

DANNIELLE JANAINNE DA SILVA

**REMOÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS (PCB) CONTIDAS EM
MATERIAL SÓLIDO CONTAMINADO EMPREGANDO CO₂
SUPERCRÍTICO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
TERMODINÂMICA.**

São Paulo

2014

DANNIELLE JANAINNE DA SILVA

**REMOÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS (PCB) CONTIDAS EM
MATERIAL SÓLIDO CONTAMINADO EMPREGANDO CO₂
SUPERCRÍTICO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
TERMODINÂMICA.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor
em Engenharia.

São Paulo

2014

DANNIELLE JANAINNE DA SILVA

**REMOÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS (PCB) CONTIDAS EM
MATERIAL SÓLIDO CONTAMINADO EMPREGANDO CO₂
SUPERCRÍTICO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
TERMODINÂMICA.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor
em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Claudio Augusto Oller
do Nascimento

São Paulo

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de janeiro de 2014.

Assinatura do autor _____

Danielle Janainne da Silva

Assinatura do orientador _____

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Danielle Janainne da

Remoção de bifenilas policloradas (PCB) contidas em material sólido contaminado empregando CO₂ supercrítico: estudo experimental e modelagem termodinâmica / D.J. da Silva. – versão corr. -- São Paulo, 2014.

205 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Bifenilas policloradas (Remoção) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

SILVA, D. J. Remoção de bifenilas policloradas (PCB) contidas em material sólido contaminado empregando CO₂ supercrítico: estudo experimental e modelagem termodinâmica. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Tese aprovada em 23/10/2013.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Martín Aznar

Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná

Dedicatória

Dedico esta tese a Deus, à minha família pelo carinho e apoio e aos amigos que torceram por mim e aos professores que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, que no seu perfeito amor e misericórdia, me concedeu saúde e paciência durante a realização dos experimentos e finalmente força e sabedoria para concluir a escrita deste trabalho.

À minha família pelo apoio durante todo esse processo de elaboração da tese: aos meus pais, João e Diomar, à minha irmã Cláudia, aos meus irmãos Joilson e Aucidésio, à minha cunhada Rogéria e aos meus sobrinhos, principalmente João Henrique que me ajudou digitando algumas tabelas para montar o banco de dados para a modelagem termodinâmica.

À Universidade de São Paulo, à Escola Politécnica, ao Departamento de Engenharia Química e ao Centro de Pesquisa e Capacitação em Meio Ambiente.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases e ao Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás / PRH-ANP 14.

Ao Professor Cláudio Augusto Oller do Nascimento pelo apoio, pelo voto de confiança e por ter sido sempre otimista na orientação deste trabalho.

Ao Professor Osvaldo Chiavone-Filho pelo acompanhamento na elaboração desse trabalho e sua valiosa contribuição principalmente na modelagem termodinâmica.

À Professora Camila Pereira Gambini pelo o apoio e colaboração na publicação dos artigos científicos.

Ao Ruben Oliveira Chiavone pela sua cooperação nesse trabalho com a programação no Scilab.

À Pesquisadora Dra. Marilda Ramos Vianna, e aos Professores Reinaldo Giudice, Aldo Tonso, Pedro de Alcântara Pessôa Filho, Marcelo Seckler, Galo Carrillo Le Roux e Jorge Andrey pelas valiosas contribuições nas bancas dos seminários durante o curso de doutorado.

Aos Professores José Ermírio F. de Moraes e Reinaldo Bazito pelas dicas para realização dos experimentos de extração convencional e supercrítica e ainda pela cooperação com esse trabalho na banca de qualificação.

Ao Professor Antônio Carlos S. C. Teixeira que deu suporte laboratorial no semi-industrial da USP e ainda participou de todas as bancas de avaliação desse trabalho: seminários, qualificação e defesa.

Aos Professores Martín Aznar e Marcos Lúcio Corazza que participaram como avaliadores externos na banca de defesa da tese.

À Secretaria da pós-graduação da Escola Politécnica e ao Departamento de Engenharia Química: Eliana Aparecida Teodoro, Elias Alves de Almeida, Maria Cristina Vígolo, Alexandre de Oliveira, Maria das Graças, Maria Elisete Monteiro, Terezinha Miranda Costa, Maria do Carmo Neves, Fabricia Rodrigues, André Ribeiro e Sílvia Martins Baeder.

Ao setor de transporte da Escola Politécnica que possibilitou as viagens para o Cepema - Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente, situado em Cubatão/SP: Airton, Aparecido, Raul, Zé Roberto, Edson, Luiz Antônio, Zé Luiz e Rinaldo.

Ao Cepema-Poli-USP pelo suporte laboratorial: Ellen Perpetuo, Euder Martins, Luís Américo, Paulo Firmino, Rafaela Araújo, Ricardo Santos, Marcela Nunes, Marcela Galluzzi, Ingrid, Louise, Deborah, Paula Laranjeira, Erick Henrique, Alex Sandro Cruz, Luciano Azevedo, Regina, Fabiana Lopes, Jéssica, Priscila de Carvalho, Palmira Barros, Renata, Nina, Karina, Tâmira Maia, Miriam Abreu e Osmar Gomes.

Aos alunos de iniciação científica pela contribuição nos experimentos: Iuri Leomil de Barros, Rodolfo Cesar de Abreu Jardim, Filipe Alves Barbosa e William Henrique Sambuichi.

Aos amigos da pós-graduação da UFRN pela amizade e troca de experiências: Iara Michelle, Ricardo Henrique, Bento Pereira, Luiz Antônio, Zildiany Ibiapina Meneses, Anthony Diniz, José Augusto, Dival de Brito, Senzano, Shirley Kátia, André Ezequiel, Lenita Fernandes, Nila, Klis, Giselle e Ana Paula Câmara.

Aos amigos da pós-graduação da USP: Celyna Káritas, Mariana Ciriaco, Maritza Chirinos, Kátia Ribeiro, Marcelo Mendes, Lidiane Andrade, Patrícia Pantoja, Verónica Carranza, Leandro Aguiar, Wilson Hirota, Jahn Pierre, Barbara Machado, Murilo, Carol, Cristiane e Marcela.

À pesquisadora Dra. Maria Anita Mendes e aos técnicos Joel e Rodrigo pelas orientações analíticas.

À Transformadora Jundiaí na pessoa do Rafael que forneceu materiais sólidos provenientes de transformadores elétricos para darmos continuidade a pesquisa e ao engenheiro Claudio Galdeano.

A Lucimara Troiano pelo o apoio na minha estadia no Conjunto Residencial da USP e aos amigos Cruspianos: Nara, Zuzi, Roberta, André Brito, Roxana, Gerby Sanabria, Jefferson Resende e Andrea Passos pelos momentos de descontração.

Agradeço a Antônio Vieira Lima Neto pelo apoio, amizade e pelas valiosas dicas na elaboração desse documento.

Agradeço também às minhas amigas de infância: Maria do Rosário da Silva Medeiros e Lucicleide da Silva Azevedo Franco que acompanharam minha trajetória e sempre me incentivaram.

Agradeço as minhas professoras que me alfabetizaram, Rosilda e Antônia, na Escola Estadual Dom José Adelino Dantas.

Agradeço a antiga Escola Técnica Federal do Rio Grande do Norte onde descobri que tinha afinidade com a área tecnológica.

Agradeço a minha orientadora de iniciação científica: Maria Margarida dos Anjos Magalhães pela paciência e carinho no início da minha vida acadêmica.

E por fim, agradeço ao suporte financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

Assim diz o Senhor: "Não se glorie o sábio em sua sabedoria nem o forte em sua força nem o rico em sua riqueza, mas quem se gloriar, glorie-se nisto: em compreender-me e conhecer-me, pois eu sou o Senhor, e ajo com lealdade, com justiça e com retidão sobre a terra, pois é dessas coisas que me agrado", declara o Senhor.

(Jeremias 9.23-24)

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE SIGLAS	III
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE FIGURAS	VI
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA	2
1.2 ESTRUTURA DA TESE	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 REVISÃO DA LITERATURA	10
3.1 BIFENILAS POLICLORADAS	10
3.1.1 <i>Definição</i>	10
3.1.2 <i>Usos de PCB</i>	12
3.1.3 <i>Estabilidade e Persistência</i>	12
3.1.4 <i>Propriedades físico-químicas dos PCB</i>	13
3.1.5 <i>Estimativa do Estoque de PCB</i>	15
3.1.6 <i>Limites aceitáveis de PCB no meio ambiente</i>	15
3.2 EXTRAÇÃO CONVENCIONAL	17
3.3 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO	18
3.3.1 <i>Fluido supercrítico</i>	22
3.4 COMPORTAMENTO DA SOLUBILIDADE DE SUBSTANCIAS NÃO VOLÁTEIS	25
3.5 MODELAGEM TERMODINÂMICA	28
3.5.1 <i>Determinação das propriedades críticas do óleo Ascarel</i>	28
3.5.2 <i>Determinação do fator acêntrico</i>	30
3.5.3 <i>Determinação do volume do líquido saturado (V_{sat})</i>	31
3.5.4 <i>Determinação pressão de vapor (P_{sat})</i>	31
3.5.5 <i>Equação de estado Peng-Robinson (PR)</i>	32
3.5.6 <i>Equação da solubilidade</i>	33
3.5.7 <i>Função Objetivo</i>	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 MATERIAIS AVALIADOS	38
4.1.1 <i>Argila</i>	38
4.1.2 <i>Solo</i>	39
4.1.3 <i>Madeira</i>	39
4.1.4 <i>Óleo Ascarel</i>	40

4.2 CONTAMINAÇÃO SIMULADA	40
4.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	40
4.3.1 Método convencional	40
4.3.2 Método de extração com fluido supercrítico	41
4.4 PADRONIZAÇÃO	43
4.5 ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSA	44
4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	45
4.7 MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ÓLEO ASCAREL	47
4.7.1 Método de cálculo	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 RESULTADOS PRELIMINARES	50
5.1.1 Extração convencional em solos variando o tempo de extração	50
5.1.2 Extração supercrítica em solos variando o tempo de extração	52
5.1.3 Extração convencional em argila	54
5.1.4 Escolha da vazão de solvente na extração com fluido supercrítico	56
5.1.5 Teste vazão de co-solvente (Etanol)	56
5.1.6 Extração supercrítica em madeira	58
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	59
5.3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS DADOS DE SOLUBILIDADE	74
5.3.1 Propriedades dos compostos aromáticos e das bifenilas policloradas	74
5.3.2 Validação do modelo	76
5.3.3 Estimação da solubilidade do tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila e hexaclorobenzeno em CO ₂ -SC	80
5.3.4 Validação da simulação do sistema ternário naftaleno e fenantreno em CO ₂ -SC	84
5.3.5 Simulação do sistema tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, diclorobenzeno e hexaclorobenzeno em CO ₂ -SC	85
6 CONCLUSÕES	89
7 DIVULGAÇÃO DA PESQUISA	92
8 PESQUISAS FUTURAS	95
9 REFERÊNCIAS	97
APÊNDICES	111
ANEXOS	161

RESUMO

Bifenilas policloradas (PCB) são compostos orgânicos clorados altamente tóxicos e também são considerados poluentes orgânicos persistentes. Sua alta estabilidade térmica e química é responsável pela sua difícil degradação, e quando estas substâncias são liberadas no meio ambiente, sua acumulação nos ecossistemas incorpora-se na cadeia alimentar, exibindo biomagnificação. Deve-se ressaltar a importância para o meio ambiente do tratamento de resíduos com PCB. Considerando que a Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes (POP) estabeleceu a eliminação do uso de PCB em equipamentos, por exemplo, transformadores e capacitores elétricos, até 2025. O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de PCB pelos processos de extração usando fluido supercrítico e a extração convencional (Soxhlet) no tratamento de materiais contaminados com PCB. Assim foi desenvolvida uma ferramenta computacional para correlacionar os dados de solubilidade de PCB em CO₂ supercrítico, usando a equação de estado de Peng-Robinson com parâmetros ajustados. O procedimento de cálculo foi inicialmente usado para uma série de compostos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno e bifenil), a fim de testar a abordagem. Os parâmetros binários para a regra de mistura quadrática clássica (vdW2) foram sistematicamente estimados, juntamente com um novo conjunto de dados de pressão de vapor, a fim de descrever a dependência da temperatura e alcançar incertezas experimentais. Finalmente, foram utilizados os parâmetros estimados para simular valores de solubilidade dos principais congêneres constituintes das misturas comerciais reais de PCB, como função das condições de operação de extração com uma solução simultânea das equações de equilíbrio para cada composto. A modelagem termodinâmica demonstrou ser viável para a análise de processos.

Palavras-chave: Bifenila policlorada. Extração. Fluido supercrítico. Modelagem. Termodinâmica.

ABSTRACT

Polychlorinated Biphenyls (PCB) are chlorinated organic compounds which are highly toxic and are also considered persistent organic pollutants. The high thermal and chemical stability of PCB are responsible for their hard degradation, and when these substances are liberated in the environment, their accumulation in ecosystems leads to their incorporation in the food chain, exhibiting biomagnification. It should be emphasized the environmental importance for treating wastes with PCB. Considering that, Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POP) established the elimination of the use of PCB in equipments, e.g. electrical transformers and capacitors, by 2025. The objective of this work was to study the removal of PCB by the processes of extractions using supercritical fluid and conventional (Soxhlet) extraction method in the treatment of contaminated materials with PCB. As well was the formulation of a computational tool to correlate solubility data of PCB in supercritical CO₂, using Peng-Robinson equation of state with fitted parameters. The calculation procedure was initially used for a series of aromatic compounds (naphthalene, anthracene, phenanthrene and biphenyl) in order to test the approach. The binary parameters for the classical quadratic mixing rule (vdW2) were systematically estimated, together with a new set of vapor pressure in order to describe the temperature dependence and achieve experimental uncertainties. Finally, the estimated parameters were used to simulate solubility values of the major constituent congeners of commercial and real mixtures of PCB, as function of the operational conditions of extraction by a simultaneous solution of the equilibrium equations for each compound. The thermodynamic modeling demonstrated to be feasible for process analysis and design.

Keywords: Polychlorinated Biphenyl. Extraction. Supercritical fluid. Modeling. Thermodynamics.

LISTA DE SIGLAS

ATSDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos EUA
Capes	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCA	Cobre, Cromo e Arsênio
Cepema	Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente
Cetesb	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo paulista
CFR	Código de regulamentação federal norte-americana
CG-EM	Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa
Conama	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EFS	Extração com Fluido Supercrítico
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FS	Fluido Supercrítico
GPQA	Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental
MMA	Ministério do Meio Ambiente
ONU	Organização das Nações Unidas
PCB	Bifenilas Policloradas
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PRH	Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo
vdW2	Regra de mistura quadrática de van der Waals

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem aproximada das espécies com diferentes graus de cloração nas misturas comerciais de PCB (ATSDR, 2000).	11
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos PCB (PEREIRA, 2004).	14
Tabela 3 - Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo e publicados na Resolução CONAMA 420/2009 (CETESB, 2005).	16
Tabela 4 - Propriedades físicas associadas a diferentes estados do fluido (Brunner, 2005).	23
Tabela 5 - Parâmetros críticos de alguns compostos úteis como fluidos supercríticos.	25
Tabela 6 - Propriedades indicadas pelo fornecedor para a argila NT-25.	38
Tabela 7 - Características do solo usado nos experimentos de extração.	39
Tabela 8 - Rampa de aquecimento da coluna cromatográfica.	45
Tabela 9 - Intervalo de estudo das variáveis independentes.	46
Tabela 10 - Percentual de recuperação de PCB em solo, contaminado com 60 g de óleo Ascarel/ kg de solo, pelo método <i>Soxhlet</i> , usando hexano como solvente, com refluxo de 1, 5 e 7 horas.	50
Tabela 11 - Percentual de recuperação de PCB em solos usando extração com fluido supercrítico nas condições: temperatura de 70 °C, pressão de 200 bar, vazão de CO ₂ de 3 g/min. e concentração de contaminante no solo 60 g de óleo Ascarel 1260/ kg de solo.	52
Tabela 12 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminada usando extração <i>Soxhlet</i> nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, 100 mL de volume de hexano-acetona na proporção de 1:1.	54
Tabela 13 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminado usando extração <i>Soxhlet</i> nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, volume de hexano, 100 mL por 7 horas.	55
Tabela 14 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminado usando extração <i>Soxhlet</i> nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, volume de solvente de (hexano e acetona na proporção de 1:1) 100 mL por 10 horas.	55

Tabela 15 - Percentual de recuperação de PCB em madeira contaminada usando extração com fluido supercrítico nas condições 60 g de óleo Ascarel/ kg de madeira: (óleo Ascarel 1260, com predominância dos congêneres hexa e hepta).	58
Tabela 16 - Resultados experimentais dos percentuais extraídos de PCB de argila contaminada utilizando o planejamento experimental completo 2^3 : Pressão variando de 210 – 310 bar, Temperatura de 40 – 80 °C e o percentual de co-solvente de 0 – 5% de etanol, usando dióxido de carbono como solvente por 3h.	59
Tabela 17 - Efeitos obtidos e os valores de p pelo modelo para as respostas dos percentuais de PCB extraídos pelo planejamento fatorial completo 2^3	60
Tabela 18 - Propriedades dos compostos aromáticos.	74
Tabela 19 - Propriedades das Bifenilas Policloradas.	75
Tabela 20 - Dados de solubilidade selecionados de solutos em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura.	76
Tabela 21 – Correlação dos resultados das isotermas de solubilidade do naftaleno em CO ₂ supercrítico como função da pressão, usando a equação de Peng-Robinson (PR): estimativa de parâmetros e desvios.	77
Tabela 22 - Resultados da correlação dos compostos aromáticos realizados no Scilab em três passos.	79
Tabela 23 - Dados de solubilidade selecionados de congêneres de PCB em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura: Anitescu e Tavlarides, 1999.	81
Tabela 24 - Dados de solubilidade selecionados do hexaclorobenzeno em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura.	81
Tabela 25 - Resultados da correlação de PCB e HCB realizados no Scilab em três passos.	82
Tabela 26 - Dados de solubilidade do Aroclor 1254, apresentados em Gupta e Shim (2007).	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Países participantes e não participantes da Convenção de Estocolmo.	2
Figura 2 - Fórmula estrutural dos congêneres de PCB, x e y representam os cloros (x+y≤10).	10
Figura 3 - Estruturas das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzo-furanos policlorados (PCDF).	13
Figura 4 - Materiais sólidos que entraram em contato com PCB.	16
Figura 5 - Esquema do diagrama de fases do CO ₂ puro, fonte: GPQA-USP, 2013.	24
Figura 6 - Comportamento genérico da solubilidade em função da pressão em três diferentes temperaturas constantes.	26
Figura 7 - Comportamento da solubilidade em fluido supercrítico em função da temperatura com pressão constante.	27
Figura 8 - Fórmula estrutural dos Congêneres de PCB.	29
Figura 9 - Etapas da metodologia experimental de extração para descrever a descontaminação de matriz sólida.	37
Figura 10 - Extrator automático (Gerhardt, modelo Soxtherm Multistat / SX PC).	41
Figura 11 - Béquer de vidro acessório do Extrator.	41
Figura 12 - (a) Extrator supercrítico (<i>Thar Technologies</i> , modelo SFE-100 System), (b) foco para célula de extração, capacidade 100 mL (à esquerda) e vaso coletor de extratos, capacidade 250 mL (à direita).	42
Figura 13 - Fluxograma do processo de extração supercrítica.	43
Figura 14 - Concentrador de amostra modelo RapidVap da LabConco.	44
Figura 15 - Etapas da metodologia de cálculo.	47
Figura 16 - Percentual de recuperação de PCB em solo contaminado versus tempo: 70 °C, 200 bar e 3 g CO ₂ /min.	53
Figura 17 - Teste da porcentagem de co-solvente.	57
Figura 18 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere tetraclorobifenila (% y ₄), R ² = 0,997.	62
Figura 19 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere pentaclorobifenila (%y ₅), R ² = 0,982.	62

Figura 20 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere hexaclorobifenila (%y6), $R^2 = 0,991$	63
Figura 21 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere heptaclorobifenila (%y7), $R^2 = 0,995$	63
Figura 22 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção da soma total de PCB (%ytotal), $R^2 = 0,987$	64
Figura 23 - Diagrama de Pareto referente ao congênere tetraclorobifenila.....	65
Figura 24 - Diagrama de Pareto referente ao congênere pentaclorobifenila.	65
Figura 25 - Diagrama de Pareto referente ao congênere hexaclorobifenila.	66
Figura 26 - Diagrama de Pareto referente ao congênere heptaclorobifenila.	66
Figura 27 - Diagrama de Pareto referente à soma total de PCB.	67
Figura 28 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênere tetraclorobifenila (%y4) da matriz argila por EFS.	68
Figura 29 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênere pentaclorobifenila (%y5) da matriz argila por EFS.	68
Figura 30 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênere hexaclorobifenila (%y6) da matriz argila por EFS.....	69
Figura 31 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênere heptaclorobifenila (%y7) da matriz argila por EFS.	69
Figura 32 - Resíduos dos valores preditos para a remoção da soma total de PCB (%ytotal) da matriz argila por EFS.....	70
Figura 33 - Superfície de resposta referente à remoção do congênere tetraclorobifenila (%y4) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.....	71
Figura 34 - Superfície de resposta referente à remoção do congênere pentaclorobifenila (%y5) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.....	71
Figura 35 - Superfície de resposta referente à remoção do congênere hexaclorobifenila (%y6) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.....	72

Figura 36 - Superfície de resposta referente à remoção do congêneres heptaclorobifenila (%y7) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.....	72
Figura 37 - Superfície de resposta referente à remoção da soma total de PCB (%ytotal) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS..	73
Figura 38 - Solubilidade do naftaleno em CO ₂ como função da pressão e da temperatura.....	80
Figura 39 - Solubilidade do hexaclorobifenil em CO ₂ como função da pressão e da temperatura.....	83
Figura 40 – Simulação da solubilidade do naftaleno e fenantreno em CO ₂ como função da pressão e da temperatura baseado nos dados experimentais de Liu e Nagahama (1996) a 308,2 K.....	84
Figura 41 - Simulação do sistema quaternário tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, di e hexaclorobenzeno em CO ₂ -SC.....	85
Figura 42 - Simulação dos resultados de solubilidade do óleo Ascarel.....	86

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Justificativa

No início da década de 70 do século XX, a degradação ambiental causada pelo desenvolvimento industrial começou a ser motivo de preocupação mundial.

A Conferência das Nações Unidas realizada em 1972, na cidade de Estocolmo, Suécia, foi um marco que contribuiu para mudanças em favor do meio ambiente (ONU, 1972).

Em 2001 foi assinado um acordo internacional, denominado de Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), com o objetivo de se constituir um senso comum entre os países que aderiram ao acordo, como: a proteção da saúde humana e do meio ambiente dos efeitos nocivos causados pelos POP (ONU, 2001). Na Figura 1 está apresentado o mapa mundial mostrando os países participantes e não participantes da Convenção de Estocolmo. Dentre os países não signatários da convenção se encontram os Estados Unidos da América, Itália, Israel e Haiti. Recentemente o Afeganistão aderiu à convenção, o mesmo está indicado no mapa em amarelo, e os outros países participantes estão indicados no mapa na cor azul e os que não são participantes na cor branca.

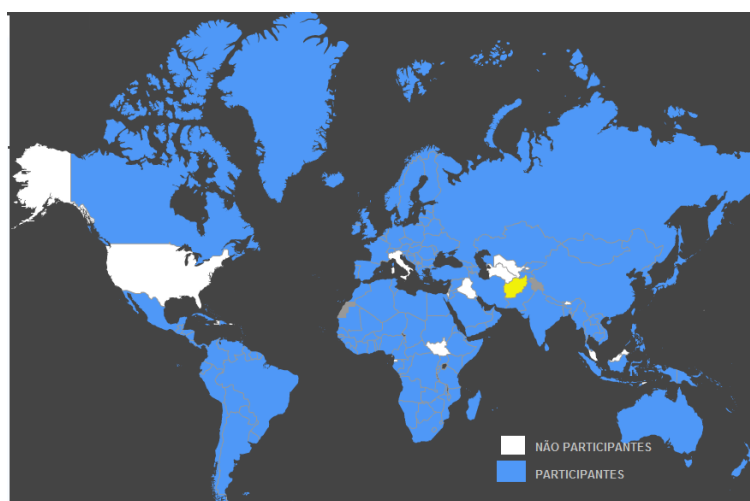


Figura 1 - Países participantes e não participantes da Convenção de Estocolmo.

O mapa mundial apresentado na Figura 1 mostra que quase todo o globo terrestre aderiu a Convenção de Estocolmo, isso implica que esses países devem adotar medidas de controle e de eliminação dos POP, para evitar os seus efeitos prejudiciais, tanto a saúde pública quanto para o meio ambiente.

As bifenilas policloradas (PCB) estão entre os POP mais perigosos, apresentando as seguintes características: alta toxicidade, estabilidade térmica, lipossolubilidade, bioacumulação em tecidos vegetais e animais, resistência à degradação química biológica e fotolítica (ATSDR, 2000).

O Brasil aprovou o texto da Convenção por meio de um Decreto Legislativo em maio de 2004, e promulgou o texto da Convenção em 2005 (BRASIL, 2005). O Brasil, como signatário da Convenção de Estocolmo, compromete-se com a completa eliminação e destruição de PCB. E também como atendimento da Resolução CONAMA Nº 420/2009, a qual estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas por substâncias químicas em decorrência de atividades que modificam as características naturais do meio ambiente (MMA, 2005).

Neste contexto, o presente trabalho está sendo justificado pela sua ênfase ambiental, o qual vem cooperar na busca de soluções para um problema de ordem nacional e mundial.

Atualmente, em 2013, o Ministério do Meio Ambiente está comprometido na efetivação do inventário nacional de PCB. Com a realização do inventário é possível mapear e registrar a existência de equipamentos que contenham PCB provenientes do uso de equipamentos elétricos e acompanhar o ciclo de vida dos mesmos até seu tratamento final como resíduo (MMA, 2012).

Esse inventário é de fundamental importância para o controle dos resíduos de PCB, pois essas substâncias têm potencial de causar riscos e danos ao ambiente e à saúde humana. Após a regulamentação de armazenamento, transporte e destinação final de PCB faz-se necessário pesquisar tecnologias adequadas para a eliminação dos estoques existentes, com base no inventário realizado.

As soluções mais comuns para esse fim consistem na disposição em aterros sanitários e na incineração em fornos de plasma com duplo estágio. Entretanto, o processo de incineração apresenta um alto custo (CHUANG et al., 1995), além de requerer condições especiais para o transporte de material poluído com substâncias

tóxicas até o local da incineração, aumentando ainda mais o custo global do processo. Nos EUA foram tratadas algumas áreas com incineração, uma delas foi uma área em Holly no Michigan que anteriormente servia de aterro, conhecido como *Rose Township Dump Superfund Site*, onde foram gastos 12 milhões de dólares para escavar e incinerar 34 toneladas de solos contaminados com PCB, metais e compostos voláteis nos anos de 1992 e 1993 (EPA, 2012; GOMES et al. 2013).

Gomes et al. (2013) comentam que, nos EUA, devido a exigências regulatórias (40 CFR 761), a incineração é obrigatória para os materiais contendo mais de 500 ppm de PCB. No entanto, a incineração não é uma solução ambientalmente limpa, pois nenhum processo de incineração opera com total eficácia e a disposição em aterros não é sustentável, pois todos os revestimentos feitos nos mesmos podem eventualmente sofrer vazamentos para o lençol freático (GREENPEACE BRASIL, 2013). Em quase todas as partes do mundo estão se realizando pesquisas para encontrar novas tecnologias de remediação que poderiam ser usados para poluentes orgânicos persistentes, entretanto as experiências até o momento em aplicação em escala piloto e de campo ainda são muito limitadas.

Neste contexto, este estudo do processo de extração com fluido supercrítico (EFS) representa uma alternativa de remediação. No caso particular de extração de PCB em matrizes sólidas, a extração tem por finalidade a diminuição significativa da massa e o volume do material a serem armazenados e/ou tratados posteriormente (KASTANEK; KASTANEK, 2005).

O foco do estudo são os resíduos em estado sólido permeáveis em pequenas quantidades.

Os transformadores elétricos são constituídos, em sua maioria, por ferro e cobre, e em menor quantidade, por materiais permeáveis como: papel, papelão, barbante de algodão e madeira; esses materiais, em contato com as misturas de óleo a base de PCB ficam impregnados e se lançados no ambiente, tornam-se um passivo de poluição.

Assim como há acidentes de grandes proporções, há também derrames constante de pequenas quantidades de fluidos isolantes, devido a pequenos vazamentos nas válvulas de dreno dos transformadores ou devido a processos

corrosivos nos tanques de transformadores ou outras embalagens, tais como tambores ou tanques metálicos, poluindo assim o meio ambiente.

A extração com fluido supercrítico mostrou-se adequada para remoção de PCB em diferentes matrizes sólidas. Já que a EFS é considerada como tecnologia limpa, pois requer menor quantidade de solventes orgânicos e reduzido tempo de extração. Além disso, usa como principal solvente o dióxido de carbono (CO_2), que é atóxico e de baixo custo.

A eficiência de remoção através da EFS é determinada por dois efeitos diferentes, adsorção e solvatação, que estão profundamente ligados à solubilidade do composto no solvente de extração. A solubilidade é predita pelo equilíbrio termodinâmico e pode ser calculada usando-se equações de estado e dados de equilíbrio de fases.

Para quantificar os rendimentos dos métodos de extração, foi usada a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-EM).

Esse trabalho foi realizado em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Norte e os experimentos foram realizados nas instalações do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente - CEPEMA/USP, localizado na cidade de Cubatão e no estado de São Paulo. O Centro é operado pela Escola Politécnica da USP e reúne atividades multidisciplinares de pesquisa e extensão relacionadas à condução de pesquisas, pelo corpo de pesquisadores da USP e de Universidades conveniadas, sobre as questões ambientais.

1.2 Estrutura da Tese

Nesse primeiro Capítulo discutiu-se a problemática das bifenilas policloradas no meio ambiente, mostrando de forma resumida a justificativa do projeto e sua importância e ainda apresenta-se como a tese foi dividida. No Capítulo 2 são apresentados os objetivos. No Capítulo 3 são abordados os aspectos teóricos referentes ao trabalho e uma breve revisão bibliográfica. No Capítulo 4 são apresentados os materiais utilizados na pesquisa experimental, bem como os métodos experimentais e computacionais empregados. No Capítulo 5, apresentam-se os resultados, analisando-os e discutindo-se diversos aspectos que os envolvem. O Capítulo 6 refere-se às conclusões obtidas no trabalho. No Capítulo 7 é apresentada a divulgação do trabalho em congressos nacionais e internacionais durante o decorrer da pesquisa. No capítulo 8 são apresentadas propostas para continuação do trabalho, direcionando para a tendência e a necessidade em avançar na pesquisa de materiais contaminados com PCB visto que tem poucos trabalhos nessa área. No Capítulo 9 estão as referências bibliográficas citadas no texto. E, por fim, os Apêndices e os Anexos.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

O objetivo principal deste trabalho é estudar a remoção de bifenilas policloradas (PCB) presentes em matrizes ambientais (argila, solo e madeira) através do estudo de metodologias de extração com fluido supercrítico e ainda analisar os efeitos das variáveis do processo no rendimento da extração: pressão, temperatura e vazão de co-solvente (etanol); mantendo constante: tempo de extração, vazão de CO₂ e concentração do poluente na matriz sólida.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Estudar a metodologia experimental para extração com fluido supercrítico de PCB em matrizes sólidas;
- ii. Determinar as melhores condições operacionais de extração, respeitando as limitações do equipamento, por meio de um planejamento experimental e realizar análise estatística dos dados experimentais obtidos na extração;
- iii. Comparar os resultados da extração com fluido supercrítico com a extração convencional (Soxhlet);
- iv. Determinar a metodologia analítica adequada para quantificação dos rendimentos dos processos de extração;
- v. Usar a equação de estado de Peng-Robinson para desenvolver modelos confiáveis para cálculos de solubilidade de PCB em dióxido de carbono supercrítico e montar um banco de dado a partir da literatura para validação do modelo;
- vi. Usar ferramentas matemáticas para determinar as condições de extração com ajuda de modelagem termodinâmica e para realização dos cálculos fazer uso do programa Scilab versão 5.3.3.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

Na revisão da literatura estão abordados os aspectos teóricos relevantes que envolvem os temas em estudo, bem como uma síntese de alguns trabalhos publicados na área.

3.1 Bifenilas Policloradas

3.1.1 Definição

Bifenila policlorada, também conhecida pela sigla PCB, proveniente da palavra em inglês *polychlorinated biphenyl* representa uma categoria de produtos químicos com diversas aplicações.

Essa classe de compostos químicos (PCB) pode conter de um até dez átomos de cloro ligados à molécula do bifenil. A partir dessa molécula, que é formada por dois anéis aromáticos ligados entre si por uma única ligação simples do tipo carbono-carbono, é possível formar um grande número de compostos clorados (ATSDR, 2000; WHO, 2000; PENTEADO; VAZ, 2001). A estrutura química geral das bifenilas policloradas é mostrada na Figura 2.

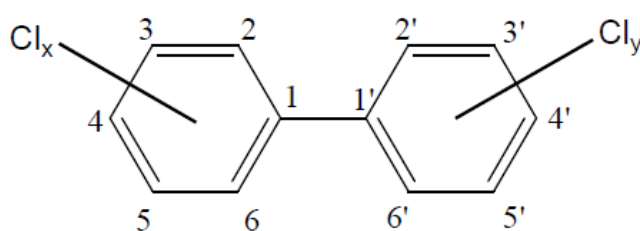


Figura 2 - Fórmula estrutural dos congêneres de PCB, x e y representam os cloros ($x+y \leq 10$).

A Monsanto foi a maior produtora de PCB dos EUA até 1977, comercializando as misturas de PCB sob o nome de Aroclor. Essas substâncias foram sintetizadas pela primeira vez em 1864 e sua produção comercial iniciou em 1929. Essas

misturas comerciais são identificadas por um código de numeração de quatro dígitos no qual os primeiros dois dígitos indicam o tipo molecular (12 átomos de carbono) e os dois últimos dígitos indicam a quantidade aproximada da porcentagem (em massa) de cloro. Assim, o Aroclor 1242 tem 42% em massa de cloro, a única exceção é o Aroclor 1016 que tem 41% de cloro em massa (HUTZINGER et al., 1974; ATSDR, 2000), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Porcentagem aproximada das espécies com diferentes graus de cloração nas misturas comerciais de PCB (ATSDR, 2000).

Nº de átomos de cloro mono a deca clorado (1-10)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nº de isômeros (209)		3	12	24	42	46	42	24	12	3	1
Misturas comerciais	% Cl	Porcentagem de congêneres de PCB									
Aroclor 1232	32	26	29	24	14	-	-	-	-	-	-
Aroclor 1016	41	2	19	57	22	-	-	-	-	-	-
Aroclor 1242	42	3	13	28	30	22	4	-	-	-	-
Aroclor 1248	48	-	2	18	40	36	4	-	-	-	-
Aroclor 1254	54	-	-	-	11	49	34	6	-	-	-
Aroclor 1260	60	-	-	-	-	12	38	41	8	1	-

O número de átomos de cloro que pode conter a molécula varia de um até dez, resultando nos congêneres mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, nona e decaclorobifenila, sendo possível formar 209 compostos, que são chamados de isômeros. Mas apenas 130 espécies são verificadas em produtos comerciais (PENTEADO e VAZ, 2001).

No Brasil, as misturas comerciais de PCB são conhecidas pelo nome de Ascarel; em outros países são conhecidas como: Clophen (Alemanha), Fenclor (Itália), Kanechlor (Japão), Phenoclor (França), Aroclor e Askarel (Estados Unidos). Essas misturas são compostas de 25 a 30% de clorobenzenos e de 70 a 75% de PCB. (ATSDR, 2000; WHO, 2000; PENTEADO; VAZ, 2001).

3.1.2 Usos de PCB

As misturas de PCB foram largamente usadas em equipamentos elétricos como transformadores, capacitores, bombas de vácuo, turbinas de transmissão de gás e em outros sistemas de transferência de calor. Esses óleos à base de PCB foram usados também como aditivos na formulação de tintas, borrachas, corantes, retardadores de chama, adesivos, papel carbono, diluentes de pesticidas, resinas plastificantes, óleos de corte, lubrificantes, graxas, isolantes e revestimentos de metal (HUTZINGER, 1974; PENTEADO; VAZ, 2001; ATSDR, 2000).

Após 1974, as leis ambientais restringiram a aplicação de PCB exclusivamente em equipamentos elétricos fechados, como transformadores, sendo permitida a sua utilização até o final da vida útil do mesmo, que é de 40 (quarenta) anos, conforme Resolução ANEEL Nº 513, de 16 de setembro de 2002. No Brasil, a Portaria Interministerial (MIC/MI/MME) nº 19 (de 29/01/81) proibiu a fabricação e comercialização de PCB.

O decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005, expressa o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. A Convenção de Estocolmo estabeleceu a meta, para 2025, de banir a utilização de equipamentos contendo PCB e a recuperação, tratamento e eliminação de todos os estoques de PCB até 2028 (BRASIL, 2005).

3.1.3 Estabilidade e Persistência

Os óleos à base de PCB resistem aos ácidos e álcalis e têm boa estabilidade térmica. Por isso foram bastante usados, principalmente como fluidos dielétricos em transformadores e capacitores (AFEGÃO; CHAU, 1989 apud ATSDR, 2000). Em geral, essas misturas de PCB são relativamente insolúveis em água, e essa insolubilidade aumenta com o aumento de cloração na sua composição. No entanto, são solúveis em solventes orgânicos apolares e lipídios biológicos, favorecendo sua bioacumulação (EPA; 1980 apud ATSDR, 2000).

Os líquidos isolantes à base de PCB não são inflamáveis até 400 °C; no entanto, havendo a oxidação parcial de PCB, os subprodutos da combustão (dentre eles estão dioxinas e furanos) podem ser mais perigosos do que o próprio material de origem (NFPA 1994, apud ATSDR, 2000). As estruturas químicas gerais das dibenzo-dioxinas policloradas e dibenzo-furanos policlorados são apresentadas na Figura 3.

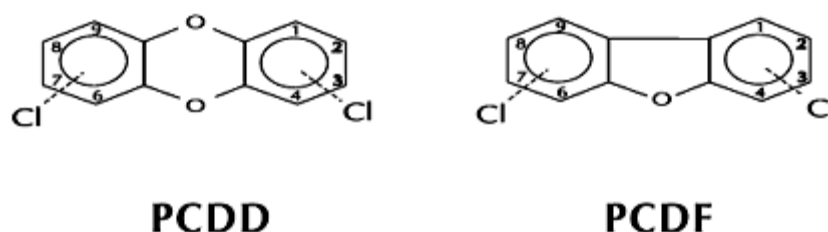


Figura 3 - Estruturas das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzo-furanos policlorados (PCDF).

3.1.4 Propriedades físico-químicas dos PCB

Dentre as principais propriedades físico-químicas usadas para descrever o comportamento químico dos PCB no meio ambiente estão: pressão de vapor, solubilidade em água e coeficiente de partição octanol-água. Esses parâmetros são importantes e frequentemente usados, pois através deles é possível entender a dinâmica dos contaminantes nos vários compartimentos ambientais como: solo, sedimentos, água, ar e biota (MACKAY et al.; 1997).

Observando a Tabela 2, nota-se que as pressões de vapor dos congêneres de PCB são relativamente baixas (SHIU; MACKAY, 1986) e diminuem com o aumento da massa molecular, mostrando a tendência que os PCB mais leves têm de se volatilizar enquanto que os mais pesados são mais estáveis. A solubilidade em água indica quanto uma determinada substância irá se dissolver na água e observa-se que também ela diminui com o aumento da massa molecular, pois os PCB mais pesados e mais clorados tem baixa solubilidade em água (RUELLE; KESSELRING, 1997) sendo lipossolúveis. Os PCB tendem a se acumular nas frações orgânicas e o

seu equilíbrio de partição entre lipídio e água, como dos outros POP, pode ser estimado por meio do coeficiente de partição octanol-água, como uma medida de sua hidrofobicidade (AXELMAN et al., 1997), o qual aumenta com o aumento da massa molecular e da porcentagem de cloro; quanto mais alto o K_{ow} (>4), maior o potencial de bioacumulação dos poluentes orgânicos persistentes (MACKAY, 1982).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos PCB (PEREIRA, 2004).

Congêneres de PCB	MM	%Cloro	Pv	PK _{ow}	S
Mono	188,7	18,8	2200 – 920	4,5 – 4,7	1300 – 7000
Di	223,1	31,8	370 – 75	5,0 – 5,6	54 – 790
Tri	257,6	41,3	110 – 13	5,6 – 6,1	15 – 640
Tetra	292,0	48,6	18 – 4,4	5,9 – 6,7	19 – 170
Penta	326,4	54,3	5,3 – 0,88	6,4 – 7,5	4,5 – 12
Hexa	360,9	58,9	1,9 – 0,2	7,1 – 8,3	0,44 – 0,91
Hepta	395,3	62,8	0,53 – 0,05	7,9	0,47
Octa	429,8	66,0	0,08 – 0,009	8,4 – 8,6	0,18 – 0,27
Nona	464,2	68,7	0,032 – 0,011	9,1	0,11
Deca	498,7	71,2	0,0056	9,6	0,016

MM = Massa Molecular [g/mol];
Pv = Pressão de vapor à 25°C [Pa];
PK_{ow} = Coeficiente de partição de água/octanol (-Log K_{ow});
S = solubilidade d' agua 25°C [µg/L].

3.1.5 Estimativa do Estoque de PCB

Quanto ao acúmulo de PCB no meio ambiente, segundo Penteado e Vaz (2001), estima-se que a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foram utilizados em transformadores e capacitores elétricos, 15% para fluidos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entraram para o meio ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos elétricos antigos (PENTEADO; VAZ, 2001).

O Brasil nunca fabricou óleo à base de PCB; no entanto, até 1981 importou 98.000 toneladas. Recentemente, o Ministério do Meio Ambiente fez um levantamento e estima que tenham sido processados no Brasil e exportados para tratamento no Reino Unido, aproximadamente 30.000 toneladas desses óleos, remanescendo, portanto um total de 68.000 toneladas (MMA, 2012).

3.1.6 Limites aceitáveis de PCB no meio ambiente

As preocupações ambientais já vinham sendo discutidas desde a convenção de Estocolmo, em 1972; no final da década de 80 foi estabelecido o conceito de multifuncionalidade do solo; no início dos anos 90 Holanda foi um dos primeiros países a ter uma lei específica para valores de qualidade para os compartimentos ambientais: solo e água subterrânea. Foram criados alguns conceitos como: valor de referência, valor de intervenção e valor de alerta (CETESB, 1999).

No Brasil, o primeiro estado a definir seus valores de referência foi o Estado de São Paulo em 2001, e em 2009 foi publicada a Resolução CONAMA Nº 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas em todo o território nacional (CETESB, 2005). Para PCB, esses valores se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo e publicados na Resolução CONAMA 420/2009 (CETESB, 2005).

Substância	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					Água subterrânea (µg.L ⁻¹)
	Referência	Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola ¹	residencial	industrial	
PCB total	na ²	0,0003	0,01	0,03	0,12	3,5

(1) Área de proteção máxima

(2) na – não se aplica a referência de qualidade para PCB.

Para materiais sólidos, a Convenção de Estocolmo e o Ministério do Meio Ambiente (2008) classificam como materiais não PCB aqueles contendo concentração abaixo de 50 ppm, e como de baixa concentração de PCB aqueles contendo de 50 a 500 ppm de PCB. E ainda cita que o exemplo mais comum de material contaminado com baixo nível de PCB são os transformadores elétricos para instalação em postes, como visto na Figura 4. Segundo o MMA (2008), esses transformadores nunca foram manufacturados com PCB, mas muitos deles sofreram contaminação cruzada durante a manutenção junto a equipamentos que contiveram PCB.

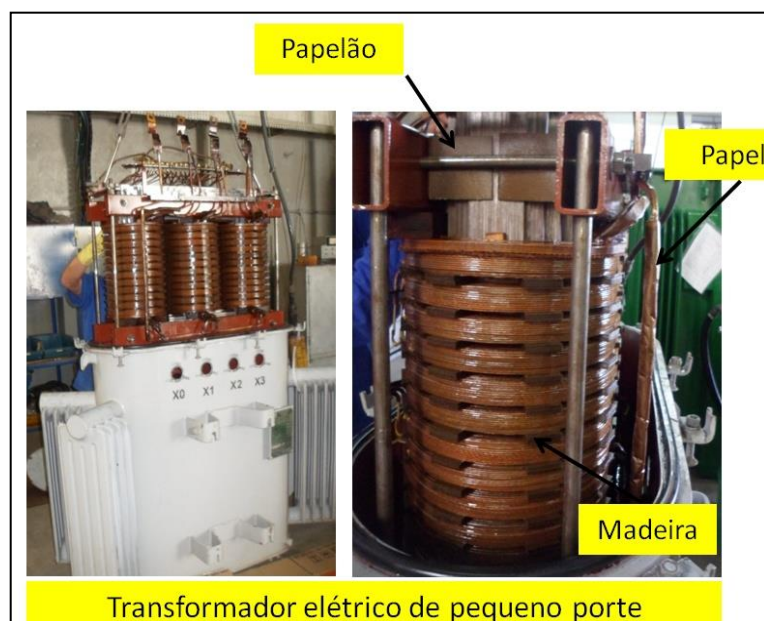


Figura 4 - Materiais sólidos que entraram em contato com PCB.

Poucos trabalhos são encontrados nessa área de descontaminação de resíduos sólidos com PCB. No artigo de Chikushi et al. (2012), os autores justificaram a escolha de três materiais para realização de testes de extração por três diferentes métodos: papel, madeira e concreto. O papel é muitas vezes utilizado para o isolamento em transformadores que contem PCB. A madeira e o concreto podem ser contaminados com óleo de transformador onde há vazamentos sobre paletes de madeira e piso de concreto em áreas de armazenamentos de PCB. Eles relatam ainda que o Ministério do Meio Ambiente (Japão) sugere que PCB em resíduos sólidos e em amostras de sedimento devem ser extraídas com água. No entanto, eles obtiveram boas recuperações pelo método extração com fluido supercrítico, e estas recuperações foram muito melhores do que as obtidas pela extração convencional com água; já os resultados obtidos por extração com solvente convencional (hexano) foram semelhantes aos resultados da EFS. Deve-se destacar que o método EFS utiliza menor quantidade de solvente orgânico e foi mais rápido do que a extração com solvente convencional.

3.2 Extração convencional

O primeiro aparelho desenvolvido para a extração pelo método *Soxhlet* foi construído em 1879 por Franz Von Soxhlet. Esta técnica tradicional tem como vantagens a metodologia simples e a constante renovação do solvente durante a extração (LUQUE DE CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998). Esta técnica é considerada clássica, possui altos índices de recuperação e a instrumentação não é cara, havendo, no entanto, o problema de gasto de solvente (SANTOS, 2000).

A extração por *Soxhlet* é usada geralmente para comparar a eficiência de extração supercrítica.

Silva (2008) comparou a eficiência da extração de PCB em madeira pelo método convencional e com fluido supercrítico. Nas extrações com hexano como solvente pelo método Soxhlet o percentual médio de remoção de PCB foi de $96,3 \pm 0,1\%$ para sete horas de extração, e para as extrações usando dióxido de carbono

supercrítico nas condições de 200 bar, 70 °C e 3 g de CO₂/min teve rendimento médio de 95,1 ± 0,5 % em duas horas de extração.

3.3 Extração com fluido supercrítico

A extração com fluidos supercríticos já vem sendo estudada e utilizada desde o final do século XIX (MONTEIRO, 1999, apud GALVÃO, 2004), sendo que, a partir da década de 70 do século XX, ela foi mais explorada devido à necessidade do mercado (MONTEIRO, 1995, apud GALVÃO, 2004) em substituir processos convencionais de extração, uma vez que estes deixam resíduos de solventes, provocando alterações no produto extraído (SOUZA, 2001).

A partir de 1986, a extração com fluido supercrítico começou a ser aplicada na extração de poluentes orgânicos persistentes (POP) em amostras ambientais (HAWTHORNE; MILLER, 1986).

A literatura apresenta uma grande quantidade de trabalhos sobre extração supercrítica aplicada para a análise de poluentes. Os estudos de interesse para a presente pesquisa são os relacionados a processos de extração com finalidade de tratar os resíduos sólidos. Foram encontrados documentados nas fontes consultadas alguns sistemas de grande escala para aplicações ambientais como, por exemplo, a empresa EnSCO, que usou EFS em larga escala para o tratamento de rejeitos industriais sólidos (Phelps et al 1996). Como parte do programa *Superfund Innovative Technology Evaluation* (SITE) nos Estados Unidos onde sistemas EFS foram operados em escala piloto e PCB foram removidos com sucesso em sedimentos contaminados de zonas portuárias (EPA, 1990).

Unidades em escala piloto de EFS também demonstraram êxito no tratamento de resíduos perigosos (hidrocarbonetos) em refinarias de petróleo e plantas petroquímicas (EPA, 1990).

Alonso et al. (2002) realizaram extração com fluido supercrítico em um sistema em escala piloto, semi-contínuo, com três reatores de 90 litros em série,

para tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos. Os autores citaram como vantagem do uso da técnica que o solvente de extração pode ser facilmente recuperado usando uma unidade de recompressão e reciclo para uso em subsequentes extrações. Outra vantagem em comparação com outras técnicas térmicas utilizadas para correção de solo, é que a EFS exige menos energia e preserva a estrutura e a composição do solo.

Cocero et al. (2000) realizaram a remediação de solos com hidrocarbonetos usando CO₂ em um processo de extração supercrítica seguido de adsorção em carvão ativado, com o objetivo de reduzir os níveis de poluição dos solos, deixando-os abaixo dos níveis legais. Segundo esses autores, este processo permite a concentração do poluente para sua posterior eliminação e admite que o solo recuperado possa voltar para o seu ambiente natural, pois a extração supercrítica não altera a estrutura e os nutrientes do mesmo, deixando-os relativamente intactos. No entanto, a alternativa do processo de adsorção torna-se atraente apenas para baixas concentrações de poluentes no solo. A temperatura de extração utilizada foi entre 30 e 60°C, com temperatura de adsorção de 50 °C e pressão de 260 a 270 bar, com concentração inicial de poluentes do solo por volta de 17 000 ppm (mg / kg) (hidrocarbonetos totais). O solvente utilizado foi o CO₂, com vazão entre 5 e 15 kg/h. Essas condições foram definidas respeitando as dimensões de concepção da planta piloto, que foi projetada para operar em pressões abaixo de 300 bar, em temperaturas menores do que 80°C e vazão de CO₂ de 1 a 20 kg/h. O extrator operava em dois passos integrados: extração supercrítica, utilizando CO₂ como solvente e, em seguida, adsorção dos poluentes em carvão ativado. Conservava-se o sistema em condições quase isobáricas com recirculação de CO₂. Foram utilizadas nos experimentos duas amostras: um solo contaminado com hidrocarbonetos provenientes de uma indústria petroquímica e um solo contaminado em laboratório com óleo diesel; os dois solos tinham as mesmas características. Os resultados mostraram que aumentos de temperatura melhoraram as taxas iniciais de extração; foi também visto que a temperatura de extração deve ser menor que a temperatura de adsorção. A temperatura ideal de extração foi de 40°C, sendo utilizados 1 kg de solo contaminado no vaso extrator e 360 g de carvão ativado no vaso de adsorção, e vazão de solvente 15,8 kg CO₂ / (kg solo) h, alcançando assim um rendimento de

95%. O tempo estudado no processo foi de 60 minutos. Ao analisar esse trabalho foi vista a aplicação da técnica de extração supercrítica no tratamento de amostra ambiental real e simulada em laboratório; mesmo no solo real com contaminação antiga houve um bom rendimento.

Yak et al. (1999) realizaram a remediação de amostras de areia e de solo contaminados, através de extração com fluido supercrítico seguido de γ -radiólise para destruir PCB extraído das matrizes contaminadas. Essa técnica se mostrou como uma alternativa efetiva e economicamente viável para o tratamento de areia e solo contendo PCB. O composto de referência usado como contaminante foi o 2, 2', 6, 6' – tetraclorobifenila (BZ #54). Nesse trabalho foram utilizadas amostras contaminadas em laboratório. Para a contaminação simulada, foram pesados 20 g de solo e em seguida adicionado isooctano até o material ficar completamente submerso no solvente. Depois uma quantidade pré-definida do contaminante, BZ #54 foi diluída em isooctano e foi adicionado à mistura. O solo foi seco por uma lâmpada de 75 Watts de potência e sob agitação para produzir uma concentração uniforme de 0,5 mg de BZ #54 por grama de solo. As condições usadas no processo foram: temperaturas de 60, 100 e 150 °C e 200 bar e vazão de solvente de 1 mL de CO₂/min; as taxas de extração nessas condições foram de 91, 97 e 98% em areia e 65, 65 e 93% em solos. O tempo de extração foi de 30 minutos de extração estática e 30 minutos de extração dinâmica. Analisando os resultados da extração, foi visto que a eficácia de remoção do BZ #54 em areia do mar foi maior do que em solo, independente da temperatura escolhida, provavelmente devido à areia ter menor quantidade de matéria orgânica do que o solo. Depois de realizada a extração com fluido supercrítico foi realizada descloração do poluente através de radiação. A dose absorvida foi de 500 kGy (a unidade Gray equivale a um Joule de energia por quilograma de material irradiado). A descloração foi realizada em três amostras com diferentes concentrações: 86,4, 89,8 e 84,2 mg de BZ #54 por mL de isooctano, resultando nas seguintes eficiências de redução: 99,8, 99,6 e 99,5% respectivamente, mostrando que esse método é eficaz na destruição de PCB. Assim, o processo de extração com fluido supercrítico combinado com radiação oferece uma solução atrativa ao tratamento de materiais contaminados com PCB.

Montero et al. (1996) fizeram uma avaliação econômica do processo de EFS para remediação de solos contaminados. O objetivo principal desse estudo foi o de desenvolver ampliação de escala, saindo de uma escala laboratorial para a produção de equipamentos de escala industrial. Os solos foram contaminados com naftaleno e 1,2,4 – trimetilbenzeno. No procedimento realizado, as condições foram: pressão de 103 bar e temperatura de 45°C para o solo contaminado com naftaleno, e 121 bar e 35°C para o 1,2,4 – trimetilbenzeno. Os estudos mostraram que a recuperação do material extraído depende da taxa de vazão do solvente. Esse processo foi utilizado como modelo para uma simulação do processo em escala industrial. A simulação foi realizada utilizando o software MATHEMATICA (versão 2.2.2). Após essa simulação ter sido realizada, foi visto que a extração com fluido supercrítico é uma alternativa viável para a remediação e restauração de solos contaminados.

Na literatura também foram vistos alguns trabalhos relacionados à descontaminação de madeira.

Leblanc et al. (1999) fizeram uso da extração com fluido supercrítico para determinação de pentaclorofenol em amostras de madeira. Os melhores resultados foram em torno de 70 a 75% de eficiência de extração, e foram obtidos nas seguintes condições: temperatura de 120 °C, densidade de CO₂ de 0,65 g/mL, vazão de solvente de 1mL/min e 10% de metanol como co-solvente. O pentaclorofenol (PCF) é um composto muito tóxico e, dentre os clorofenóis, foi usado amplamente como fungicida na preservação de madeira durante décadas. A madeira por sua vez é uma matriz complexa composta de celulose e de lignina, a qual, com sua longa cadeia polimérica, possui muitos grupos funcionais polares, tais como: fenóis, carbonilos e álcoois. Estes grupos necessitam ser quebrados por um solvente que modifique a polaridade do fluido de extração (CO₂). O modificador usado nesse trabalho foi o metanol.

El-Fatah et al. (2004) estudaram a extração de metais pesados via EFS de madeiras tratadas com CCA (cobre, cromo e arsênio), que é usado como preservativo contra insetos e fungos. As condições da EFS foram: 240 bar e 60°C, obtendo-se resultados de eficiência de 63,5, 28,6 e 31,3% para extração de cobre, cromo e arsênico respectivamente. Foi usado o CO₂ supercrítico com um agente

quelante organofosforado (Cyanex 302), pois quando os íons metálicos são complexados com ligantes orgânicos, o CO₂ supercrítico dissolve mais facilmente o complexo metálico. Os autores enfatizam que esse trabalho é de grande importância pois a madeira contaminada deixada no meio ambiente sem nenhum tratamento provoca vários problemas, contaminando o solo, o ar, a água subterrânea, conseqüentemente afetando a saúde humana.

Wang e Chiu (2008) melhoraram o método para a remoção de CCA (cobre, cromo e arsênio) de madeira. Esse método foi realizado através da extração com fluido supercrítico a 200 bar e 60°C, usando CO₂ como solvente e um agente quelante organofosforado (Cyanex 302). Sendo 20 minutos de extração estática e 40 minutos de extração dinâmica. A eficiência relacionada aos elementos foi de: 95% (Cu), 66% (As) e 50% (Cr), após oito extrações em batelada.

Vê-se então, a grande possibilidade de se usar a extração com fluido supercrítico em madeira e com rendimentos promissores.

3.3.1 Fluido supercrítico

Um fluido supercrítico (FS) é definido como sendo um fluido que se encontra acima do seu ponto crítico, ou seja, acima da sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) (SMITH; VAN NESS, 2000).

Acima do ponto crítico, algumas propriedades da substância, como densidade e viscosidade, são intermediárias entre um gás e um líquido. O fluido adquire densidade similar à de um líquido (facilita a solubilização), compressibilidade parecida com a de um gás e viscosidade baixa. Essas propriedades, juntamente com a alta difusividade, resultam no aumento da sua capacidade de penetração na matriz onde se encontra o soluto (SKOOG; LEARY, 1995), como pode ser visto na Tabela 4.

Uma das propriedades mais importantes de um fluido supercrítico está relacionada à sua alta densidade e a sua capacidade de dissolver moléculas não-

voláteis de alta massa molar (SKOOG; LEARY, 1995). Além disso, a alta taxa de transferência de massa garante extrações rápidas.

Outra característica do fluido supercrítico é que sua densidade pode ser ajustada variando os valores de temperatura e pressão, enquanto a densidade de um líquido só é alterada pela adição de outros solventes ou com a variação da temperatura (SOCANTAYPE, 1996).

Dentre os solventes usados como fluido supercrítico o dióxido de carbono é o mais utilizado devido às suas baixas propriedades críticas (31,1°C e 73,8 bar); na temperatura ambiente (25 °C e 1 bar) este assume o estado gasoso. Além disso, o CO₂ é um solvente inerte, não reagindo com a substância extraída, sendo facilmente removido por redução da pressão ou ajuste da temperatura (CHAUDOT et al., 1997). E ainda não é inflamável e tem estabilidade química em estado supercrítico (CLIFFORD, 1998).

Tabela 4 - Propriedades físicas associadas a diferentes estados do fluido (Brunner, 2005).

Estado	Densidade (g/cm³)	Difusividade (cm²/s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gás			
P = 1 bar T = 15 – 30 °C	(0,6-2) × 10 ⁻³	0,1 – 0,4	(1 – 3) × 10 ⁻⁴
Líquido			
P = 1 bar T = 15 – 30 °C	0,6 – 1,6	(0,2 – 2) × 10 ⁻⁵	(0,2 – 3) × 10 ⁻²
Supercrítico			
P = P _c , T = T _c	0,2 – 0,5	0,7 × 10 ⁻³	(1 – 3) × 10 ⁻⁴
P = 4P _c , T _c = T	0,4 – 0,9	0,2 × 10 ⁻³	(3 – 9) × 10 ⁻⁴

Na Figura 5 pode-se visualizar um diagrama de fases de uma substância pura, em particular para o CO₂, onde estão indicados o ponto tríplice e crítico.

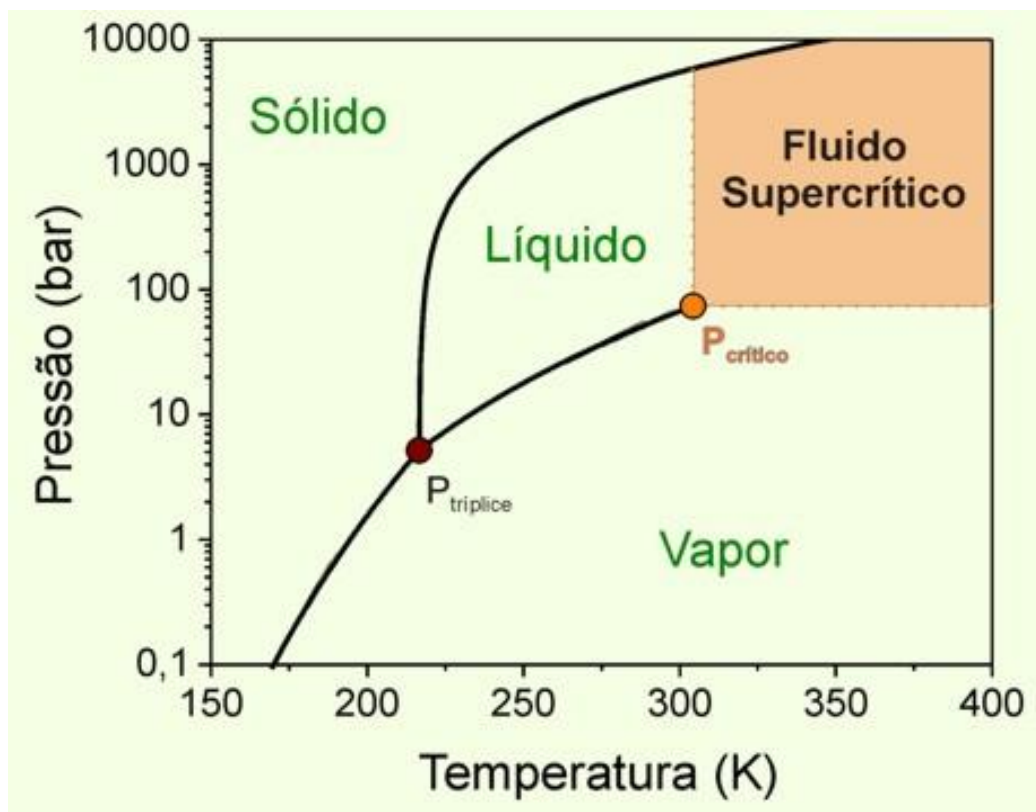


Figura 5 - Esquema do diagrama de fases do CO₂ puro, fonte: GPQA-USP, 2013.

As propriedades críticas têm valores particulares para determinadas substâncias, por exemplo, como mostrado na Tabela 5.

O CO₂ é obtido em grandes quantidades como um subproduto da fermentação, combustão e da síntese da amônia, e seria liberado para a atmosfera se não tivesse outros usos na indústria, sendo considerado um substituto ambientalmente amigável para outros solventes orgânicos (CLIFFORD, 1998).

Tabela 5 - Parâmetros críticos de alguns compostos úteis como fluidos supercríticos.

Solvente	T_c (°C)	P_c (bar)	ρ_c (g/mL)
Xenônio	16,6	57,6	1,10
Trifluorometano	25,9	46,9	0,52
Clorotrifluorometano	29,0	38,7	0,58
Dióxido de carbono	31,0	72,9	0,47
Óxido nitroso	36,5	71,7	0,45
Hexafluoreto de Enxofre	45,5	37,1	0,74
Clorodifluorometano	96,4	48,5	---
Propano	96,8	42,4	0,22
Amônia	132,4	111,3	0,24
Triclorofluorometano	198,0	43,5	---
Água	374,0	217,7	0,30

3.4 Comportamento da solubilidade de substancias não voláteis

A explanação sobre o comportamento geral da solubilidade de substâncias não voláteis será discutida em função da temperatura e pressão.

O comportamento da solubilidade de um soluto pesado em função da pressão em três diferentes temperaturas constantes é ilustrado na Figura 6. Na qual há uma queda inicial da solubilidade a baixas pressões, AB, quando há pouco solvente presente. À medida que o solvente é adicionado e o soluto é diluído sem ser muito solvatado, a solubilidade cai no sentido B. Esta queda inicial acontece em pressões muito baixas para solutos de baixa volatilidade, e em muitos casos será virtualmente coincidente com a pressão igual a zero. A segunda característica é um aumento da

solubilidade em BC. Esse aumento é devido à solvatação, resultante das forças de atração entre as moléculas de solvente e soluto. Perto da pressão crítica do solvente há uma porção íngreme, em que a sua densidade aumenta mais rapidamente. Depois disso, a solubilidade pode ser aproximadamente constante, representado por CD. Esse comportamento é característico dos dados de solubilidade de misturas de hidrocarbonetos de baixa volatilidade com solventes supercríticos (CLIFFORD, 1998).

O mínimo na solubilidade ocorre a diferentes temperaturas para compostos distintos, que por vezes facilita a separação. A temperatura do mínimo também muda com a pressão para o mesmo composto, movendo-se geralmente a pressões mais elevadas. Isto pode fazer com que as isotermas de solubilidade versus pressão se inverta, como mostrado na Figura 6 dando origem ao chamado efeito cross-over (CLIFFORD, 1998).

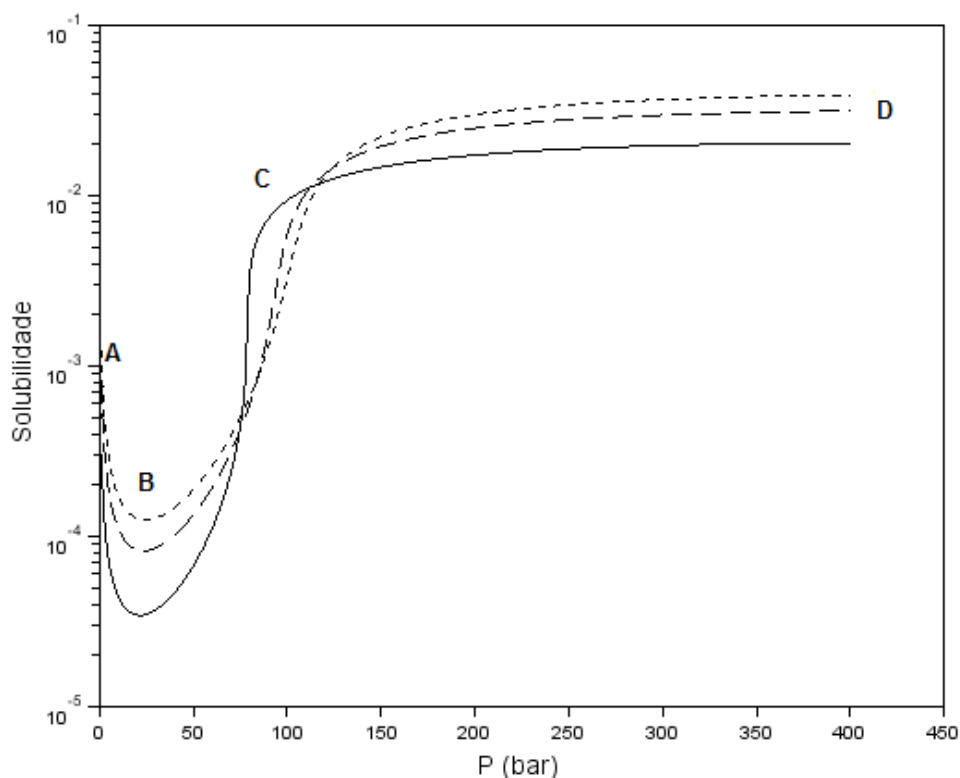


Figura 6 - Comportamento genérico da solubilidade em função da pressão em três diferentes temperaturas constantes.

A solubilidade varia com a temperatura, à pressão constante como mostrado na Figura 7, a solubilidade inicialmente está caindo, chegando a um mínimo, e depois sob novamente. A solubilidade num fluido supercrítico depende de dois fatores principais: a pressão de vapor do soluto e o efeito de solvatação do fluido, que depende da densidade. A queda ocorre a temperaturas mais baixas, quando a densidade desce, reduzindo o efeito de solvatação para uma extensão maior do que a que é compensada pelo aumento da pressão de vapor. No entanto, o aumento da pressão do vapor, que é aproximadamente exponencial e dependente da temperatura absoluta, assume o comportamento, pois tem efeito predominante sobre a densidade, invertendo a tendência (CLIFFORD, 1998).

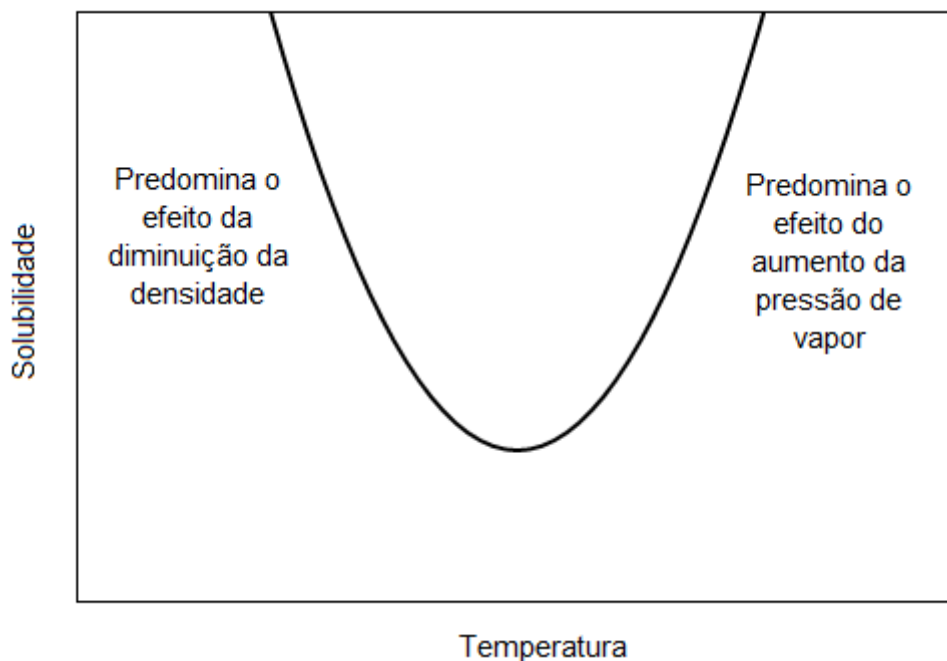


Figura 7 - Comportamento da solubilidade em fluido supercrítico em função da temperatura com pressão constante.

3.5 Modelagem termodinâmica

Jha e Madras (2005) estudaram o equilíbrio de fases de alta pressão em misturas binárias de dióxido de carbono e de vários líquidos e sólidos, tais como benzeno, tolueno, m-xileno, clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, álcoois de baixo peso molecular, amidas e hexaclorobenzeno, a várias temperaturas e pressões. Esses sistemas foram modelados usando a equação de estado de Peng-Robinson com regras de mistura quadráticas. Embora essa técnica de modelagem não seja nova, a principal conclusão do estudo é que os dois parâmetros ajustáveis, k_{ij} e l_{ij} , variam linearmente com a adição de grupos funcionais. Além disso, os parâmetros são ajustados de forma que sejam quase independentes da temperatura e possam ser utilizados para uma gama de temperaturas para os sistemas considerados neste estudo.

No presente estudo para a modelagem termodinâmica para determinar a solubilidade do óleo Ascarel no CO_2 -SC; foram necessárias as propriedades críticas (T_c , P_c e V_c), o fator acêntrico (ω) e o ponto de fusão (T_f) de cada componente, bem como as condições de pressão, temperatura e composição do sistema. Com esses valores pode-se determinar a solubilidade juntamente com os valores de P_{sat} (pressão de vapor/saturação) e V_{sat} (volume molar na saturação) do soluto. Como resultado temos valores dos parâmetros ajustados k_{ij} , l_{ij} , A e B (Clausius-Clapeyron) e ainda a solubilidade individual de compostos em dióxido de carbono supercrítico; a soma desses valores individuais resulta na solubilidade do óleo Ascarel®. Para realização dos cálculos foi usado o programa Scilab versão 5.3.3.

3.5.1 Determinação das propriedades críticas do óleo Ascarel

As propriedades críticas do óleo ascarel foram determinadas pelo método de contribuição de grupo de Joback, apresentado por Poling et al. (2001), para cada uma de suas espécies individuais considerando as mais presentes na mistura (tri e tetraclorobenzeno e tetra, penta, hexa e heptaclorobifenila).

Esse método de estimação de propriedades críticas está relacionado aos grupos, como por exemplo, para o tetraclorobenzeno tem-se (2 =CH; 4 =C; 4 Cl), para o hexaclorobifenila (4 =CH; 8 =C; 6 Cl) e heptaclorobifenila (3 =CH; 9 =C; 7 Cl) como mostrado na Figura 8.

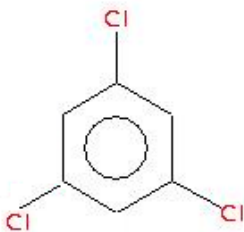
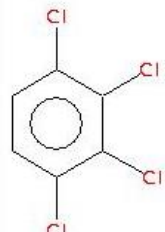
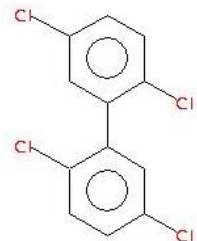
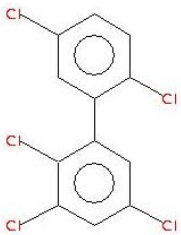
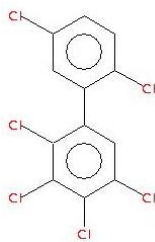
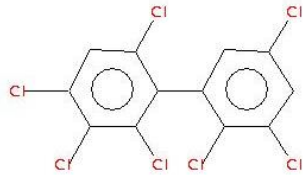
<p>1,3,5 triclorobenzeno</p>  <p>3 =CH; 3 =C; 3 Cl</p>	<p>1,2,3,4 tetraclorobenzeno</p>  <p>2 =CH; 4 =C; 4 Cl</p>	<p>2,2',5,5' tetraclorobifenila</p>  <p>6 =CH; 6 =C; 4 Cl</p>
<p>2,2',3,5,5' pentaclorobifenila</p>  <p>5 =CH; 7 =C; 5 Cl</p>	<p>2,2',3,4,5,5' hexaclorobifenila</p>  <p>4 =CH; 8 =C; 6 Cl</p>	<p>2,2',3,3',4,5',6 heptaclorobifenila</p>  <p>3 =CH; 9 =C; 7 Cl</p>

Figura 8 - Fórmula estrutural dos Congêneres de PCB.

Para a estimação de propriedades críticas tem relevância ainda as características da estrutura que podem ser associadas aos átomos, grupos atômicos, tipo de ligação dentre outros; a cada um deles é dado um peso no cálculo da propriedade.

As equações (1) a (3) descrevem as expressões para determinação das propriedades requeridas. A temperatura está em Kelvin e a pressão em bar.

$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad (1)$$

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032 n_A - \sum \Delta P_c \right)^{-2} \quad (3)$$

Onde, T_b é a temperatura normal de ebulição, T_c é a temperatura crítica e P_c é a pressão crítica. n_A representa o número total de átomos na molécula. Os valores de ΔT_b , ΔT_c e ΔP_c são calculados pela soma das contribuições dos vários átomos ou grupos de átomos, de acordo com o método desenvolvido por Joback e valores tabelados por Poling et al. (2001).

3.5.2 Determinação do fator acêntrico

Os fatores acêntricos (ω) foram estimados pelo método de Ambrose e Walton (1989), de acordo com as Equações (4 - 7) a seguir. P_c é a pressão crítica, e $f(0)$ e $f(1)$ são funções reduzidas da temperatura normal de ebulição (T_{br}) (POLING et al, 2001), definidos pela equação 7.

$$\omega = - \frac{\ln(P_c/1,01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (4)$$

$$f^{(0)} = T_{br}^{-1} \left(-5,97616 \tau + 1,29874 \tau^{1,5} - 0,60394 \tau^{2,5} - 1,06841 \tau^5 \right) \quad (5)$$

$$f^{(1)} = T_{br}^{-1} \left(-5,03365 \tau + 1,11505 \tau^{1,5} - 5,41217 \tau^{2,5} - 7,46628 \tau^5 \right) \quad (6)$$

$$\tau = 1 - T_{br} \rightarrow T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (7)$$

3.5.3 Determinação do volume do líquido saturado (V_{sat})

A equação de Rackett modificada (SPENCER; DANNER, 1972) propõe determinar o volume líquido saturado como função da temperatura, temperatura crítica, volume crítico e fator acêntrico (POLING et al., 2001). Uma correção de 0,867 foi aplicada para corrigir o volume do líquido para volume do sólido, baseado nos valores experimentais de uma série de compostos mono e poliaromáticos encontrados no banco de dados do DIPPR (DAUBERT; DANNER, 1989).

$$V^{sat} = V_c (0,29056 - 0,08775\omega) (1 - T/T_c)^{2/7} \quad (8)$$

3.5.4 Determinação pressão de vapor (P_{sat})

O método de cálculo de P^{sat} (Pa) foi baseado na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron com os parâmetros A e B baseados nos valores apresentados em Site (1997). Os dados experimentais de pressão de vapor (Pa) e temperatura (K) dos compostos puros foram obtidos no banco de dados DIPPR (DAUBERT; DANNER, 1989).

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (9)$$

Tendo em vista a demanda por melhoria na correlação dos dados de solubilidade e melhor descrição da temperatura, os parâmetros A e B foram reestimados.

3.5.5 Equação de estado Peng-Robinson (PR)

As equações de estado cúbicas têm sido geralmente utilizadas para correlacionar dados de equilíbrio de sistemas que apresentam um elevado grau de complexidade para uma análise de equilíbrio de fases, sobretudo em condições supercríticas. Poucos trabalhos disponíveis na literatura aberta, como Yu (2005), tratam estes sistemas com PCB adequadamente, com seus respectivos desvios da idealidade. Neste estudo foi incluída a modelagem de sistemas de interesse com as equações de estado de Peng-Robinson (PR), com as regras de mistura correspondentes. A Equação 10 foi aplicada com as regras de mistura quadráticas, de acordo com as Equações 11 - 15 (SANDLER, 2006).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (10)$$

O parâmetro $a(T)$ representa as interações entre as moléculas com a temperatura e b representa o volume ocupado pelas moléculas (co-volume).

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (11)$$

$$a_i(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (12)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54227\omega - 0,26992\omega^2 \right) \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (13)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (14)$$

$$b_i = 0,0778 \frac{R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (15)$$

T_r é a temperatura reduzida, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e ω é o fator acêntrico. R denota a constante universal dos gases ideais.

No caso de misturas, os parâmetros a e b são obtidos através das regras de mistura quadráticas, Equações 16 e 17, onde N é o número de componentes da mistura e y_i e y_j as frações molares.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} \quad (16)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j b_{ij} \quad (17)$$

Para o ajuste dos parâmetros de interação binária usam-se as regras de combinação geométrica e aritmética para os coeficientes cruzados, a_{ij} e b_{ij} , como mostram as Equações 18 e 19.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \cdot (1 - l_{ij}) \quad (19)$$

Onde, k_{ij} e l_{ij} são parâmetros binários ajustáveis, com $k_{ij}=k_{ji}$ e $l_{ij}=l_{ji}$. Ou seja, estas regras de mistura quadráticas contêm, no máximo, dois parâmetros de interação binária, que são ajustáveis aos dados de equilíbrio de misturas binárias.

3.5.6 Equação da solubilidade

A solubilidade de um líquido ou sólido em um gás ou fluido supercrítico (FS) pode ser calculada como descrito pela Equação 21 para moderada e alta pressão (SANDLER, 2006). No caso do óleo Ascarel®, ele se apresenta como um líquido viscoso.

Nesse estudo foi considerando o critério de isofugacidade (Equação 20). A relação entre a pressão de vapor e a pressão total pode ser definida como a solubilidade ideal (y_i^{id}) Equação (22), e o outro termo é chamado de *Enhancement*

factor (E), equação (23), que expressa o ganho de solubilidade operando em condições supercríticas, geralmente em alta pressão.

$$\hat{f}_i^{sc} = \hat{f}_i^s \approx f_i^s = \hat{\phi}_i^{sc} y_i P. \quad (20)$$

$$y_i^{sc} = \frac{P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i^{sat}(P - P_i^{sat})}{RT}\right]}{P \hat{\phi}_i^{sc}} \quad (21)$$

$$y_i^{id} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (22)$$

$$E = \frac{1}{\hat{\phi}_i^{sc}} \exp\left[\frac{v_i^{sat}(P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (23)$$

Esta equação é geralmente resolvida através de um processo iterativo, uma vez que a fração molar do soluto (y_i) aparece no coeficiente de fugacidade. O termo exponencial é o fator de Aumento E , v_i^{sat} é o volume molar do sólido, P é a pressão absoluta, P_i^{sat} é a pressão de saturação, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade nas condições de saturação e y_i^{sc} é a solubilidade do soluto.

3.5.7 Função Objetivo

Para a otimização dos valores de solubilidade foram usadas as Equações 21 e 24 para encontrar valores que minimizem o erro.

Devido os valores de solubilidade experimental dos compostos aromáticos em estudo serem muito baixos, optou-se por achar o erro relativo.

$$FO = \min = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}}{y_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (24)$$

N é o número de pontos dos dados experimentais. Para cada valor de y , o valor de y_i^{calc} é calculado a partir do modelo e comparado com o valor de y_i^{exp} que é a solubilidade observada experimentalmente. Sucessivamente os valores dos parâmetros são ajustados de maneira a minimizar a Função Objetivo (FO). O método de cálculo foi realizado iterativamente até a convergência do processo atingir uma tolerância desejada para o erro relativo da função objetivo. Os valores de *AARD* (Average Absolute Relative Deviation) foram avaliados para análise do desempenho da correlação frente à incerteza experimental, através da Equação 25.

$$AARD (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right) \quad (25)$$

Os valores ótimos foram então obtidos através da minimização da função objetivo. Para convergência global foi utilizado o algoritmo de Gauss-Newton com Levenberg-Marquardt (MAQUARDT, 1963).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi aprimorado de Silva (2008) e consistiu principalmente nas seguintes etapas: contaminação simulada, extração convencional (Soxhlet), extração com fluido supercrítico e análise dos extratos. A Figura 9 mostra as etapas da metodologia apresentada nessa pesquisa.

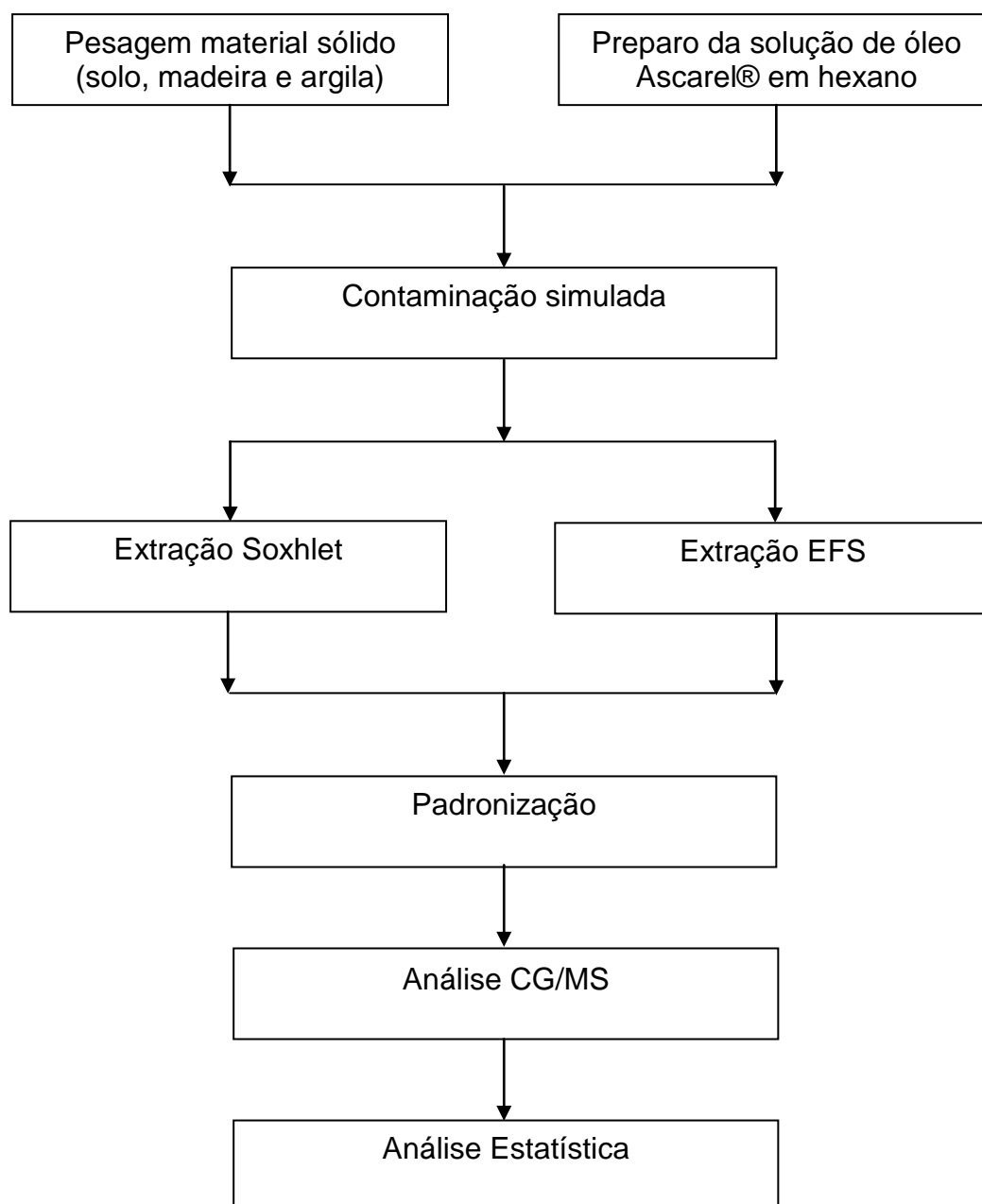


Figura 9 - Etapas da metodologia experimental de extração para descrever a descontaminação de matriz sólida.

4.1 Materiais avaliados

Os materiais sólidos contaminados com óleo Ascarel (mistura de PCB) foram: argila, solo e madeira para a realização das extrações.

4.1.1 Argila

As argilas organofílicas têm utilidade ambiental para a contenção de óleos e graxas em caso de derrames acidentais. Isso só é possível devido ao seu alto poder de adsorção. Ao se ligar a compostos orgânicos de baixa solubilidade em água forma-se uma barreira, limitando o movimento e deslocamento do poluente e impedindo a permeabilidade no meio ambiente. Devido à disponibilidade e abundância das argilas, podem-se considerar as mesmas como um adsorvente de baixo custo (BARAÚNA, 1991, AMARAL et al., 2010).

A natureza da matriz foi decisiva na escolha de fazer testes com argila, pois sendo uma matriz que tem afinidade com matéria orgânica, dificulta a remoção de poluentes orgânicos por extração supercrítica; com isso foi levantada a hipótese que as condições operacionais da extração supercrítica de PCB em argila podem ser usadas para solo argiloso real.

A argila NT-25 usada neste trabalho foi fornecida pela Bentonit União Nordeste S.A e suas características estão apresentadas na Tabela 6 (FAVRE, 2005 apud FIGUEIREDO, 2009).

Tabela 6 - Propriedades indicadas pelo fornecedor para a argila NT-25.

Características e propriedades típicas da argila	
Aspecto	Pó fino
Granulometria	40 a 200 mesh
Inchamento	Mín. 30 mL
pH	8 - 9

4.1.2 Solo

Solo é uma matriz ambiental que é facilmente contaminada quando o armazenamento, manuseio e/ou descarte de resíduos de PCB são feitos de maneira inadequada ou mesmo pelo abandono de tambores contendo óleo Ascarel provenientes de transformadores elétricos ou de outros equipamentos que utilizam esse óleo como isolante térmico e elétrico.

O solo utilizado nos experimentos foi usado em outros projetos de pesquisa (POLICARPO, 2008; SILVA, 2008) e apresenta as seguintes características, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Características do solo usado nos experimentos de extração.

Características e propriedades típicas do solo	
Composição	Argila (39,93%), Silte (9,01%), Areia (49,22%)
pH	5,0
Granulometria	abaixo de 2 mm (10 mesh)
Matéria Orgânica	8,32%
Área superficial específica	24,52 m ² /g

4.1.3 Madeira

Os equipamentos elétricos são constituídos, em sua maioria, por ferro, cobre, papel, borracha e madeira. Sendo assim, esses componentes com os quais as misturas de PCB ficam em contato direto são disseminadores em potencial de contaminação no meio ambiente. Por isso a madeira foi um dos materiais escolhidos para a realização das extrações.

A madeira utilizada foi uma mistura de Pinho (*Araucaria angustifolia*), Jatobá (*Hymenaea sp.*) e Timborana (*Clathrotropis Macrocarpa*). O material foi recolhido em uma serraria na cidade de Cubatão e não passou por nenhum tratamento nem

caracterização, apenas foi peneirado para se obter as partículas abaixo de 2 mm (# 10 Mesh); essa mesma madeira foi usada por Silva (2008).

4.1.4 Óleo Ascarel

O óleo Ascarel usado nos experimentos foi fornecido por uma empresa do ramo de eletricidade. As análises cromatográficas realizadas indicaram que eram duas amostras diferentes: Ascarel 1260 e Ascarel 1254; a primeira amostra apresentou predominância dos congêneres hexa e heptaclorobifenila, enquanto que na segunda amostra os congêneres penta e hexaclorobifenila se encontraram em maior quantidade. Na apresentação dos resultados está especificada qual amostra de óleo Ascarel foi usada em cada experimento.

4.2 Contaminação Simulada

O processo de contaminação simulada foi adaptado de Silva (2008) e Yak et al. (1999) e foi realizado da seguinte maneira: no material sólido previamente pesado foi adicionado hexano P. A. até que o material ficasse completamente submerso no solvente. Em seguida, o óleo Ascarel diluído em hexano era adicionado. Esse sistema foi então colocado em uma capela e mantido sob agitação mecânica, para homogeneizar ao máximo a concentração do poluente na respectiva matriz, até a evaporação do solvente hexano. Esse processo levava de 24 a 48 horas. Após a evaporação do solvente, a matriz sólida foi homogeneizada novamente utilizando um cadinho e um pistilo.

4.3 Processos de extração

4.3.1 Método convencional

Para realização das extrações pelo método convencional foram pesados 3 g de material contaminado diretamente em um cartucho poroso de celulose, que foi

acoplado a um béquer contendo 100 mL de solvente orgânico (hexano e acetona). A temperatura de extração foi a 180 °C na pressão atmosférica (~ 1 atm), com recirculação do solvente por aproximadamente 7 horas. As extrações convencionais foram realizadas pelo método Soxhlet em um extrator automático (Gerhardt, modelo Soxtherm Multistat / SX PC) de acordo com as instruções do manual do fabricante. O mesmo é apresentado na Figura 10. Na Figura 11 o foco é para o béquer de vidro contendo hexano e amostra de solo contaminado com PCB dentro do cartucho de celulose suportado por garras metálicas.



Figura 10 - Extrator automático (Gerhardt, modelo Soxtherm Multistat / SX PC).



Figura 11 - Béquer de vidro acessório do Extrator.

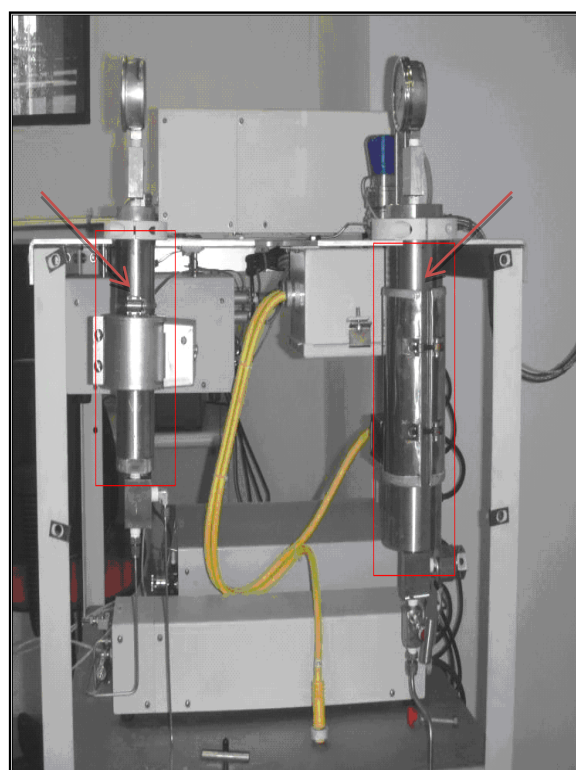
4.3.2 Método de extração com fluido supercrítico

Neste processo foi utilizado um equipamento de extração de fluido supercrítico (*Thar Technologies*, modelo SFE-100 System) nas seguintes dimensões: 100 (altura) × 60 (comprimento) × 60 (largura) cm, apresentado na Figura 12, que se encontra no CEPEMA-USP em Cubatão/SP. Os equipamentos e acessórios básicos constituintes dessa unidade de extração com fluido supercrítico

são: cilindro de gás (CO₂) com tubo pescador, trocador de calor (resfriador), bomba de CO₂, bomba de co-solvente, regulador de pressão eletrônico, célula de extração com capacidade para 100 mL, vaso de despressurização e coletor de extratos com capacidade de 250 mL; regulador de pressão manual, além de banho de refrigeração preenchido com etileno glicol e microcomputador para a automação do sistema. E ainda frequentemente usava-se um alicate bomba e uma chave boca 7/16 polegadas para abertura do vaso extrator.



(a)



(b)

Figura 12 - (a) Extrator supercrítico (*Thar Technologies*, modelo SFE-100 System), (b) foco para célula de extração, capacidade 100 mL (à esquerda) e vaso coletor de extratos, capacidade 250 mL (à direita).

A extração iniciou-se com o bombeamento de dióxido de carbono proveniente de um cilindro com tubo pescador. O CO₂ passa por um resfriador para se manter na fase líquida e possa ser bombeado; daí segue para o misturador de co-solvente e, em seguida, é aquecido e pressurizado até às condições desejadas. Para que o

sistema atinja o equilíbrio mais rápido eleva-se a vazão de CO₂ para 15 g/min por 5 a 10 minutos. Atingida a temperatura e pressão do processo, inicia-se a extração pela passagem do CO₂, a uma vazão de 2 a 3 g/min, pela célula extratora que contém a amostra (matriz sólida). Após o período de tempo estipulado, coleta-se o extrato em frascos para posterior análise em cromatografia gasosa com espectrômetro de massa. A Figura 13 mostra o fluxograma do processo.

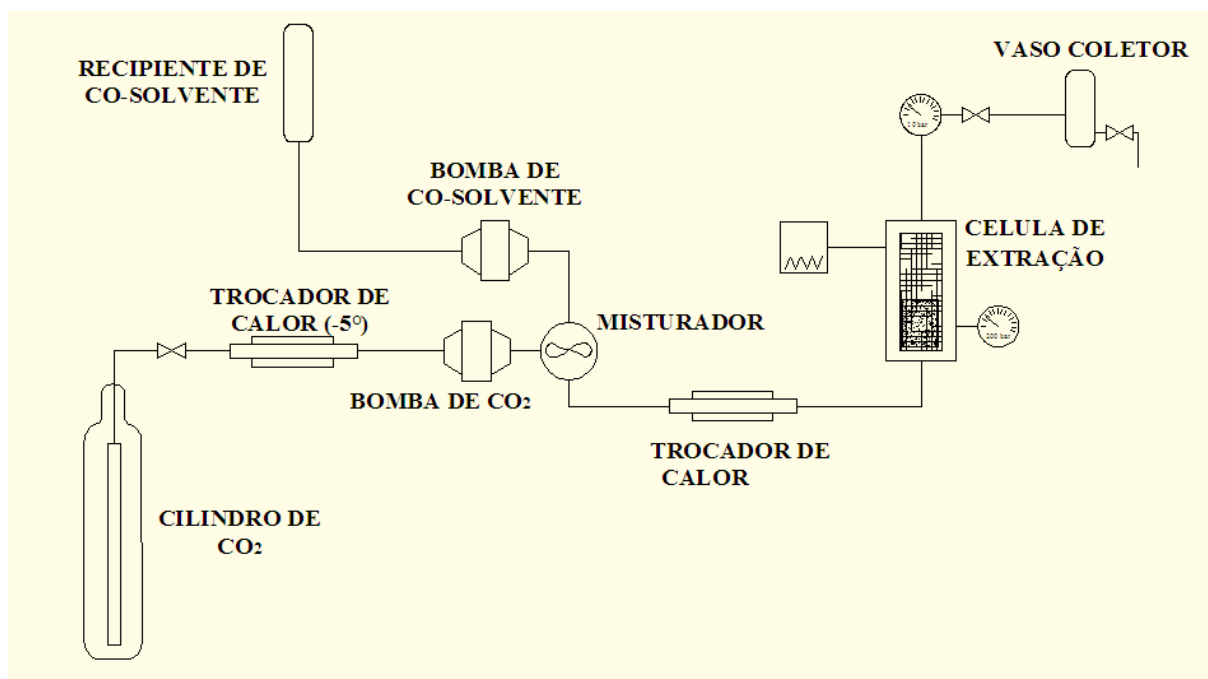


Figura 13 - Fluxograma do processo de extração supercrítica.

Para realização do planejamento experimental foi apresentado como referência o método EPA – 3562 (EPA, 2007), no qual se recomendam as seguintes condições para extração de PCB por EFS: pressão de 305 bar, temperatura de 80 °C e vazão de CO₂ de 1,75 g/min. A escolha do etanol como co-solvente foi determinada pela sua baixa toxicidade e baixo custo.

4.4 Padronização

Ao final de cada extração era necessário recircular etanol no extrator supercrítico para retirar todo resíduo de PCB e contabilizar o rendimento da

extração. A esse procedimento dava-se o nome de limpeza. Após o término da limpeza do extrator tinha-se como resultado um grande volume de etanol misturado com PCB. Para concentrar esse extrato foi utilizado um concentrador de amostra a vácuo modelo RapidVap® da LabConco (Figura 14), a 70°C, com velocidade de vórtice de 60 a 85% da capacidade de rotação do concentrador (500 rpm). Após a concentração padronizava-se o extrato, aferindo seu volume para 50 mL usando como solvente hexano P.A. Dessa solução padronizada retirava-se uma amostra de 1 mL (mistura de solvente/poluentes extraídos) e analisava-se via cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa.



Figura 14 - Concentrador de amostra modelo RapidVap da LabConco.

4.5 Análises por cromatografia gasosa e espectrometria de massa

As análises cromatográficas foram baseadas nos métodos EPA 8082A (EPA, 2007) e 8270C (EPA, 1996). Foi usado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM), modelo GC - CP 380 MS – Saturn 2200 da Varian. O detector de massa operou com fragmentação por impacto de elétrons (70eV) e monitoramento seletivo de íons (sim). Foi utilizada uma coluna capilar do tipo VF-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm; 5% diphenyl - and 95% dimethyl-polysiloxane).

As condições do método de análise cromatográfica foram: temperatura do injetor de 260 °C, com fluxo de gás constante na coluna igual a 1.0 mL.min⁻¹. O modo de injeção foi split 1:20, o volume injetado foi de 1 µL; o gás de arraste usado foi o hélio ultra puro, e o tempo total de duração da corrida cromatográfica foi de aproximadamente 39 minutos. A progressão da temperatura com o tempo está demonstrada na Tabela 8.

Para a identificação e quantificação dos compostos foram feitas soluções analíticas de óleo Ascarel comercial (1260 e 1254) de 2 mg/L a 12000 mg/L. Essas soluções de diferentes concentrações foram injetadas no CG-EM para a elaboração das curvas analíticas, as quais apresentaram comportamento linear para todos os congêneres de PCB de interesse.

Tabela 8 - Rampa de aquecimento da coluna cromatográfica.

Temperatura (°C)	Aquecimento (°C/min)	Tempo de espera (min)	Tempo (min)
80	-	0,00	0,00
120	10,00	3,00	7,00
275	7,0	10,00	39,14

4.6 Análises estatísticas

Para investigar a influência das condições operacionais de extração sobre o rendimento do processo EFS para remoção de PCB em argila, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo 2³ (dois níveis e três variáveis com triplicata no ponto central). Para a realização desse planejamento foram escolhidas as seguintes variáveis independentes: pressão, temperatura e percentual do co-solvente (etanol), efetuou-se experimentos em diferentes valores dessas variáveis. A

Tabela 9 apresenta o intervalo de estudo das variáveis. Para analisar os dados foi utilizada a metodologia descrita em Barros Neto et al. (1995).

Tabela 9 - Intervalo de estudo das variáveis independentes.

Variável	Nível inferior	Nível superior	Ponto central
Pressão (bar)	210	310	260
Temperatura (°C)	40	80	60
Co-solvente (%)	0	5	2,5

Foi tomado como base para realização desse estudo o método EPA-3562 (EPA, 2007), essas condições são mais severas que os dados de solubilidade encontrados na literatura, por isso a importância da modelagem termodinâmica.

4.7 Modelagem termodinâmica do sistema óleo Ascarel

O equilíbrio de fases envolvendo o sistema óleo Ascarel (mistura de bifenilas policloradas e clorobenzenos) em CO_2 -supercrítico é de fundamental importância para o projeto de processos de extração supercrítica para tratamento de matrizes sólidas contaminadas. Segue o esquema da modelagem termodinâmica na Figura 15.

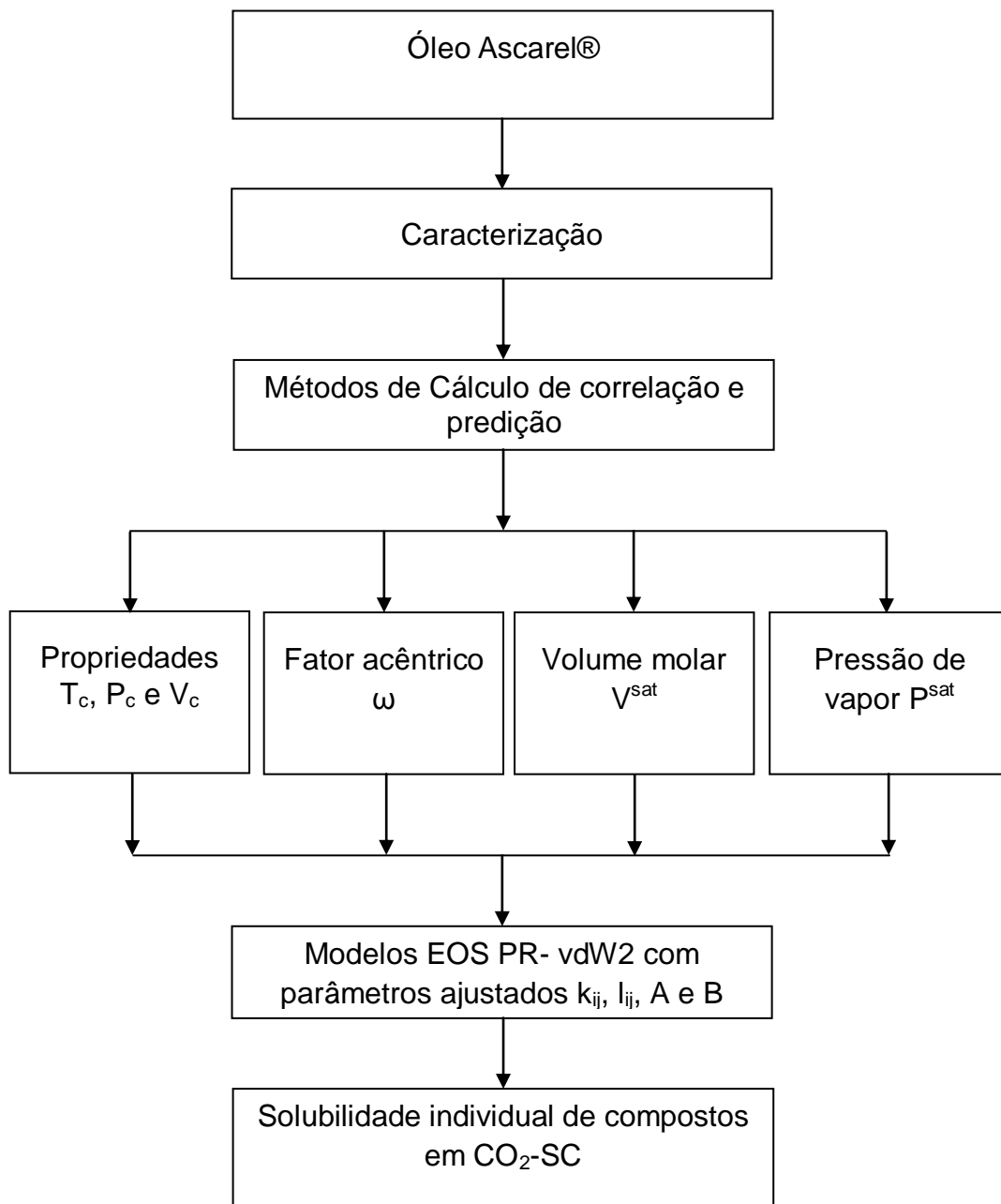


Figura 15 - Etapas da metodologia de cálculo

4.7.1 Método de cálculo

O óleo ascarel é uma mistura de bifenilas policloradas (PCB) e clorobenzenos contendo vários níveis de cloração. A análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa de uma amostra de óleo o caracterizou como uma mistura de 75% em massa de bifenilas policloradas e 25% de clorobenzenos.

Foram usados dois tipos de óleo Ascarel, a amostra de Ascarel 1260 apresenta predominância dos congêneres de PCB de hexa e heptaclorobifenila, enquanto que, a amostra de Ascarel 1254, os congêneres penta e hexaclorobifenila se encontraram em maior quantidade.

A base do método de cálculo proposto é determinar a solubilidade do óleo Ascarel no CO₂-SC; para isso são necessárias as propriedades críticas (T_c , P_c e V_c), o fator acêntrico (ω) e o ponto de fusão (T_f) de cada componente, bem como as condições de pressão, temperatura e composição do sistema. Com esses valores pode-se determinar a solubilidade juntamente com os valores de P_{sat} (pressão de vapor/saturação) e V_{sat} (volume molar na saturação) do soluto. Como resultado temos valores dos parâmetros ajustados k_{ij} , l_{ij} , A e B (Clausius-Clapeyron) e ainda a solubilidade individual de compostos em dióxido de carbono supercrítico; a soma desses valores individuais resulta na solubilidade do óleo Ascarel®. Para realização dos cálculos foi usado o programa Scilab versão 5.3.3.

O Scilab é uma plataforma de código aberto empregado no desenvolvimento de programas para a resolução de problemas numéricos. O mesmo se encontra disponível na internet para *download* gratuitamente. Assim esse programa pode ser utilizado, copiado, distribuído e ainda os resultados obtidos podem ser publicados sem nenhuma restrição legal (PIRES, 2004; SCILAB 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados preliminares

Antes da realização do planejamento experimental foram realizados alguns experimentos exploratórios de extrações convencional e supercrítica.

5.1.1 Extração convencional em solos variando o tempo de extração

Nessas extrações foram usados 3 g de solos contaminados com 0,18 g de óleo Ascarel 1260. Como solvente de extração foram usados 100 mL de hexano. Neste processo de extração convencional foi avaliado o tempo de processo (de 1 a 7 horas), mantendo-se constante a temperatura de 180 °C e a pressão de 1 atm. Após o fim do tempo de cada extração, padronizava-se o extrato avolumando para 50 mL de solvente e 1 mL dessa solução de solvente/poluentes extraídos era colocada em vials e analisada via cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa. Os resultados do percentual de remoção de PCB em função do tempo de extração estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Percentual de recuperação de PCB em solo, contaminado com 60 g de óleo Ascarel/ kg de solo, pelo método *Soxhlet*, usando hexano como solvente, com refluxo de 1, 5 e 7 horas.

Bifenilas	Remoção de bifenilas policloradas ao longo do tempo (%)		
	1 hora	5 horas	7 horas
Penta	88,2 ± 1,0	89,9 ± 1,0	95,0 ± 0,4
Hexa	88,6 ± 2,0	89,2 ± 1,0	95,9 ± 0,5
Hepta	90,3 ± 1,0	91,2 ± 0,7	95,0 ± 0,7
Octa	87,7 ± 2,0	92,3 ± 1,0	90,7 ± 0,7
Total	91,8 ± 2,0	92,5 ± 1,0	95,0 ± 2,0

Geralmente as extrações convencionais no Soxhlet eram feitas quadruplicadas e as análises cromatográficas duplicadas.

Observando os resultados da Tabela 10, nota-se que já na primeira hora de extração se obtém um percentual de extração de PCB expressivo. Isso pode ser devido à existência de mais poluentes livres no solo neste tempo inicial. Nas horas seguintes, tende a ficar constante para todos os congêneres e para o total de PCB com percentagem de remoção variando de 90,7 a 95,9.

Em alguns trabalhos pesquisados que fizeram uso da extração pelo método *Soxhlet*, o tempo de refluxo foi superior a 7 horas. Por exemplo, Yogui (2002) determinou organoclorados na gordura subcutânea de cinco espécies de mamíferos marinhos utilizando a extração convencional pelo método *Soxhlet* com refluxo por 8 horas, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada com detector de captura de elétrons, foram obtidas, em média recuperações de 80,33% de PCB nas matrizes. Heemken et al. (1997) determinaram microcontaminantes orgânicos em material marinho particulado por várias técnicas de extração, dentre as quais, usaram a extração pelo método *Soxhlet*, com refluxo por 24 horas. Bowyer e Pleil (1997) utilizaram o método *Soxhlet* na extração de compostos orgânicos de amostras de carpetes, usando 200 mL de diclorometano com refluxo de 16 a 18 horas.

No presente trabalho foram obtidos bons resultados, comparando com outros trabalhos pesquisados que fizeram uso da extração pelo método *Soxhlet* com tempo de refluxo mais altos.

5.1.2 Extração supercrítica em solos variando o tempo de extração

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados para as cinco extrações realizadas com fluido supercrítico. Neste estudo os experimentos foram realizados nas mesmas condições: temperatura de 70 °C, pressão de 200 bar, vazão de CO₂ de 3 g/min, variando o tempo de extração de 1 a 8 horas.

Tabela 11 - Percentual de recuperação de PCB em solos usando extração com fluido supercrítico nas condições: temperatura de 70 °C, pressão de 200 bar, vazão de CO₂ de 3 g/min. e concentração de contaminante no solo 60 g de óleo Ascarel 1260/ kg de solo.

Bifenilas	Remoção de bifenilas policloradas ao longo do tempo (%)				
	1 hora	2 horas	3 horas	6 horas	8 horas
Penta	42,7 ± 0,7	61,2 ± 0,4	70,5 ± 0,9	84,9 ± 0,4	85,8 ± 0,9
Hexa	36,7 ± 0,6	50,1 ± 0,3	62,2 ± 0,5	82,2 ± 0,4	85,4 ± 4,6
Hepta	30,0 ± 1,0	42,9 ± 0,7	55,0 ± 2,0	79,5 ± 0,8	85,1 ± 5,4
Octa	26,4 ± 0,5	35,9 ± 0,7	50,0 ± 2,0	67,7 ± 0,5	77,0 ± 6,0
Total	31,9 ± 0,5	43,9 ± 0,5	57,3 ± 0,2	76,3 ± 0,8	84,0 ± 3,2

Analisando a Tabela 11 verifica-se que os rendimentos de remoção de PCB aumentam com o tempo de extração. A curva aparentemente tende a ficar constante a partir de 6 horas de extração, sendo que analisando a Figura 16 nota-se que se aumentasse o tempo de extração aumentaria os seus rendimentos. No Entanto, foi conveniente aumentar a pressão e a temperatura para melhorar esses resultados.

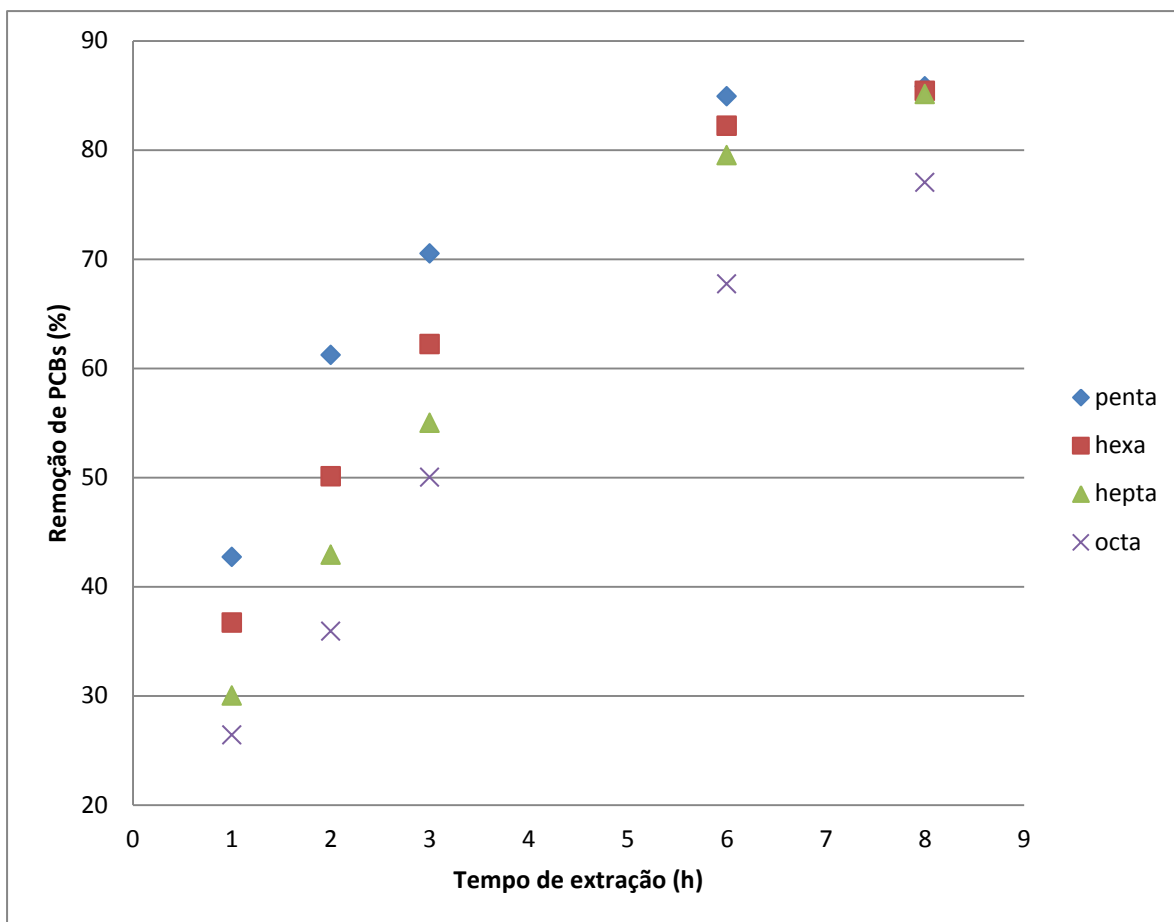


Figura 16 - Percentual de recuperação de PCB em solo contaminado versus tempo: 70 °C, 200 bar e 3 g CO₂/min.

Os melhores percentuais de remoção dos congêneres e do total de PCB foram obtidos para o tempo de extração de 8 horas.

Nesse estudo, variou o tempo de extração, foi usada uma amostra de óleo Ascarel 1260 onde os congêneres hexa e hepta são predominantes.

Esses resultados foram satisfatórios, tendo remoção de PCB acima de 77% em 8 horas de extração. No entanto, é necessário aumentar a pressão para diminuir o tempo de extração, como será visto nos resultados do planejamento experimental usando como matriz sólida a argila.

5.1.3 Extração convencional em argila

Na Tabela 12 são apresentados os resultados da extração convencional por Soxhlet usando a matriz argila contaminada com alta concentração de PCB, de 60 g de óleo Ascarel/ kg de argila; a extração foi por 7 horas.

Tabela 12 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminada usando extração Soxhlet nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, 100 mL de volume de hexano-acetona na proporção de 1:1.

Bifenilas	Remoção de bifenilas policloradas (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Média e desvio
Penta-clorada	86,27	85,47	85,9 ± 0,6
Hexa-clorada	97,85	97,48	97,7 ± 0,3
Hepta-clorada	95,57	96,83	96,2 ± 0,9
Octa-clorada	96,61	95,91	96,3 ± 0,5
Total de PCB	97,81	97,47	97,4 ± 0,2

Os resultados foram satisfatórios. Foi usada a técnica tradicional de extração (Soxhlet) e foram obtidos baixos desvios. Assim como nos resultados da extração em solos, a existência de mais poluentes livres no solo favorece a eficiência de extração.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados da extração convencional por Soxhlet usando a matriz argila contaminada com concentração de PCB, de 6 g de óleo Ascarel/ kg de argila, as extrações foi por 7 horas e 10 horas.

A finalidade de realizar esses ensaios por extração convencional (Soxhlet) é comparar com a extração supercrítica e garantir o balanço de massa.

Os resultados foram satisfatórios, sendo que houve uma dificuldade maior em obter altas eficiências de extração em menores concentrações iniciais de PCB.

Tabela 13 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminado usando extração Soxhlet nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, volume de hexano, 100 mL por 7 horas.

Bifenilas	Remoção de PCB (%)
	7 horas
Penta-clorada	78,61
Hexa- clorada	81,45
Hepta- clorada	70,22
Octa- clorada	61,87

As Tabelas 13 e 14 diferem entre si no tempo de extração e no solvente utilizado enquanto que os resultados apresentados na Tabela 13 são para extrações usando apenas hexano como solvente, os resultados apresentados na Tabela 14 são para extrações que utilizaram uma proporção de 1:1 de hexano e acetona.

Tabela 14 - Percentual de recuperação de PCB em argila contaminado usando extração Soxhlet nas condições: temperatura de 180 °C, pressão ~ 1 bar, volume de solvente de (hexano e acetona na proporção de 1:1) 100 mL por 10 horas.

Bifenilas	Remoção de PCB (%)
	10 horas
Penta-clorada	91,3
Hexa-clorada	96,7
Hepta-clorada	94,1
Octa-clorada	93,5

5.1.4 Escolha da vazão de solvente na extração com fluido supercrítico

Para a escolha de qual a melhor vazão de solvente (CO₂) a ser utilizada na extração com fluido supercrítico foi analisado o percentual de recuperação de PCB através de três extrações com fluido supercrítico nas seguintes condições: temperatura de 60 °C, pressão de 260 bar e variando a vazão de CO₂ de 2 g/min, 3 g/min e 5 g/min. A concentração inicial de contaminante na argila foi de 6.000 mg de óleo Ascarel/ kg de argila. O tempo de extração foi de 1 hora. Os resultados foram bem semelhantes e não foram conclusivos. A decisão da escolha foi determinada com base no método EPA-3562 que recomenda o uso de aproximadamente 2 g/min de CO₂.

A amostra utilizada nesses ensaios, teste de vazão de solvente e de co-solvente utilizados na extração com fluido supercrítico, foi de argila contaminada com concentração de 6 g de óleo Ascarel 1254/kg de argila. Deve-se lembrar de que o Ascarel 1254 tem como congêneres predominantes o penta e o hexaclorobifenila.

5.1.5 Teste vazão de co-solvente (Etanol)

Foi realizado um teste para descobrir qual a melhor vazão de co-solvente a ser utilizada na extração com fluido supercrítico.

Neste teste foram avaliadas as áreas dos picos dos cromatogramas dos congêneres de PCB (Figura 17) das análises de três extrações com fluido supercrítico por duas horas nas seguintes condições: temperatura de 60 °C, pressão de 260 bar, vazão de CO₂ de 2 g/min e variando a porcentagem de co-solvente de 2%, 5% e 10%.

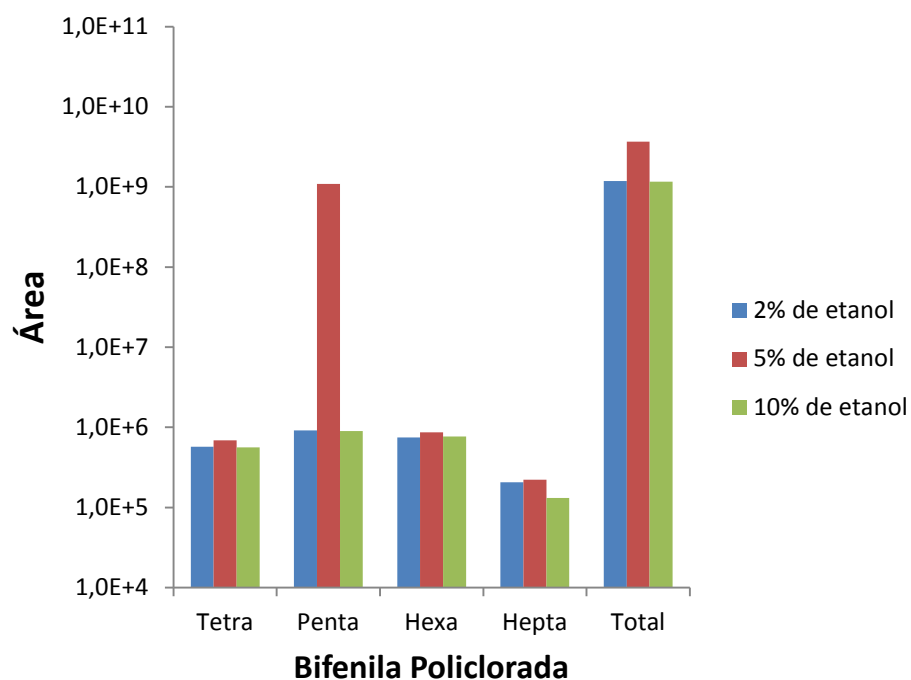


Figura 17 - Teste da porcentagem de co-solvente.

Com base nesse teste, nota-se que a porcentagem ideal de co-solvente está entre 2% e 5%. As áreas dos picos dos cromatogramas foram maiores para 5%. As menores áreas apresentadas foram para 10% de etanol. O comportamento anômalo do congêneres pentaclorado pode ser devido ao mesmo está em maior quantidade na mistura de Ascarel1254.

5.1.6 Extração supercrítica em madeira

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados dos experimentos realizados com madeira; todas as três extrações supercríticas foram por 2 horas.

Tabela 15 - Percentual de recuperação de PCB em madeira contaminada usando extração com fluido supercrítico nas condições 60 g de óleo Ascarel/ kg de madeira: (óleo Ascarel 1260, com predominância dos congêneres hexa e hepta).

Bifenilas	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	2008: 70°C, 200bar, 3g/mim de CO ₂	2012: 70°C, 200bar, 3g/mim de CO ₂	2012: 80°C, 305bar, 2g/mim de CO ₂
Pentaclorada	91,1 ± 0,9	57,6 ± 0,8	78,5 ± 1,3
Hexaclorada	93,3 ± 0,5	75,3 ± 2,0	91,5 ± 0,5
Heptaclorada	93,0 ± 3,0	82,1 ± 2,0	85,5 ± 1,0
Octaclorada	95,0 ± 2,0	81,7 ± 1,0	85,3 ± 0,5

A partir dos resultados apresentados na Tabela 15, verifica-se que a extração supercrítica foi satisfatória para todos os três ensaios, pois obtiveram altos percentuais de remoção de PCB. Essa amostra de madeira usada nos três ensaios de extração foi contaminada em 2008 e em seguida foi realizada a extração supercrítica (ensaio 1), obtendo excelentes resultados. A mesma amostra, ou seja, do mesmo lote do ensaio 1, quando submetida à extração, nas mesmas condições, após quatro anos (ensaio 2), teve uma eficiência menor. Nesses ensaios percebe-se a influência do tempo de contaminação e a dificuldade na remoção do contaminante, sendo necessário aplicar condições mais severas (ensaio 3) para a extração supercrítica, ou seja, aumentar a pressão e a temperatura. Rissato et al. (2005) observaram que, além das características e composição do sólido, o tempo de contato entre o contaminante e a matriz influencia a remoção do mesmo.

5.2 Planejamento Experimental

Os ensaios de extração supercrítica foram realizados a partir de um planejamento fatorial 2^3 , com triplicata no ponto central. A Tabela 16 apresenta o resultado do planejamento experimental realizado para se avaliar a influência das variáveis do processo (pressão, temperatura e percentual de co-solvente) sobre o rendimento da técnica EFS utilizada para remoção de PCB na matriz sólida (argila) contaminada com 6 g de PCB/ kg. O tempo de extração foi de 3 horas e a vazão de CO_2 foi de 2g/min, para todos os ensaios do planejamento.

O óleo Ascarel[®] utilizado para a contaminação da argila foi o Aroclor 1254, no qual predominam os congêneres tetra, penta, hexa e hepta clorobifenila.

Tabela 16 - Resultados experimentais dos percentuais extraídos de PCB de argila contaminada utilizando o planejamento experimental completo 2^3 : Pressão variando de 210 – 310 bar, Temperatura de 40 – 80 °C e o percentual de co-solvente de 0 – 5% de etanol, usando dióxido de carbono como solvente por 3h.

Variáveis Estudadas			Variável Resposta				
P (bar)	T (°C)	Q (%)	Remoção de Bifenilas Policloradas (y%)				
			Tetra y4	Penta y5	Hexa y6	Hepta y7	Total ytotal
-1	-1	-1	64,2	67,2	63,2	67,4	66,2
+1	-1	-1	81,4	84,5	83,6	79,4	84,4
-1	+1	-1	73,2	75,5	72,7	79,0	78,2
+1	+1	-1	86,2	89,6	89,4	85,1	91,3
-1	-1	+1	67,9	68,1	65,6	67,8	68,4
+1	-1	+1	87,8	86,6	85,1	82,3	86,7
-1	+1	+1	73,8	78,2	75,5	80,6	80,8
+1	+1	+1	87,4	87,3	91,1	87,0	96,1
0	0	0	77,0	78,6	77,2	79,0	79,7
0	0	0	76,8	77,8	76,4	79,5	79,4
0	0	0	77,7	78,1	76,1	78,3	79,2

Os efeitos dos fatores escolhidos: pressão, temperatura e percentual de co-solvente, foram calculados utilizando o software Statística 7.0[®]. Na Tabela 17 são apresentados os efeitos, assim como também a interação dos três fatores dois a dois. Alguns cromatogramas estão apresentados no Apêndice 4

Tabela 17 - Efeitos obtidos e os valores de p pelo modelo para as respostas dos percentuais de PCB extraídos pelo planejamento fatorial completo 2³.

Bifenilas Policloradas										
Tetra		Penta		Hexa		Hepta		Total		
y4		y5		y6		y7		ytotal		
Médias globais										
78 ± 0,2		79 ± 0,5		78 ± 0,4		79 ± 0,2		81 ± 0,5		
Efeitos principais										
	Efeito	p	Efeito	p	Efeito	p	Efeito	p	Efeito	p
P	16 ± 0,5	0,00	14,7 ± 1	0,00	18 ± 0,9	0,00	9,8 ± 0,4	0,00	16 ± 1	0,00
T	4,8 ± 0,5	0,00	6 ± 1	0,00	7,8 ± 0,9	0,00	8,7 ± 0,4	0,00	10 ± 1	0,00
Q	3 ± 0,5	0,00	0,8 ± 1	0,48	2 ± 0,9	0,09	1,7 ± 0,4	0,02	3 ± 1	0,06
Efeitos de interação										
P × T	-2 ± 0,5	0,00	-3 ± 1	0,04	-2 ± 0,9	0,11	-3,5 ± 0,4	0,00	-2 ± 1	0,14
P × Q	0,8 ± 0,5	0,15	-0,9 ± 1	0,43	-0,5 ± 0,9	0,62	0,7 ± 0,4	0,19	0,6 ± 1	0,63
T × Q	-2 ± 0,5	0,01	-0,6 ± 1	0,59	0,1 ± 0,9	0,88	0,0 ± 0,4	0,91	0,7 ± 1	0,54

Na Tabela 17, os efeitos são significativos para valores de p < 0,05. Com base nos efeitos foi proposto um modelo polinomial ($y = a_0 + a_1.P + a_2.T + a_3.Q + a_4.P.T + a_5.P.Q + a_6.T.Q$) para representar o comportamento da extração pelo método EFS no domínio estudado do planejamento fatorial. No modelo proposto, os termos a₀, a₁, a₂, a₃, a₄, a₅ e a₆ são os parâmetros do modelo, onde a₀ representa a média global da remoção de PCB e os outros parâmetros representam os efeitos e

a interação dos efeitos divididos por dois; P (Pressão), T (Temperatura) e Q (percentual de co-solvente) representam as variáveis estudadas normalizadas, e y é o percentual de remoção dos congêneres de referência de PCB. A seguir encontram-se os modelos propostos para os quatro congêneres de referência: tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila e para o total de PCB (considerando todos os congêneres de PCB encontrados na amostra).

$$y_4 = 77,6 + 8.P + 2,4.T + 1,5.Q - 1.P.T - 1.T.Q$$

$$y_5 = 79,2 + 7,37.P + 3.T - 1,55.P.T$$

$$y_6 = 77,8 + 9.P + 3,9.T$$

$$y_7 = 78,7 + 4,9.P + 4,35.T + 0,85.Q - 1,75.P.T$$

$$y_{total} = 81 + 8.P + 5.T$$

Foram descartados os termos não significativos no intervalo de confiança de 95%. De acordo com a Tabela 17, os efeitos não significativos são para valores de $p > 0,05$. Os modelos obtiveram valores de coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,997, 0,982, 0,991, 0,995 e 0,987 respectivamente, indicando que apresentaram ajuste razoável entre os dados experimentais e calculados. Os gráficos que confrontam os valores observados com os preditos foram feitos utilizando-se o programa computacional Statistica (Versão 7.0), e estão apresentados nas Figuras 18 – 22.

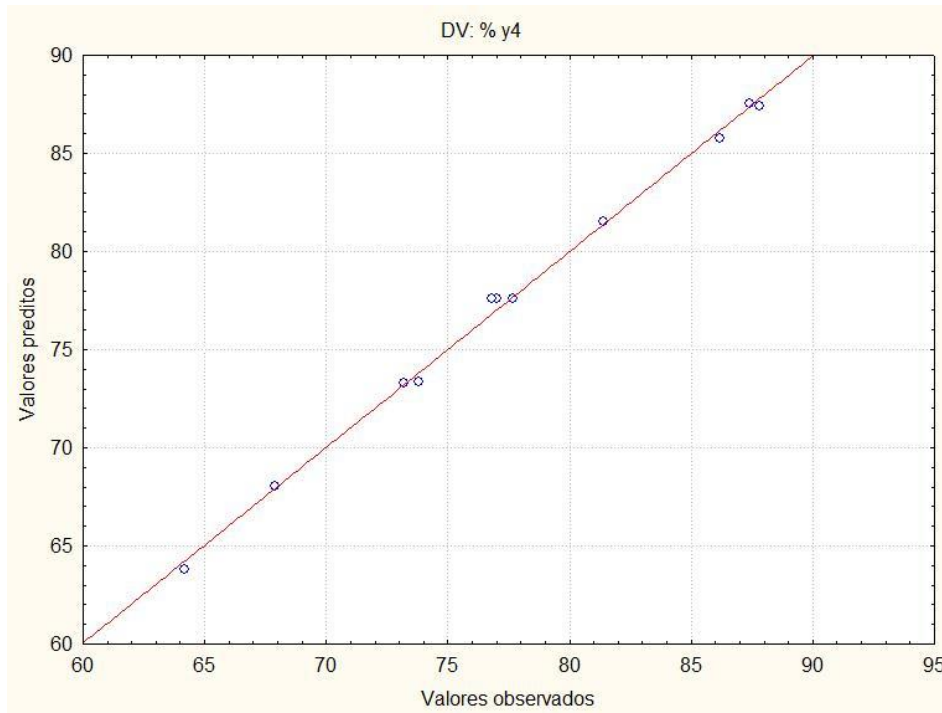


Figura 18 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere tetraclorobifenila (% y4), $R^2 = 0,997$.

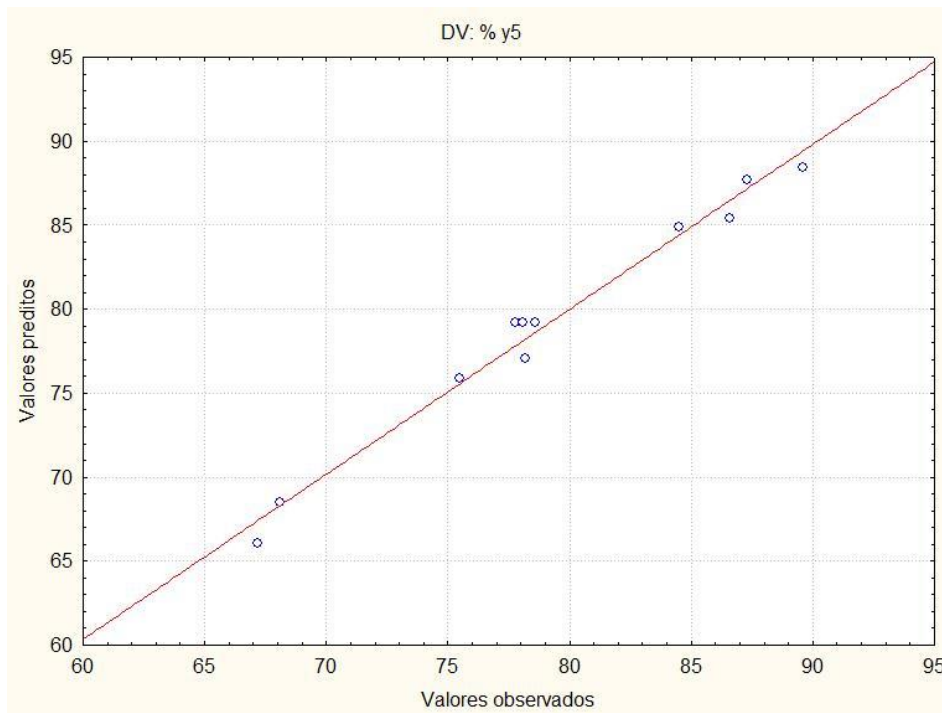


Figura 19 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congênere pentaclorobifenila (%y5), $R^2 = 0,982$.

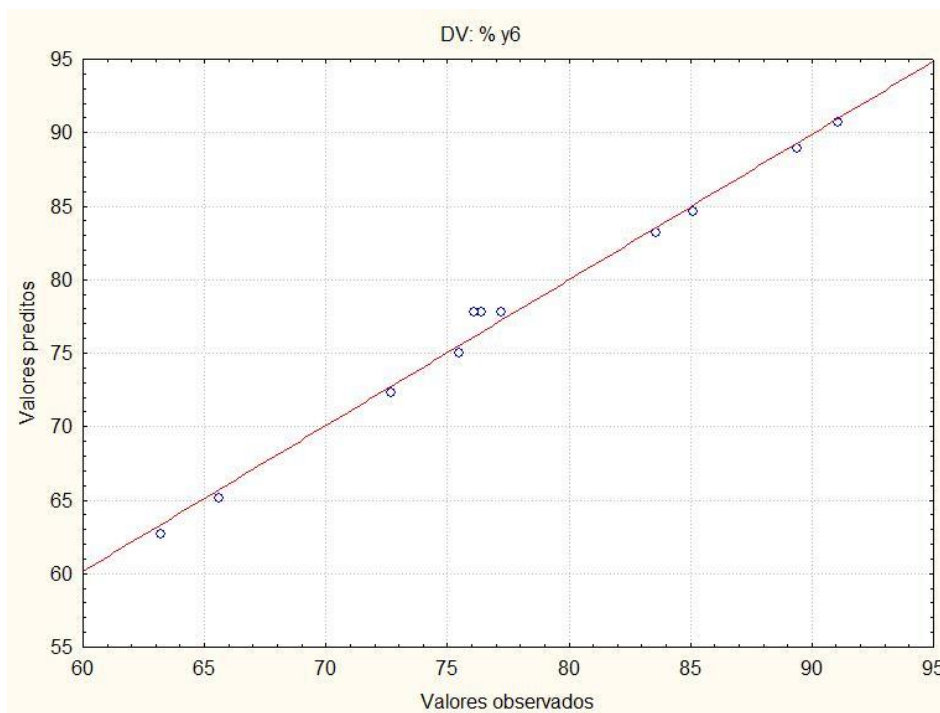


Figura 20 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congêneres hexaclorobifenila (%y6), $R^2 = 0,991$.

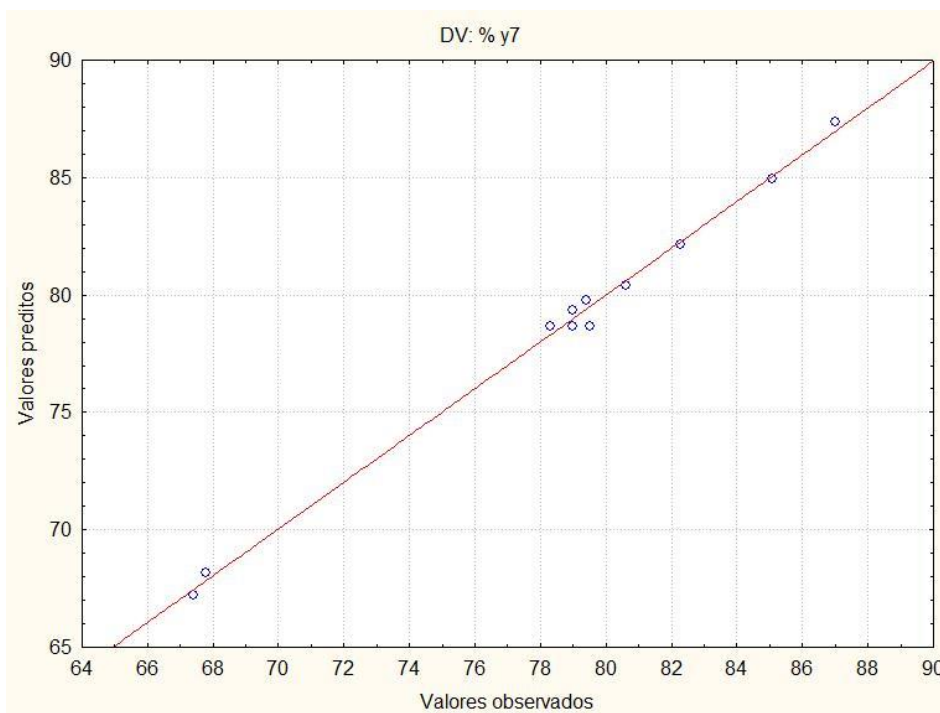


Figura 21 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção do congêneres heptaclorobifenila (%y7), $R^2 = 0,995$.

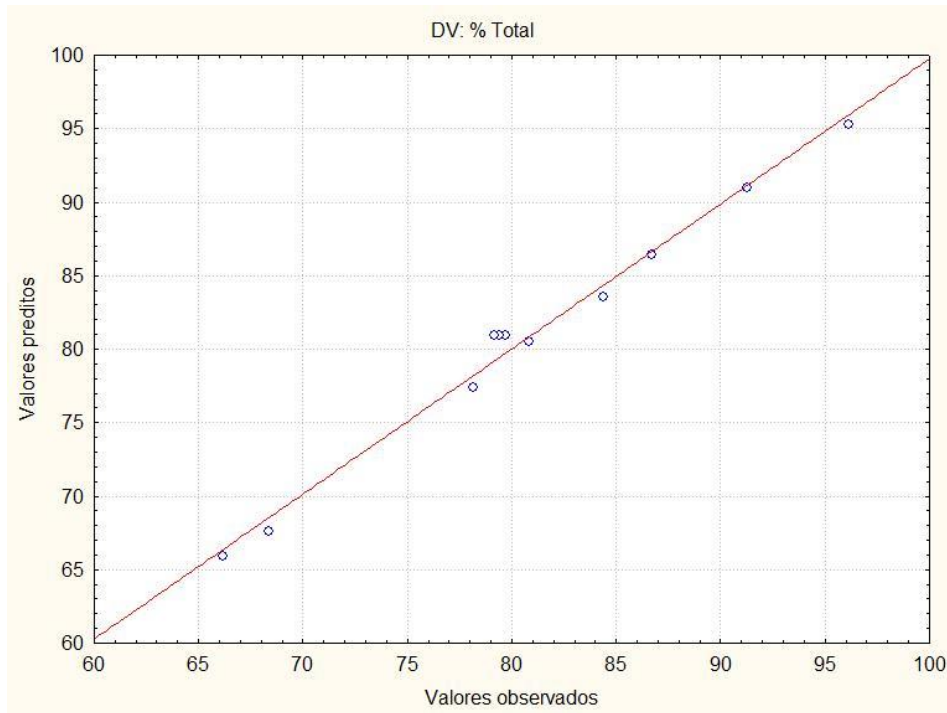


Figura 22 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo polinomial para o ajuste dos dados da remoção da soma total de PCB (%ytotal), $R^2 = 0,987$.

Os diagramas de Pareto estão apresentados nas Figuras de 23 a 27; e reafirmam o que foi discutido, ilustrando os efeitos das variáveis estudadas individualmente, bem como suas interações.

O efeito será significativo quanto mais à direita da linha pontilhada ele estiver, no nível de significância de 95 % de confiança do diagrama de Pareto.

A utilização desses diagramas permite que se tenha indicação sobre quais os parâmetros e interações tem influências significativas sobre a variável resposta.

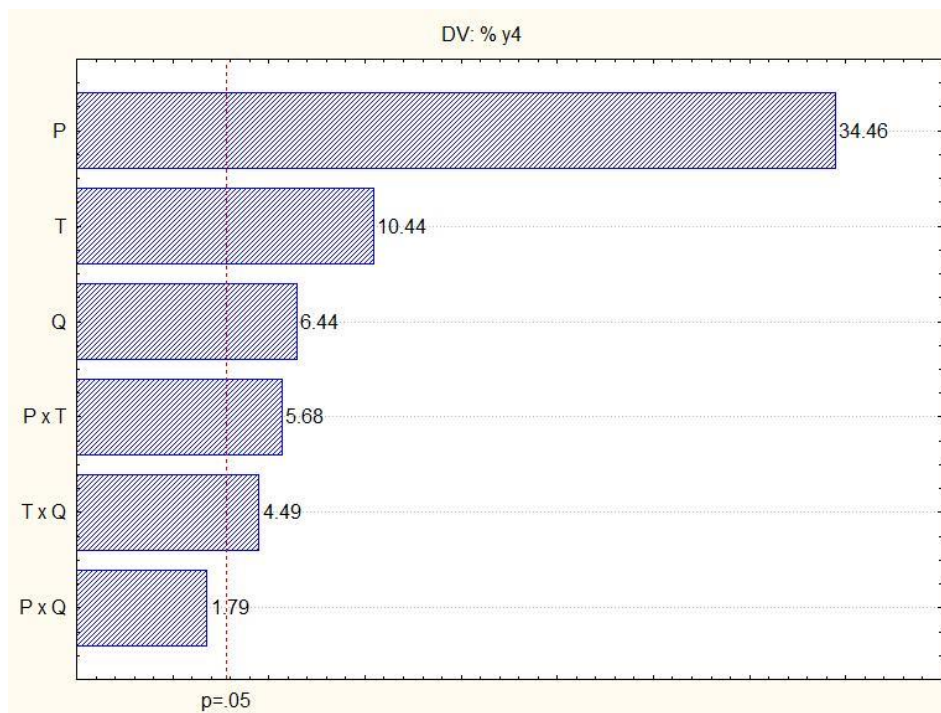


Figura 23 - Diagrama de Pareto referente ao congênera tetraclorobifenila.

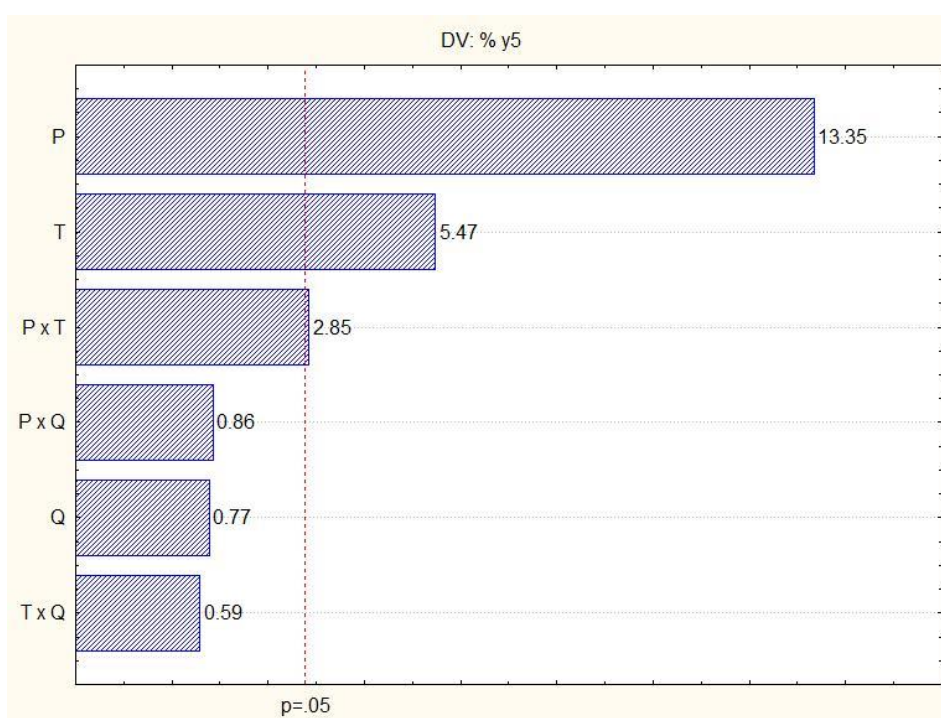


Figura 24 - Diagrama de Pareto referente ao congênera pentaclorobifenila.

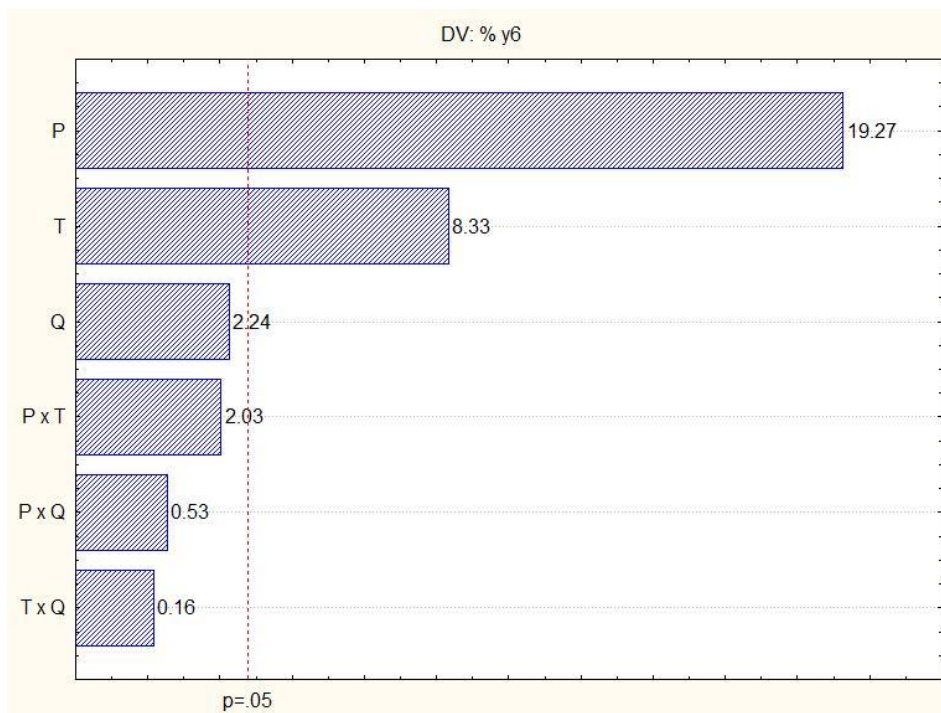


Figura 25 - Diagrama de Pareto referente ao congênere hexaclorobifenila.

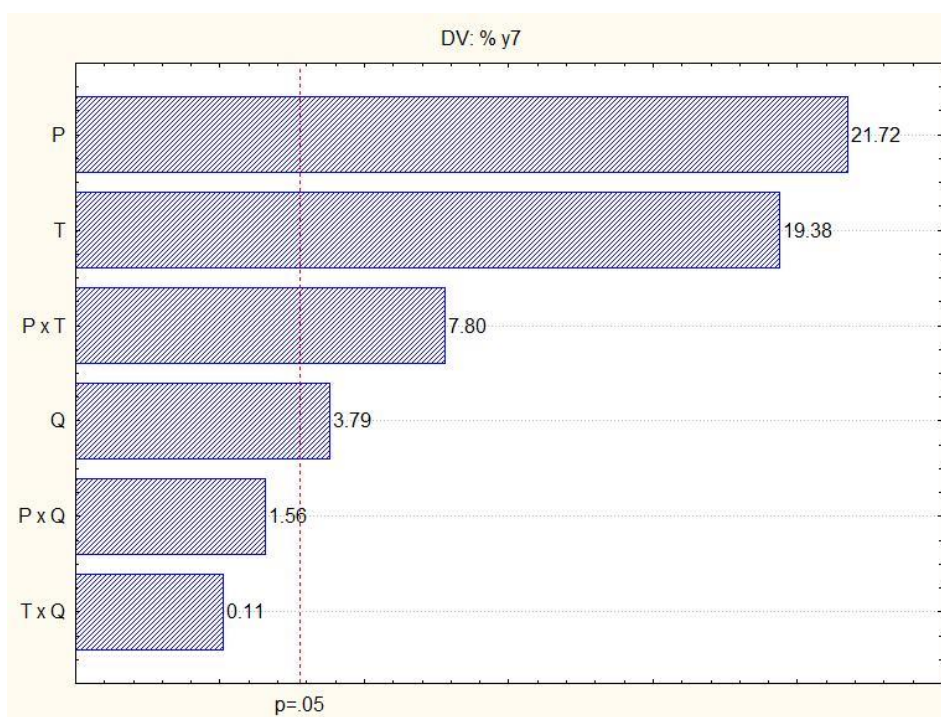


Figura 26 - Diagrama de Pareto referente ao congênere heptaclorobifenila.

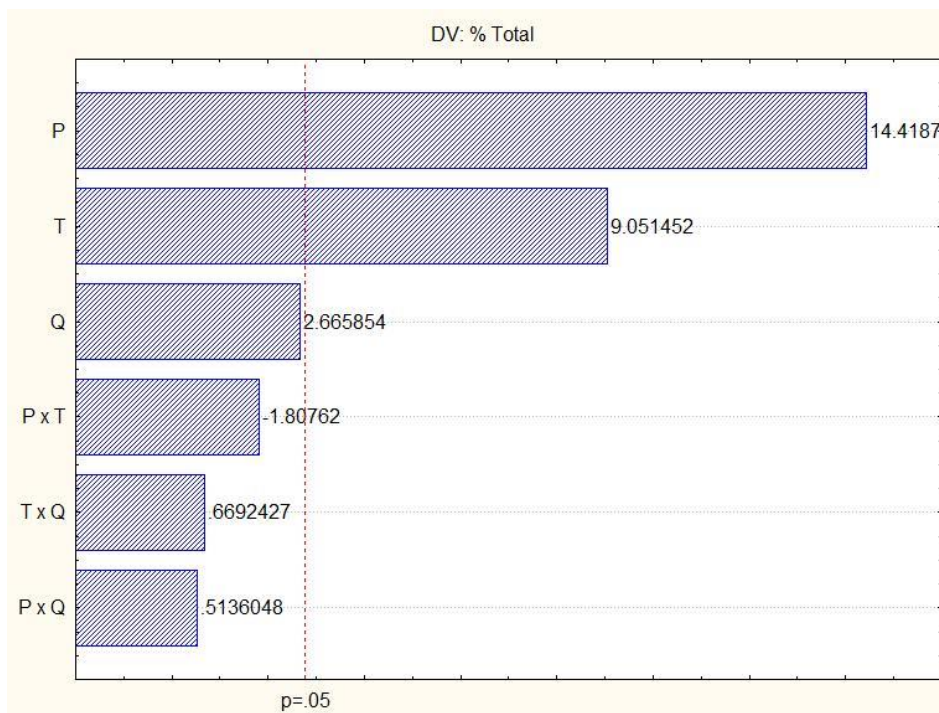


Figura 27 - Diagrama de Pareto referente à soma total de PCB.

Nas Figuras 28 a 32 encontram-se os gráficos dos resíduos, comprovando a validade do modelo e a significância da regressão, uma vez que os pontos flutuaram e tiveram distribuição aleatória em torno do ponto zero.

Podemos concluir que os resíduos deixados pelo modelo se devem aos erros aleatórios, muitas vezes atribuídos à imprecisão das medidas feitas durante os procedimentos operacionais. Contudo, o modelo se mostra satisfatório e capaz de fazer previsões da remoção dos congêneres de PCB.

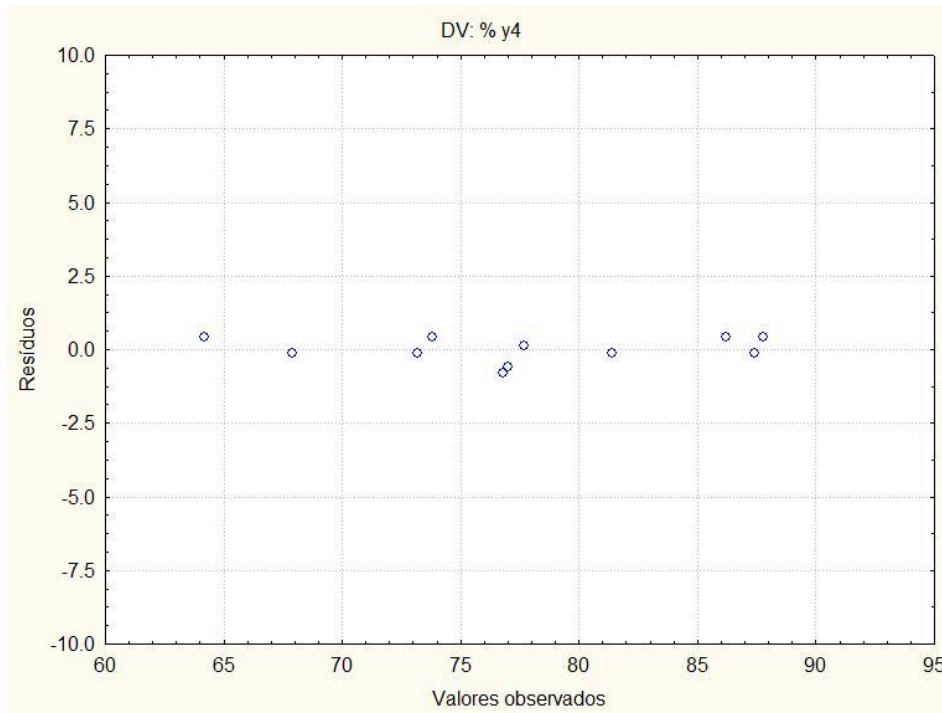


Figura 28 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênera tetraclorobifenila (%y4) da matriz argila por EFS.

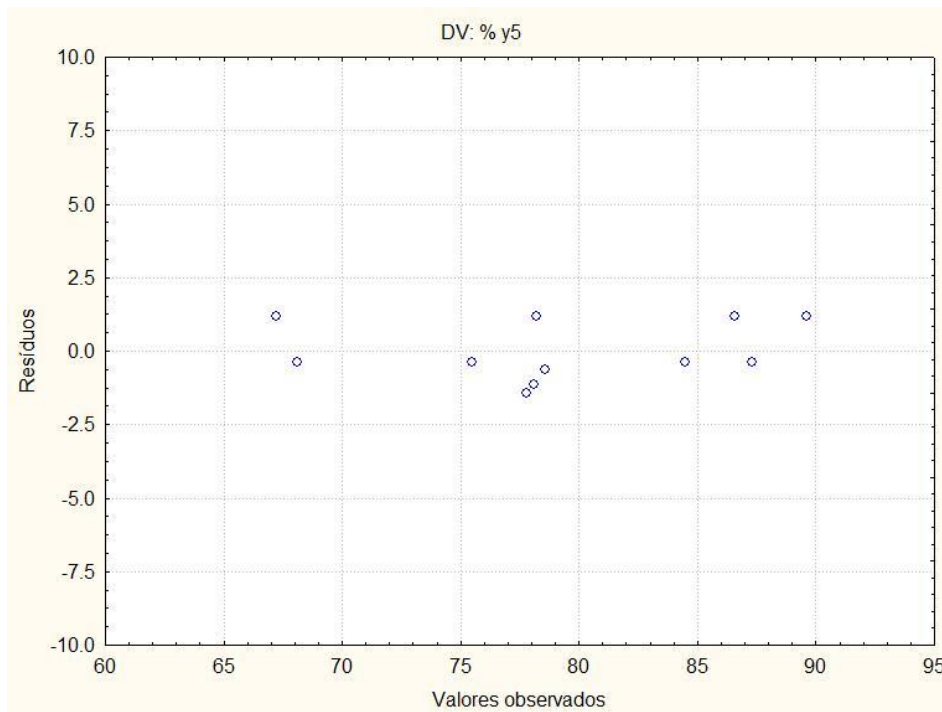


Figura 29 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênera pentaclorobifenila (%y5) da matriz argila por EFS.

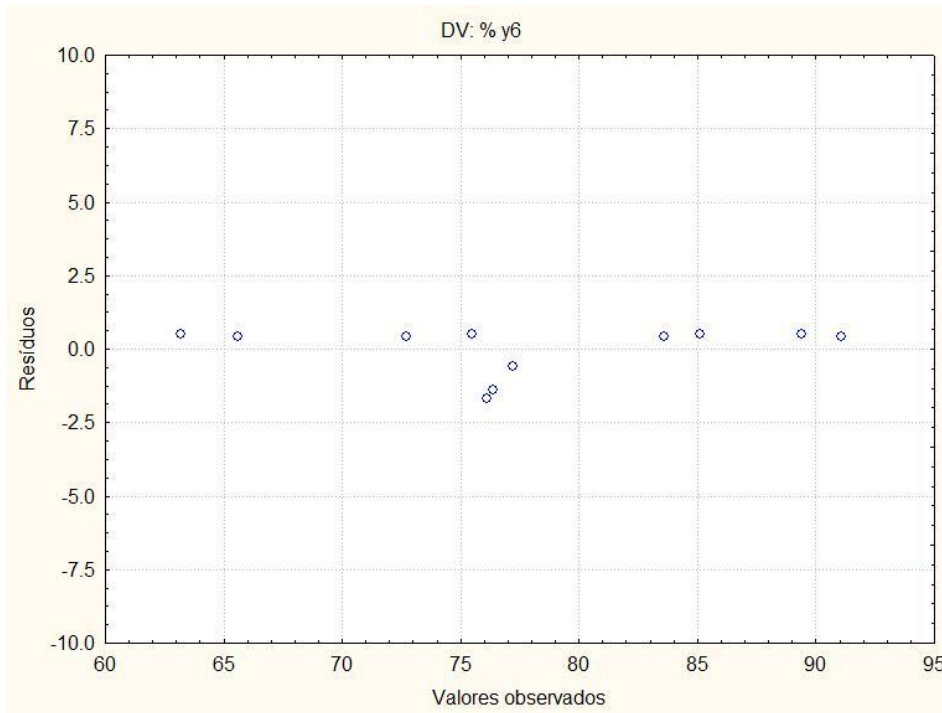


Figura 30 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênera hexaclorobifenila (%y6) da matriz argila por EFS.

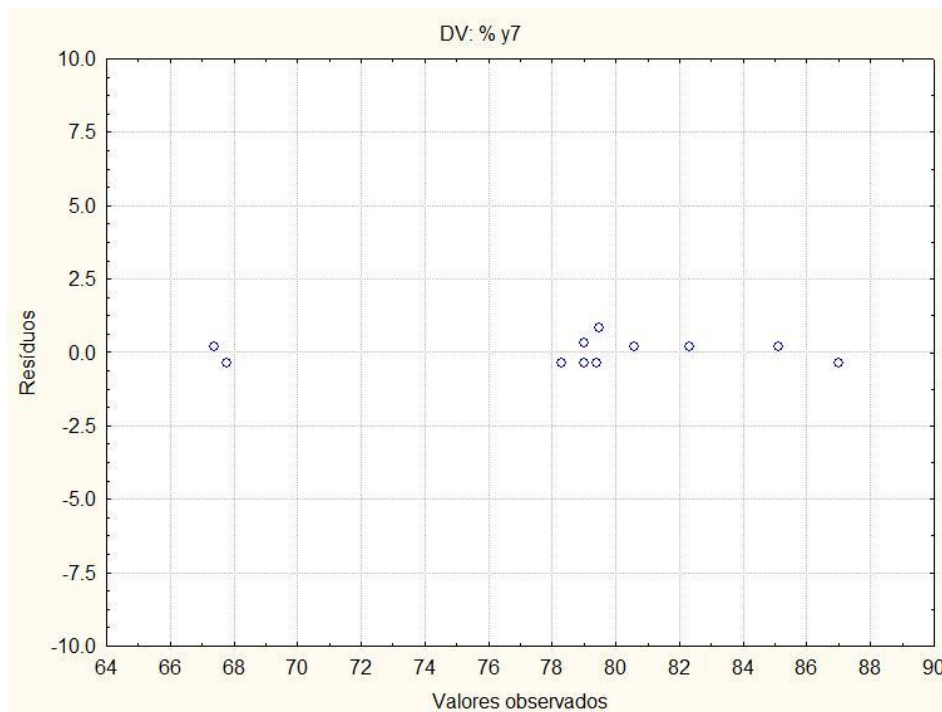


Figura 31 - Resíduos dos valores preditos para a remoção do congênera heptaclorobifenila (%y7) da matriz argila por EFS.

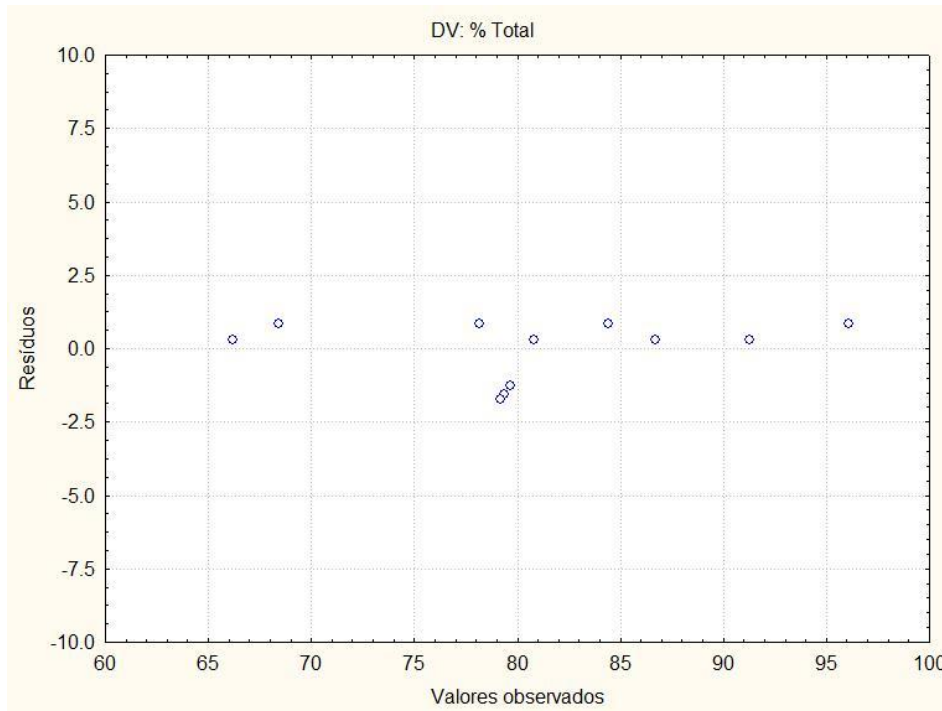


Figura 32 - Resíduos dos valores preditos para a remoção da soma total de PCB (%total) da matriz argila por EFS.

As superfícies de resposta foram plotadas em função das variáveis que se mostraram mais significativas para o processo: pressão e temperatura. E todas elas (Figuras 33 a 37) apresentam uma inclinação bem pronunciada em direção ao seu ponto ótimo quando há uma elevação da pressão e temperatura.

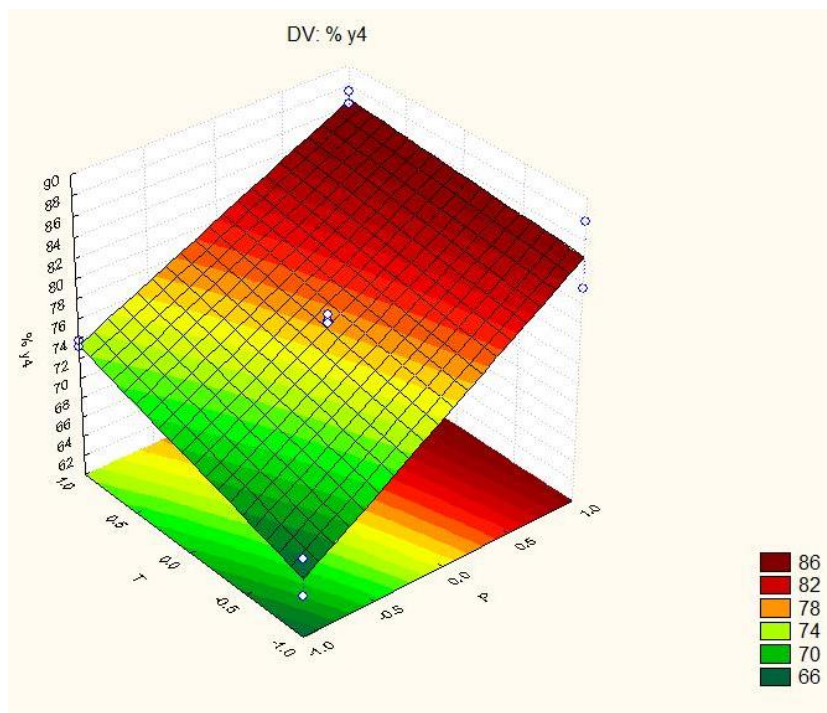


Figura 33 - Superfície de resposta referente à remoção do congêner tetraclorobifenila (%y4) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.

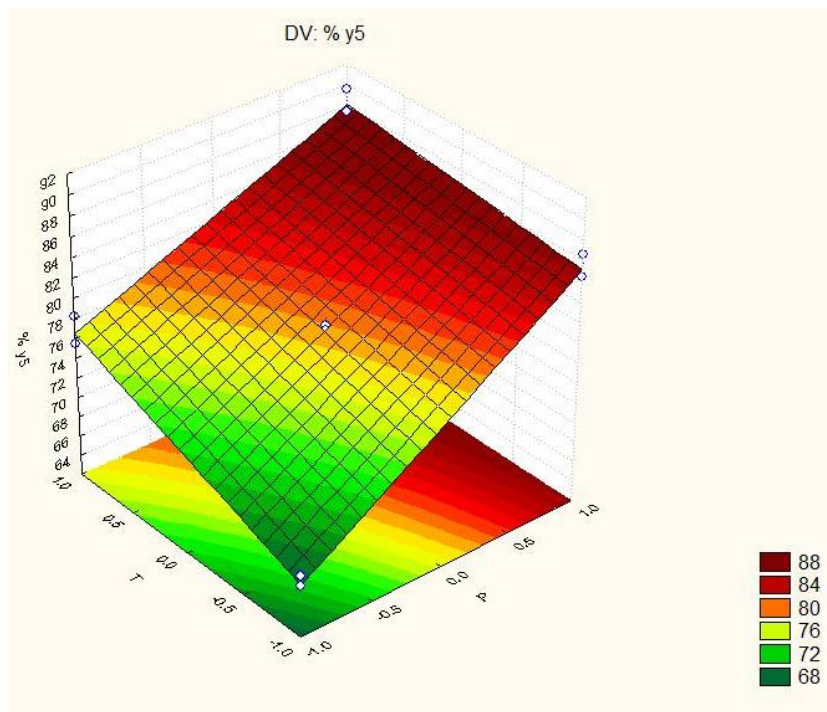


Figura 34 - Superfície de resposta referente à remoção do congêner pentaclorobifenila (%y5) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.

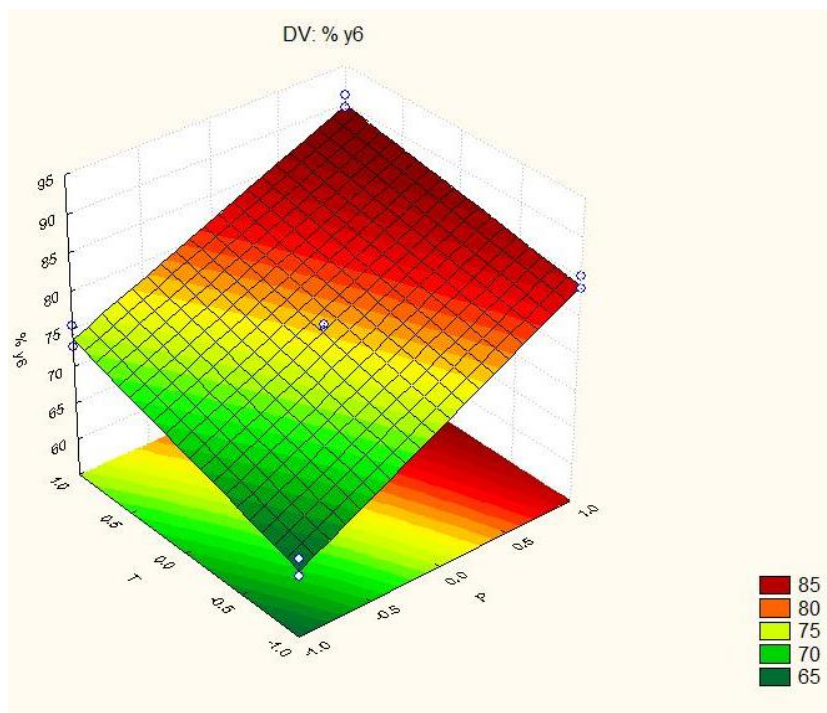


Figura 35 - Superfície de resposta referente à remoção do congêner hexaclorobifenila (%y6) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.

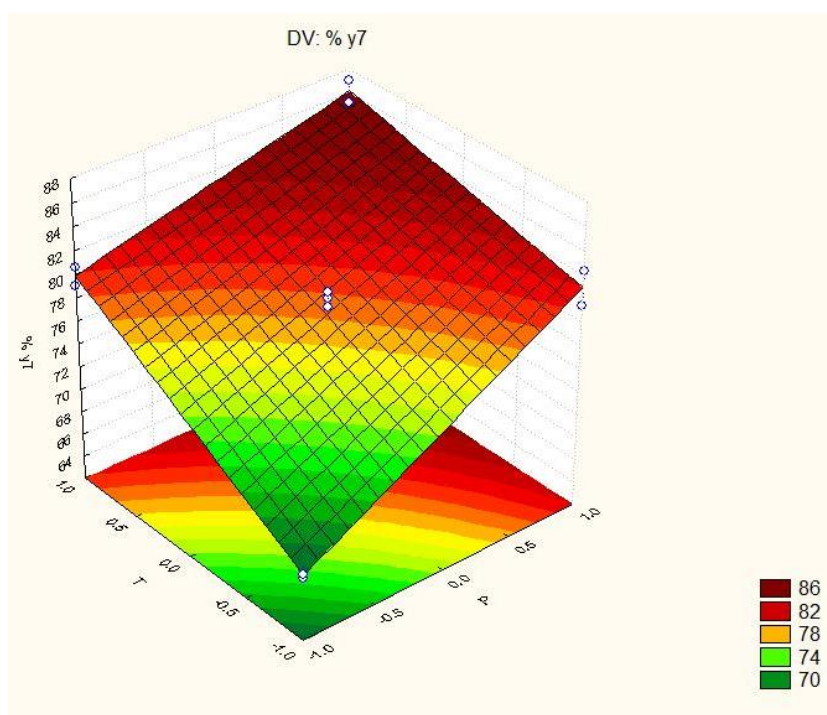


Figura 36 - Superfície de resposta referente à remoção do congêner heptaclorobifenila (%y7) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.

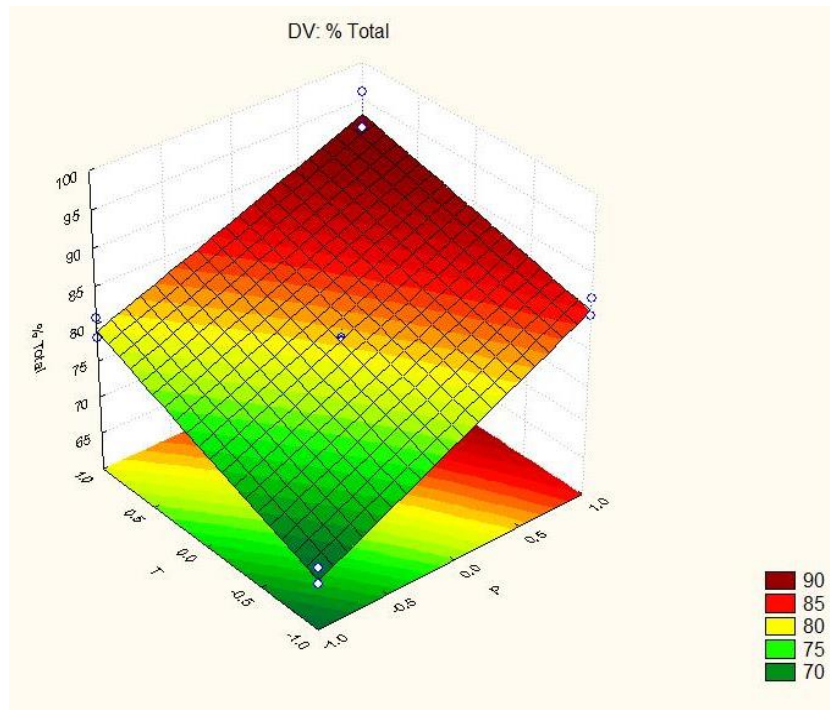


Figura 37 - Superfície de resposta referente à remoção da soma total de PCB (%total) da matriz argila, em função da pressão e temperatura do processo EFS.

Todas as superfícies de resposta do planejamento experimental mostraram inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto ótimo, pressão de 310 bar e temperatura 80 °C, ou seja, quando as variáveis independentes estavam no nível máximo; apesar de estatisticamente o percentual de co-solvente não ter influenciado significativamente na remoção, tivemos uma remoção de PCB em média de 87,6% sem a adição de co-solvente e uma remoção de 88,2 % de PCB com a adição de 5% de co-solvente.

Não é significativa a adição de solvente e pode ser desprezada, tendo em vista o ônus de adição de solvente.

5.3 Modelagem e simulação dos dados de solubilidade

5.3.1 Propriedades dos compostos aromáticos e das bifenilas policloradas

Foi feita uma validação prévia da abordagem computacional com dados experimentais publicados na literatura. Foi testado com quatro sistemas binários na presença de CO₂ supercrítico: naftaleno, fenantreno, antraceno e bifenil.

As propriedades críticas dos compostos: naftaleno, fenantreno, antraceno, bifenil e hexaclorobenzeno estão disponíveis no banco de dados AIChE DIPPR.

Os valores dos parâmetros A e B da equação de Clausius-Clapeyron foram obtidos através de dados experimentais de pressão de vapor e temperatura e também foram retirados do banco de dados AIChE DIPPR (DAUBERT; DANNER, 1995).

Tabela 18 - Propriedades dos compostos aromáticos.

Propriedades	naftaleno	bifenil	fenantreno	antraceno	hexaclorobenzeno
T_f (K)	353,4	342,2	372,38	488,93	501,7
T_c (K)	748	773	869,3	873	825
P_c (bar)	40,5	33,8	29,0	29,0	28,5
V_c (cm ³ /mol)	410	497	554	554	526
ω	0,302	0,402	0,470	0,485	0,497
A	30,88	32,37	31,13	28,08	10,42
B	8472,57	9521,96	10338,23	9515,41	3205,20

Já as propriedades críticas das bifenilas policloradas foram estimadas pelo método de contribuição de grupo de Joback, baseado em Poling et al. (2001). Os fatores acêntricos (ω) foram estimados pelo método de Ambrose e Walton (1989).

Os pontos de fusão foram retirados de Mesquita (2004) e os valores experimentais da pressão de vapor foram baseados na aplicação da equação de

Clausius-Clapeyron e na relação quantitativa estrutura-propriedade com os parâmetros A e B fundamentados nos valores apresentados em Site (1997), como apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Propriedades das Bifenilas Policloradas.

Propriedades	Tetra clorobifenila	Penta clorobifenila	Hexa clorobifenila	Hepta clorobifenila
T_f (K)	453	350	377	383
T_c (K)	875,15	892,01	906,4	918,45
P_c (bar)	27,24	25,81	24,51	23,29
V_c (cm ³ /mol)	687,5	736,5	785,5	834,5
ω	0,5943	0,6499	0,705	0,759
A	27,86	30,43	29,58	28,16
B	10481,34	11144,48	10994,81	11160,60

* T_f : temperatura de fusão, T_c : temperatura crítica, P_c : pressão crítica, V_c : volume crítico ω : fator acêntrico, A e B parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron obtidos através de dados experimentais de pressão de vapor e temperatura (SITE, 1997).

5.3.2 Validação do modelo

Antes de iniciar os cálculos com o sistema óleo Ascarel e dióxido de carbono supercrítico foram realizados cálculos de solubilidade para uma série de sistemas aromático(s) + CO₂ estudados experimentalmente e reportados na literatura (dados de solubilidade em anexo), Tabela 20.

Tabela 20 - Dados de solubilidade selecionados de solutos em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura.

Soluto	Refs.	Nº pts	Temperatura (K)	Pressão (bar)
Naftaleno	McHugh e Paulaitis, 1980.	51	308,1-338,05	86,8 -255,3
	Chang e Morrel, 1985.	10	318-328	83 - 276
	Diefenbacher e Turk, 2002.	16	308	88 - 208
	Hourri et al, 1998.	28	313,15-323,15	120 -304
	Pauchon et al, 2004.	57	308,15	71,9 - 321
	Sako et al, 1988.	10	308,15	121,8 - 204
	Sauceau et al, 2000.	18	308,15	81 - 299
	total	190	308,15-333,55	83 - 304
Bifenil	McHugh e Paulaitis, 1980.	43	308,95-330,6	106-490,4
	Suaqi et al, 1995.	38	313,05-333,35	80-105
	Chung e Shing, 1992.	13	308,15-328,15	79,9-271,2
	total	94	308,95-333,15	79,9-490,4
Fenantreno	Bartle et al, 1990.	128	308,2-328,2	78,3-254
	Kwiatkowski et al, 1984.	5	313	100 - 200
	Lee et al, 2001.	12	318,15-328,15	120 - 270
	total	145	308,2-328,2	78,3 - 270
Antraceno	Johnston et al, 1982.	23	303,15-343,15	90,6 – 414,1
	Kwiatkowski et al, 1984.	7	313	100 - 200
	Li et al, 2003.	15	308,1-328,1	100 - 300
	total	45	303,15-343,15	90,6 – 414,1

O sistema binário naftaleno e CO₂ supercrítico foi escolhido como referência para a definição do modelo termodinâmico devido à variedade de autores que estudaram esse mesmo sistema, os quais geraram um banco de dados bastante expressivo, esses dados quando plotados tiveram baixa dispersão, atribuindo então, coerência e confiabilidade aos mesmos.

Inicialmente, a solubilidade foi avaliada por isotermas como função da pressão e foram correlacionados os parâmetros de interação para os termos atrativos e repulsivos.

A Tabela 21 apresenta os resultados e pode-se observar que todos os desvios obtidos apresentaram as incertezas experimentais dentro do esperado.

Tabela 21 – Correlação dos resultados das isotermas de solubilidade do naftaleno em CO₂ supercrítico como função da pressão, usando a equação de Peng-Robinson (PR): estimação de parâmetros e desvios.

$T(K)$	k_{ij}	AARD (%)	k_{ij}	l_{ij}	AARD (%)	Ptos exp.	P (bar)
308	0,096	14,68	-0,031	-0,184	10,25	102	71,9-321,1
313	0,099	10,43	-0,291	-0,554	1,13	8	124,2-261,3
318	0,098	18,60	-0,187	-0,396	3,36	23	83-297
323	0,100	14,29	-0,048	-0,197	1,24	11	120,1-304,7
328	0,098	24,90	-0,032	-0,161	6,27	20	82,2-287,8
333	0,107	40,94	0,053	-0,052	5,21	19	108,4-291,4
338	0,110	31,04	0,039	-0,077	4,01	7	151,8-232,2

A avaliação do modelo foi realizada de acordo com o desvio relativo médio absoluto (AARD), os resultados demonstraram que geralmente se aproxima das incertezas experimentais que são de aproximadamente 10%.

A função objetivo foi aplicada sob a forma relativa com respeito às solubilidades experimentais e as calculadas, foi escolhido não trabalhar com a forma

absoluta da função objetivo devido à baixa magnitude dos valores de solubilidade e a ainda sua variação ao longo da pressão nos conjuntos dos dados experimentais que foram de diferentes autores.

Os valores de k_{ij} do sistema naftaleno e CO₂ estão de acordo com os apresentados por Sandler (2006). Também pode ser observada uma dependência da temperatura dos parâmetros de interação para o termo atrativo (k_{ij}); no entanto, quando todas as isotermas de naftaleno são correlacionadas juntas, a descrição dos dados de solubilidade não é satisfatória. Esta foi também a situação para os outros compostos estudados, mesmo com apenas uma temperatura ou para uma ampla gama de temperatura. Contudo, com a introdução de um reforço, ou seja, uma dependência da temperatura com a correlação de Clausius-Clapeyron, a descrição da solubilidade é significativamente melhorada, como pode ser observado na Tabela 22 e na Figura 38 para o sistema naftaleno-CO₂.

Com os dados experimentais de solubilidade dos solutos em dióxido de carbono supercrítico, e com as suas devidas faixas de pressão e temperatura encontrados da literatura (Tabela 20) foram ajustados os parâmetros binários de interação, k_{ij} e l_{ij} , dos sistemas binários. Os valores ótimos foram então obtidos através da minimização da função objetivo. O algoritmo de Gauss-Newton com Levenberg-Marquardt (MAQUARDT, 1963) para convergência global foi utilizado.

A Tabela 22 apresenta os resultados de correlação dos três passos principais calculados no Scilab.

Tabela 22 - Resultados da correlação dos compostos aromáticos realizados no Scilab em três passos.

	naftaleno	bifenil	fenantreno	antraceno
Pontos exp.	190	94	145	45
T (K)	308,15-333,55	308,95-333,15	308,2-328,2	303,15-343,15
P (bar)	83-304	79,9-490,4	78,3-270	90,6-414,15
1º Passo				
k_{ij}	0,102	0,100	0,159	0,263
AARD (%)	40,87	38,22	54,98	52,66
2º Passo				
k_{ij}	0,055	-0,022	0,145	0,293
l_{ij}	-0,056	-0,145	0,476	0,048
AARD (%)	15,21	22,20	40,70	52,56
3º Passo				
k_{ij}	0,044	0,083	-0,554	0,242
l_{ij}	-0,123	-0,057	-1,090	0,226
A	31,752	30,002	34,810	35,877
B	8598,27	8571,40	11389,231	13058,81
AARD (%)	13,16	17,53	10,10	23,33

No primeiro passo ajusta-se o valor de k_{ij} , no segundo passo são ajustados os valores de k_{ij} e l_{ij} e no terceiro passo ajusta-se k_{ij} , l_{ij} e novos parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron A e B. Em cada passo o desvio relativo (AARD) diminui, como apresentado na Tabela 22.

A Figura 38 mostra a comparação da estimativa da solubilidade do naftaleno em CO₂-supercrítico experimental e a calculada pelo modelo proposto usando a equação de estado de Peng-Robinson (PR EOS) com regra de mistura quadrática.

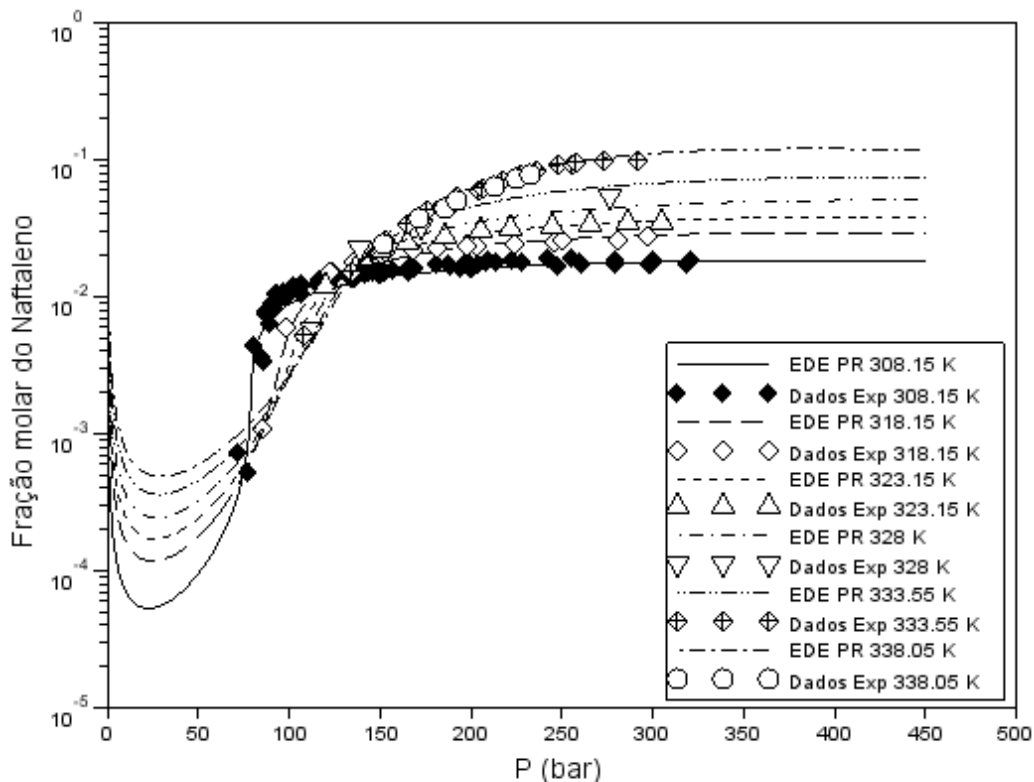


Figura 38 - Solubilidade do naftaleno em CO₂ como função da pressão e da temperatura.

Pode-se notar que existe uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo; vale resaltar que o conjunto de dados foi de vários autores; sendo assim, o modelo foi validado.

5.3.3 Estimação da solubilidade do tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila e hexaclorobenzeno em CO₂-SC.

Utilizando a mesma metodologia da validação do modelo, os dados de solubilidade dos congêneres de bifenila policlorada (PCB) de interesse e dos clorobenzenos na mistura do óleo Ascarel, foram correlacionados com o modelo de equação de estado de Peng-Robinson, estimando-se os parâmetros binários de interação a partir de dados da literatura que estão apresentados nas Tabelas 23 e 24 (e em anexo). Conforme explicado anteriormente, o óleo Ascarel, é composto por 70 a 75% de PCB e ainda de 25 a 30% em massa de tri e tetraclorobenzeno. Neste

trabalho, os tri e tetraclorobenzenos foram representados por 1,2-diclorobenzeno (Walther e Maurer, 1992) e hexaclorobenzeno (Tabela 24), devido à disponibilidade de dados de equilíbrio com o dióxido de carbono.

Tabela 23 - Dados de solubilidade selecionados de congêneres de PCB em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura: Anitescu e Tavlarides, 1999.

Soluto	Nº pts	Temperatura (K)	Pressão (bar)
3,3',4,4' - tetraclorobifenila	48	313-333	100-300
2,2',4,5,5' - pentaclorobifenila	48	313-333	100-300
2,2',4,4',5,5' - hexaclorobifenila	48	313-333	100-300
2,2',3,4,4',5,5' - heptaclorobifenila	48	313-333	100-300

Tabela 24 - Dados de solubilidade selecionados do hexaclorobenzeno em dióxido de carbono supercrítico encontrados na literatura.

Soluto	Refs.	Nº pts	Temperatura (K)	Pressão (bar)
Hexacloro benzeno	Burk e Kruus 1992.	4	314-345	170-322
	Cross e Akgerman 1998	15	308-328	90-240,6
	Madras et al, 1993	4	298-318	111,55
	total	23	298-345	90-322

A Tabela 25 apresenta os resultados de correlação dos três passos principais calculados no Scilab.

No primeiro passo ajusta-se o valor de k_{ij} , no segundo passo são ajustados os valores de k_{ij} e l_{ij} e no terceiro passo ajusta-se k_{ij} , l_{ij} e novos parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron A e B. Em cada passo o desvio relativo (AARD) diminui como apresentado na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da correlação de PCB e HCB realizados no Scilab em três passos.

	Tetracloro bifenil	Pentacloro bifenil	Hexacloro bifenil	Heptacloro bifenil	Hexa clorobenzeno
Pontos exp.	48	48	48	48	23
T (K)	313-333	313-333	313-333	313-333	298-345
P (bar)	100-300	100-300	100-300	100-300	90-322
1º Passo					
k_{ij}	0,220	0,105	0,108	0,157	-0,081
AARD (%)	49,20	17,22	27,96	26,48	19,39
2º Passo					
k_{ij}	0,320	-1,360	-4,244	-3,472	-0,794
l_{ij}	0,162	-2,363	-7,053	-5,895	-1,426
AARD (%)	49,04	11,93	12,80	15,35	18,44
3º Passo					
k_{ij}	-0,399	0,117	0,281	0,258	-0,868
l_{ij}	-0,749	-0,001	0,174	0,179	-1,542
A	38,814	32,975	33,357	40,380	15,637
B	15087,42	12068,97	12191,63	15143,82	6450,50
AARD (%)	5,37	8,44	9,54	11,78	18,41

Apesar dos desvios serem relativamente altos, a modelagem descreve o comportamento complexo da solubilidade como função da temperatura e pressão de maneira satisfatória.

Da mesma forma que os solutos aromáticos, o comportamento da solubilidade pode ser descrito de forma adequada, da estimativa de parâmetros regra de mistura (k_{ij} e l_{ij}) e os parâmetros dependentes da temperatura (A e B), a partir da expressão de pressão de vapor.

Para ilustração, a Figura 39 apresenta as curvas calculadas em comparação com os dados experimentais para a solubilidade do hexaclorobifenil em CO_2 .

Para 1,2-diclorobenzeno a situação era diferente, devido ao seu estado de agregação nas diversas temperaturas, ou seja, o estado líquido. Portanto, a determinação de parâmetros de interação da regra de mistura (k_{ij} e l_{ij}) foi realizada

pelo cálculo do equilíbrio líquido-vapor, usando valores experimentais publicados por Walther e Maurer (1992). Os valores estimados para k_{ij} e l_{ij} foram 0,084 e 0,037 respectivamente. As constantes de pressão de vapor de Clausius-Clapeyron ($A = 9,86$ e $B = 2203,72$) foram estimadas a partir de dados experimentais (DAUBERT; DANNER, 1995 e SITE, 1997).

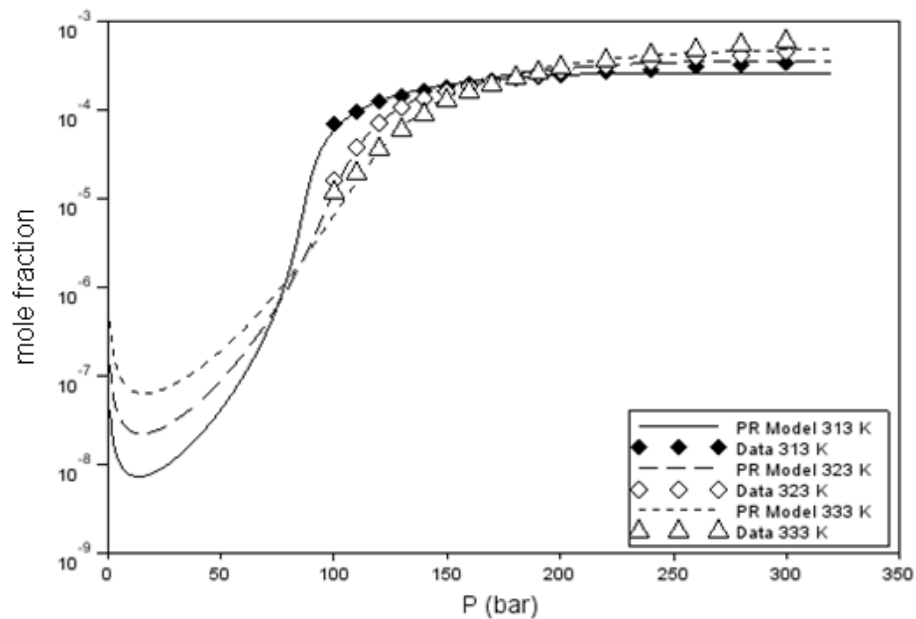


Figura 39 - Solubilidade do hexaclorobifenil em CO₂ como função da pressão e da temperatura.

Todos os compostos em estudo tiveram um comportamento semelhante: a inversão com a temperatura e pressão. A solubilidade aumenta com o aumento da pressão em temperaturas mais baixas. A partir de certa pressão esse comportamento se inverte. A solubilidade passa aumentar tanto com o aumento da pressão como da temperatura. Todos os sistemas apresentaram o mesmo comportamento complexo e para a simulação espera-se desempenho similar.

Um ensaio de simulação de um sistema ternário de dois solutos e CO₂ foi realizado com os dados experimentais apresentados por Liu e Nagahama (1996) na Figura 40.

A determinação das concentrações do soluto é determinada pela solução do sistema de duas equações em determinada temperatura e pressão.

5.3.4 Validação da simulação do sistema ternário naftaleno e fenantreno em CO₂-SC.

A fim de validar a simulação com um sistema ternário foi realizada a simulação com um sistema conhecido reportado na literatura por Liu e Nagahama (1996). Esses autores determinaram experimentalmente as solubilidades da mistura sólida (naftaleno + fenantreno) em 308,2 K e com esses dados experimentais fizeram a correlação por três equações de estado cúbicas (SRK: Soave-Redlich-Kwong, PR: Peng-Robinson e YLI: Yu-Lu-Iwai) com um e dois parâmetros binários de interação. No presente trabalho fez-se uma tentativa de reproduzir o sistema apenas pelo modelo da equação cúbica de Peng-Robinson, como mostra a Figura 40.

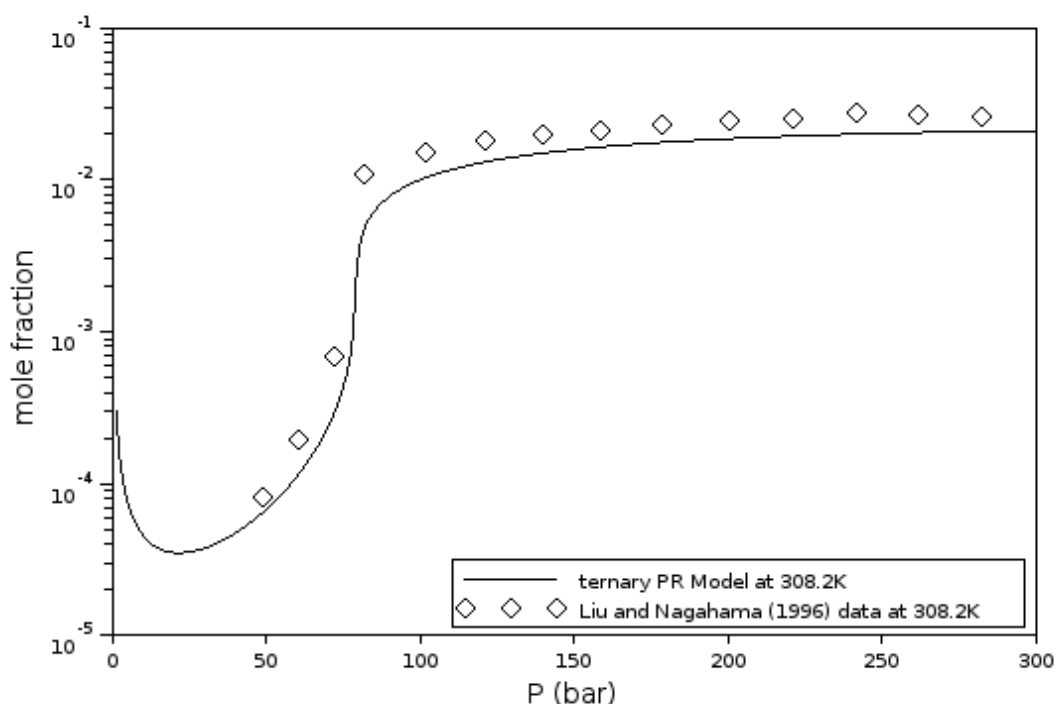


Figura 40 – Simulação da solubilidade do naftaleno e fenantreno em CO₂ como função da pressão e da temperatura baseado nos dados experimentais de Liu e Nagahama (1996) a 308,2 K.

Apesar do desvio, foi obtido comportamento semelhante ao exposto por Liu e Nagahama (1996).

A Figura 40 ilustra que este procedimento reproduziu satisfatoriamente o comportamento da solubilidade do sistema ternário: fenantreno e naftaleno na presença de CO₂ com previamente estimados os parâmetros binários de interação e as constantes de pressão de vapor do soluto.

Utilizando esta abordagem matemática, as curvas de solubilidade do óleo Ascarel como função das condições operacionais da extração podem ser avaliadas.

5.3.5 Simulação do sistema tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, diclorobenzeno e hexaclorobenzeno em CO₂-SC.

A simulação do sistema para os congêneres de PCB e os clobenzenos em CO₂-supercritico está apresentada na Figura 41.

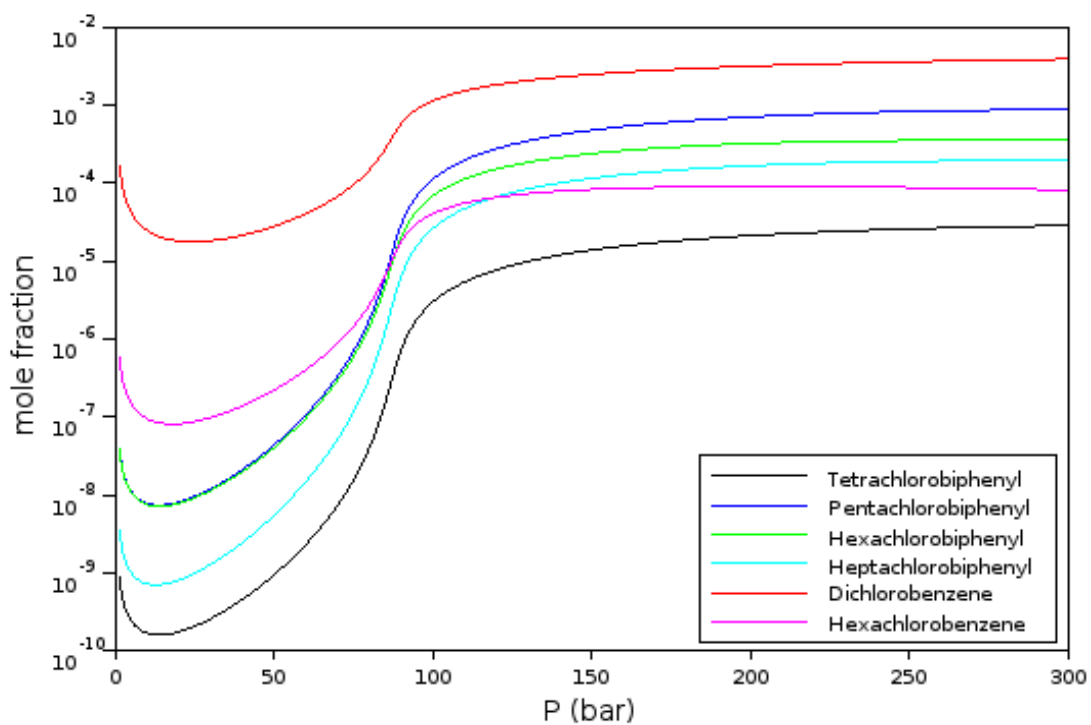


Figura 41 - Simulação do sistema quaternário tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, di e hexaclorobenzeno em CO₂-SC.

Tabela 26 - Dados de solubilidade do Aroclor 1254, apresentados em Gupta e Shim (2007).

T(K)	P (bar)	y
313	101	0,0059
323	114	0,0075

A Figura 42 apresenta os resultados da simulação da solubilidade do óleo Ascarel (Araclor 1254), caracterizada pela soma das principais espécies em dióxido de carbono supercrítico em duas temperaturas: 313 K e 323 K. As espécies de soluto considerados na modelagem foram: tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, 1, 2-diclorobenzeno e hexaclorobenzeno.

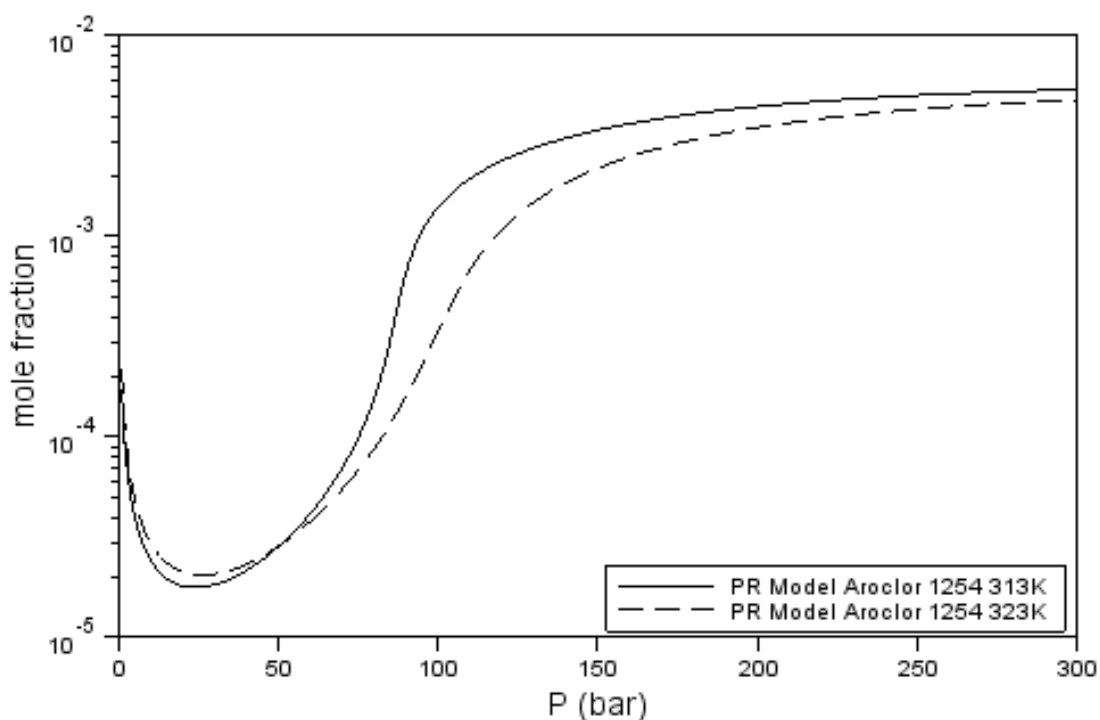


Figura 42 - Simulação dos resultados de solubilidade do óleo Ascarel

A Figura 42 descreve o perfil de solubilidade do Askarel em 313 e 323 K, que é na verdade a soma das frações molares de solutos considerados, ou seja, tetra, penta, hexa, heptaclorobifenila, 1,2-diclorobenzeno e hexaclorobenzeno.

Analisando os dados da Figura 42 e os da Tabela 26 percebe-se que a solubilidade simulada está em uma ordem de magnitude menor que a encontrada na literatura em Gupta e Shim (2007); isso se deve ao fato de não ter dados de solubilidade dos triclorobenzenos e tetraclorobenzenos para representar melhor a mistura comercial de Askarel 1254, no qual predominam os congêneres penta e hexaclorobifenila e, em menor quantidade, tri e tetraclorobenzeno.

Observaram-se vários aspectos da dificuldade nesta abordagem de cálculo que foram enfrentados e superados. Os solutos apresentam valores muito baixos de solubilidade e de pressão de vapor.

Por outro lado, os valores dos coeficientes de fugacidade são elevados e tende a mudar em função das variáveis independentes, ou seja, a concentração, temperatura e pressão, especialmente na vizinhança do ponto crítico.

Uma análise e seleção de um banco de dados foram fundamental importância e obrigatório. Portanto, neste trabalho foi necessário um procedimento rigoroso para a aplicação da modelagem, devido à sensibilidade do cálculo.

A pressão de vapor dos solutos foi estimada pela expressão de Clausius-Clapeyron e similarmente para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor que desempenhou um papel importante na solubilidade com a abordagem proposta.

A literatura foi a principal fonte de dados experimentais alguns artigos como o de Kumar e Johnston (1988) mostrou a aplicação da correlação empírica dos dados de solubilidade em função da densidade do solvente.

No entanto, a vantagem da abordagem proposta com EOS é a aplicabilidade em diferentes condições de funcionamento, isto é, temperatura, pressão e composição, isto é, as misturas de componentes múltiplos, permitindo também a inserção de outros compostos, uma vez que se baseia no princípio de estados correspondentes.

6 CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

- Pelo estudo da extração de PCB no solo variando o tempo de 1 a 8 horas realizada nas condições de 200 bar e 70 °C observa-se que em 3 horas de extração já se obtém um percentual de remoção de PCB bem expressivo, devido ter mais poluentes livres no material contaminado e a extração é facilitada neste tempo inicial. A partir de 6 horas de extração a remoção de PCB é mais lenta e a diferença de remoção de 6 a 8 horas é pequena. Nota-se que a curva tende a ficar constante.
- Para explicar a eficiência da extração na madeira foram observadas as características da matriz. Segundo Choi e Al-Abed (2008), a madeira é não porosa, apresenta baixa área superficial e estrutura amorfa que comparada com outros materiais tem baixa sorção de contaminantes. Isso explica, o melhor rendimento da extração supercrítica para remoção de PCB na matriz madeira.
- Nos experimentos com madeira foi observado que, além das características e composição do sólido, o tempo de contato entre o contaminante e a matriz influencia a remoção do mesmo, pois nesses ensaios foram usadas amostras recentemente contaminadas e amostras contaminadas há quatro anos, houve maior dificuldade em remover o PCB da amostra mais antiga.
- Apesar de que, na matriz argila ter maior dificuldade na remoção de poluente. Como foi comentado por Chagas-Spinelli (2007), que verificou que a alta porosidade dos solos argilosos, ricos em matéria orgânica, aumenta a capacidade de reter água aprisionando o contaminante em um chamado domínio imóvel. Essa barreira foi superada aumentando a pressão e a temperatura nos ensaios de extração com fluido supercrítico.
- Analisando o planejamento experimental que foi realizado em condições mais severas (210-310 bar e 40-80 °C) do que os experimentos exploratórios, observa-se que a pressão tem grande influência na extração.
- O efeito da temperatura e o do co-solvente pela a avaliação estatística nota-se que a influência desses dois parâmetros é menor.

- Neste trabalho observaram-se vários aspectos com alto grau de dificuldade, um deles é o fato de ter valores muito baixos de solubilidade e de pressão de vapor dos compostos, o que resulta, por outro lado, em altos valores dos coeficientes de fugacidade. Esta situação requer procedimento rigoroso no uso de informação experimental e das estimativas, devido à sensibilidade do cálculo. Os resultados do desvio da literatura foram baixos (6%), em comparação com o modelo proposto neste trabalho (aproximadamente 20%). No entanto, a vantagem da abordagem proposta é a aplicabilidade em diferentes condições de funcionamento, isto é, pressão, temperatura e composição, permitindo a inserção de outros compostos, uma vez que é baseada no princípio de estados correspondentes.
- A ferramenta computacional foi desenvolvida e testada com sucesso para o cálculo da solubilidade de compostos orgânicos em CO₂ supercrítico, através de um pacote *Free* (SciLab), permitindo aplicação na modelagem simulação do processo de extração supercrítica.
- Como considerações finais podem ressaltar algumas contribuições importantes nesse trabalho. Como a seleção de dados de solubilidade de compostos aromáticos em CO₂-SC da literatura, com isso foi organizado um banco de dados confiável, o mesmo se encontra em anexo. A geração dos Códigos no Scilab que se encontram nos Apêndices. Modelagem termodinâmica sistemática e simplificada para multicomponentes, a qual pode direcionar melhor os projetos e a operação de sistemas de extração de PCB em fluido supercrítico.

7 DIVULGAÇÃO DA PESQUISA

7 DIVULGAÇÃO DA PESQUISA

Trabalhos publicados em anais de congressos

SILVA, D. J.; CHIAVONE, R. O.; CHIAVONE-FILHO, O.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Modeling of askarel solubility in supercritical CO₂ aiming solid residue treatment. In: Book of Abstract of III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids. Bogota: Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, 2013, Cartagena – Colombia.

SILVA, D. J.; CHIAVONE, R. O.; CHIAVONE-FILHO, O.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Uso de ferramentas computacionais e termodinâmicas para modelagem da solubilidade de vários compostos aromáticos e clorados em CO₂ supercrítico. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios - Brasil.

CHIAVONE, R. O.; SILVA, D. J.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O.; PEREIRA, C. G. Solubility Modeling of Polychlorinated Aromatic Compounds and Mixtures in Supercritical CO₂. In: Book of Abstract of 10th International Symposium on Supercritical Fluid Technology, 2012, San Francisco – United States.

BARBOSA, F. A.; SILVA, D. J.; VIANNA, M. M. R.; NASCIMENTO, C. A. O. Tratamento de Solos Contaminados com Bifenilas Policloradas. Livro de resumos do 20º SIICUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2012, São Paulo – Brasil.

SILVA, D. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MORAES, J. E. F.; BAZITO, R. C.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Aplicação da equação Soave-Redlich-Kwong para predição dos dados da extração de PCBs com CO₂ supercrítico. Anais do VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2011, Bahia - Brasil.

ANDRADE, R. F.; SILVA, D. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MORAES, J. E. F.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Análise termodinâmica de extração de óleo Askarel em madeira com CO₂ supercrítico. Anais do XVIII COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu – Brasil.

ANDRADE, R. F.; SILVA, D. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MORAES, J. E. F.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Thermodynamic modeling of the polychlorinated biphenyl pure compounds and mixtures (Askarel oil) in supercritical CO₂. In: Book of Abstract of II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, 2010, Natal – Brasil.

Artigo publicado em revista

SILVA, D. J.; PRIETRI, F. V.; MORAES, J. E. F.; BAZITO, R. C.; PEREIRA, C. G. Treatment of Materials Contaminated with Polychlorinated Biphenyls (PCBS): Comparison of Traditional Method and Supercritical Fluid Extraction. American Journal of Analytical Chemistry, v. 03, p. 891-898, 2012.

Artigo aceito para publicação

SILVA, D. J.; CHIAVONE, R. O.; CHIAVONE-FILHO, O.; PEREIRA, C. G.; NASCIMENTO, C. A. O. Modeling of askarel oil solubility in supercritical CO₂ aiming solid residue treatment. The Journal of Supercritical Fluids. 2014.

8 PESQUISAS FUTURAS

8 PESQUISAS FUTURAS

Como proposta de pesquisas futuras tem-se a exploração de algumas lacunas no tema em estudo:

- Estudar a aplicação de outros modificadores (co-solventes) a fim de obter maiores rendimentos e diminuição do tempo de extração com fluido supercrítico.
- Avaliação ambiental do processo.
- Estudo de aumento de escala para extração de PCB em materiais sólidos e avaliação econômica.
- Determinação experimental de dados do equilíbrio de fases de sistemas com amostras de óleo Ascarel 1254 e 1260, pois os dados na literatura são escassos.
- Investigar modelos termodinâmicos mais robustos.

9 REFERÊNCIAS

9 REFERÊNCIAS

A

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **ATSDR**: Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Washington, 2000. 948 p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2012.

ALONSO, E.; CANTERO, F. J.; GARCIA, J.; COCERO, M. J. Scale-up for a process of supercritical extraction with adsorption of solute onto active carbon. Application to soil remediation. **Journal Supercritical Fluids**, v. 24, p.123-135, 2002.

AMARAL, R. L.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; CÂMARA, J. G. A.; SILVA, D. D. C.; FERREIRA, J. M.; BARAÚNA, O. S.; ABREU, C. A. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; Preparação e uso de uma argila organofílica como adsorvente da mistura de benzeno e tolueno, in: Anais do XVIII COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu – Brasil.

AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. **Pure Appl. Chem.**, v. 61, n. 8, p. 1395-1403, 1989.

ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L.L. Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO₂, CO₂/MeOH and CO₂/n-C₄H₁₀. **J. Supercrit. Fluids**, v.14, p. 197-211, 1999.

AXELMAN, J.; BROMAN, D.; NÄF, C. Field measurements of PCB partitioning between water and planktonic organisms: influence of growth, particle size, and solute–solvent interactions. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 665–669, 1997.

B

BARAÚNA, O. S. **Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe**. 1991. 172 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia e Geociência, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1991.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; JAFAR, S. A. Measurement of solubility in supercritical fluids using chromatographic retention: the solubility of fluorene, phenanthrene, and pyrene in carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 35, p. 355-360, 1990.

BOWYER, J. R.; PLEIL, J. D. Comparison of Supercritical Fluid Extraction and Soxhlet Extraction of Organic Compounds from Carpet Samples, **J. Chromatogr. A**, v. 787, p. 171-179, 1997.

BRASIL. Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Poder executivo, 2005.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 21–33, 2005.

BURK, R.; KRUUS, P. Solubilities of solids in supercritical fluids. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 70, n. 2, p. 403-407, 1992.

C

CETESB - Campanha Especial de Metais Pesados e Pesticidas Realizada no Rio Paraíba do Sul. São Paulo: Outubro 1978. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/>> . Acesso em: 11 ago. 2007.

CETESB - Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI. São Paulo, 1999. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf> . Acesso em: 22 mai. 2013.

CETESB – Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/media/files/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 22 mai. 2013.

CHAGAS-SPINELLI, A. C. O. **Biorremediação de solo argiloso contaminado por hidrocarboneto poliaromáticos proveniente do derrame de óleo diesel**. 2007. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

CHANG, H.; MORRELL, D. G. Solubilities of methoxy-1-tetralone and methyl nitrobenzoate isomers and their mixtures in supercritical carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 30, p. 74-78, 1985.

CHAUDOT, X.; TAMBUTÉ, A.; CAUDE, M. L'Extraction en Phase Supercritique: Un Nouvel Outil Analytique Performant Pour le Traitement de L'échantillon. **Analisis**, v. 25, p. 81, 1997.

CHIKUSHIA, H.; FUJII, Y; TODA, K. Measurement of polychlorinated biphenyls in solid waste such as transformer insulation paper by supercritical fluid extraction and gas chromatography electron capture detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1256, p. 267–270, 2012.

CHOI, H.; AL-ABED, S. R. PCB Congener Sorption to Carbonaceous Sediment Components: Macroscopic Comparison, Characterization of Sorption Kinetics and Mechanism, **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

CHUANG, F. W.; LARSON, R. A; WESSAN, N. Zero-valent iron promoted dechlorination of polychlorinated biphenyls. **Environ Sci Technol**, v. 29, p. 2460-2463, 1995.

CHUNG, S. T.; SHING, K. S. Multiphase Behavior of Binary and Ternary Systems of Heavy Aromatic Hydrocarbons with Supercritical Carbon Dioxide. Part I. Experimental Results. **Fluid Phase Eq.** v. 81, p. 321, 1992.

CLIFFORD, A. A. Fundamentals of supercritical fluids. Oxford:1998.

COCERO, M. J.; ALONSO, E.; LUCAS, S. Pilot plant for soil remediation with supercritical CO₂ under quasi-isobaric conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4597-4602, 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE –Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>> . Acesso em: dez. 2012.

CROSS, W. M.; AKGERMAN, A. Single-component and mixture solubilities of hexachlorobenzene and pentachlorophenol in supercritical carbon dioxide. **Ind.Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 1510–1518, 1998.

D

DAHL, S.; MICHELSEN, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. **AIChE J.**, v. 36, p. 1829-1836, 1990.

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. **AIChE/DIPPR**, New York, 1989.

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation, electronic version 12.4, **AIChE**: New York, 1995.

DIEFENBACHER, A.; TURK, M. Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process. **Journal Supercritical Fluids**, v. 22, n. 3, p. 175-184, 2002.

DOMBEK, T.; DOLON, E.; SCHULTZ, J.; KLARUP, D. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero valent iron under acidic conditions. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 21-27, 2001.

E

EL-FATAH, S. A.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Supercritical fluid extraction of hazardous metals from CCA wood. **Journal Supercritical Fluids**, v. 28, p. 21–27, 2004.

EPA - ESTADOS UNIDOS. CF Systems organics extraction process. New Bedford Harbor, Massachusetts: Applications analysis report, Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, EPA/540/A5-90/002, 66 p. 1990.

EPA - ESTADOS UNIDOS. Reference Guide to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Stockpiles and Soil, EPA-542-R-05-006, dez. 2005.

EPA - ESTADOS UNIDOS. Superfund Site Information. Disponível em: <<http://clu-in.org/download/remed/incpdf/rosetown.pdf>/ 2012>. Acesso em: dez. de 2012.

EPA Method 3562. Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides. Revision 0, February, 2007.

EPA Method 8082A. Polychlorinated Biphenyls (PCBS) by Gas Chromatography. Revision 1, February, 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3562.pdf>> Acesso em: dez. de 2012.

EPA Method 8270C. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS). Revision 3, December, 1996.

F

FAVRE, H. Boletim Técnico Brasgel NT-25, Bentonit União Nordeste S.A. Ferreira, V. F.; Souza, M. C. V. S.; Rianelli, R. S.; Silva, F. C.; Antunes, O. A. C. Progress in Catalisys Research. Ed.; **Nova Science Publishers**: New York, 2005.

FIGUEIREDO, F. C. A. **A hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizada**. 2009. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FILIPPIS, P.; CHIANESE, A.; POCHETTI, F. Removal of PCBs from mineral oil. **Chemosphere**, v. 35, n. 8, p. 1659-1667, 1997.

FREDENSLUND, A. A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor Liquid Equilibria using INIFAC, **Elsevier**, Amsterdam, 1977.

G

GALVÃO, E. L. Extração do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* J. com CO₂ pressurizado. 2004. 99p. Dissertação (Mestrado) –Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

GOMES, H. I.; DIAS-FERREIRA, C.; RIBEIRO, A. B. Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. **Science of the Total Environment**, v.445–446, p. 237–260, 2013.

GREENPEACE BRASIL. Incineração Não é a Solução. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/factsheet_incineracao.pdf>. Acesso em: mar. de 2013.

GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA VERDE E AMBIENTAL, IQ-USP. **GPQVA: Fluidos Supercríticos**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.usp.br/gpqa/scf.asp>>. Acesso em: 30 dez. 2013.

GUPTA, R. B.; SHIM, J. J. Solubility in Supercritical Carbon Dioxide CRC Press, Boca Raton, 2007.

H

HAWTHORNE, S. B.; GRABANSKI, C. B.; MARTIN, E.; MILLER, D. J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. **Journal of Chromatography A**, v. 892, p. 421–433, 2000.

HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J. Extraction and recovery of organic pollutants from environmental solids and Tenax-GC using supercritical CO₂. **Chromatogr, J. Sci.**, v. 24, p. 258, 1986.

HEEMKEN, O.P.; THEOBALD, N.; WENCLAWIAK, B.W. Comparison of ASE and SFE with soxhlet, sonification, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter. **Anal. Chem.**, v. 69, p. 2171, 1997.

HERRERO M.; MENDIOLA J. A.; CIFUENTES A.; IBÁÑEZ A. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. **Journal of Chromatography A**, www.elsevier.com/locate/chroma.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilib.**, v. 70, p. 251-265, 1991.

HOURRI, A.; ST-ARNAUD, J. M.; BOSE, T. K. Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant: application to CO₂-Naphthalene. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 69, p. 2732, 1998.

HUTZINGER, O.; SAFE, S.; ZITKO, V. The chemistry of PCBs 1974 CRC PRESS 269 p.

I

ITOH, N.; NUMATA, M.; AOYAGI, Y.; YARITA, T.; Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction. **Analytica chimica acta**, v. 612, p. 44–52, 2008.

J

JENSEN, S.; JOHNELS, A. G.; OLSSON, M.; OTTERLIND, G. DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. **Nature**, v. 224, p. 247-50, 1969.

JHA, S. K.; MADRAS, G. Correlations for binary phase equilibria in high-pressure carbon dioxide. **Fluid Phase Equilib.**, v. 238, p. 174-179, 2005.

JOHNSTON, K. P.; ZIGER, D. H.; ECKERT, C. A. Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. the augmented van der waals treatment. **Ind.Eng. Chem. Fund.**, v. 21, n. 3, p. 191-197, 1982.

K

KASTÁNEK, F.; KASTÁNEK, P. Combined decontamination processes for wastes containing PCBs. **J. Hazard. Mat. B.**, v. 117, p. 185-205, 2005.

KAWASHIMA, A.; MIYAWAKI, T.; HONDA, K. Influence of the characteristics of soil and fly ash on the supercritical carbon dioxide extraction of dioxins. **Analytical Sciences**, v. 22, p. 1393, 2006.

KIM, K.H.; HONG, J. A Mass transfer model for super- and near-critical CO₂ extraction of spearmint leaf oil. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 2271-2288, 2002.

KUMAR, S. K.; JOHNSTON, K. P. Modeling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable. **J. Supercrit. Fluids**, v. 1, p. 15-22, 1988.

KWIATKOWSKI, J.; LISICKI, Z.; MAJEWSKI, W. An experimental method for measuring solubilities of solids in supercritical fluids, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 88, n. 9, p. 865-869, 1984.

L

LEBLANC, Y. G.; GILBERT, R.; HUBERT, J. Determination of pentachlorophenol and its oil solvent in wood pole samples by SFE and GC with postcolumn flow splitting for simultaneous detection of the species. **Analytical Chemistry**, v. 71, n.1, p. 78-85, 1999.

LEE, L.; HUANG, J.; ZHU, O. Solubilities of solid benzoic acid, phenanthrene, and 2,3-dimethylhexane in supercritical carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p. 1156-1159, 2001.

LI, Q.; ZHANG, Z.; ZHONG, C.; LIU, Y.; ZHOU, O. Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents. **Fluid Phase Equil.**, v. 207, n. 1-2, p.183-192, 2003.

LIRA-GALENA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamic of wax precipitation in petroleum mixtures. **AIChE J.**, v. 42, p. 239-248, 1996.

LIU, G.-T; NAGAHAMA, K. Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids. **J. Supercrit. Fluids**, v. 9, p. 152-160, 1996.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. **Analytical Chemical Acta**, v. 369, n.1/2, p. 1-10, 1998.

M

MACKAY, D. Correlation of bioconcentration factors. **Environ. Sci. Technol.**, v. 16, p. 274-278, 1989.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K. C. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals; Lewis Publishers: **Chelsea**, MI, 1991.

MADRAS, G.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. A new technique for measuring the solubilities of organics in supercritical fluids, **J. Chem. Eng. Data**, v. 38, n. 3, p. 422-423, 1993.

MAGNUSSEN T., IVC-SEP Phase-Equilibria and Separation Processes MAN 8101 (1981), latest revision by E. Pretel. 1997.

MAQUARDT, D. W. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, **SIAM J.**, v. 11, p. 431-441, 1963.

MCHUGH, M.; PAULAITIS, M. E. Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 25, p. 326-329, 1980.

MESQUITA, A. C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes**. 2004, 158p. Tese (Doutorado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL – **MMA**. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo>>. Acesso em: jan. de 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL - **MMA**. Estabelecimento da gestão de resíduos de PCB e sistema de disposição – BRA /08/ G32: BRASIL. 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_prorisc_upml/_arquivos/projeto_pcb_82.pdf> . Acesso em: mar. de 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL - **MMA**. Guia para o Inventário Nacional de Bifenilas Policloradas (PCB). 2012. 5ª Reunião do Comitê de Sustentabilidade no Setor Elétrico. Disponível em: <<http://www.bracier.org.br/sustentabilidade/documentos>>. Acesso em: dez. de 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE DO BRASIL - **MMA**. Estudo sobre as bifenilas policloradas proposta para atendimento á “Convenção de Estocolmo”, Anexo A – Parte II. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_prorisc_upml/_arquivos/estudo_sobre_as_bi_fenilas_policloradas_82.pdf>. Acesso em: dezembro de 2012.

MONTEIRO, A. R. **Estudo do extrato solúvel da casca do Bacuri (Platonia insignis) com CO₂ líquido**. 1995. 61 f. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MONTEIRO, A. R. **Extração de óleo essencial/oleoresina de Gengibre (*Zingiber officinale roscoe*) com CO₂ supercrítico: uma avaliação do pré-tratamento e das variáveis de processo**. 1999. 176 f. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MONTERO, A.; GIORGIO, T. D.; SCHNELLE-JR, K. B. Scale-up and economic analysis for the design of supercritical fluid extraction equipment for remediation of soil. **Environmental Progress**, v. 15, n. 2, p. 112-121, 1996.

O

ORBEY, H.; SANDLER, S. I. A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilib.**, v. 132, n. 1-2, p. 1-14, 1997

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - **ONU**. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POP). 2001. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: jan. 2013.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - **ONU**. Declaração de Estocolmo. 1972. Disponível em: <<http://www.silex.com.br/leis/normas/estocolmo.htm>>. Acesso em: jan. 2013.

P

PAUCHON, V.; CISSÉ, Z.; CHAVRET, M.; JOSE, J. A new apparatus for the dynamic determination of solid compounds solubility in supercritical carbon dioxide-solubility determination of triphenylmethane. **J. Supercritical Fluids**, v. 32, p. 115-121, 2004.

PAULAITIS, M. E.; KRUKONIS, VAL J.; KURN, R. T.; REID, R. C. Supercritical fluid extraction. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 1 n. 2, p. 179-250, 1983.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Quím. Nova**, v. 24, p. 390-398, 2001.

PEREIRA, M. S. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. **Quím. Nova**, v. 27, n.6, p. 934-943, 2004.

PHELPS, L.; SMART, G.; WAI, C. M. Past, present, and possible future applications of supercritical fluid extraction technology. **J. Chem. Educ.**, v. 73, p.1163-1168, 1996.

PINTO, G. M. F.; PINTO, F. J.; JARDIM, I. C. S. F. Extração com Fluido Supercritico. Matérias publicadas em 2006. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/bra/nov/materias2006.htm>> Acesso em: 10 Ago. 2009.

PIRES, P. S. M. Introdução ao Scilab - versão 3.0. Departamento de Engenharia de Computação e Automação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2004. 129 p. Disponível em: <<http://www.dca.ufrn.br/~pmotta/sciport-3.0.pdf>>. Acesso em: abr. 2012.

POLICARPO, N. A. **Tratamento de Solos Contaminados com Bifenilas Policloradas (PCBs)** 2008. 72 p. Tese (Mestrado) –Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N; GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd Edition. Prentice Hall, New Jersey, 1999.

PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Analytical uses of ultrasound - I. Sample preparation Trends. **Analytical chemistry**, v. 23, n. 9, p. 644 - 651, 2004.

R

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. E.; POLING, B. E. Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill. 1987.

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; APON, B. M.; ARRUSA, M. S. P. Multiresidue analysis of pesticides in soil by supercritical fluid extraction/gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Agric. Food Chem.**, v. 53, p. 62, 2005.

RUELLE, P.; KESSELRING, U. W. Aqueous solubility prediction of environmentally important chemicals from the mobile order thermodynamics. **Chemosphere**, v. 34, p. 275–298, 1997.

S

SAKO, S.; OGAKI, K.; KATAYAMA, T. J. Solubilities of naphthalene and indole in supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 1, n. 1, p. 1-6, 1988.

SANDLER, S.I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. 4th ed. Wiley, New Jersey, 2006.

SANTOS, S. **Determinação de PCBs em ambiente lacustre**. 2000. 90p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2000.

SAUCEAU, M.; FAGES, J.; LETOUMEAU, J. J.; RICHON, D. A novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical phases. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.39, p. 4609-4614, 2000.

SCILAB – Free Open Source Software for Numerical computation- Disponível em: <<http://www.scilab.org/>>. Acesso em 12 de dez. de 2012.

SHIU, W.Y.; MACKAY, D. A critical review of aqueous solubilities, vapor pressures, Henry's law constants and octanol-water partition coefficients of the polychlorinated biphenyls. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 15, n. 2, p.911-929, 1986.

SILVA, D. J. **Tratamento de Materiais Contaminados com Bifenilas Policloradas (PCBs) via Extração Convencional e Fluido Supercrítico**. 2008, 141p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2008.

SILVA, F. C. **Desenvolvimento para análises de agrotóxicos organofosforados e organoclorados em água e solo utilizando as técnicas de extração MEFS, EFS e análises por CG/DNF, CG/DSM**. 2002. 248p. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2002.

SITE, A. D. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v.26, p. 157-193, 1997.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. Principles of Instrumental Analysis, 4th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, p. 670-671, 1995.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 2000.

SOCANTAYPE, F.V. H. **Remoção de colesterol e Fracionamento do Óleo de Manteiga com Etano Supercrítico**, 1996, p. 203, 7-17. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SOUSA, E. M. B. D. **Construção e utilização de um dispositivo de extração com fluido pressurizado, aplicado a produtos naturais**. 2001. 195f. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

SPENCER, C. F.; DANNER, R. P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. **J. Chem. Eng. Data**, v.17, p.236-241, 1972.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 2, p. 323–333, April, 1986.

SUOQI, Z.; W. GUANGHUA, Y. A method for measurement of solid solubility in supercritical carbon dioxide. **J. Supercritical Fluids**, v. 8, p. 15-19, 1995.

T

TAYLOR, LARRY T., *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, INC, New

TOOGE, C. A. B. **Uso do reagente de Fenton como oxidante secundário em sistemas de destruição de resíduos através de oxidação térmica**. 2004. 157p. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

TORRES, J. P. M; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. F. Organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbon determination in sediments from tropical rivers in Brazil. **J. Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 51, p. 54 - 59, 1999.

V

VALE, L. A. S. **Hidrodescloração Catalítica de Bifenilas Policloradas (PCBs)**, 2008. 150p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

VAN KONYENBURG, P. H.; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, **Philos. Trans. R. Soc.**, v. 298 p. 495-540, 1980.

W

WANG, J. S.; CHIU K. Extraction of chromated copper arsenate from wood wastes using green solvent supercritical carbon dioxide, **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 384–391, 2008.

WANG, B.; HE, J.; SUN, D.; ZHANG, R.; HAN, B. Solubility of chlorobutane, ethyl methacrylate and trifluoroethyl acrylate in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilib.**, v. 239, p. 63-68, 2006.

WELCHER, F. J. Standard of Chemical Analysis. D. Van Nostrand Company Inc, 1966.

WHO - World Health Organization. Polychlorinated biphenyls (PCBs). 2000. Disponível em: <http://www.euro.who.int/document/aig/5_10pcbs.pdf>. Acesso em: jul. 2009.

Y

YAK, H. K.; MINCHER, B. J.; CHIU, K-H.; WAI, C. M. Supercritical fluid extraction / γ -radiolysis of PCBs from contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 69, n. 2, p. 209–216, 1999.

YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica)**. 2002. 157p. Dissertação (mestrado) –Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo - São Paulo, 2002.

YU, E.; RICHTER, M.; CHEN, P.; WANG, X.; ZHANG, Z.; TAVLARIDES, L. L. Solubilities of polychlorinated biphenyls in supercritical carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.34, n. 1, p. 340, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICES

Apêndice 1: Código do programa e rotinas do *Scilab* (versão 1) para correlação dos dados de solubilidade dos compostos aromáticos e clorados.

```
caminho = '/home/foteq/Documentos/solubility_package/'
```

```
load(caminho+'ambientes/Naph+CO2.sav')
```

```
//carrega as rotinas de cálculo
```

```
exec(caminho+'kijIijPsatOptim.sci',-1)  
exec(caminho+'kijIijfixed_PsatOptim.sce',-1)  
exec(caminho+'kijIijOptim.sci',-1)  
exec(caminho+'kijOptim.sci',-1)  
exec(caminho+'psat.sci',-1)  
exec(caminho+'rackett.sci',-1)  
exec(caminho+'simulationManyTemps.sci',-1)
```

```
//calcular pressão de vapor com a rotina psat
```

```
Psat = psat(Ai,Bi,T)
```

```
//calcular volume molar com a rotina rackett
```

```
Vsat = rackett(w(1),Tc(1),Vc,T,phase)
```

```
//passo 1:
```

```
//optimizar kij
```

```
write(%io(2),'passo 1:')  
write(%io(2),'optimizar kij')  
write(%io(2),"  
[ycPasso1,kijPasso1,errPasso1] =  
kijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kiji,Iiji,n,T,P,y,yexp)  
disp 'ycPasso1 = '  
disp (ycPasso1)  
disp 'kijPasso1 = '  
disp (kijPasso1)  
disp 'errPasso1 = '  
disp (errPasso1)
```

```
//passo 2:
```

```
//optimizar kij e Iij
```

```

write(%io(2),"
write(%io(2),'passo 2:')
write(%io(2), 'optimizar kij e lij')
write(%io(2),"

[ycPasso2,kl1,errPasso2] =
kijlijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kijPasso1,liji,n,T,P,y,yexp)
disp 'ycPasso2 = '
disp (ycPasso2)
disp 'kl1 = '
disp (kl1)
disp 'errPasso2 = '
disp (errPasso2)
kijPasso2 = kl1(1)
lijPasso2 = kl1(2)

//passo 3:
//optimizar A e B com kij e lij fixos

write(%io(2),"
write(%io(2),'passo 3:')
write(%io(2),'optimizar A e B com kij e lij fixos')
write(%io(2),"

[ycPasso3,AB1,errPasso3] =
kijlijfixed_PsatOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Vsat,kijPasso2,lijPasso2,Ai,Bi,n,T,P,y,yexp)
disp 'ycPasso3 = '
disp (ycPasso3)
disp 'AB1 = '
disp (AB1)
disp 'errPasso3 = '
disp (errPasso3)
APasso3 = AB1(1)
BPasso3 = AB1(2)

//recalculando Psat
Psat = psat(APasso3,BPasso3,T)

//passo 4:
//reestimar kij e lij com novo Psat

write(%io(2),"
write(%io(2),'passo 4:')
write(%io(2),'reestimar kij e lij com novo Psat')
write(%io(2),"
[ycPasso4,kl2,errPasso4] =
kijlijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kijPasso2,lijPasso2,n,T,P,y,yexp)
disp 'ycPasso4 = '
disp (ycPasso4)
disp 'kl2 = '

```

```

disp (kl2)
disp 'errPasso4 = '
disp (errPasso4)
kijPasso4 = kl2(1)
lijPasso4 = kl2(2)

//passo 5:
//reestimar tudo: kij, lij, A e B

write(%io(2),"
write(%io(2),'passo 5:')
write(%io(2),'reestimar tudo: kij lij A e B')
write(%io(2),"
[ycPasso5,klAB1,errPasso5] =
kijlijPsatOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Vsat,kijPasso4,lijPasso4,APasso3,BPasso3,n,T,P,y,yex
p)
disp 'ycPasso5 = '
disp (ycPasso5)
disp 'klAB1 = '
disp (klAB1)
disp 'errPasso5 = '
disp (errPasso5)
kijPasso5 = klAB1(1)
lijPasso5 = klAB1(2)
APasso5 = klAB1(3)
BPasso5 = klAB1(4)

//seleciona melhor iteração

err = [errPasso1 errPasso2 errPasso3 errPasso4 errPasso5]
errMin = min(err)
index = find(errMin == err)

//seleciona os melhores parâmetros
select index
case 1
    kij = kijPasso1
    lij = lijPasso1
    A = Ai
    B = Bi
    ycalc = ycPasso1
case 2
    kij = kijPasso2
    lij = lijPasso2
    A = Ai
    B = Bi
    ycalc = ycPasso2
case 3
    kij = kijPasso2
    lij = lijPasso2

```

```

A = APasso3
B = BPasso3
ycalc = ycPasso3
case 4
kij = kijPasso4
lij = lijPasso4
A = APasso3
B = BPasso3
ycalc = ycPasso4
case 5
kij = kijPasso5
lij = lijPasso5
A = APasso5
B = BPasso5
ycalc = ycPasso5
end

```

```

disp '=====
disp '                Resultados                '
disp '=====
disp 'erro(%) = '
disp (errMin)
disp 'kij = '
disp (kij)
disp 'lij = '
disp (lij)
disp 'A = '
disp (A)
disp 'B = '
disp (B)
disp 'ycalc = '
disp (ycalc)

```

//ajustar variáveis para rodar rotina de simulação

//colocar todas as diferentes temperaturas nesse vetor
Ts = [T(1) T(11)] //equivalente seria: Ts = [308.15 333.55]

//criar faixa de pressão para o calculo

//pressao inicial

Pini = 1e5 //1bar

Pstep = 1e5 //1bar, valor de incremento da pressão

Pfinal = 3e7 //300bar

//ou seja, a faixa de pressao é 1 a 300 bar (300 pontos)

//dados experimentais usados na correlacao

Texp = T

Pexp = P

```
//pressão de vapor e volume de saturação calculados usando o vetor de temperatura de simulação Ts
```

```
Psats = psat(A,B,Ts)
```

```
Vsats = rackett(w(1),Tc(1),Vc,Ts,phase)
```

```
//título para ser escrito no gráfico gerado pela função
```

```
plotTitle = 'Naphtalene+SC CO2 simulation'
```

```
simulationManyTemps(Ts,Pini,Pstep,Pfinal,Temp,Pexp,yexp,Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psa  
ts,Vsats,plotTitle)
```

Rotinas complementares de cálculo do programa do Scilab (versão 1) para correlação dos dados de solubilidade dos compostos aromáticos e clorados.

```
//Optimizes kij, lij, A and B (Psat = exp(A - B/T)) parameters
```

```
function [yc, kIAB, err]=kijlijPsatOptim(eos, Pc, Tc, w, nc, nsolv, Vsat, kiji, liji, Ai, Bi, n, T,  
P, y, yexp, varargin)//opt params - errFcnType ('absolute' or 'relative' (default))
```

```
//get optional arguments
```

```
select argn(2)
```

```
case 17 then
```

```
if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then
```

```
errFcnType = varargin(1)
```

```
else
```

```
errFcnType = 'relative'
```

```
end
```

```
case 18 then
```

```
if varargin(1) == 'expError' then
```

```
errFcnType = 'expError'
```

```
sigma = varargin(2)
```

```
else
```

```
errFcnType = 'relative'
```

```
end
```

```
else
```

```
errFcnType = 'relative'
```

```
end
```

```
clear yc
```

```
global yc
```

```
//out=%io(2)
```

```
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
```

```
//load routines
```

```
//exec(routinesPath+'selectAndPlot.sci',-1)
```

```
exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)
```

```
exec(routinesPath+'psat.sci',-1)
```

```
exec(routinesPath+'plotYxYexp.sci',-1)
```

```
//error function
```

```

function [e]=f(kIAB, m)
    global yc
    kij=kIAB(1)
    lij=kIAB(2)
    A = kIAB(3)
    B = kIAB(4)
    Psat = psat(A, B, T)

    write(out,' Z          phi   T(K)  P(MPa)  yideal  Poy      E      ycalc')
    write(out,'-----')
    for j=1:n
        ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))
        yc(j) = ycalc(j)
    end
    if errFcnType == 'absolute' then
        e = yexp - ycalc
        write(out,sum(abs(e./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    elseif errFcnType == 'logarithm' then
        e = log(yexp) - log(ycalc)
        write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    elseif errFcnType == 'expError' then
        e = (yexp - ycalc)./sigma
        write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    else
        e = (yexp - ycalc)./yexp
        write(out,sum(abs(e))/n,('AARD: ',f8.3))
    end
    write(out,'-----')
endfunction

```

```

kIAB,v]=lsqrsolve([kiji liji Ai Bi],f,n)
err = v
write(out,' yexp  ycalc  Dp')
write(out,'-----')
write(out,[yexp yc abs(v)],(e9.3e2,2x,e9.3e2,2x,f8.3))
write(out,'-----')
write(out,max(abs(v)),('DyMax: ',f8.3))

//dispersion
plotYxYexp(yc, yexp)

//selectAndPlot(T,P*1e-5,yexp,yc,n)
endfunction

```



```

function [ycalc]=iterationProcess(T, P, Pc, Tc, w, y, nc, nsolv, eos, kij, lij, Psat, Vsat,
varargin)
select argn(2)
case 14 then
    display = varargin(1)
else
    display = %t
end
//out = %io(2)
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
exec(routinesPath+'zroot.sci',-1)
exec(routinesPath+'eosprmtrs.sci',-1)
exec(routinesPath+'fugacoeff.sci',-1)

for i=1:nc
    if i == nsolv then
        continue
    else
        if lij == 0 then
            lijFlag = 0
        else
            lijFlag = 1
        end
        iter = 1
        Dy = 1
        ynew = y
        while abs(Dy) > 1e-6 & iter < 300
            if sum(ynew) ~= 1 then
                ynew = ynew/sum(ynew)
            end
            yold = ynew
            [am,bm,a,b]=eosprmtrs(T,Pc,Tc,w,nc,eos,yold,kij,lij)
            Z=zroot(P,T,am,bm,eos)
            phi=fugacoeff(P,T,yold,am,bm,a,b,Z(1),nc,eos,lijFlag)
            Poy=exp(Vsat*(P-Psat)/(R*T))
            if phi(i) == 0 then // avoid 'division by zero'
                E = 0
            else
                E=Poy/phi(i)
            end
            yideal=Psat/P
            ynew(i) = yideal*E
            Dy = ynew(i) - yold(i)
            iter = iter + 1
        end
        if find(a < 0) ~= [] | find(b < 0) ~= [] then
            if display then
                write(out, 'ERROR: a or b less than zero')
            end
            ycalc(i) = 1
        end
    end
end

```

```

elseif find(imag(phi)) ~= [] then
    if display then
        write(out, 'ERROR: phi has imaginary value')
    end
    ycalc(i) = 1
else
    ycalc(i) = ynew(i)
    if display then
        write(out,[Z(1) Z(2) Z(3) phi(i) T P*1e-6 yideal Poy E
ycalc],(f6.3,2x,f6.3,2x,f6.3,2x,e9.3e2,2x,f6.2,2x,f6.3,2x,e9.3e2,2x,f6.3,2x,f10.1,2x,e9.3e2))
    end
end
end
end
endfunction

```

```
function plotYxYexp(yc, yexp)
    scf()
    a=gca()
    x = 0:1

    plot2d(x,x)
    plot2d(yexp,yc,-4)
    xtitle('yEXP x yCALC','yEXP','yCALC')
    a.box = "on"
    a.title.font_size = 4
    a.x_label.font_size = 3
    a.y_label.font_size = 3

    maxValue = max([yc;yexp])

    a.data_bounds = [0 0; maxValue*1.3 maxValue*1.3]
endfunction
```

//Optimates A and B (Psat = exp(A - B/T)) parameters

function [yc, AB, err]=kijlijfixed_PsatOptim(eos, Pc, Tc, w, nc, nsolv, Vsat, kij, lij, Ai, Bi, n, T, P, y, yexp, varargin

```
select argn(2)
case 16 then
    if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then
        errFcnType = varargin(1)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
case 17 then
    if varargin(1) == 'expError' then
        errFcnType = 'expError'
        sigma = varargin(2)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
else
    errFcnType = 'relative'
end
clear yc
global yc
```

//out=%io(2)

R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1

//load routines

//exec(routinesPath+'selectAndPlot.sci',-1)

exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)

exec(routinesPath+'psat.sci',-1)

exec(routinesPath+'plotYxYexp.sci',-1)

//error function

function [e]=f(AB, m)

global yc

A = AB(1)

B = AB(2)

Psat = psat(A, B, T)

write(out,' Z phi T(K) P(MPa) yideal Poy E ycalc')

write(out,'-----')

for j=1:n

ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))

yc(j) = ycalc(j)

end

if errFcnType == 'absolute' then

e = yexp - ycalc

write(out,sum(abs(e./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))

elseif errFcnType == 'logarithm' then

```

    e = log(yexp) - log(ycalc)
    write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3)')
elseif errFcnType == 'expError' then
    e = (yexp - ycalc)./sigma
    write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3)')
else
    e = (yexp - ycalc)./yexp
    write(out,sum(abs(e))/n,('AARD: ',f8.3)')
end
write(out,'-----')
endfunction
[AB,v]=lsqrsolve([Ai Bi],f,n)
err = v
write(out,' yexp  ycalc  Dp')
write(out,'-----')
write(out,[yexp yc v],('e9.3e2,2x,e9.3e2,2x,f8.3)')
write(out,'-----')
write(out,max(abs(v)),('DyMax: ',f8.3)')

//dispersion
plotYxYexp(yc, yexp)

//selectAndPlot(T,P*1e-5,yexp,yc,n)
endfunction

```

```

/Optimates kij and lij parameters
function [yc, kl, err]=kijlijOptim(eos, Pc, Tc, w, nc, nsolv, Psat, Vsat, kij, lij, n, T, P, y,
yexp, varargin)//opt params - errFcnType ('absolute' or 'relative' (default))
//get optional arguments
select argn(2)
case 16 then
    if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then
        errFcnType = varargin(1)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
case 17 then
    if varargin(1) == 'expError' then
        errFcnType = 'expError'
        sigma = varargin(2)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
else
    errFcnType = 'relative'
end
clear yc
global yc
//out=%io(2)
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
//load routines
//exec(routinesPath+'selectAndPlot.sci',-1)
exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)
exec(routinesPath+'plotYxYexp.sci',-1)
//error function
function [e]=f(kl, m)
    global yc
    kij=kl(1)
    lij=kl(2)
    write(out,' Z          phi  T(K)  P(MPa)  yideal  Poy      E      ycalc')
    write(out,'-----')
    for j=1:n
        ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))
        yc(j) = ycalc(j)
    end
    if errFcnType == 'absolute' then
        e = yexp - ycalc
        write(out,sum(abs(e./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    elseif errFcnType == 'logarithm' then
        e = log(yexp) - log(ycalc)
        write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    elseif errFcnType == 'expError' then
        e = (yexp - ycalc)./sigma
        write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    else
        e = (yexp - ycalc)./yexp
        write(out,sum(abs(e))/n,('AARD: ',f8.3))
    end
end

```

```

end
write(out,'-----')
endfunction
[kl,v]=lsqrsolve([kiji;lijj],f,n)
err = v
write(out,' yexp  ycalc  Dp')
write(out,'-----')
write(out,[yexp yc v],('e9.3e2,2x,e9.3e2,2x,f8.3'))
write(out,'-----')
write(out,max(abs(v)),('DyMax: ',f8.3))

//dispersion
plotYxYexp(yc, yexp)

//...
//selectAndPlot(T,P*1e-5,yexp,yc,n)
endfunction

```

```

//Optimates kij parameter
function [yc, kij, err]=kijOptim(eos, Pc, Tc, w, nc, nsolv, Psat, Vsat, kiji, liji, n, T, P, y,
yexp, varargin)

//opt params - errFcnType ('absolute', 'logarithm', 'expError' and 'relative' (default))
//get optional arguments

select argn(2)
case 16 then
    if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then
        errFcnType = varargin(1)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
case 17 then
    if varargin(1) == 'expError' then
        errFcnType = 'expError'
        sigma = varargin(2)
    else
        errFcnType = 'relative'
    end
else
    errFcnType = 'relative'
end
clear yc
global yc

//out=%io(2)
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1

//load routines
//exec(routinesPath+'selectAndPlot.sci',-1)

exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)
exec(routinesPath+'plotYxYexp.sci',-1)

//error function
function [e]=f(kl, m)
    global yc
    kij=kl(1)
    lij=liji
    write(out,' Z          phi  T(K)  P(MPa)  yideal  Poy      E      ycalc')
    write(out,'-----')
    for j=1:n
        ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))
        yc(j) = ycalc(j)
    end
    if errFcnType == 'absolute' then
        e = yexp - ycalc
        write(out,sum(abs(e./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
    elseif errFcnType == 'logarithm' then
        e = log(yexp) - log(ycalc)
    end
end

```



```

    write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
elseif errFcnType == 'expError' then
    e = (yexp - ycalc)./sigma
    write(out,sum(abs((yexp - ycalc)./yexp))/n,('AARD: ',f8.3))
else
    e = (yexp - ycalc)./yexp
    write(out,sum(abs(e))/n,('AARD: ',f8.3))
end
write(out,'-----')
endfunction
[kij,v]=lsqrsolve([kiji],f,n)
err = v
write(out,' yexp  ycalc  Dp')
write(out,'-----')
write(out,[yexp yc abs(v)],('e9.3e2,2x,e9.3e2,2x,f8.3'))
write(out,'-----')
write(out,max(abs(v)),('DyMax: ',f8.3))

//dispersion
plotYxYexp(yc, yexp)

//selectAndPlot(T,P*1e-5,yexp,yc,n)
endfunction

```

//evaluate rackett equation for a given compound, phase and its properties

function [vsat]=rackett(w, Tc, Vc, T, Tm)

correction = 0.867

vsat = Vc*(.29056 - (.08775*w))^{((1 - (T/Tc))^(2/7))}

//if T < Tm then

*//vsat = correction*vsat //correction for solids compounds*

//end

if size(T,1) > 1 then

for i = 1:size(T,1)

if T(i) < Tm then

vsat(i) = correction*vsat(i) *//correction for solids compounds*

end

end

elseif size(T,2) > 1 then

for i = 1:size(T,2)

if T(i) < Tm then

vsat(i) = correction*vsat(i) *//correction for solids compounds*

end

end

else

if T < Tm then

vsat = correction*vsat *//correction for solids compounds*

end

end

endfunction

function [Psat]=psat(A, B, T)

Psat = exp(A - (B.*(T⁻¹)))

endfunction

//with a given T and P range, simulates solubility and also plot values

function simulationManyTemps(**T**, **Pini**, **Psetp**, **Pfinal**, **Temp**, **Pexp**, **yexp**, **Pc**, **Tc**, **w**, **y**, **nc**, **nsolv**, **eos**, **kij**, **lij**, **Psat**, **Vsat**, **plotTitle**)

//simulation routine

//load routines

exec(routinesPath+'simulation.sci',-1)

if size(**plotTitle**) == [1 1] **then**

plotTitle(1) = 'Você esqueceu de colocar os titulos!'

plotTitle(2) = 'Você esqueceu de colocar os titulos!'

plotTitle(3) = 'Você esqueceu de colocar os titulos!'

end

//test T size to get all temperatures

if size(**T**,1) ~= 1 **then**

ntemp = size(**T**,1)

elseif size(**T**,2) ~= 1 **then**

ntemp = size(**T**,2)

else

ntemp = 1

end

//set P range on a vector

P = [**Pini**:**Psetp**:**Pfinal**]

//set number of data points

n = size(**P**,1)

//starting legend value

lineLegend = []

//... for each EoS

select **eos**

case 1//PR

defaultMsg = 'PR EOS '

case 2//SRK

defaultMsg = 'SRK EOS '

case 3//vdW

defaultMsg = 'vdW EOS '

end

for **i** = 1:**ntemp**

//setting simulation input values

Ts(1:**n**) = **T**(**i**)

Psats(1:**n**) = **Psat**(**i**)

Vsats(1:**n**) = **Vsat**(**i**)

//simulation routine: given a T,P calculates y

ytemp = simulation(**Ts**,**P**,**n**,**Pc**,**Tc**,**w**,**y**,**nc**,**nsolv**,**eos**,**kij**,**lij**,**Psats**,**Vsats**)

//plot calculated values and experimental values

if **i** == 1 **then**

scf()

```

end
plot2d('nl',P*1e-5,ytemp)
l = get("hdl")
l = get(l, "children")
l.line_style = i
lineLegend = [lineLegend defaultMessage+string(T(i))+ ' K']

indexes = find(T(i) == Texp)
plot2d(Pexp(indexes)*1e-5,yexp(indexes),-3-i)
lineLegend = [lineLegend 'Exp Data '+string(T(i))+ ' K']
end
legend(lineLegend,4)

a = gca()
a.box = "on"
a.title.text = plotTitle(1)
a.title.font_size = 4
a.x_label.text = "P (bar)"
a.x_label.font_size = 3
a.y_label.text = plotTitle(2) + ' mole fraction'
a.y_label.font_size = 3

//repeat !!!

lineLegend2 = []
//... for each EoS
select eos
case 1//PR
    defaultMessage = 'EDE PR '
case 2//SRK
    defaultMessage = 'EDE SRK '
case 3//vdW
    defaultMessage = 'EDE vdW '
end

for i = 1:ntemp
    //setting simulation input values
    Ts(1:n) = T(i)
    Psats(1:n) = Psat(i)
    Vsats(1:n) = Vsat(i)
    //simulation routine: given a T,P calculates y
    ytemp = simulation(Ts,P,n,Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psats,Vsats)

    //plot calculated values and experimental values
    if i == 1 then
        scf()
    end
    plot2d('nl',P*1e-5,ytemp)
    l = get("hdl")
    l = get(l, "children")
    l.line_style = i
    lineLegend2 = [lineLegend2 defaultMessage+string(T(i))+ ' K']

```

```

indexes = find(T(i) == Texp)
plot2d(Pexp(indexes)*1e-5,yexp(indexes),-3-i)
lineLegend2 = [lineLegend2 'Dados Exp '+string(T(i))+' K']
end
legend(lineLegend2,4)

a = gca()
a.box = "on"
a.title.text = plotTitle(1)
a.title.font_size = 4
a.x_label.text = "P (bar)"
a.x_label.font_size = 3
a.y_label.text = 'Fração molar do ' + plotTitle(3)
a.y_label.font_size = 3
endfunction

```

Apêndice 2: Código do programa e rotinas do *Scilab* (versão 2) para correlação dos dados de solubilidade dos compostos aromáticos e clorados.

```
out = %io(2)

//nome do composto
compoundName = 'Naphthalene'

//numero de compostos
nc = 2

//numero do solvente
nsolv = 2

//equacao de estado
eos = 1 // 1 = Peng-Robinson

//pressao critica (Pa)
Pc = [1 1] // composto 1 (naphthalene) composto 2 (CO2)

//temperatura critica (K)
Tc = [1 1] // composto 1 (naphthalene) composto 2 (CO2)

//fator acentrico
w = [1 1] // composto 1 (naphthalene) composto 2 (CO2)

//volume crítico (m³) - apenas do composto 1 (naphthalene)
Vc = 0

//temperatura de ponto de fusão (K) - apenas do composto 1 (naphthalene)
Tm = 1

//dados experimentais
//temperatura (K)
T = []

//pressao (Pa)
P = []

//solubilidade experimental (fracao molar)
yexp = []

//numero de dados
n = 1

//composição
y = [0 1]

//parametros - chutes iniciais
kij = 0//kij
```

```

liji = 0//lij
Ai = 1//A - clausiusKlapeyron
Bi = 1//B - clausiusKlapeyron
//obs.: ter certeza que Ai e Bi sao validos na faixa de T

//parametros para simulacao
//temperatura (K)
Ts = []

//pressao
//valor inicial - (Pa)
PsIni = 1e5

//passo - (Pa)
Psstep = 1e5

//valor final - (Pa)
PsFinal = 3e7

//titulo do grafico da simulacao
plotTitle = compoundName + "

//carregar as funcoes
global routinesPath
routinesPath = '/home/foteq/Dropbox/apps/scilab/solubility_package/'

exec(routinesPath+'solubilityParamsOptimv2.sci',-1)

//executar as funcoes
[kij,lij,A,B,err] =
solubilityParamsOptimv2(eos,Pc,Tc,w,Vc,Tm,nc,nsolv,kiji,liji,Ai,Bi,n,T,P,y,yexp,Ts,PsIni,PsSt
ep,PsFinal,plotTitle,'relative')

//resultados
//...

```

Rotinas complementares de cálculo do programa (versão 2).

Algumas rotinas de cálculos do programa versão 2 já foram apresentadas no programa versão 1 para correlação dos dados de solubilidade dos compostos aromáticos e clorados.

```
function [kij, lij, A, B, err]=solubilityParamsOptimv2(eos, Pc, Tc, w, Vc, Tm, nc, nsolv, kiji,
liji, Ai, Bi, n, T, P, y, yexp, Ts, Psi, Psstep, Psfinal, plotTitle, varargin)
    ncl = lines()
    lines(0)

    //flag
    isExpErrorFt = %f

    //solubilityModel flags
    kijFlag = %f
    lijFlag = %f
    kijlijFlag = %f
    tcFlag = %f
    kijlijTcFlag = %f
    kijlijPsatFlag = %f

    //get optional arguments
    select argn(2)
    case 23 then
        if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then
            errFcnType = varargin(1)
        else
            errFcnType = 'relative'
        end
    case 24 then
        if varargin(1) == 'expError' then
            errFcnType = 'expError'
            sigma = varargin(2)
            isExpErrorFt = %t
        else
            errFcnType = 'relative'
        end
    else
        errFcnType = 'relative'
    end

    //load other routines
    exec(routinesPath+'kijfixed_lijOptim.sce',-1)
    exec(routinesPath+'kijlijPsatOptimMixedOF.sci',-1)
    exec(routinesPath+'kijlijOptim.sci',-1)
    exec(routinesPath+'kijOptim.sci',-1)
    exec(routinesPath+'psat.sci',-1)
    exec(routinesPath+'rackett.sci',-1)
    exec(routinesPath+'simulationManyTemps.sci',-1)
    exec(routinesPath+'parameterCl.sci',-1)
```



```
exec(routinesPath+'solubilityModel.sci',-1)
```

```
//...
```

```
function [err]=calcAARD(errVect, yc)
    if errFcnType == 'absolute' then
        err = errVect./yexp
    elseif errFcnType == 'logarithm' | errFcnType == 'expError' then
        err = (yc - yexp)./yexp
    else//relative
        err = errVect
    end
endfunction
```

```
function report(step, yc, params, dy, aard, ardMax, rmsd)
    disp('ycStep' + string(step) + ' = ')
    disp(yc)
    disp('params step' + string(step) + ' = ')
    disp(params)
    disp('Dy step' + string(step) + ' = ')
    disp(dy)
    disp('AAD step' + string(step) + ' (%) = ')
    disp(sum(abs(dy))*100/n)
    disp('AARD step' + string(step) + ' (%) = ')
    disp(aard)
    disp('ARD_MAX step' + string(step) + ' = ')
    disp(ardMax)
    disp('RMSD step' + string(step) + ' = ')
    disp(rmsd)
```

```
parameterCI(solubilityModel, params, dy, n, size(params,1), 0.05)
endfunction
```

```
//
```

```
kij = kiji
lij = liji
A = Ai
B = Bi
```

```
//kij, lij bounds
```

```
kijUpperBound = 3
kijLowerBound = - 3
kijMinimumPossibleValue = 1e-3
```

```
lijUpperBound = 3
lijLowerBound = - 3
lijMinimumPossibleValue = 1e-3
```

```
ABound = 0
BBound = 0
```

```
//error diverging factor
```

```

errorFactor = 100

//calculating Psat and Vsat
Psat = psat(A,B,T)
Vsat = rackett(w(1),Tc(1),Vc,T,Tm)

errMin = 0

//step 1:
//kij optim
write(%io(2),'step 1:')
write(%io(2),'kij optim')
write(%io(2),")
if isExpErrorFt then
    [ycStep1,kijStep1,errStep1] =
kijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y,yexp,errFcnType, sigma)
else
    [ycStep1,kijStep1,errStep1] =
kijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y,yexp,errFcnType)
end
dy1 = ycStep1 - yexp

errStep1 = calcAARD(errStep1, ycStep1)
errMaxStep1 = max(abs(errStep1))
errStep1 = sum(abs(errStep1))*100/n

rootMSDStep1 = msd(dy1)

//report
//report(1,ycStep1,kijStep1,dy1,errStep1,errMaxStep1,rootMSDStep1)

errMin = errStep1

if kijStep1 < kijLowerBound | kijStep1 > kijUpperBound | abs(kijStep1) <
kijMinimumPossibleValue then
    disp('step1-warning: kijStep1 have diverged')
    errMin = errMin*errorFactor
else
    kij = kijStep1
end

//step 2:
//kij and lij optim
write(%io(2),")
write(%io(2),'step 2:')
write(%io(2),'kij and lij optim')
write(%io(2),")
if isExpErrorFt then
    [ycStep2,kl1,errStep2] =
kijlijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y,yexp,errFcnType, sigma)
else

```

```

    [ycStep2,kl1,errStep2] =
kijlijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y,yexp,errFcnType)
    end

    dy2 = ycStep2 - yexp

    errStep2 = calcAARD(errStep2, ycStep2)
    errMaxStep2 = max(abs(errStep2))
    errStep2 = sum(abs(errStep2))*100/n

    rootMSDStep2 = msd(dy2)

    //report
    //report(2,ycStep2,kl1,dy2,errStep2,errMaxStep2,rootMSDStep2)

    kijStep2 = kl1(1)
    lijStep2 = kl1(2)

    ycStep21 = 0

    //test if err has decreased
    if (errMin > errStep2) then
        errMin = errStep2

        //test if kij have diverged
        if kijStep2 < kijLowerBound | kijStep2 > kijUpperBound | abs(kijStep2) <
kijMinimumPossibleValue then
            disp('step2-warning: kijStep2 have diverged')
        else
            kij = kijStep2
        end

        //test if lij have diverged
        if lijStep2 < lijLowerBound | lijStep2 > lijUpperBound | abs(lijStep2) <
lijMinimumPossibleValue then
            disp('step2-warning: lijStep2 have diverged')
            //step 2.1:
            //lij optim with kij fixed
            write(%io(2),"
            write(%io(2),'step 2.1:')
            write(%io(2), 'lij optim with kij fixed')
            write(%io(2),"
            if isExpErrorFt then

[ycStep21,lijStep21,errStep21]=kijfixed_lijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y
,yexp,errFcnType, sigma)
        else

[ycStep21,lijStep21,errStep21]=kijfixed_lijOptim(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,Psat,Vsat,kij,lij,n,T,P,y
,yexp,errFcnType)
        end

```

```

dy21 = ycStep21 - yexp

errStep21 = calcAARD(errStep21, ycStep21)
errMaxStep21 = max(abs(errStep21))
errStep21 = sum(abs(errStep21))*100/n

rootMSDStep21 = msd(dy21)

//report
//report(21,ycStep21,lijStep21,dy21,errStep21,errMaxStep21,rootMSDStep21)

//..
kijStep21 = kij

//test if err has decreased
if (errMin > errStep21) then
    errMin = errStep21
    //test again if lij have diverged
    if lijStep21 < lijLowerBound | lijStep21 > lijUpperBound | abs(lijStep21) <
lijMinimumPossibleValue then
        disp('step21-warning: lijStep21 have diverged')
    else
        lij = lijStep21
    end
else
    lijStep2 = lij
end
else
    errStep21 = errMin*errorFactor
    lij = lijStep2
end
else
    errStep21 = errMin*errorFactor
end

//step 3:
//kij, lij, A e B optim
write(%io(2),'')
write(%io(2),'step 3:')
write(%io(2),'kij, lij, A e B optim')
write(%io(2),'')
if isExpErrorFt then
    [ycStep3,klAB1,errStep3] =
kijlijPsatOptimMixedOF(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,A,B,Vsat,kij,lij,A,B,n,T,P,y,yexp,errFcnType,
sigma)
else
    [ycStep3,klAB1,errStep3] =
kijlijPsatOptimMixedOF(eos,Pc,Tc,w,nc,nsolv,A,B,Vsat,kij,lij,A,B,n,T,P,y,yexp,errFcnType)
end

dy3 = ycStep3 - yexp

```

```

//adjust errStep3 because kijlijPsatOptimMixedOF output take counts of Psat-PsatCalc
if errFcnType ~= 'relative' then
    errStep3 = dy3
else
    errStep3 = dy3./yexp
end

errStep3 = calcAARD(errStep3, ycStep3)
errMaxStep3 = max(abs(errStep3))
errStep3 = sum(abs(errStep3))*100/n

rootMSDStep3 = msd(dy3)

//report
//report(3,ycStep3,klAB1,dy3,errStep3,errMaxStep3,rootMSDStep3)

kijStep3 = klAB1(1)
lijStep3 = klAB1(2)
AStep3 = klAB1(3)
BStep3 = klAB1(4)

if errMin > errStep3 then
    errMin = errStep3

    //test if kij, lij, A or B have diverged
    if kijStep3 < kijLowerBound | kijStep3 > kijUpperBound | abs(kijStep3) <
kijMinimumPossibleValue then
        disp('step3-warning: kijStep3 have diverged')
    end

    if lijStep3 < lijLowerBound | lijStep3 > lijUpperBound | abs(lijStep3) <
lijMinimumPossibleValue then
        disp('step3-warning: lijStep3 have diverged')
    end

    if AStep3 < ABound | BStep3 < BBound then
        disp('step3-warning: A or B have diverged')
    end
end

//select best step
errVector = [errStep1 errStep2 errStep21 errStep3]

if errMin == min(errVector) then
    err = errMin
else
    err = min(errVector)
end

index = find(errVector == err)

//if there are two or more same minimal errors get the last

```

```

if (size(index,2) > 1) then
    index = index(size(index,2))
end

//seleciona os melhores parâmetros
select index
case 1
    kij = kijStep1
    lij = lij
    A = Ai
    B = Bi
    ycalc = ycStep1
    errMax = errMaxStep1
    RMSD = rootMSDStep1
case 2
    kij = kijStep2
    lij = lijStep2
    A = Ai
    B = Bi
    ycalc = ycStep2
    errMax = errMaxStep2
    RMSD = rootMSDStep2
case 3
    kij = kijStep21
    lij = lijStep21
    A = Ai
    B = Bi
    ycalc = ycStep21
    errMax = errMaxStep21
    RMSD = rootMSDStep21
case 4
    kij = kijStep3
    lij = lijStep3
    A = AStep3
    B = BStep3
    ycalc = ycStep3
    errMax = errMaxStep3
    RMSD = rootMSDStep3
end

disp '=====
disp '          Optim Report          '
disp '=====

disp 'Step1: '
report(1,ycStep1,kijStep1,dy1,errStep1,errMaxStep1,rootMSDStep1)

disp '-----'

disp 'Step2: '
report(2,ycStep2,kl1,dy2,errStep2,errMaxStep2,rootMSDStep2)

```

```

disp '-----'

disp 'Step21: '
if ycStep21 ~= 0 then
    report(21,ycStep21,lijStep21,dy21,errStep21,errMaxStep21,rootMSDStep21)
else
    disp 'step21 did not happen'
end

disp '-----'

disp 'Step3: '
report(3,ycStep3,klAB1,dy3,errStep3,errMaxStep3,rootMSDStep3)

disp '=====
disp '              Results              '
disp '=====
disp 'kij = '
disp (kij)
disp 'lij = '
disp (lij)
disp 'A = '
disp (A)
disp 'B = '
disp (B)
disp 'AARD (%) = '
disp (errMin)
disp 'ARD Max (%) = '
disp (errMax*100)
disp 'RMSD = '
disp (RMSD)
disp 'ycalc = '
disp (ycalc)
disp '=====

messagebox('Waiting input to start simulation process', 'Solubility', 'question', ['ok'])

//ask for start the simulation
input("Press any button to start simulation process")

//simulation of optim results
Texp = T
Pexp = P

disp '=====
disp '              Results simulation              '
disp '=====

Psats = psat(A,B,Ts)

```

```
Vsats = rackett(w(1),Tc(1),Vc,Ts,Tm)
```

```
simulationManyTemps(Ts,Psi,Psstep,Psfinal,Texp,Pexp,yexp,Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,P  
sats,Vsats,plotTitle)
```

```
lines(ncl)  
endfunction
```

```
function [yc, kl, err]=kijlijPsatOptimMixedOF(eos, Pc, Tc, w, nc, nsolv, A, B, Vsat, kij, liji,  
Ai, Bi, n, T, P, y, yexp, varargin)//opt params - errFcnType ('absolute' or 'relative' (default))  
//get optional arguments  
select argn(2)  
case 19 then  
    if size(find(varargin(1) == ['absolute' 'relative' 'logarithm']),1) ~= 0 then  
        errFcnType = varargin(1)  
    else  
        errFcnType = 'relative'  
    end  
case 20 then  
    if varargin(1) == 'expError' then  
        errFcnType = 'expError'  
        sigma = varargin(2)  
    else  
        errFcnType = 'relative'  
    end  
else  
    errFcnType = 'relative'  
end  
clear yc  
global yc  
//out=%io(2)  
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1  
  
//load routines  
//exec(routinesPath+'selectAndPlot.sci',-1)  
  
exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)  
exec(routinesPath+'psat.sci',-1)  
exec(routinesPath+'plotYxYexp.sci',-1)  
//error function  
function [e]=f(kIAB, m)  
    global yc  
    kij=kIAB(1)  
    liji=kIAB(2)  
    A=kIAB(3)
```



```

B=klAB(4)
Pscal = psat(A,B,T)
write(out,' Z          phi  T(K)  P(MPa)  yideal  Poy      E      ycalc')
write(out,'-----')
for j=1:n
    ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Pscal(j),Vsat(j))
    yc(j) = ycalc(j)
end
if errFcnType == 'absolute' then
    e = 9*(yexp - ycalc) + (Psat - Pscal)
elseif errFcnType == 'logarithm' then
    e = 9*(log(yexp) - log(ycalc)) + (log(Psat) - log(Pscal))
elseif errFcnType == 'expError' then
    e = 9*((yexp - ycalc)./sigma) + ((Psat - Pscal)./sigma)
else
    e = 9*((yexp - ycalc)./yexp) + ((Psat - Pscal)./Psat)
end

write(out,sum(abs(((yexp - ycalc)./yexp) + ((Psat - Pscal)./Psat)))/n,('AARD: ',f8.3))
write(out,'-----')
endfunction
//fixed Psat value based on Ai and Bi
Psat = psat(A,B,T)
[kl,v]=lsqrsolve([kiji;liji;Ai;Bi],f,n)
err = v
write(out,' yexp  ycalc  Dp')
write(out,'-----')
write(out,[yexp yc v],(e9.3e2,2x,e9.3e2,2x,f8.3))
write(out,'-----')
write(out,max(abs(v)),('DyMax: ',f8.3))
write(out,'')
write(out,sum(abs(Psat-psat(kl(3),kl(4),T)))/n,('DPsat: ',e9.3e2))
write(out,'')
write(out,sum(abs((Psat-psat(kl(3),kl(4),T))./Psat))*100/n,('PsatCalc AARD (%): ',e9.3e2))
write(out,'')
write(out,sum(abs(yexp-yc))/n,('Dy: ',e9.3e2))
write(out,'')
write(out,sum(abs((yexp-yc)./yexp))*100/n,('y AARD (%): ',e9.3e2))

//dispersion
plotYxYexp(yc, yexp)

//selectAndPlot(T,P*1e-5,yexp,yc,n)
endfunction

```

```

//estimated parameter confidence Interval
function [pint]=parameterCI(modelFunction, parameters, residual, dataAmount,
numberOfParameters, alpha)
    ss = sum(residual.^2) // residual quadratic sum

    df = dataAmount - numberOfParameters // degrees of freedom

    rsd = sqrt(ss/df) // residual standard deviation
    s2 = rsd^2

    //disp(parameters)

    J = derivative(modelFunction, parameters) // jacobian

    //covp = inv(1/s2*(J'*J)) // covariance matrix of parameters
    if s2*(J'*J) == 0 then
        covp = 0
    else
        covp = inv(1/s2*(J'*J))
    end

    devp = sqrt(diag(covp)) // deviation vector
    devp2 = devp.^2;

    // parameter correlation matrix
    if devp2 == 0 then
        corp = 0
    else
        corp = covp./sqrt(devp2*devp2')
    end

    tCritical = cdf('T', df, 1-alpha/2, alpha/2)

    pint = devp*tCritical // parameter confidence interval

    disp(ss, 'residual quadratic sum')

    disp(s2, 'estimation of error variance')

    disp(rsd, 'residual standard deviation')

    disp(covp, 'covariance matrix of parameters')

    disp(tCritical, 't-critical')

    disp(pint, 'parameter error')

    disp([parameters-pint parameters parameters+pint], 'parameter confidence interval')
endfunction

```

```

function [yr]=solubilityModel(p)
    //out = %io(2)
    R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
    exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)
    exec(routinesPath+'psat.sci',-1)

    if kijFlag then
        kij = p(1)
    elseif lijFlag then
        lij = p(1)
    elseif kijlijFlag then
        kij = p(1)
        lij = p(2)
    elseif tcFlag then
        tFc = p(1)

        Tc = [Tc(1)*tFc Tc(2)]
    elseif kijlijTcFlag then
        kij = p(1)
        lij = p(2)
        tFc = p(3)

        Tc = [Tc(1)*tFc Tc(2)]
    elseif kijlijPsatFlag then
        kij = p(1)
        lij = p(2)

        A = p(3)
        B = p(4)

        Psat = psat(A,B,T)
    else
        if (size(p,1) == 4) then
            kij = p(1)
            lij = p(2)

            A = p(3)
            B = p(4)

            Psat = psat(A,B,T)
        elseif (size(p,1) == 2)
            kij = p(1)
            lij = p(2)
        else
            kij = p(1)
        end
    end
end

for i = 1:n

```

```

        yr(i) = iterationProcess(T(i),P(i),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(i),Vsat(i),%f)
    end
endfunction

```

Apêndice 3: Código do programa de simulação dos dados estimados.

```

function simulationManyTemps(T, Pini, Psetp, Pfinal, Texp, Pexp, yexp, Pc, Tc, w, y, nc,
nsolv, eos, kij, lij, Psat, Vsat, plotTitle)
    //simulation routine
    //
    //simulation of solubility in a given P range with fixed T
    function [ycalc]=simulation(T, P, n, Pc, Tc, w, y, nc, nsolv, eos, kij, lij, Psat, Vsat)
        if sum(T(1) == T) ~= size(T,1) then
            error('A temperature T deve ser constante.',10001)
        end

        out = %io(2)
        function [ycalc]=iterationProcess(T, P, Pc, Tc, w, y, nc, nsolv, eos, kij, lij, Psat, Vsat)
            R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
            function [Z]=zroot(P, T, a, b, eos, varargin)
                //finds the roots of Z^3 + C1*Z^2 + C2*Z + C3 = 0 for PR,SRK and vdW EoS
                if argn(2)>5 then
                    flag=varargin(1)
                else
                    flag='none'
                end
                R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
                B=b*P/(R*T)
                A=a*P/(((R*T)^2))
                if (eos==1) then //PR
                    p=poly([-A*B+B^2+B^3,A-3*(B^2)-2*B,B-1,1],"Z","coeff")
                elseif(eos==2) then //SRK
                    p=poly([-A*B,A-B-B^2,-1,1],"Z","coeff")
                else //vdW
                    p=poly([-A*B,A,-1-B,1],"Z","coeff")
                end
                x=roots(p)
                //get rid of imaginary roots
                for i=1:3
                    if imag(x(i)) ~= 0 then
                        x(i)=0
                    end
                end
                //get rid of negative roots
                for i=1:3
                    if real(x(i)) < 0 then
                        x(i) = 0
                    end
                end
                //sort x(1)>x(2)>x(3)
            end
        end
    end
endfunction

```

```

x=gsort(x)
//test if there is only one root
if x(3)==0 then
  if x(2)==0 then
    x(3) = x(1)
  end
end
//test if second root is present
if x(2) ~= 0 then
  x(3) = x(2)
  x(2) = 0
end
//largest root
if flag=="vapor" then
  Z=real(x(1))
//smallest root
elseif flag=="liquid" then
  Z=real(x(3))
//all roots are passed
else
  Z=real(x)
end
endfunction
function [am, bm, a, b]=eosprmtrs(T, Pc, Tc, W, nc, eos, z, kij, lij)
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
//normalizing composition
if sum(z)~=1 then
  z=z/sum(z)
end
//evaluating pure-component values
for i=1:nc
  for j=1:nc
    if (i==j) then
      if (eos==1) then //PR-EoS
        kapla=0.37464+1.54226*W(i)-0.26992*W(i)^2
        alpha=(1+kapla*(1-sqrt(T/Tc(i))))^2
        a(i,i)=0.45724*((R*Tc(i))^2)/Pc(i)*alpha
        b(i,i)=0.07779*(R*Tc(i)/Pc(i))
      elseif (eos==2) then //SRK-EoS
        kapla=0.48+1.574*W(i)-0.176*W(i)^2
        alpha=(1+kapla*(1-sqrt(T/Tc(i))))^2
        a(i,i)=0.42748*((R*Tc(i))^2)/Pc(i)*alpha
        b(i,i)=0.08664*(R*Tc(i)/Pc(i))
      else //vdW-EoS
        a(i,i)=27/64*((R*Tc(i))^2)/Pc(i)
        b(i,i)=1/8*(R*Tc(i)/Pc(i))
      end
    end
  end
end
//evaluating mixture-components value with respective interaction parameters
k=1

```

```

for i=1:nc
  for j=i+1:nc
    a(i,j)=sqrt(a(i,i)*a(j,j))*(1-kij(k))
    a(j,i)=a(i,j)
    b(i,j)=1/2*(b(i,i)+b(j,j))*(1-lij(k))
    b(j,i)=b(i,j)
    k=k+1
  end
end
//Quadratic mixing rule for a and b (if lij=0 b is reduced to linear)
am=0
bm=0
for i=1:nc
  for j=1:nc
    bm=bm+z(i)*z(j)*b(i,j)
    am=am+z(i)*z(j)*a(i,j)
  end
end
endfunction

function [phi]=fugacoeff(P, T, y, am, bm, a, b, Z, nc, eos, flag)

//fugacity coefficient of species
R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1

//normalizing composition
if sum(y)~=1 then
  y=y/sum(y)
end
Beta=bm*P/(R*T)
q=am/(bm*R*T)
if (eos==1) then //PR EoS
  sigma=1+sqrt(2)
  epsilon=1-sqrt(2)
elseif (eos==2) //SRK EoS
  sigma=1
  epsilon=0
else //vdW EoS
  sigma=0
  epsilon=0
end
if eos<3 then
  I = (1/(sigma-epsilon))*log((Z+sigma*Beta)/(Z+epsilon*Beta))
else
  I = Beta/Z
end
for i=1:nc
  aml(i)=-am
  for j=1:nc
    aml(i)=aml(i)+2*(y(j)*a(j,i))
  end
end
if flag==0 then //lij=0

```

```

        bml(i)=b(i,i)
    else
        bml(i)=-bm //lij~=0
        for j=1:nc
            bml(i)=bml(i)+2*(y(j)*b(j,i))
        end
    end
end
for i=1:nc
    phi(i)=exp((b(i,i)/bm)*(Z-1)-log(Z-Beta)-q*I*(1+(aml(i)/am)-(bml(i)/bm)))
end
endfunction

for i=1:nc
    if i == nsolv then
        continue
    else
        if lij == 0 then
            lijFlag = 0
        else
            lijFlag = 1
        end
        iter = 1
        Dy = 1
        ynew = y
        while abs(Dy) > 1e-6 & iter < 300
            if sum(ynew) ~= 1 then
                ynew = ynew/sum(ynew)
            end
            yold = ynew
            [am,bm,a,b]=eosprmtrs(T,Pc,Tc,w,nc,eos,yold,kij,lij)
            Z=zroot(P,T,am,bm,eos)
            phi=fugacoeff(P,T,yold,am,bm,a,b,Z(1),nc,eos,lijFlag)
            Poy=exp(Vsat*(P-Psat)/(R*T))
            E=Poy/phi(i)
            yideal=Psat/P
            ynew(i) = yideal*E
            Dy = ynew(i) - yold(i)
            iter = iter + 1
        end
        ycalc(i) = ynew(i)
        write(out,[Z(1) Z(2) Z(3) phi(i) T P*1e-6 yideal Poy E
ycalc],'(f6.3,2x,f6.3,2x,f6.3,2x,e9.3e2,2x,f6.2,2x,f6.3,2x,e9.3e2,2x,f6.3,2x,f10.1,2x,e9.3e2)')
    end
end
endfunction

write(out,' Z          phi    T(K)  P(MPa)  yideal  Poy    E    ycalc')
write(out,'-----')
for j=1:n
    ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))
end

```

```

end
write(out,'-----')
endfunction

//test T size to get all temperatures
if size(T,1) ~= 1 then
    ntemp = size(T,1)
elseif size(T,2) ~= 1 then
    ntemp = size(T,2)
else
    ntemp = 1
end

//set P range on a vector
P = [Pini:Psetp:Pfinal]
//set number of data points
n = size(P,1)
//starting legend value
lineLegend = []
//... for each EoS
select eos
case 1//PR
    defaultMsg = 'PR Model '
case 2//SRK
    defaultMsg = 'SRK Model '
case 3//vdW
    defaultMsg = 'vdW Model '
end

for i = 1:ntemp
    //setting simulation input values
    Ts(1:n) = T(i)
    Psats(1:n) = Psat(i)
    Vsats(1:n) = Vsat(i)
    //simulation routine: given a T,P calculates y
    ytemp = simulation(Ts,P,n,Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lj,Psats,Vsats)

    //plot calculated values and experimental values
    if i == 1 then
        scf()
    end
    plot2d('n',P*1e-5,ytemp)
    l = get("hdl")
    l = get(l, "children")
    l.line_style = i
    lineLegend = [lineLegend defaultMsg+string(T(i))+ ' K']

    index = find(T(i) == Texp)
    plot2d(Pexp(index)*1e-5,yexp(index),-3-i)
    lineLegend = [lineLegend 'Data '+string(T(i))+ ' K']
end

```



```

end
legend(lineLegend,4)

a = gca()
a.box = "on"
a.title.text = plotTitle
a.title.font_size = 4
a.x_label.text = "P (bar)"
a.x_label.font_size = 3
a.y_label.text = "mole fraction"
a.y_label.font_size = 3
endfunction

```

Rotinas complementares de cálculo do programa de simulação dos dados dos compostos aromáticos e clorados.

Algumas rotinas de cálculos do programa de simulação já foram apresentadas no programa versão 1 e 2 para correlação dos dados de solubilidade dos compostos aromáticos e clorados.

```

//finds the roots of Z^3 + C1*Z^2 + C2*Z + C3 = 0 for PR,SRK and vdW EoS
function [Z]=zroot(P, T, a, b, eos, varargin)
    if argn(2)>5 then
        flag=varargin(1)
    else
        flag='none'
    end
    R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
    B=b*P/(R*T)
    A=a*P/(((R*T)^2))
    if (eos==1) then //PR
        p=poly([-A*B+B^2+B^3,A-3*(B^2)-2*B,B-1,1],"Z","coeff")
    elseif(eos==2) then //SRK
        p=poly([-A*B,A-B-B^2,-1,1],"Z","coeff")
    else //vdW
        p=poly([-A*B,A,-1-B,1],"Z","coeff")
    end
    if find(isnan(coeff(p)) | isinf(coeff(p))) ~= [] then //avoid to get coefficients NaN or Inf
        Z = [99e99 99e99 99e99]
        return
    else
        x=roots(p)
    end
    //get rid of imaginary roots
    for i=1:3
        if imag(x(i)) ~= 0 then
            x(i)=0
        end
    end
    //get rid of negative roots
    for i=1:3

```

```

    if real(x(i)) < 0 then
        x(i) = 0
    end
end
end
//sort x(1)>x(2)>x(3)
x=gsort(x)
//test if there is only one root
if x(3)==0 then
    if x(2)==0 then
        x(3) = x(1)
    end
end
end
//test if second root is present
if x(2) ~= 0 then
    x(3) = x(2)
    x(2) = 0
end
end
//largest root
if flag=="vapor" then
    Z=real(x(1))
//smallest root
elseif flag=="liquid" then
    Z=real(x(3))
//all roots are passed
else
    Z=real(x)
end
endfunction

```

//simulation of solubility in a given P range with fixed T

```
function [ycalc]=simulation(T, P, n, Pc, Tc, w, y, nc, nsolv, eos, kij, lij, Psat, Vsat)
    if sum(T(1) == T) ~= size(T,1) then
        error('A temperature T deve ser constante.',10001)
    end
    out = %io(2)
    exec(routinesPath+'iterationProcess.sci',-1)

    write(out,' Z          phi  T(K)  P(MPa)  yideal  Poy      E    ycalc')
    write(out,'-----')
    for j=1:n
        ycalc(j) = iterationProcess(T(j),P(j),Pc,Tc,w,y,nc,nsolv,eos,kij,lij,Psat(j),Vsat(j))
    end
    write(out,'-----')
endfunction
```

```

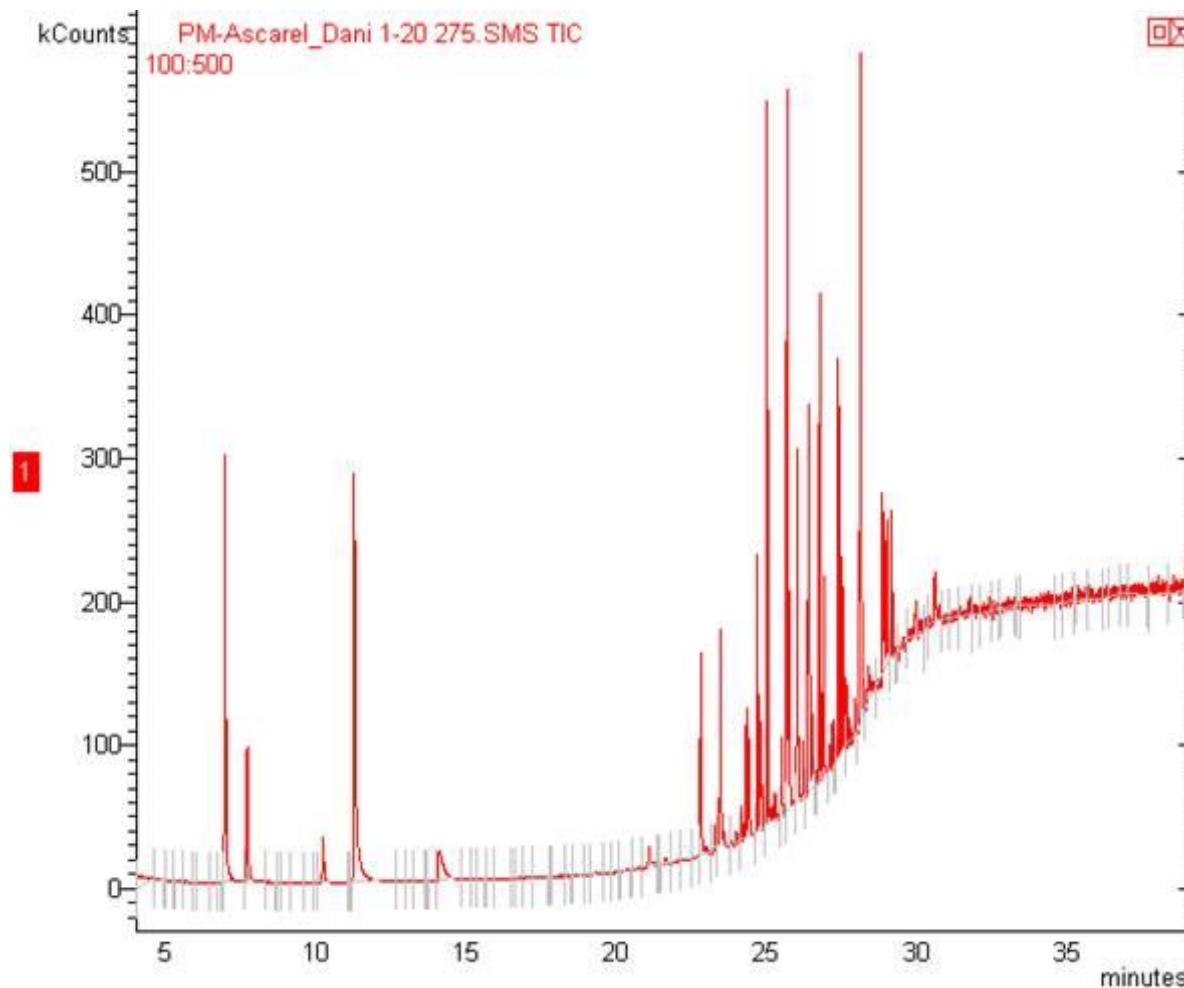
//quadratic mixing rule parameters calculation
function [am, bm, a, b]=eosprmtrs(T, Pc, Tc, W, nc, eos, z, kij, lij)
    R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
    //normalizing composition
    if sum(z)~=1 then
        z=z/sum(z)
    end
    //evaluating pure-component values
    for i=1:nc
        for j=1:nc
            if (i==j) then
                if (eos==1) then //PR-EoS
                    kapla=0.37464+1.54226*W(i)-0.26992*W(i)^2
                    alpha=(1+kapla*(1-sqrt(T/Tc(i))))^2
                    a(i,i)=0.45724*(((R*Tc(i))^2)/Pc(i))*alpha
                    b(i,i)=0.07779*(R*Tc(i)/Pc(i))
                elseif (eos==2) then //SRK-EoS
                    kapla=0.48+1.574*W(i)-0.176*W(i)^2
                    alpha=(1+kapla*(1-sqrt(T/Tc(i))))^2
                    a(i,i)=0.42748*(((R*Tc(i))^2)/Pc(i))*alpha
                    b(i,i)=0.08664*(R*Tc(i)/Pc(i))
                else //vdW-EoS
                    a(i,i)=27/64*(((R*Tc(i))^2)/Pc(i))
                    b(i,i)=1/8*(R*Tc(i)/Pc(i))
                end
            end
        end
    end
    //evaluating mixture-components value with respective interaction parameters
    k=1
    for i=1:nc
        for j=i+1:nc
            a(i,j)=sqrt(a(i,i)*a(j,j))*(1-kij(k))
            a(j,i)=a(i,j)
            b(i,j)=1/2*(b(i,i)+b(j,j))*(1-lij(k))
            b(j,i)=b(i,j)
            k=k+1
        end
    end
    //Quadratic mixing rule for a and b (if lij=0 b is reduced to linear)
    am=0
    bm=0
    for i=1:nc
        for j=1:nc
            bm=bm+z(i)*z(j)*b(i,j)
            am=am+z(i)*z(j)*a(i,j)
        end
    end
endfunction

```

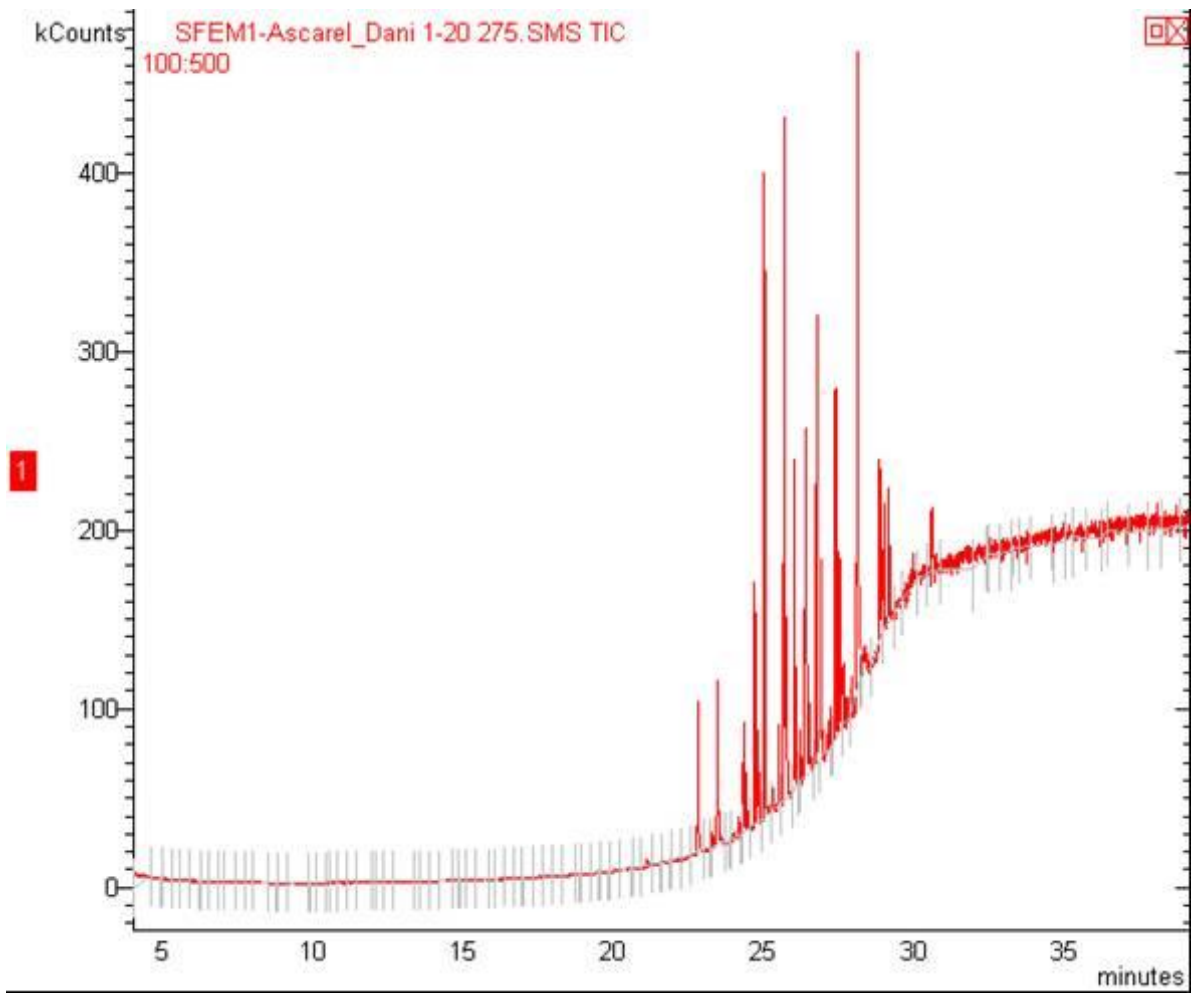
//fugacity coefficient of species

```
function [phi]=fugacoeff(P, T, y, am, bm, a, b, Z, nc, eos, flag)
    R = 8.314472 //m3 Pa K-1 mol-1
    //normalizing composition
    if sum(y)~=1 then
        y=y/sum(y)
    end
    Beta=am*P/(R*T)
    q=am/(bm*R*T)
    if (eos==1) then //PR EoS
        sigma=1+sqrt(2)
        epsilon=1-sqrt(2)
    elseif (eos==2) //SRK EoS
        sigma=1
        epsilon=0
    else //vdW EoS
        sigma=0
        epsilon=0
    end
    if eos<3 then
        I = (1/(sigma-epsilon))*log((Z+sigma*Beta)/(Z+epsilon*Beta))
    else
        I = Beta/Z
    end
    for i=1:nc
        aml(i)=-am
        for j=1:nc
            aml(i)=aml(i)+2*(y(j)*a(j,i))
        end
        if flag==0 then //lij=0
            bml(i)=b(i,i)
        else
            bml(i)=-bm //lij~=0
            for j=1:nc
                bml(i)=bml(i)+2*(y(j)*b(j,i))
            end
        end
    end
    for i=1:nc
        phi(i)=exp((b(i,i)/bm)*(Z-1)-log(Z-Beta)-q*I*(1+(aml(i)/am)-(bml(i)/bm)))
    end
endfunction
```

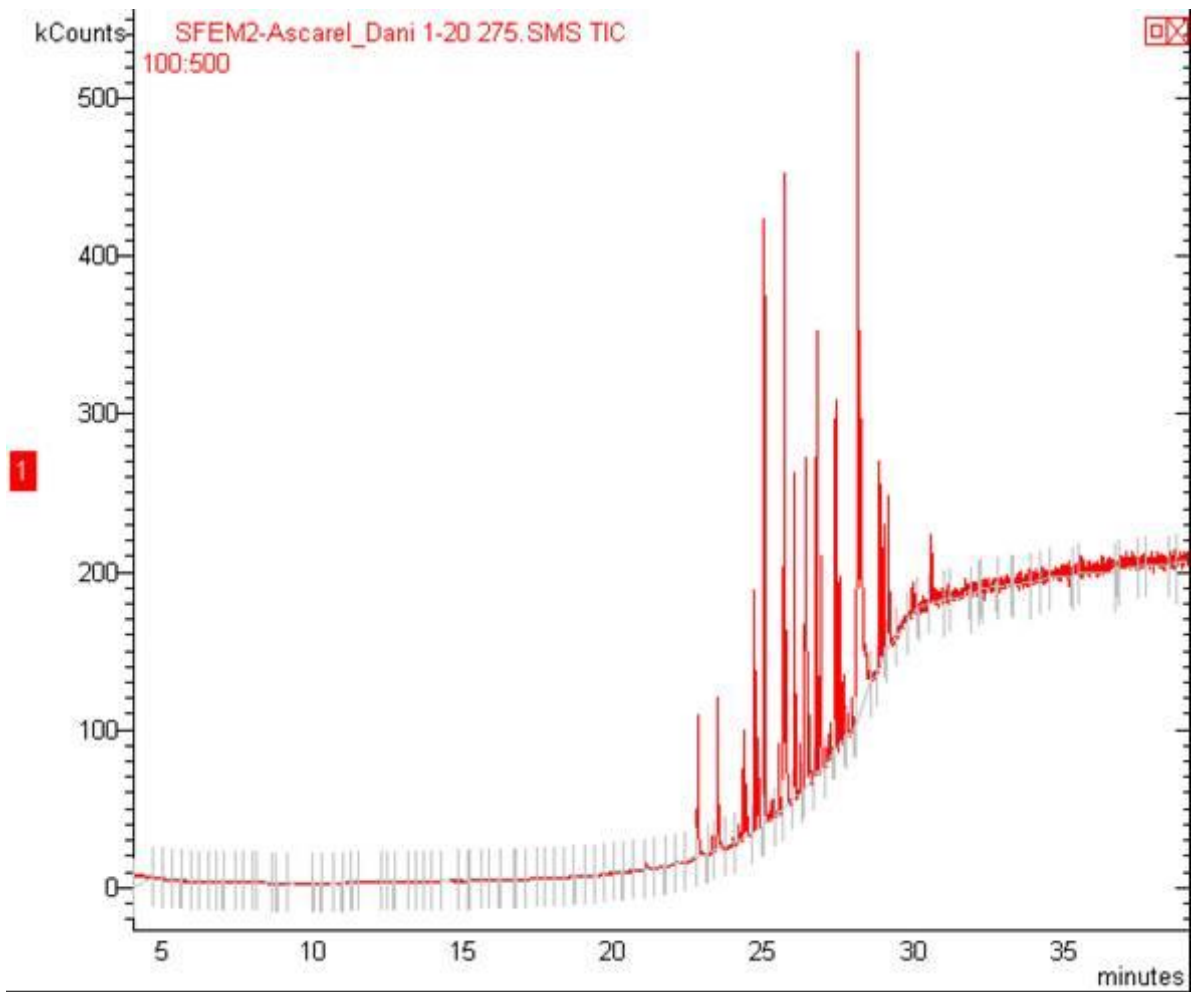
Apêndice 4: Cromatogramas.



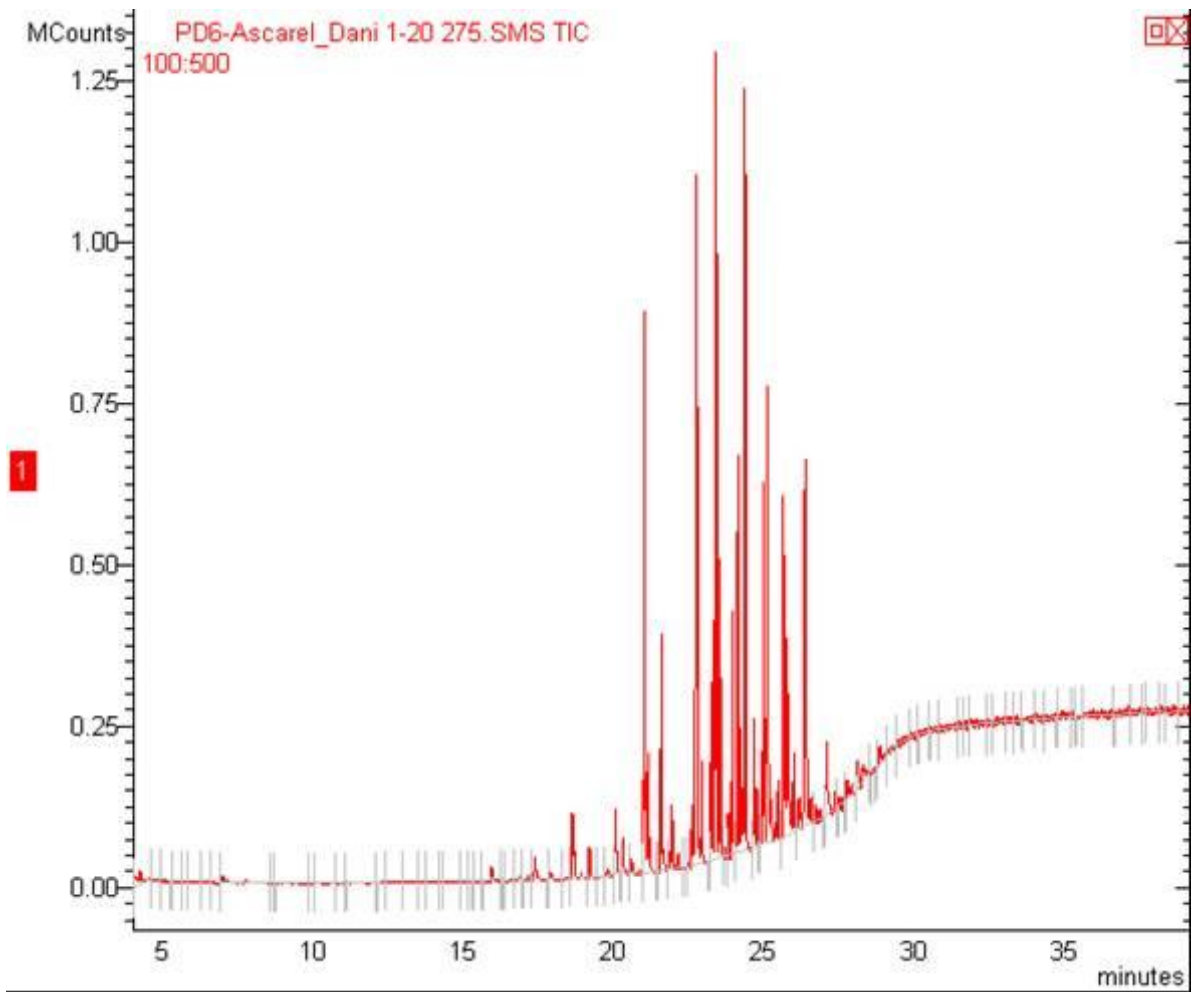
Apêndice 4.1 - Cromatograma característico para solução padrão analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em madeira.



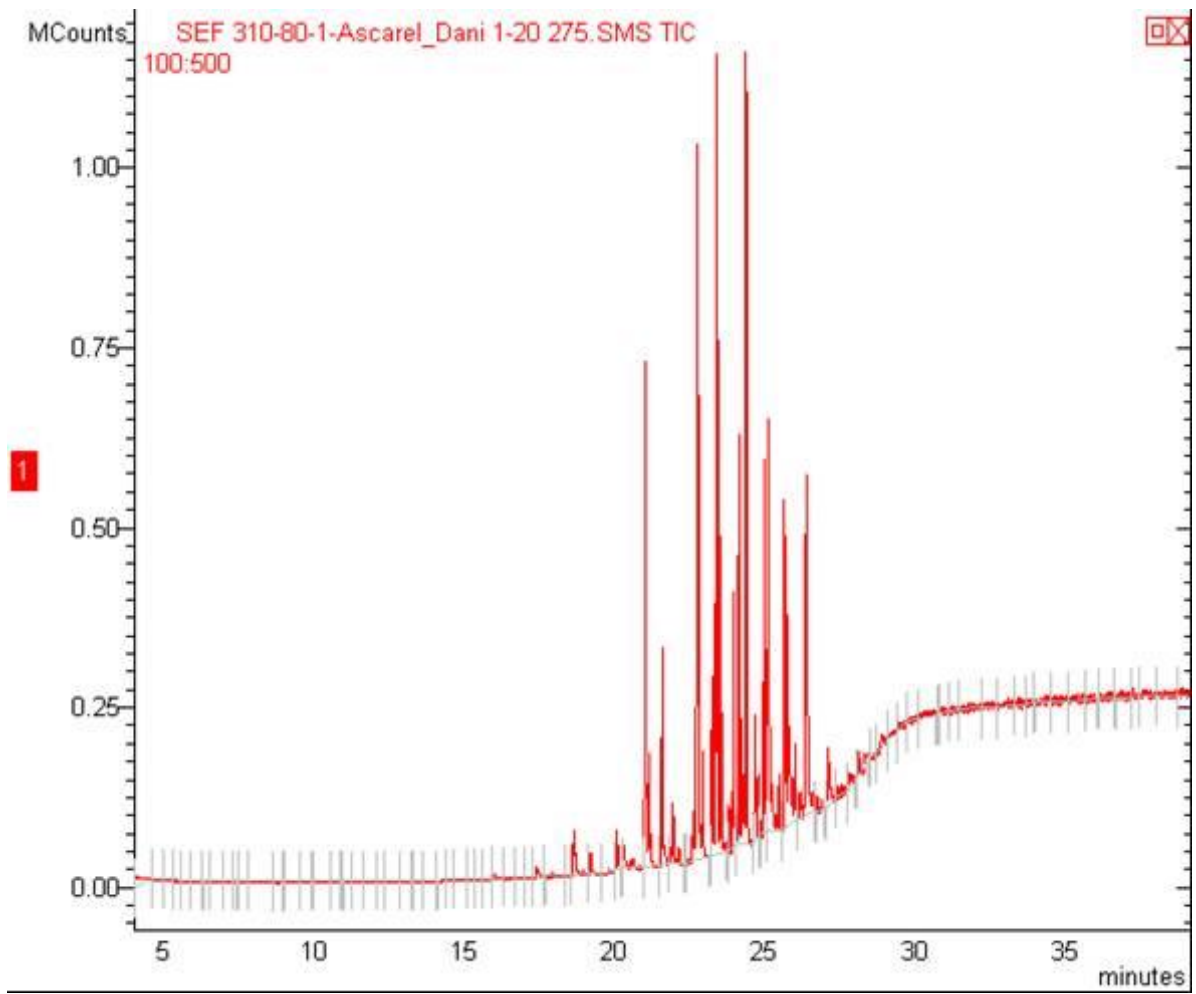
Apêndice 4.2 - Cromatograma para solução analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em madeira (amostra 1).



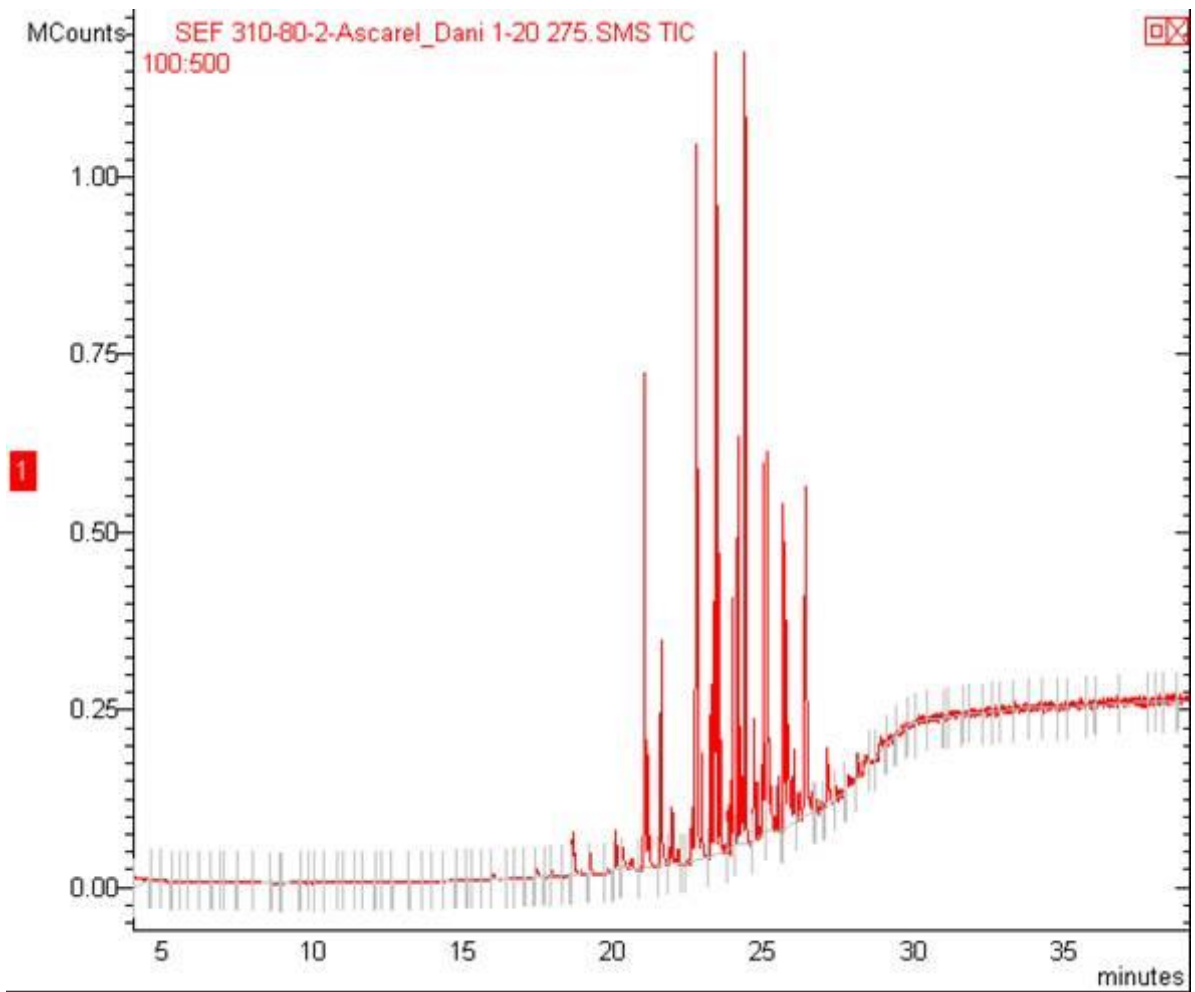
Apêndice 4.3 - Cromatograma para solução analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em madeira (amostra 2).



Apêndice 4.4 - Cromatograma característico para solução padrão analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em argila.



Apêndice 4.5 - Cromatograma para solução analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em argila (amostra 1).



Apêndice 4.6 - Cromatograma para solução analítica de óleo Ascarel em hexano para análise da EFS de PCB em argila (amostra 2).

ANEXOS

ANEXOS

SISTEMAS BINÁRIOS

A correlação foi realizada com dados da literatura de temperatura, pressão e composição que estão apresentados a seguir.

Naftaleno + CO₂: McHugh e Paulaitis, 1980. Número de pontos: 51.

T (K)	P (bar)	y
308,15	86,8	0,00750
308,15	98,2	0,00975
308,15	106,5	0,01066
308,15	133,0	0,01410
308,15	169,0	0,01605
308,15	199,5	0,01709
308,15	222,4	0,01830
308,15	242,5	0,01908
308,15	255,3	0,01922
328,15	82,2	0,00131
328,15	92,3	0,00167
328,15	102,3	0,00292
328,15	109,7	0,00546
328,15	121,7	0,01229
328,15	133,2	0,02114
328,15	143,7	0,02544
328,15	160,6	0,03053
328,15	171,6	0,03387
328,15	174,9	0,03473
328,15	189,6	0,03928
328,15	210,4	0,04224
328,15	223,5	0,04366
328,15	237,8	0,04586
328,15	251,6	0,04969
328,15	287,8	0,05382
333,55	108,4	0,00524
333,55	133,9	0,01516

Naftaleno + CO₂: McHugh e Paulaitis, 1980. Número de pontos: 51 (continuação).

333,55	152,5	0,02589
333,55	164,2	0,03401
333,55	175,6	0,04296
333,55	183,7	0,04436
333,55	192,6	0,05386
333,55	204,0	0,05903
333,55	206,1	0,06259
333,55	217,0	0,06963
333,55	217,4	0,06990
333,55	226,6	0,07720
333,55	231,9	0,07721
333,55	235,9	0,08306
333,55	248,1	0,09064
333,55	255,0	0,09204
333,55	257,8	0,09583
333,55	273,3	0,09756
333,55	291,4	0,09802
338,05	151,8	0,02427
338,05	171,6	0,03765
338,05	185,2	0,04428
338,05	192,3	0,05015
338,05	213,0	0,06440
338,05	225,0	0,07309
338,05	232,2	0,07902

Naftaleno + CO₂: Chang e Morrel, 1985. Número de pontos: 10.

T (K)	P (bar)	y
318,0	83,0	0,0009
318,0	103,0	0,0089
318,0	139,0	0,0198
318,0	172,0	0,0223
318,0	207,0	0,0243
318,0	276,0	0,0252
328,0	112,0	0,0058
328,0	138,0	0,0223
328,0	172,0	0,0323
328,0	276,0	0,0546

Naftaleno + CO₂: Diefenbacher e Turk, 2002. Número de pontos: 16.

T (K)	P (bar)	y
308	88	0,0060
308	93	0,0090
308	99	0,0102
308	106	0,0116
308	109	0,0117
308	117	0,0112
308	120	0,0124
308	128	0,0138
308	132	0,0142
308	136	0,0143
308	139	0,0138
308	144	0,0154
308	152	0,0164
308	163	0,0143
308	205	0,0168
308	208	0,0175

Naftaleno + CO₂: Hourri et al, 1998. Número de pontos: 28.

T (K)	P (bar)	y
313,15	124,2	0,0146
313,15	135,6	0,0160
313,15	144,9	0,0164
313,15	162,8	0,0178
313,15	187,6	0,0190
313,15	207,6	0,0199
313,15	232,1	0,0208
313,15	261,3	0,0204
318,15	122,5	0,0151
318,15	135,3	0,0178
318,15	147,5	0,0195
318,15	168,2	0,0216
318,15	181,3	0,0226
318,15	203,0	0,0238
318,15	223,4	0,0244
318,15	245,1	0,0252
318,15	280,6	0,0259
323,15	120,1	0,0121
323,15	139,2	0,0190
323,15	149,0	0,0216
323,15	165,2	0,0248
323,15	185,4	0,0280

Naftaleno + CO₂: Hourri et al, 1998. Número de pontos: 28 (continuação).

323,15	205,6	0,0301
323,15	222,0	0,0316
323,15	244,5	0,0330
323,15	265,4	0,0340
323,15	286,6	0,0349
323,15	304,7	0,0354

Naftaleno + CO₂: Pauchon et al, 2004. Número de pontos: 57.

T (K)	P (bar)	y
308,15	71,9	0,00074
308,15	77,5	0,00052
308,15	84,8	0,00366
308,15	86,6	0,00334
308,15	86,9	0,00767
308,15	87,6	0,00787
308,15	89,4	0,00643
308,15	90,0	0,00881
308,15	90,3	0,00880
308,15	90,8	0,00811
308,15	90,8	0,00852
308,15	91,4	0,00796
308,15	92,0	0,00934
308,15	92,9	0,00953
308,15	92,9	0,01040
308,15	93,8	0,01060
308,15	93,8	0,00971
308,15	94,1	0,00966
308,15	94,1	0,00914
308,15	94,4	0,00991
308,15	96,2	0,01030
308,15	96,2	0,01050
308,15	97,4	0,01090
308,15	97,4	0,01100
308,15	97,6	0,01050
308,15	102,3	0,01140
308,15	102,3	0,01210
308,15	106,6	0,01210
308,15	106,6	0,01240

Naftaleno + CO₂: Pauchon et al, 2004. Número de pontos: 57 (continuação).

308,15	115,9	0,01260
308,15	116,5	0,01340
308,15	124,8	0,01520
308,15	125,0	0,01440
308,15	136,6	0,01550
308,15	136,6	0,01470
308,15	146,0	0,01540
308,15	146,3	0,01560
308,15	165,6	0,01530
308,15	166,1	0,01630
308,15	181,5	0,01710
308,15	187,8	0,01730
308,15	188,8	0,01690
308,15	189,0	0,01690
308,15	194,6	0,01610
308,15	197,4	0,01770
308,15	209,0	0,01820
308,15	209,2	0,01830
308,15	214,0	0,01810
308,15	228,0	0,01790
308,15	260,1	0,01810
308,15	260,8	0,01760
308,15	279,5	0,01740
308,15	279,7	0,01830
308,15	300,5	0,01830
308,15	300,8	0,01770
308,15	319,3	0,01760
308,15	321,5	0,01850

Naftaleno + CO₂: Sako et al, 1988. Número de pontos: 10.

T (K)	P (bar)	y
308,15	121,8	0,01270
308,15	135,8	0,01390
308,15	142,3	0,01460
308,15	152,9	0,01520
308,15	157,6	0,01550
308,15	167,2	0,01600
308,15	167,9	0,01620
308,15	188,8	0,01680
308,15	189,1	0,01690
308,15	204,0	0,01730

Naftaleno + CO₂: Sauceau et al, 2000. Número de pontos: 18.

T(K)	P (bar)	y
308,15	81,0	0,00440
308,15	134,0	0,01380
308,15	135,0	0,01390
308,15	149,0	0,01460
308,15	151,0	0,01470
308,15	200,0	0,01610
308,15	201,0	0,01630
308,15	248,0	0,01690
308,15	298,0	0,01740
308,15	299,0	0,01750
318,15	85,0	0,00110
318,15	98,0	0,00600
318,15	147,0	0,02060
318,15	151,0	0,02080
318,15	153,0	0,02150
318,15	198,0	0,02370
318,15	250,0	0,02580
318,15	297,0	0,02780

Bifenil + CO₂: McHugh e Paulaitis, 1980. Número de pontos: 43

T (K)	P (bar)	y
308,95	106,0	0,01043
308,95	127,9	0,01077
308,95	167,3	0,01296
308,95	204,4	0,01431
308,95	242,3	0,01536
308,95	301,2	0,01546
308,95	358,1	0,01586
308,95	441,2	0,01541
318,55	153,5	0,01556
318,55	181,3	0,01959
318,55	209,5	0,02210
318,55	238,8	0,02415
318,55	268,1	0,02561
318,55	330,1	0,02738
318,55	379,5	0,02751
318,55	448,4	0,02722
322,65	155,6	0,01782
322,65	204,6	0,02689
322,65	239,1	0,03124
322,65	296,6	0,03605
322,65	337,0	0,03764
322,65	379,5	0,03795
322,65	422,5	0,03765
322,65	475,2	0,03605
328,35	110,6	0,00447
328,35	132,6	0,01031
328,35	153,7	0,01481
328,35	167,3	0,01829
328,35	208,6	0,02478
328,35	231,6	0,03251
328,35	252,6	0,03516
328,35	296,6	0,04398
328,35	334,7	0,05615
328,35	386,7	0,06862
328,35	412,9	0,07918
328,35	443,9	0,09775
328,35	470,0	0,11054
328,35	482,8	0,12669
328,35	490,4	0,18165

Bifenil + CO₂: McHugh e Paulaitis, 1980. Número de pontos: 43 (continuação)

330,65	361,5	0,06365
330,65	402,2	0,07563
330,65	430,4	0,09208
330,65	449,4	0,19798

Bifenil + CO₂: Suaqi et al, 1995. Número de pontos: 38

T (K)	P (bar)	y
333,35	80	0,0003260
328,25	80	0,0003160
323,15	80	0,0003330
318,35	80	0,0003120
313,75	80	0,0004260
333,15	85	0,0004820
328,35	85	0,0003030
323,25	85	0,0003510
318,05	85	0,0004700
318,05	85	0,0004960
315,45	85	0,0006570
313,45	85	0,0009840
313,36	85	0,0011240
313,16	85	0,0012850
332,65	90	0,0004710
327,85	90	0,0005110
322,85	90	0,0006640
317,85	90	0,0012050
315,75	90	0,0020690
333,15	95	0,0005700
328,15	95	0,0006790
323,15	95	0,0009920
321,05	95	0,0013720
318,05	95	0,0024850
315,45	95	0,0043850
315,35	95	0,0043640
333,15	100	0,0009590
327,95	100	0,0010720
323,35	100	0,0016620

Bifenil + CO₂: Suaqi et al, 1995. Número de pontos: 38 (continuação)

320,35	100	0,0028960
318,35	100	0,0038140
316,45	100	0,0049100
332,85	105	0,0011740
327,95	105	0,0016700
322,85	105	0,0029780
318,45	105	0,0053910
316,75	105	0,0059010
313,05	105	0,0062820

Bifenil + CO₂: Chung e Shing, 1992. Número de pontos: 13.

T (K)	P (bar)	y
308,15	79,9	0,0046
308,15	94,1	0,0061
308,15	111,4	0,0080
308,15	132,0	0,0101
308,15	164,0	0,0123
308,15	213,6	0,0139
308,15	271,2	0,0152
328,15	98,3	0,0008
328,15	110,3	0,0027
328,15	133,7	0,0105
328,15	176,9	0,0210
328,15	208,0	0,0248
328,15	269,4	0,0411

Fenantreno + CO₂: Bartle et al, 1990. Número de pontos: 128.

T (K)	P (bar)	y
308,2	78,3	0,00013
308,2	79,8	0,00017
308,2	80,4	0,00018
308,2	80,9	0,00018
308,2	82,2	0,00028
308,2	82,5	0,00025
308,2	83,4	0,00027
308,2	84,4	0,00035
308,2	85,1	0,00027
308,2	85,6	0,00026
308,2	86,0	0,00027
308,2	89,0	0,00042
308,2	89,3	0,00041
308,2	91,8	0,00046
308,2	95,1	0,00045
308,2	96,6	0,00055
308,2	97,4	0,00051
308,2	99,1	0,00058
308,2	100,0	0,00054
308,2	100,3	0,00056
308,2	109,2	0,00069
308,2	109,5	0,00069
308,2	110,0	0,00062
308,2	111,2	0,00065
308,2	116,5	0,00076
308,2	119,5	0,00079
308,2	120,7	0,00078
308,2	121,0	0,00076
308,2	121,9	0,00079
308,2	130,0	0,00087
308,2	130,5	0,00087
308,2	131,2	0,00087
308,2	140,4	0,00094
308,2	141,4	0,00095
308,2	142,0	0,00095
308,2	150,5	0,00102
308,2	151,7	0,00103
308,2	160,5	0,00110
308,2	163,0	0,00109
308,2	170,4	0,00116
308,2	171,7	0,00116

Fenantreno + CO₂: Bartle et al, 1990. Número de pontos: 128 (continuação).

308,2	180,5	0,00117
308,2	181,0	0,00121
308,2	182,6	0,00123
308,2	191,2	0,00125
308,2	201,6	0,00134
308,2	203,5	0,00133
318,20	95,0	0,00016
318,20	100,0	0,00031
318,20	105,0	0,00046
318,20	110,0	0,00061
318,20	115,0	0,00072
318,20	120,0	0,00080
318,20	124,6	0,00092
318,20	130,0	0,00095
318,20	134,0	0,00109
318,20	145,0	0,00125
318,20	156,0	0,00140
318,20	169,5	0,00148
318,20	184,5	0,00165
318,20	198,0	0,00184
318,20	208,0	0,00196
318,20	216,0	0,00206
318,20	224,5	0,00208
318,20	232,5	0,00220
318,20	244,2	0,00227
318,20	254,0	0,00239
323,20	89,4	0,00004
323,20	92,0	0,00005
323,20	95,5	0,00007
323,20	100,1	0,00015
323,20	102,0	0,00016
323,20	105,2	0,00026
323,20	105,9	0,00029
323,20	106,7	0,00030
323,20	108,1	0,00034
323,20	108,8	0,00032
323,20	110,2	0,00041
323,20	114,5	0,00049
323,20	118,5	0,00065
323,20	121,0	0,00064
323,20	125,7	0,00083

Fenantreno + CO₂: Bartle et al, 1990. Número de pontos: 128 (continuação).

323,20	129,4	0,00094
323,20	130,3	0,00098
323,20	135,6	0,00082
323,20	137,0	0,00112
323,20	140,7	0,00120
323,20	145,0	0,00121
323,20	146,2	0,00124
323,20	151,0	0,00143
323,20	156,0	0,00148
323,20	156,5	0,00152
323,20	160,5	0,00156
323,20	166,0	0,00169
323,20	167,0	0,00169
323,20	168,2	0,00165
323,20	174,6	0,00188
323,20	181,0	0,00174
323,20	181,4	0,00179
323,20	193,0	0,00193
323,20	195,6	0,00194
323,20	202,0	0,00209
323,20	212,2	0,00222
323,20	219,5	0,00224
323,20	228,5	0,00247
328,20	90,0	0,00004
328,20	95,0	0,00006
328,20	100,0	0,00010
328,20	105,0	0,00017
328,20	110,0	0,00026
328,20	115,0	0,00038
328,20	120,0	0,00055
328,20	125,0	0,00071
328,20	130,0	0,00083
328,20	134,2	0,00095
328,20	137,2	0,00098
328,20	145,5	0,00121
328,20	157,0	0,00149
328,20	166,1	0,00168
328,20	174,8	0,00182
328,20	186,1	0,00201
328,20	194,2	0,00208
328,20	205,5	0,00232

Fenantreno + CO₂: Bartle et al, 1990. Número de pontos: 128 (continuação).

328,20	209,8	0,00240
328,20	214,7	0,00252
328,20	225,2	0,00267
328,20	237,0	0,00273
328,20	245,0	0,00293

Fenantreno + CO₂: Kwiatkowski et al, 1984. Número de pontos: 5.

T (K)	P (bar)	y
313,10	100	0,000653
313,10	125	0,000949
313,10	150	0,001080
313,10	175	0,001240
313,10	200	0,001220

Fenantreno + CO₂: Lee et al, 2001. Número de pontos: 12.

T (K)	P (bar)	y
318,15	120	0,000732
318,15	160	0,001130
318,15	200	0,001390
318,15	240	0,001680
318,15	255	0,001780
318,15	270	0,001840
328,15	120	0,000404
328,15	160	0,001260
328,15	200	0,001700
328,15	240	0,002150
328,15	255	0,002280
328,15	270	0,002330

Antraceno + CO₂: Johnston et al, 1982. Número de pontos: 23.

T (K)	P (bar)	y
303,15	104,3	0,0000292
303,15	138,8	0,0000515
303,15	276,7	0,0000694
303,15	414,5	0,0000795
323,15	90,6	0,0000035
323,15	104,4	0,0000040
323,15	118,1	0,0000161
323,15	138,8	0,0000496
323,15	173,3	0,0000893
323,15	207,7	0,0001090
323,15	276,7	0,0001400
323,15	345,6	0,0001540
323,15	380,1	0,0001610
323,15	414,5	0,0001720
343,15	118,1	0,0000142
343,15	129,2	0,0000222
343,15	138,8	0,0000358
343,15	152,6	0,0000630
343,15	173,3	0,0000706
343,15	207,7	0,0001680
343,15	276,7	0,0002480
343,15	345,6	0,0003090
343,15	414,5	0,0003490

Antraceno + CO₂: Kwiatkowski et al, 1984. Número de pontos: 7.

T (K)	P (bar)	y
313,1	100	0,0000301
313,1	110	0,0000312
313,1	125	0,0000376
313,1	135	0,0000396
313,1	150	0,0000418
313,1	175	0,0000487
313,1	200	0,0000589

Antraceno + CO₂: Li et al, 2003. Número de pontos: 15.

T (K)	P (bar)	y
308,1	100	0,0000416
308,1	150	0,0000508
308,1	200	0,0000696
308,1	250	0,0000759
308,1	300	0,0000783
318,1	100	0,0000205
318,1	150	0,0000539
318,1	200	0,0000745
318,1	250	0,0000851
318,1	300	0,000094
328,1	100	0,0000138
328,1	150	0,0000573
328,1	200	0,0000807
328,1	250	0,000102
328,1	300	0,000113

3,3',4,4' - tetraclorobifenila + CO₂

Anitescu e Tavlarides, 1999. Número de pontos: 48.

T (K)	P (bar)	y
313	300	0,00003220
313	280	0,00002910
313	260	0,00002670
313	240	0,00002450
313	220	0,00002250
313	200	0,00002030
313	190	0,00001880
313	180	0,00001700
313	170	0,00001600
313	160	0,00001430
313	150	0,00001250
313	140	0,00001080
313	130	0,00000890
313	120	0,00000720
313	110	0,00000510
313	100	0,00000320
323	300	0,00005320
323	280	0,00004830
323	260	0,00004380
323	240	0,00003780
323	220	0,00003250
323	200	0,00002710
323	190	0,00002450
323	180	0,00002260
323	170	0,00001870
323	160	0,00001570
323	150	0,00001290
323	140	0,00001000
323	130	0,00000700
323	120	0,00000410
323	110	0,00000190
323	100	0,00000060
333	300	0,00008260
333	280	0,00007220
333	260	0,00006340

3,3',4,4' - tetraclorobifenila + CO₂ (continuação)

333	240	0,00005330
333	220	0,00004440
333	200	0,00003450
333	190	0,00002900
333	180	0,00002400
333	170	0,00002000
333	160	0,00001500
333	150	0,00001060
333	140	0,00000680
333	130	0,00000400
333	120	0,00000200
333	110	0,00000090
333	100	0,00000050

2,2',4,5,5' - pentaclorobifenila + CO₂

Anitescu e Tavlarides, 1999. Número de pontos: 48.

T (K)	P (bar)	y
313	300	0,00092000
313	280	0,00084100
313	260	0,00078200
313	240	0,00071100
313	220	0,00064800
313	200	0,00058900
313	190	0,00054900
313	180	0,00050600
313	170	0,00047400
313	160	0,00043600
313	150	0,00038300
313	140	0,00033200
313	130	0,00028000
313	120	0,00023500
313	110	0,00017600
313	100	0,00011500
323	300	0,00112000
323	280	0,00103000
323	260	0,00093500
323	240	0,00081400
323	220	0,00071300
323	200	0,00060100
323	190	0,00054500
323	180	0,00049300
323	170	0,00042900
323	160	0,00036700
323	150	0,00035000
323	140	0,00024400
323	130	0,00017900
323	120	0,00011200
323	110	0,00005500
323	100	0,00002000
333	300	0,00136000
333	280	0,00122000
333	260	0,00107000

2,2',4,5,5' - pentaclorobifenila + CO₂ (continuação)

333	240	0,00088700
333	220	0,00073900
333	200	0,00058400
333	190	0,00049400
333	180	0,00041200
333	170	0,00034900
333	160	0,00027800
333	150	0,00020300
333	140	0,00013700
333	130	0,00008500
333	120	0,00004700
333	110	0,00002300
333	100	0,00001300

2,2',4,4',5,5' - hexaclorobifenila + CO₂

Anitescu e Tavlarides, 1999. Número de pontos: 48.

T (K)	P (bar)	y
313	300	0,00033800
313	280	0,00031700
313	260	0,00030100
313	240	0,00028500
313	220	0,00026600
313	200	0,00024500
313	190	0,00023500
313	180	0,00022500
313	170	0,00021200
313	160	0,00019800
313	150	0,00017900
313	140	0,00016200
313	130	0,00014200
313	120	0,00012200
313	110	0,00009600
313	100	0,00006800
323	300	0,00045600
323	280	0,00042700
323	260	0,00039800
323	240	0,00035700
323	220	0,00032000
323	200	0,00028100
323	190	0,00025900
323	180	0,00023600
323	170	0,00021200
323	160	0,00018900
323	150	0,00016300
323	140	0,00013700
323	130	0,00010600
323	120	0,00007100
323	110	0,00003900
323	100	0,00001600
333	300	0,00059200
333	280	0,00054400
333	260	0,00049000

2,2',4,4',5,5' - hexaclorobifenila + CO₂ (continuação)

333	240	0,00042700
333	220	0,00036900
333	200	0,00030800
333	190	0,00027300
333	180	0,00023600
333	170	0,00019900
333	160	0,00016500
333	150	0,00012900
333	140	0,00009200
333	130	0,00006100
333	120	0,00003600
333	110	0,00001900
333	100	0,00001200

2,2',3,4,4',5,5' - heptaclorobifenila + CO₂

Anitescu e Tavlarides, 1999. Número de pontos: 48.

T (K)	P (bar)	y
313	300	0,000192
313	280	0,000180
313	260	0,000169
313	240	0,000155
313	220	0,000143
313	200	0,000125
313	190	0,000116
313	180	0,000107
313	170	0,000099
313	160	0,000091
313	150	0,000080
313	140	0,000071
313	130	0,000060
313	120	0,000051
313	110	0,000039
313	100	0,000026
323	300	0,000301
323	280	0,000277
323	260	0,000252
323	240	0,00022
323	220	0,000190
323	200	0,000161
323	190	0,000146
323	180	0,000131
323	170	0,000116
323	160	0,000099
323	150	0,000083
323	140	0,000067
323	130	0,00005
323	120	0,000032
323	110	0,000016
323	100	0,000006
333	300	0,000432
333	280	0,000387
333	260	0,000343
333	240	0,000295
333	220	0,000246

2,2',3,4,4',5,5' - heptaclorobifenila + CO₂ (continuação)

333	200	0,000196
333	190	0,000168
333	180	0,000141
333	170	0,000120
333	160	0,000094
333	150	0,000070
333	140	0,000047
333	130	0,000030
333	120	0,000017
333	110	0,000008
333	100	0,000005

Hexaclorobenzeno + CO₂: Burk e Kruus 1992. Número de pontos: 4.

T (K)	P (bar)	y
314	170	0,000021
323	211	0,000031
334	267	0,000040
345	322	0,000044

Hexaclorobenzeno + CO₂: Cross e Akgerman 1998. Número de pontos: 15.

T (K)	P (bar)	y
308	90,0	0,0000204
308	96,7	0,0000224
308	112,4	0,0000234
308	136,5	0,0000278
308	186,2	0,0000342
318	117,2	0,0000165
318	133,8	0,0000196
318	156,9	0,0000232
318	187,5	0,0000281
318	240,6	0,0000301
328	133,4	0,0000106
328	156,2	0,0000173
328	169,6	0,0000205
328	196,5	0,0000254
328	236,5	0,0000308

Hexaclorobenzeno + CO₂: Madras et al, 1993. Número de pontos: 4.

T (K)	P (bar)	y
298	111,5	0,0000366
308	111,5	0,0000402
313	111,5	0,0000367
318	111,5	0,0000364

