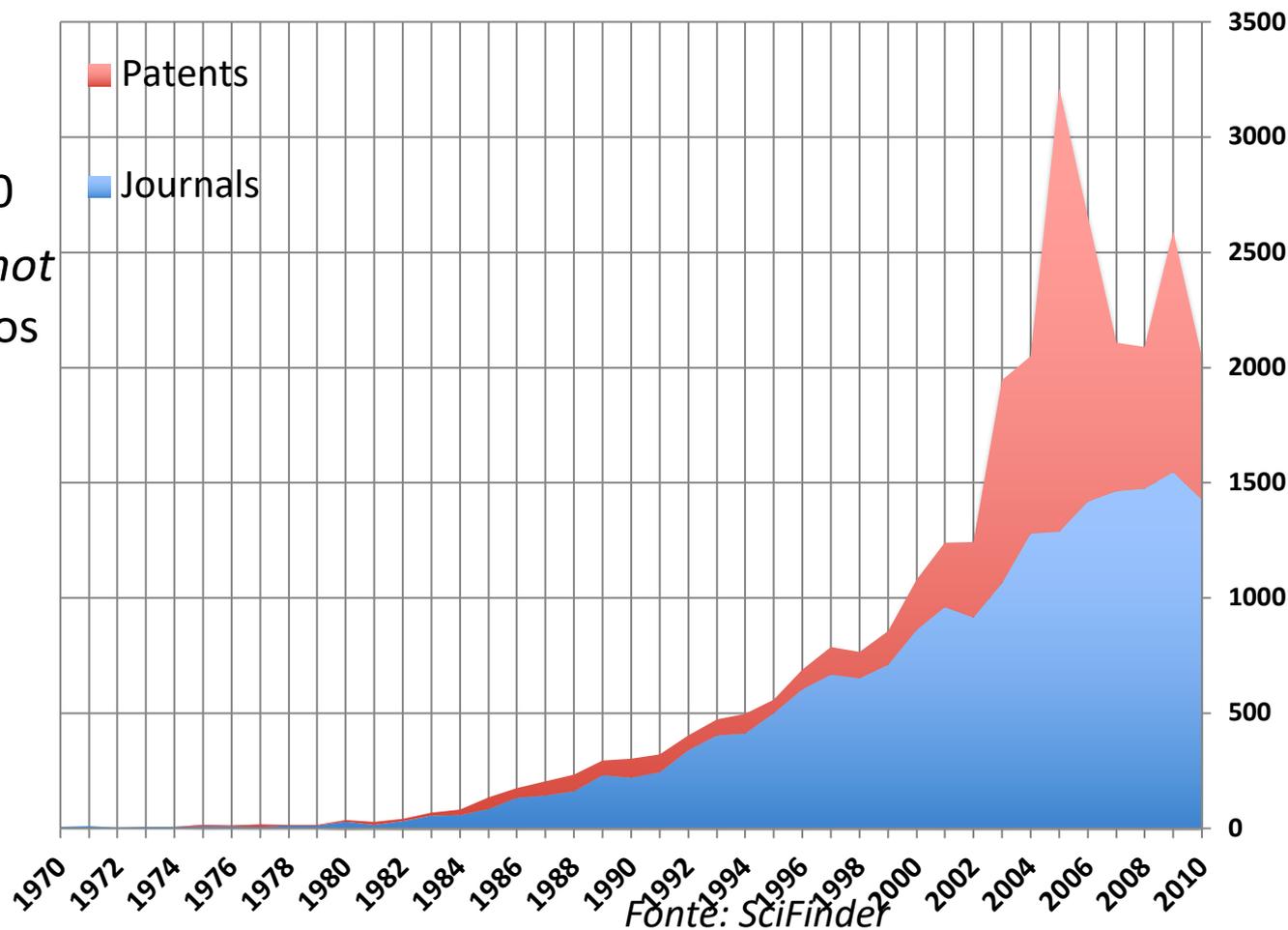
Leitner, W.; Jessop, P. G., Handbook of Green Chemistry, Vol. 4



O interesse no CO₂-sc atualmente

Publicações/ano com as palavras-chave: "*supercritical carbon dioxide*", "*supercritical CO₂*", "*dense phase CO₂*"

- Primeiras publicações na década de 40-50
- Se tornou um "*hot topic*" apenas nos anos 90.



Uso industrial de Fluidos Supercríticos

Table 1.2 Industrial applications of supercritical fluids.

Process	References
Extraction:	[77, 81, 85–88]
of caffeine from coffee and tea	[81]
of pharmaceuticals, nutraceuticals	[77]
of flavors from hops, spices, herbs	[77, 81]
of deasphalted oil from crude oil residuum	[89, 90]
Chromatography:	[78, 91]
of polyunsaturated fatty acids	[85]
of pharmaceuticals, enantiomers	[92]
Fractionation (of aromas, polymers, lubricants)	[93]
Impregnation:	
of biocides into wood	[77, 94]
of dyes into textiles	[77, 95]
Atomization of paint (UNICARB process)	[96]
Micronization	[83, 97, 98]
Power generation (coal-fired scH ₂ O boilers)	[99]
Viscosity reduction (e.g. of oil in reservoirs)	[100]
Foaming (of polymers)	[76]
Drying (e.g. of aerogels)	[101]
Reactions	See Section 1.4.4



Propriedades de um fluido supercrítico



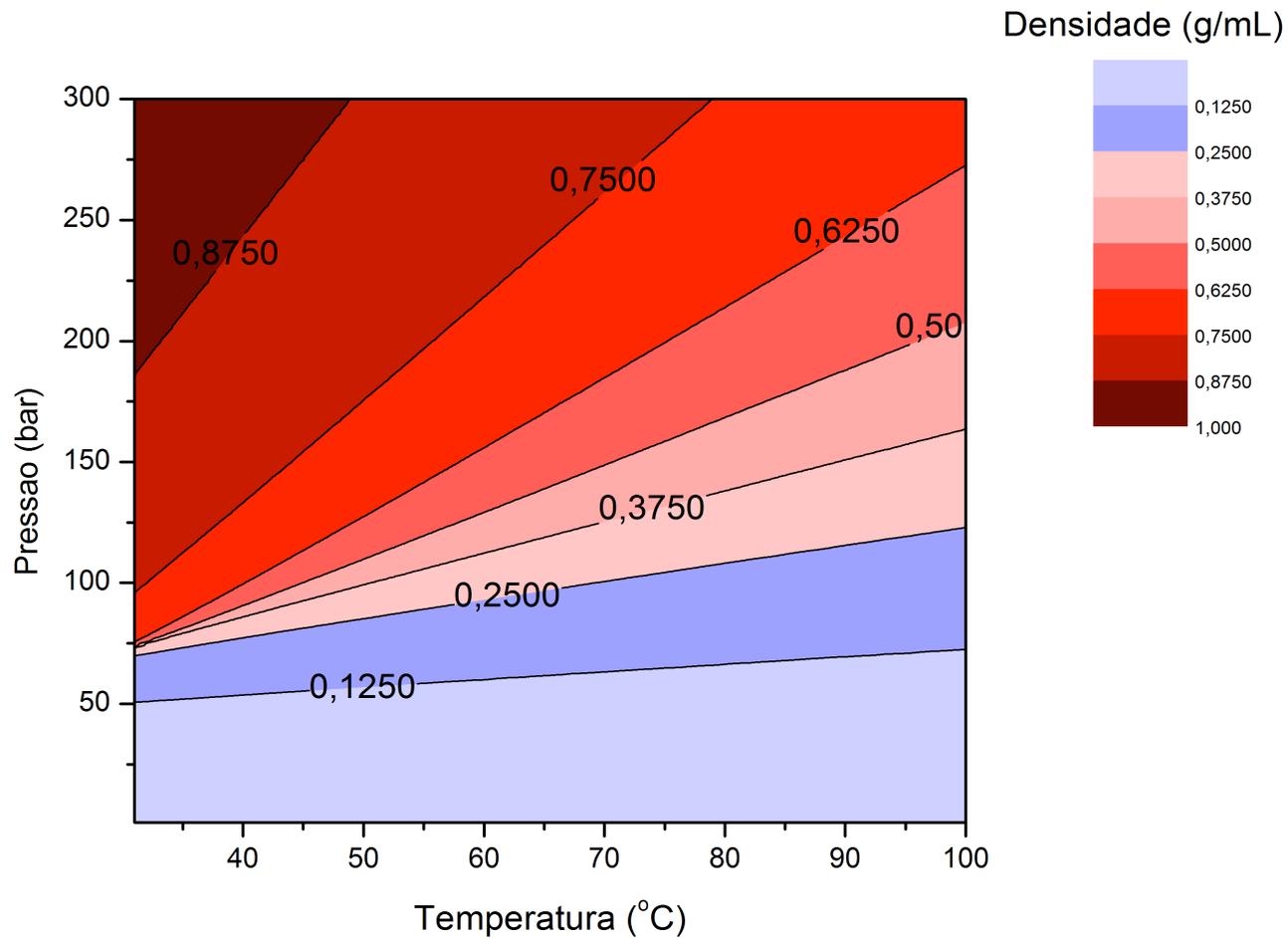
FSC: propriedades intermediárias entre gás e líquido

Propriedade Física	Gases	FSC	Líquidos
Densidade (g/mL)	0,001	02,-1,0	0,6-1,6
Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Difusividade (cm^2/s)	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}

- “*Intermediárias*” entre gás e líquido (mas nem todas);
- Excelentes propriedades de transporte;
- Propriedades moduláveis (P e T) – mudanças graduais, sem descontinuidade.



Densidade vs. Pressão para o CO₂-sc





FSC: região “quase-crítica”

- As propriedades mudam de modo intenso, embora quase sempre contínuo, próximo ao ponto crítico.
- Essa região “*mal-definida*” onde tais mudanças são perceptíveis é chamada de “*região quase-crítica*” (“*near-critical*”);
- Fases líquidas abaixo, mas ainda próximo, de T_c são denominadas “líquidos subcríticos”;
- Fases gasosas abaixo, mas ainda próximo, de p_c são denominadas “gases subcríticos”.



Variáveis “reduzidas”

- Pressão Reduzida (p_r)

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$

- Temperatura Reduzida (T_r)

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

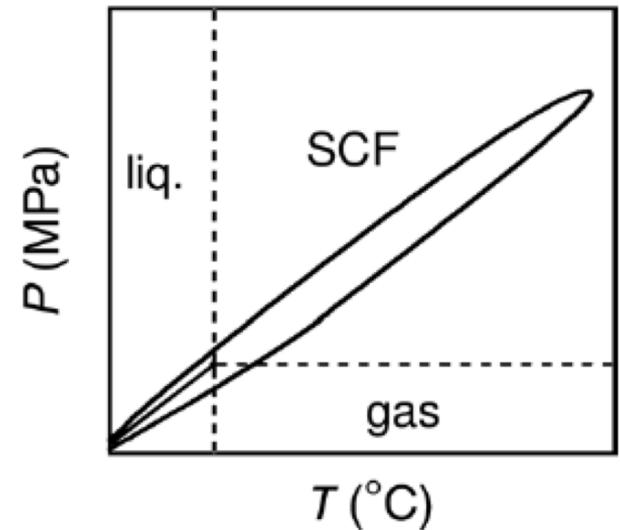
- Densidade Reduzida (d_r)

$$d_r = \frac{d}{d_c}$$



FSC: compressibilidade próximo ao ponto crítico

- Há propriedades que não são intermediárias entre as de gases e líquidos.
- Compressibilidade e capacidade calorífica são **MAIORES** perto do ponto crítico que em líquidos ou gases.
- Essa região recebe o nome de “*região compressível*”.



*Leitner, W.; Jessop, P. G.,
Handbook of Green
Chemistry, Vol. 4*



- Muda bruscamente, mas de modo contínuo, na região compressível (T_r e p_r próximos de 1);
- Muda de modo suave para valores maiores de T_r e p_r .

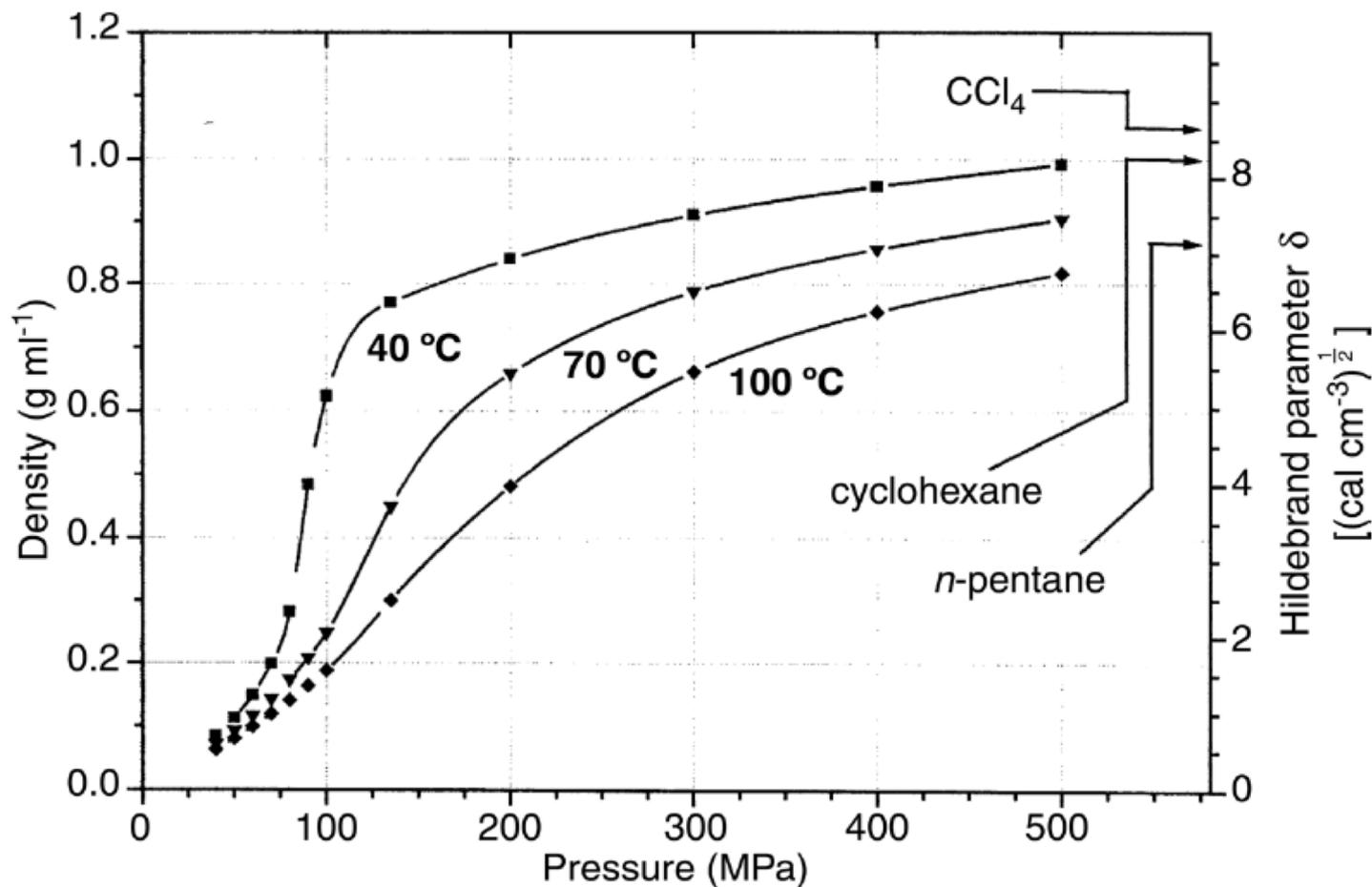


FSC: importância da densidade

- “*Poder solvente*”, expresso, por exemplo, pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ_H), depende da densidade;
- FSC apresentam poder solvente só com $d_r > 1$;
- Volatilidade da substância afeta a solubilidade num FSC.



Densidade vs. Pressão (ou δ_H) para o CO₂-sc



Leitner, W.; Jessop, P. G., *Handbook of Green Chemistry*, VCH:Weinheim, 2010, Vol. 4

δ_H é a raiz quadrada da “*energia coesiva*”:

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}}$$

Onde:

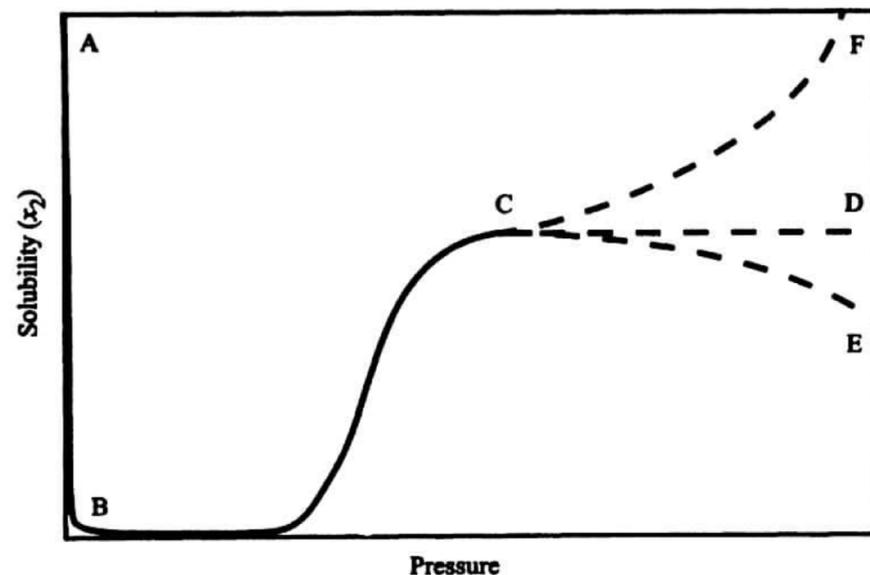
ΔH_v é a entalpia de vaporização;

V_m é o volume molar.



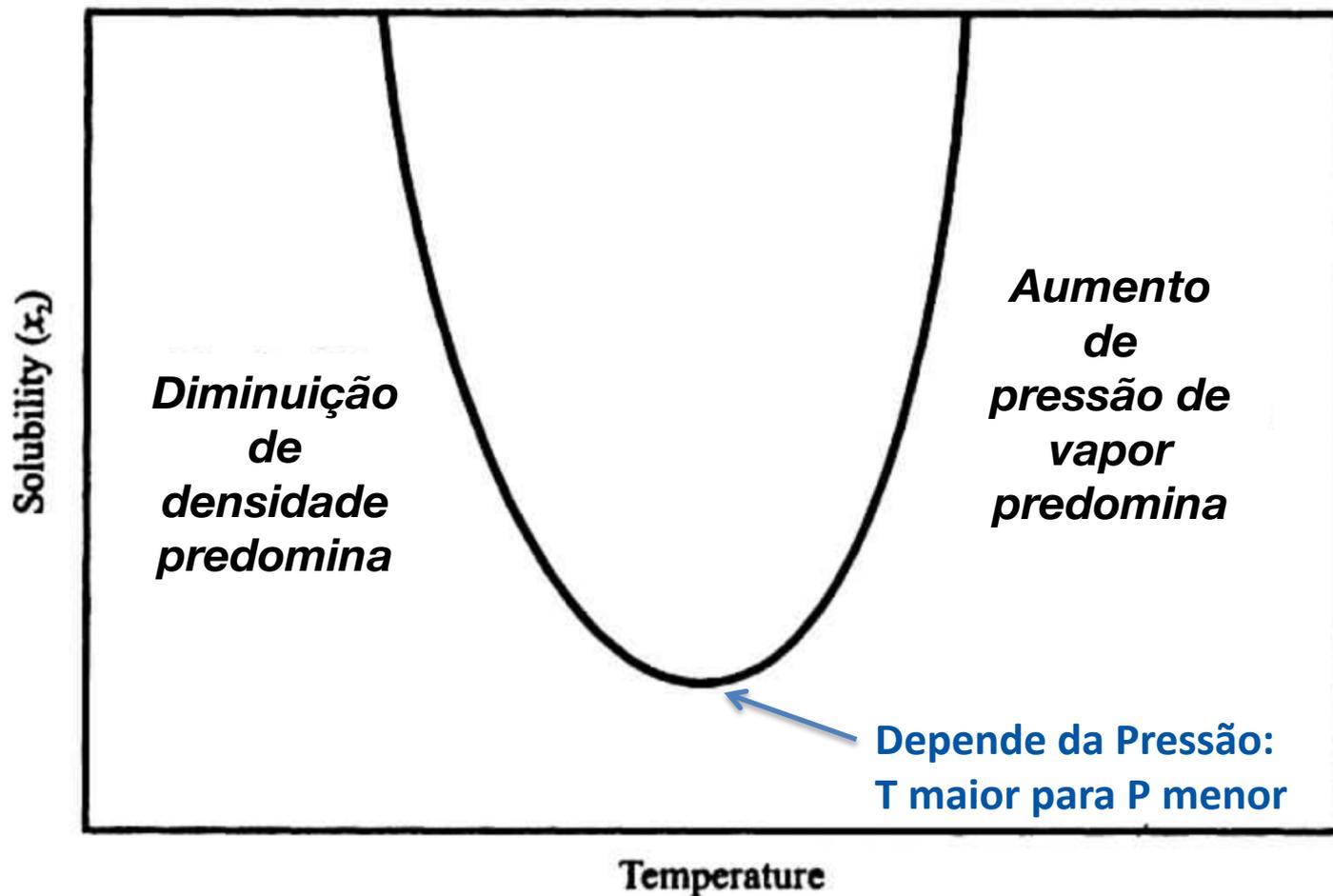
Solubilidade vs. Pressão em FSC

- *Linha AB* – em baixas pressões, solubilidade cai;
- *Linha BC* – com aumento da pressão, solubilidade vai aumentando (solvatação);
- *Linha CD, CE ou CF* – dependem do balanço repulsão-atração;
- *Linha CF* - presença de linha crítica.



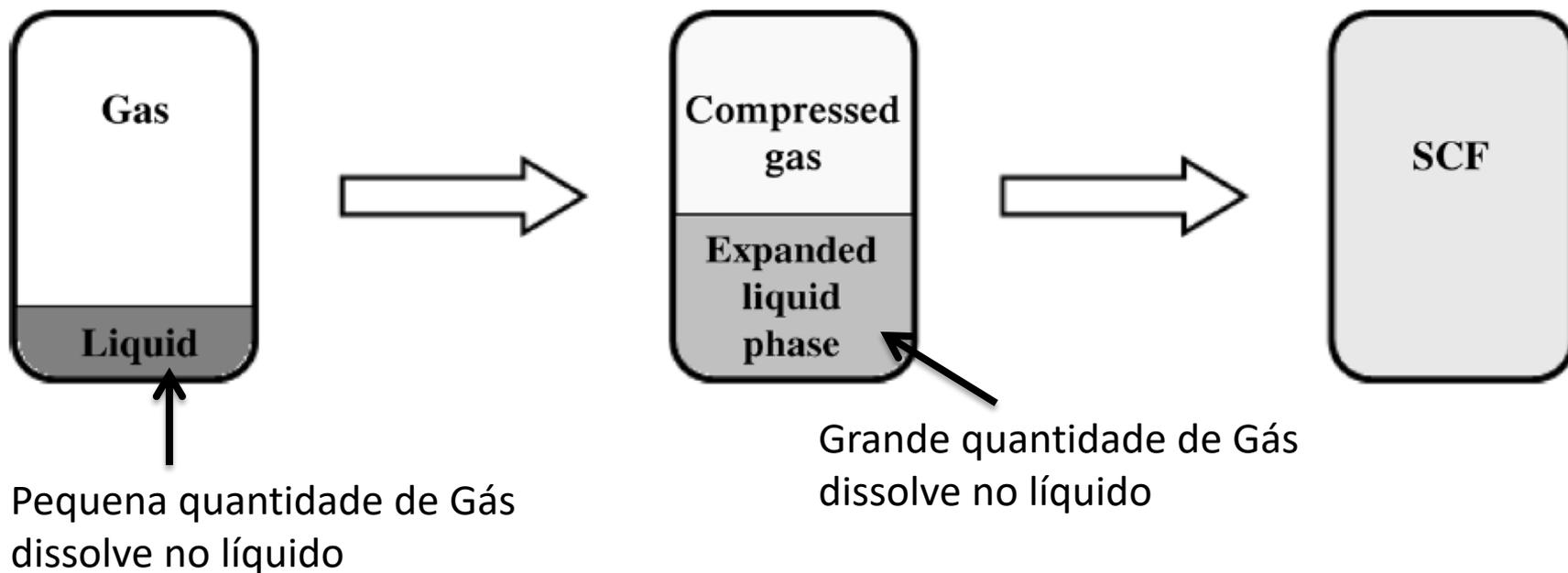
Clifford, T., *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press: New York, 1999

Solubilidade vs. Temperatura em FSC



Clifford, T., *Fundamentals of supercritical fluids*. Oxford University Press: New York, 1999

Importância do comportamento de “fases”



*Comportamento de fase de mistura binária
com o aumento da densidade do fluido
($T > T_c$)*



“Vantagens” do uso de fluidos supercríticos



Vantagem

Quais FSCs

Não contribuem para smog

Muitos

Não danificam camada O₃

Muitos

Não são VOCs

CO₂ e H₂O

Não geram efluentes líquidos

CO₂

Provenientes de resíduo de outros processos

CO₂



Saúde e Segurança

Vantagem	Quais FSCs
Não-carcinogênicos	Muitos
Não tóxicos	Muitos
Não inflamáveis	CO ₂ e H ₂ O



Processo

Vantagem	Quais FSCs
Sem resíduo de solvente	CO ₂
Separação fácil dos produtos	CO ₂
Integração e intensificação de processo	Todos
Altas velocidades de difusão	Todos
Baixa viscosidade	Todos
Poder solvente ajustável	Todos
Densidade ajustável	Todos
Baratos	CO ₂ e H ₂ O



Vantagem	Quais FSCs
Altamente miscível com gases	Todos
Constante dielétrica variável	Aqueles com momento de dipolo
Alta compressibilidade	Todos
Aumento local de densidade	Todos
Altas velocidades de difusão	Todos



CO₂-sc tem propriedades únicas!

- Ponto crítico acessível, apelo ambiental, “atóxico”, barato;
- Dois graus de liberdade: p e T;
- Excelentes propriedades de transporte;
- Polaridade (momento de quadrupolo);
- Comportamento de fases.



Algumas aplicações do CO₂ supercrítico



- Trocadores de calor
- Extrações;
- Limpeza;
- Reações químicas;
- Micronização/ “*Particle Design*”;
- Veículo (p/ revestimentos);
- Cromatografia



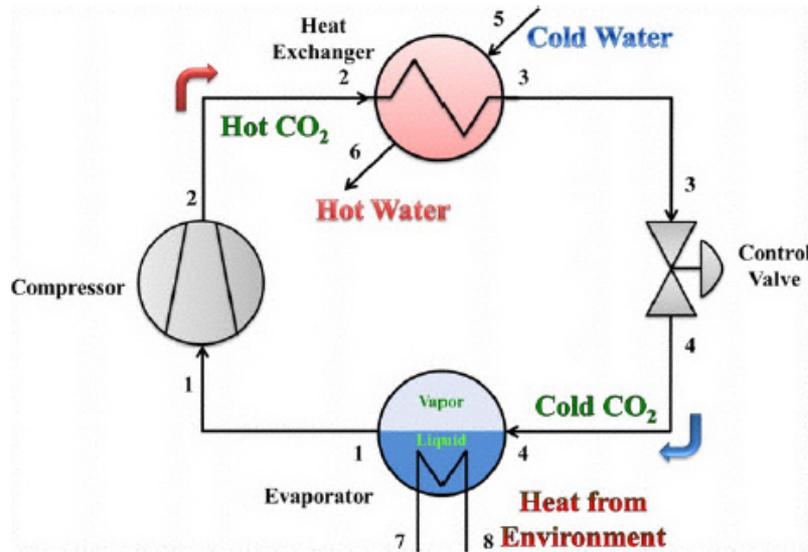
Eco Cute



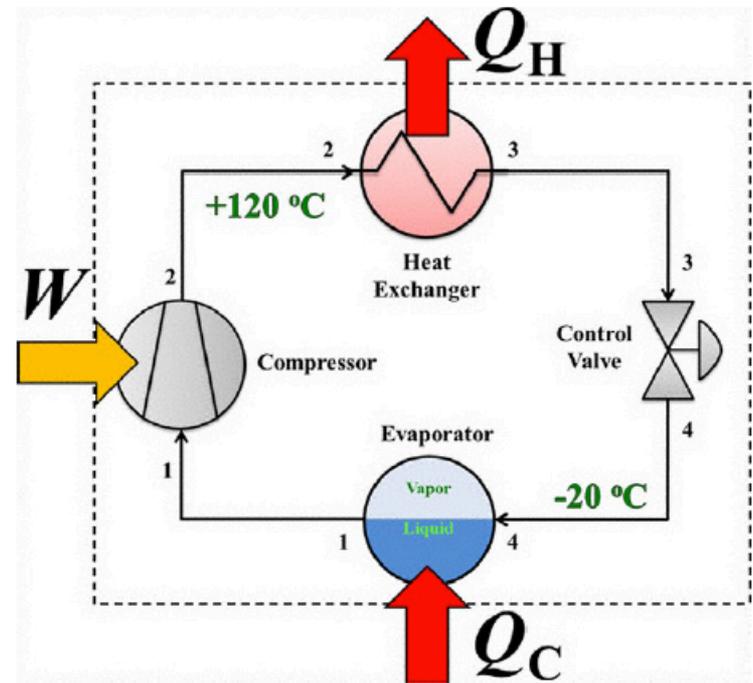
- Aquecimento de água
- Alta eficiência energética (COP de 2 até 8!)



Trocadores de Calor

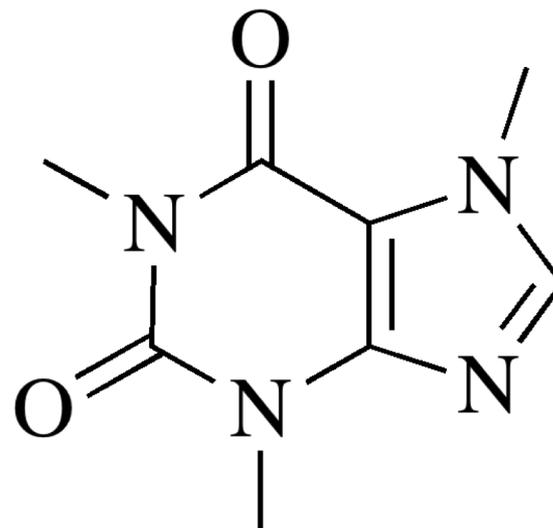


Processo "transcrítico"



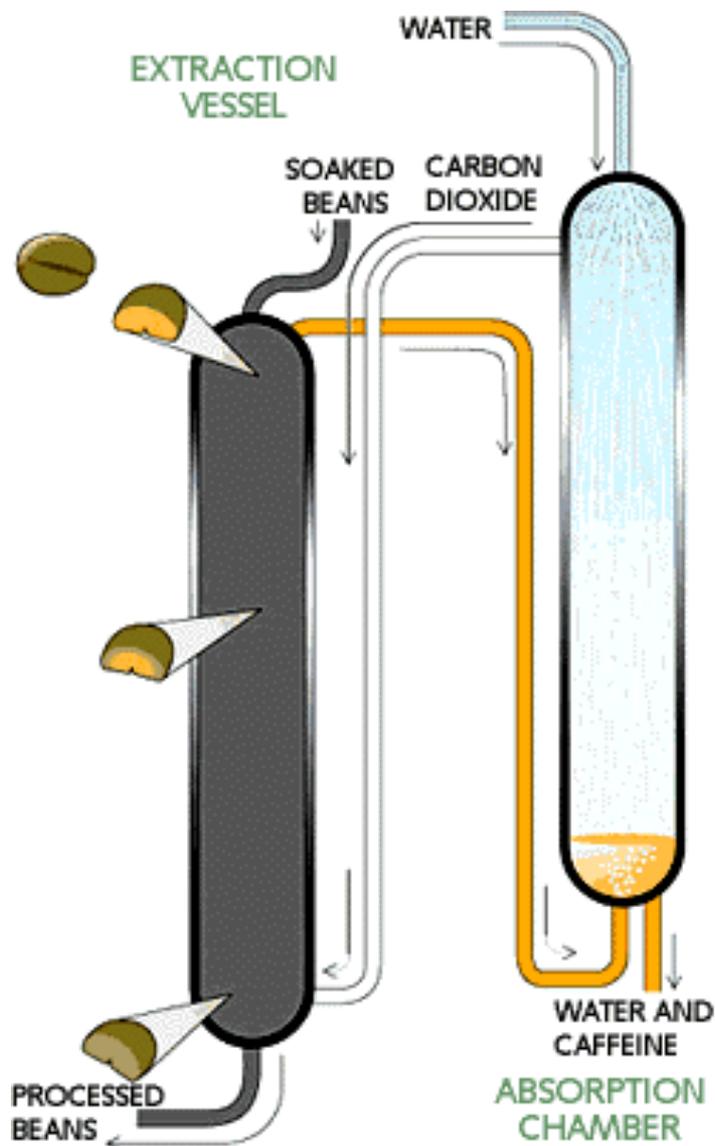


Descafeinização do café:



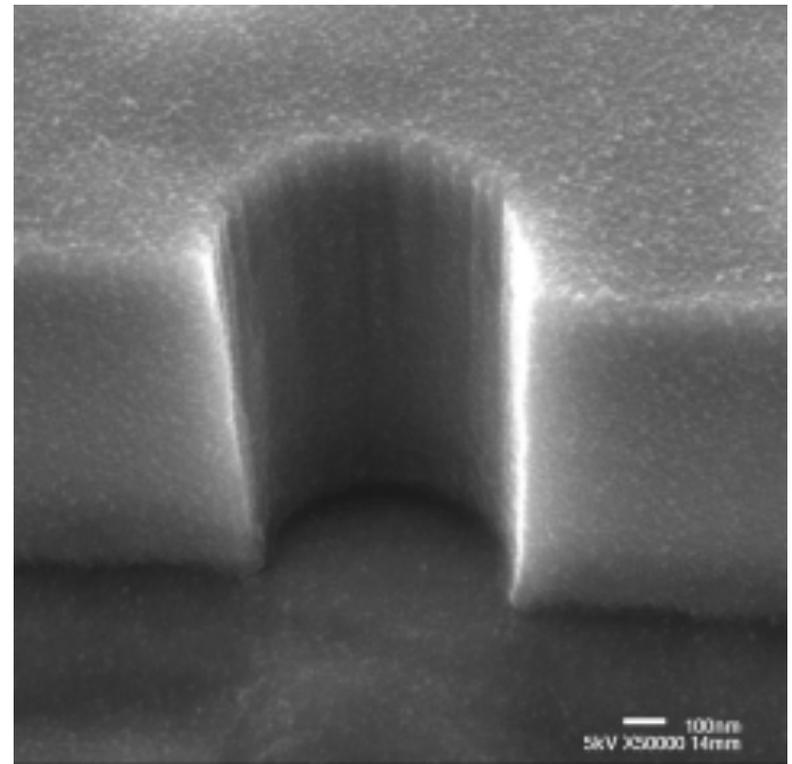
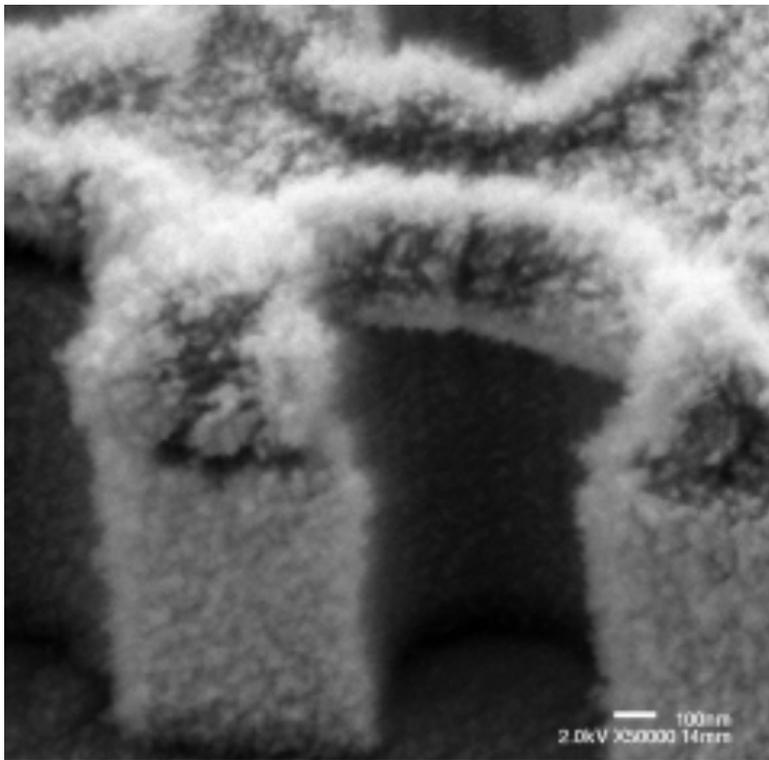
- Processo em água
- Extração por solvente (CH₂Cl₂ ou acetato de etila)
- Extração com CO₂-sc.

Descafeinização do Café com CO₂-sc



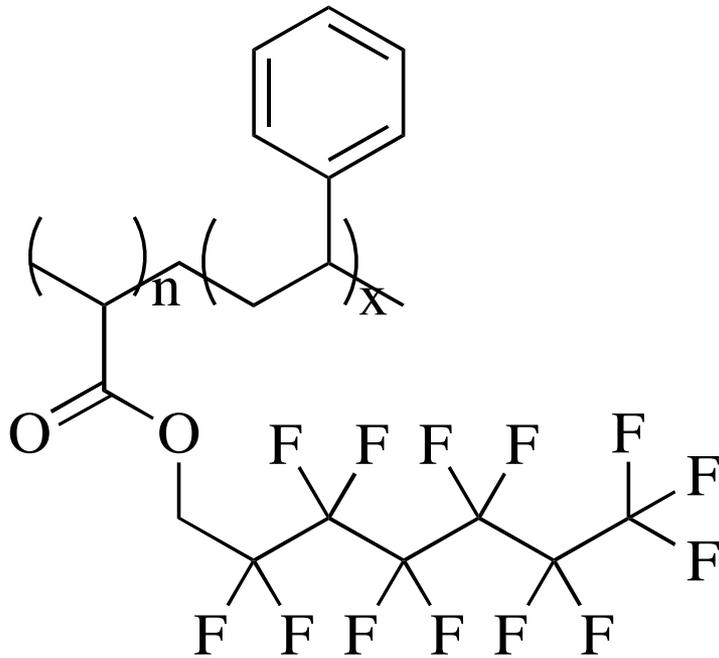


- Remoção de máscara em semicondutores:





- Lavagem a seco:





- Produção de polímeros fluorados pela DuPont (US\$ 200 milhões)



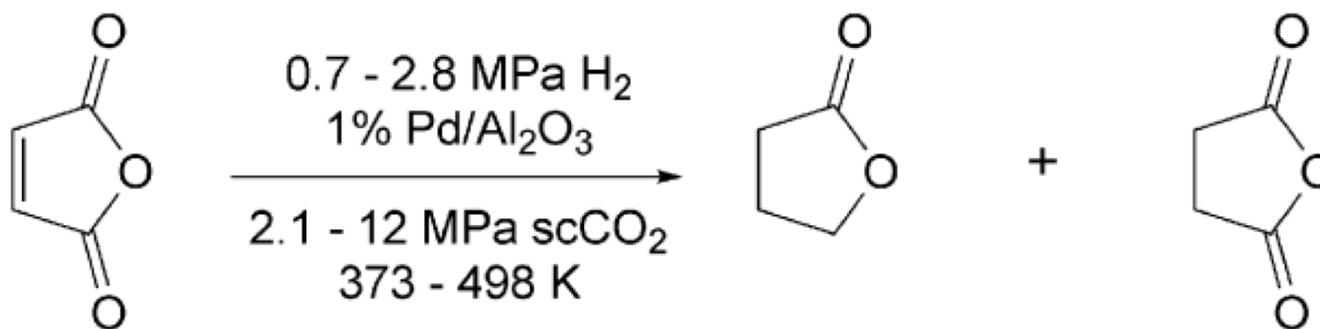


Hidrogenação em CO₂-sc

- Altas concentrações de H₂;
- Sistemas bifásicos;
- Mudanças de fase/condições alteram produtos.



Hidrogenação em CO₂-sc



Maleic anhydride

γ -Butyrolactone

Succinic anhydride

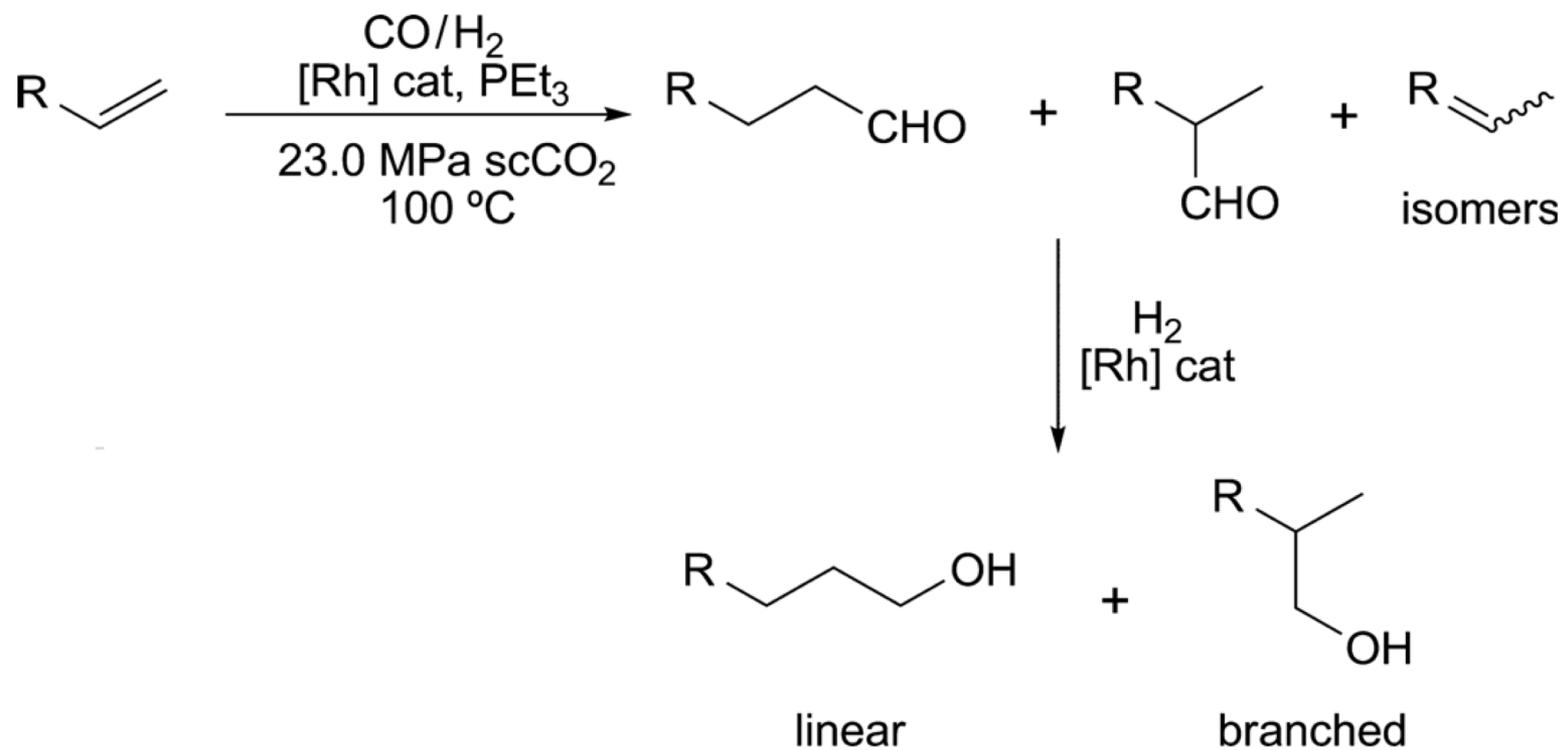


Hidroformilação e similares em CO₂-sc

- Altas solubilidades de CO e H₂ em CO₂-sc;
- Sistemas bifásicos;
- Mudanças de fase/condições alteram produtos (linear vs. ramificado);
- Catalisadores Homogêneos: complexos Ru/Rh-trialquilfosfina, CO, ACAC e similares



Hidroformilação e similares em CO₂-sc



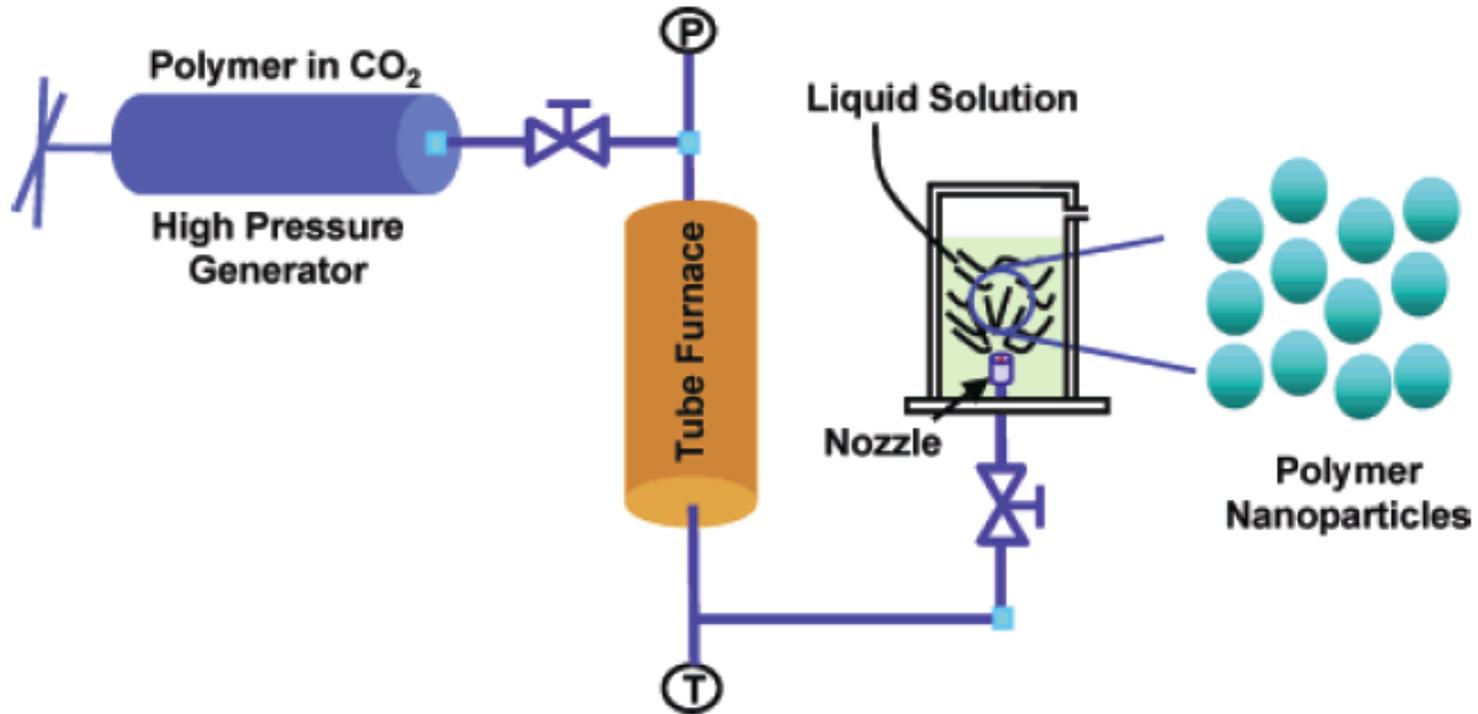


Micronização com CO₂-sc

- RESS = rapid expansion of sc solutions;
- SAS = sc antisolvent precipitation;
- PGSS = particle generation from gas-saturated solutions;



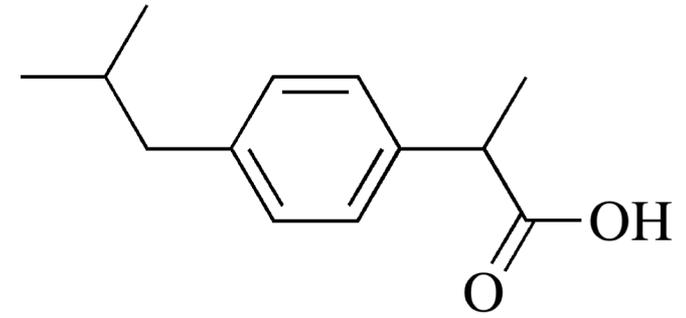
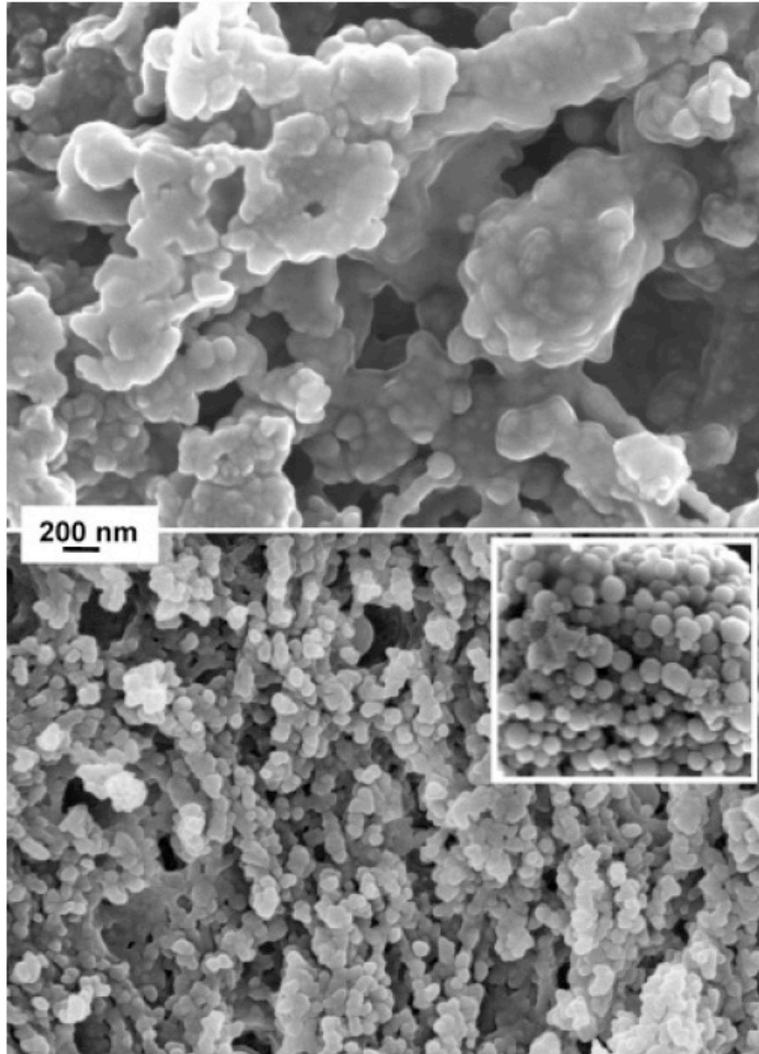
Micronização - RESS



Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, *45*, 3420-3424



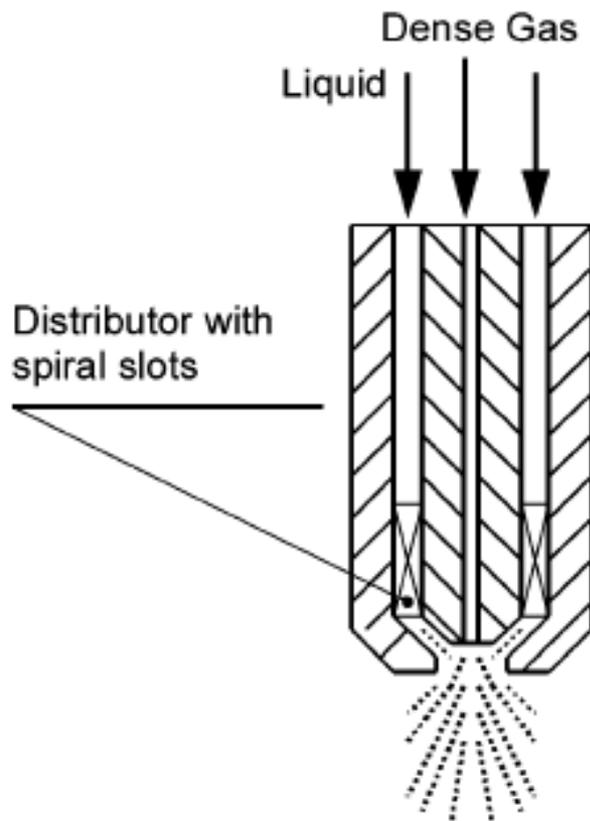
Micronização - RESS



Ibuprofeno



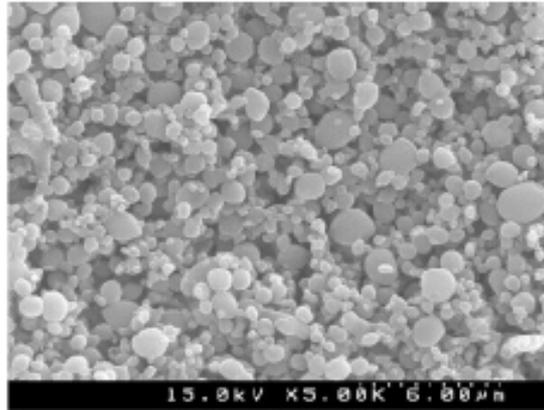
Micronização - SAS



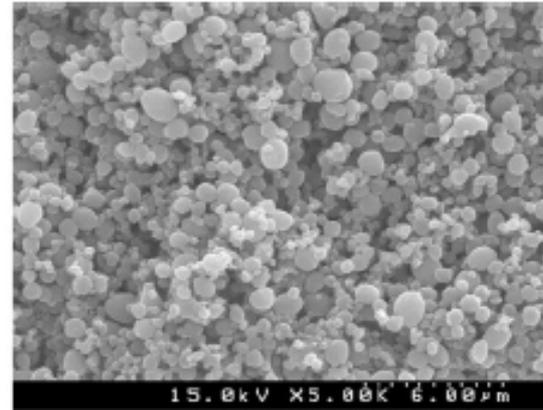
Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, *45*, 3388-3392.



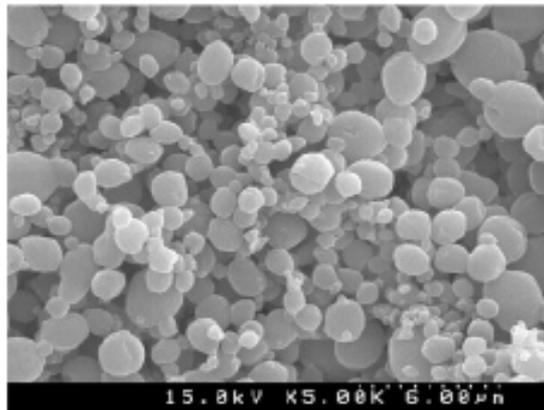
Micronização - SAS



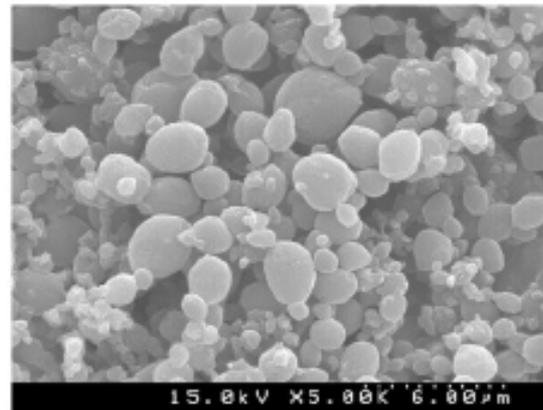
(a) 0.2ml/min



(b) 0.3ml/min



(c) 0.5ml/min

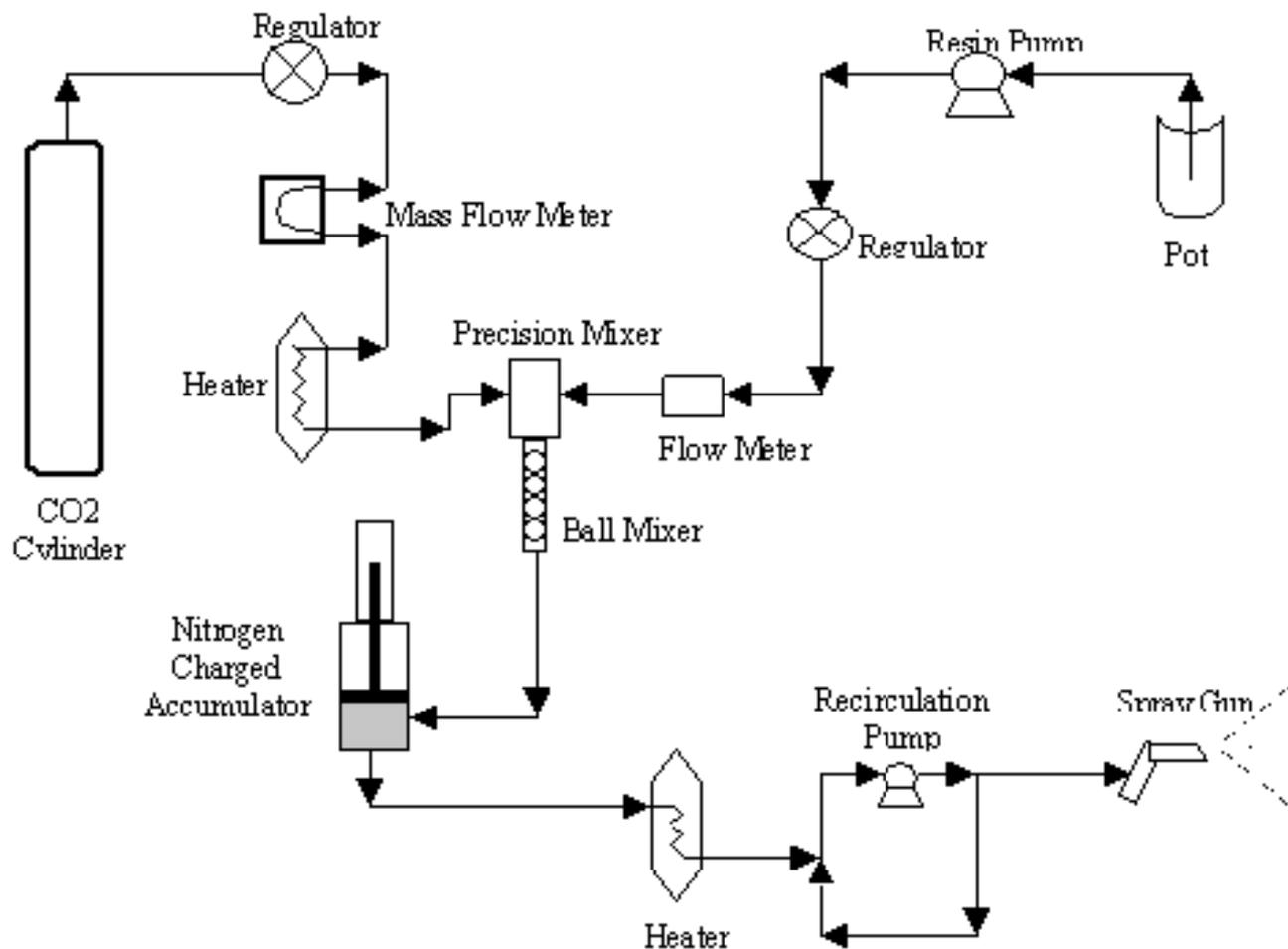


(d) 1.0ml/min

Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, *45*, 3388-3392.



- Processo UNICARB (Union Carbide)





Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (UPLC[®]): Ultra eficiência, menor consumo solvente orgânico, menor tempo de análise, volume do sistema reduzido, suporta altas pressões, partículas sub 2 μ m;

Cromatografia de Convergência de Ultra Eficiência (UPC²™): Instrumentação similar ao UPLC, CO₂ supercrítico como fase-móvel principal, menor consumo solvente, Ultra Eficiência, Similar Fase Normal;



Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Comparação HPLC x UPC²™: Omeprazol

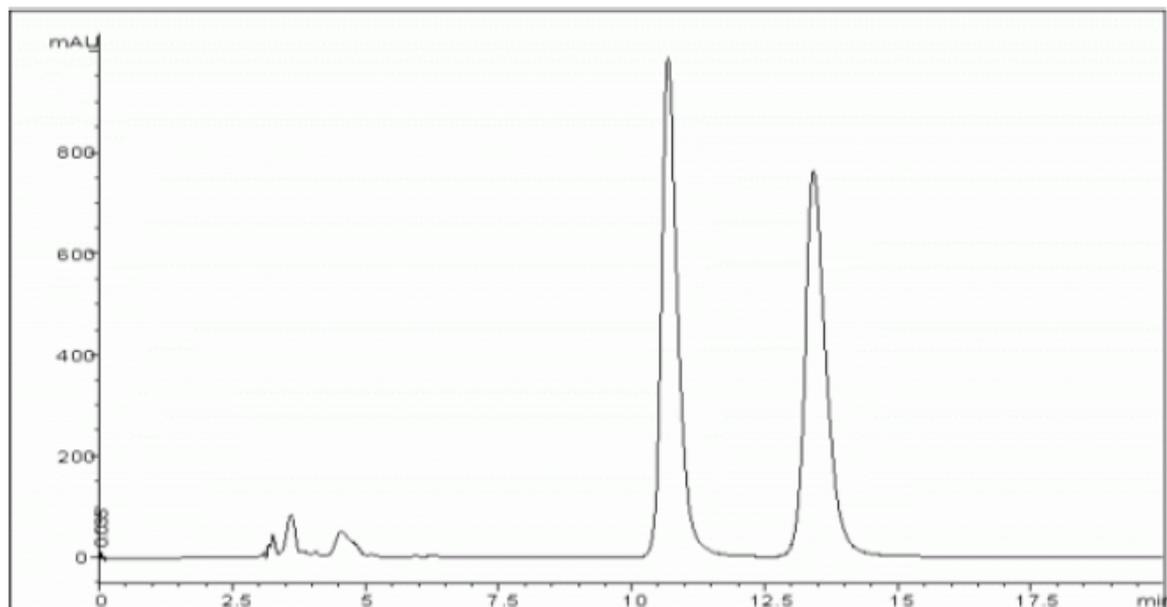
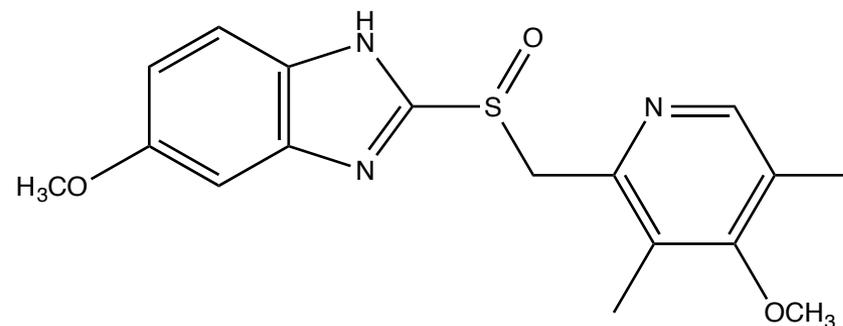
Condições HPLC

CHIRALPAK IA 250 x 4,6 mm, 5 μm

Diclorometano/Etanolamina 0,1%

1,0 mL/min

Temperatura: 25° C





Resultados obtidos: Omeprazol

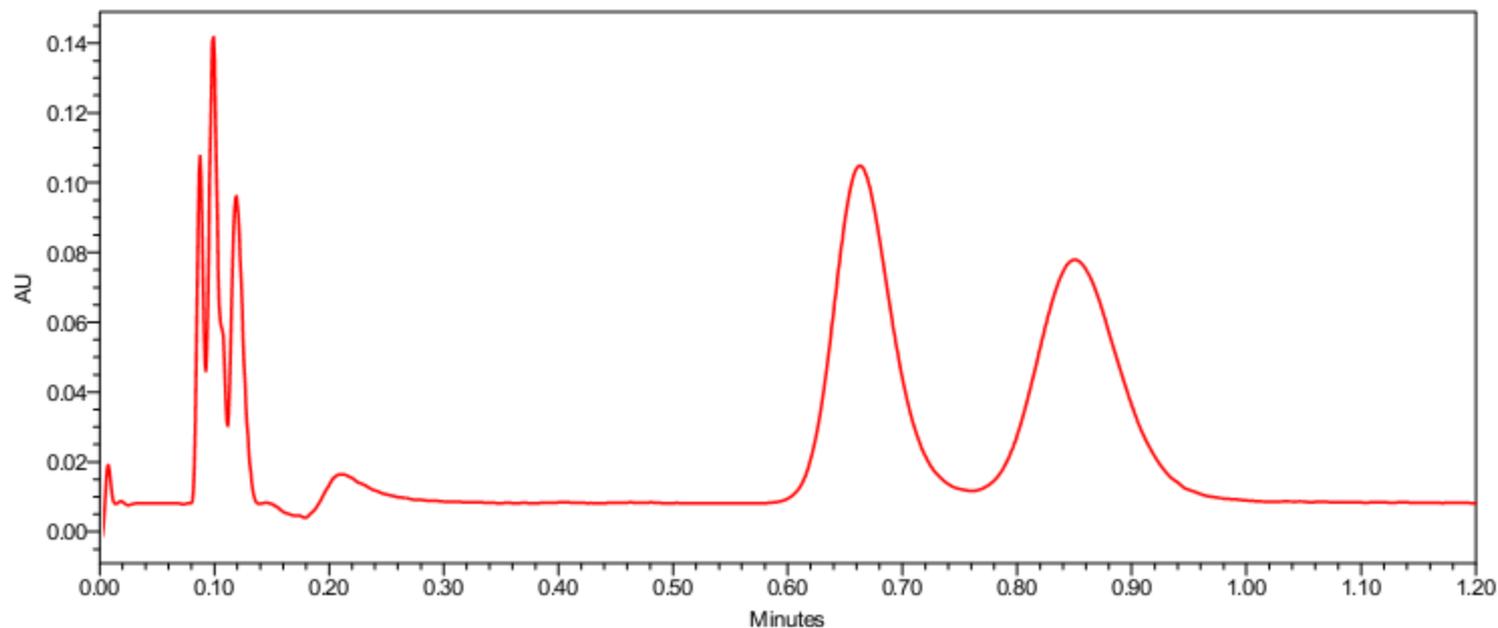
CHIRALPAK IA 2.1 x 50 mm, 3 μm

CO₂/Metanol

1,5 mL/min

Temperatura: 50° C

ABPR:2000psi



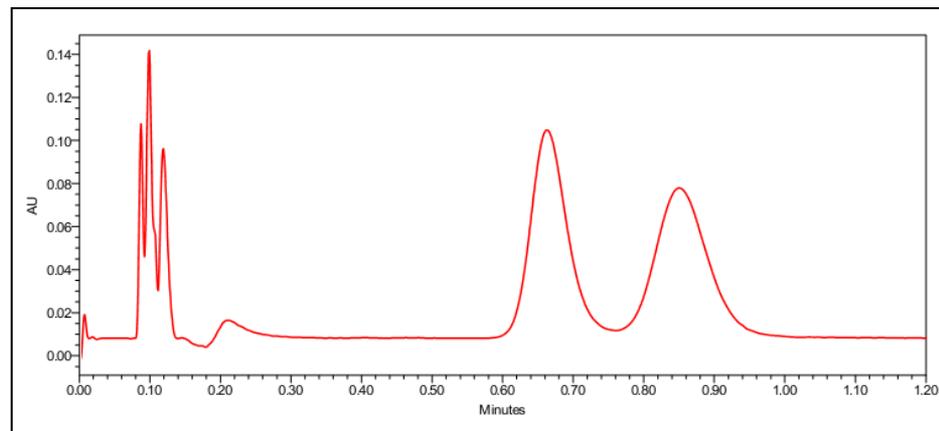
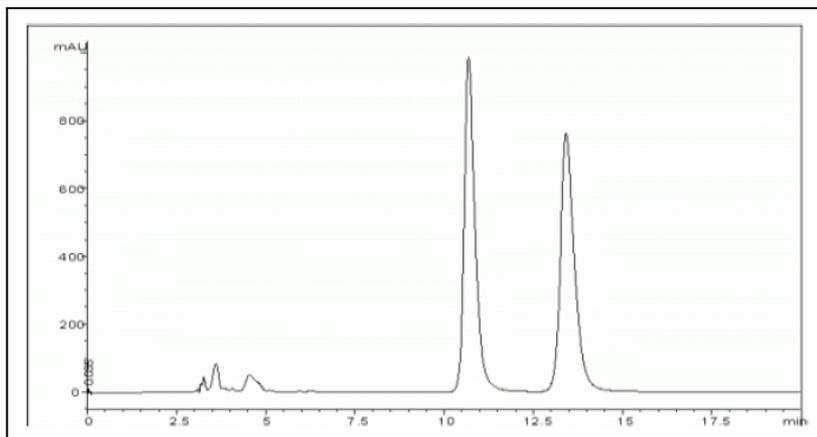


Avaliação preliminar

Comparação HPLC x UPC²™: Omeprazol

HPLC tempo de análise = 20min (1,0mL/min)

UPC²™ tempo de análise = 1,2min (1,5mL/min)



HPLC		UPC ² ™		Redução de Tempo %	Redução de Solvente %
Tempo	Volume de Solvente utilizado	Tempo	Volume de Solvente utilizado	94	98
20	20	1.2	0.4		