



Fluidos Supercríticos

Fernando Mauro Lanças

Dr. Professor Titular do Instituto
de Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

flancas@iqsc.sc.usp.br

Desenvolvimento de instrumentação para fluidos supercríticos - uma experiência brasileira bem sucedida

A observação experimental do aumento da solubilidade de substâncias químicas com o aumento simultâneo da pressão e da temperatura, feita por Hannay e Hogard, em 1879, conduziu a um importante avanço científico e tecnológico: o uso de fluidos supercríticos. Apesar de bem conhecidos a partir dos experimentos realizados por Buchner em 1906, até o início da década de 80 o uso de fluidos supercríticos era ainda muito tímido. Uma das principais razões dessa limitação deveu-se às dificuldades em se operar, com segurança, temperaturas e pressões elevadas (às vezes superior a 1000 atm). Apesar de usualmente definido a partir de diagramas de fases, onde o fluido supercrítico é conceituado como uma região física a qual se encontra acima do ponto crítico da substância, este conceito tem pouca importância prática, uma vez que a passagem do estado gasoso ou líquido para o supercrítico ocorre de uma forma contínua e não como usualmente sugerido por estes diagramas (descontínuo). Na prática, o estado supercrítico é obtido elevando-se a pressão e a temperatura de um gás ou de um líquido de forma que se altere o estado de agregação e, como consequência, modifique as propriedades da substância de interesse. Esta alteração do estado de agregação em função de mudanças na pressão e na temperatura de um gás ou líquido conduz a uma mudança na densidade e no poder de solvatação, o que modifica o comportamento químico da substância. Um dos principais fa-

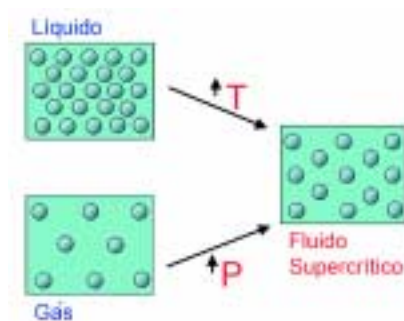


Figura 1: Estado físico dos solventes empregados em técnicas de extração

tos medidos recentemente de forma experimental foi a mudança na constante dielétrica de vários solventes em função das condições de temperatura e pressão (por ex., o dióxido de carbono, apolar em condições normais de temperatura e pressão,

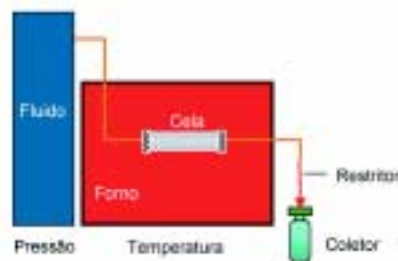


Figura 2: Esquema genérico de um sistema para extração com fluido supercrítico

em elevadas pressões, apresenta constante dielétrica equivalente a substâncias polares em condições normais de temperatura e pressão; a água, considerada como substância altamente polar em condições normais de temperatura e pressão apre-

senta constante dielétrica próxima de zero em elevadas temperaturas e pressões). Este fato abre perspectivas para que se explorem novas possibilidades de reações químicas em condições diferentes das usualmente conhecidas, incluindo-se: extrações, empregando-se solventes com densidades mais apropriadas de forma a obter-se extrações mais rápidas, seletivas e com maior rendimento; cromatografia com solventes, os quais superam as dificuldades da ausência de solvatação dos gases empregados como fase móvel em cromatografia gasosa e da baixa difusividade e alta viscosidade dos líquidos empregados em cromatografia líquida; além de muitas outras aplicações ainda a ser descobertas. Na verdade, um fluido supercrítico é apenas uma das possibilidades situadas entre os dois extremos: gases e líquidos. A Figura 1 ilustra esta situação, onde estão exemplificados o estado gasoso e o líquido como dois extremos e o fluido supercrítico como intermediário; existem várias outras possibilidades intermediárias, a depender da escolha da temperatura e da pressão. Assim, iniciando-se com uma substância no estado líquido e aumentando-se sua temperatura a uma pressão constante, diminui-se **de forma contínua** sua densidade, tendendo ao estado gasoso. Se a pressão for suficientemente alta para não deixar a substância atingir o estado gasoso, esta estará em um estado intermediário entre os dois extremos (gás e líquido). Assim, se, nestas condições, a pressão e a temperatura (ambas) forem superiores à temperatura e à pressão críticas, a substância é dita

estar no estado supercrítico. Caso esteja, pelo menos uma delas, abaixo destes valores, diz-se que a substância está no estado subcrítico. Esta condição (entre o estado líquido e o super-crítico) tem sido utilizada em várias técnicas modernas instrumentais, incluindo a extração (sub-FE) e cromatografia (sub-FC) sub-críticas; extração acelerada com solventes (ASE, de Accelerated Solvent Extraction); cromatografia com fluidez aumentada (EFC, de Enhanced Fluidity Chromatography), entre outras possibilidades. De forma análoga ao líquido, é possível alterarem-se as condições físicas de um gás de forma que se obtenham novas propriedades de interesse. O aumento da pressão de um gás a uma temperatura constante tende a aumentar sua densidade em direção ao estado líquido (Figura 1). Assim, vários estados intermediários entre os dois extremos (gás e líquido) podem ser obtidos,

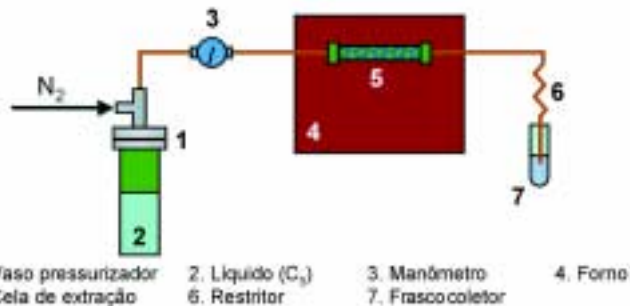


Figura 3: Esquema de um equipamento para SFE desenvolvido no Laboratório de Cromatografia (CROMA) do IQSC/USP, na década de 80

incluindo o estado supercrítico (se a pressão e a temperatura –ambos – estiverem acima da crítica). Caso um dos parâmetros não esteja acima do crítico, outros estados intermediários entre o gasoso e o supercrítico podem ser obtidos, como, por exemplo, o gás denso, o qual estaria com sua densidade modificada pela pressão,

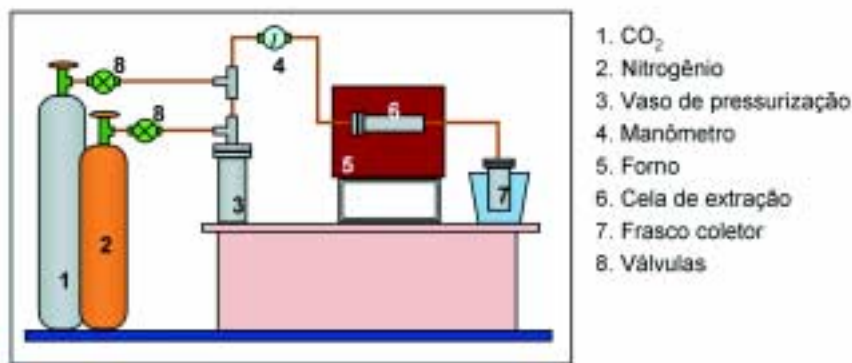


Figura 4: Esquema de um equipamento para SFE com entrada para solventes líquidos, gasosos ou mistura de ambos, desenvolvido pelo CROMA

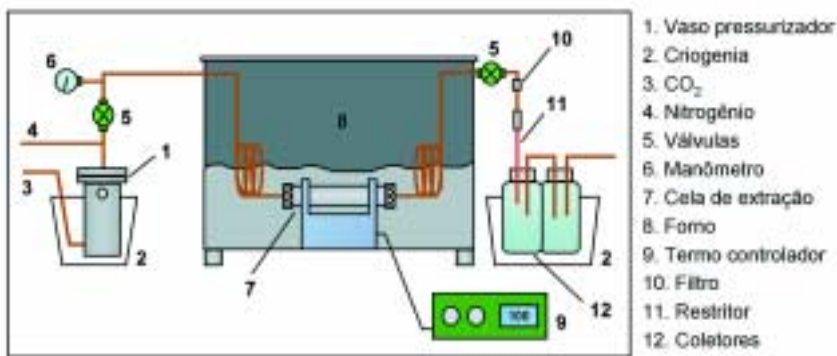


Figura 5: Equipamento para SFE com possibilidade de trabalhar em escala analítica ou semipreparativa desenvolvido pelo CROMA

mas abaixo do estado crítico. Apesar do envolvimento do Grupo de Cromatografia (CROMA) do IQSC-USP com todas estas técnicas, desde os aspectos teóricos, o desenvolvimento de equipamentos e as aplicações, no presente artigo o enfoque será o emprego de fluidos supercríticos como solventes para extração, técnica denominada Extração com Fluido Supercrítico (SFE). Considerando o fato de que, recentemente, foi publicado nesta revista um artigo apresentando as definições básicas na área, o enfoque neste será no desenvolvimento (projeto e construção) de equipamentos para SFE, segundo o enfoque do nosso laboratório nessa técnica nos últimos 15 anos.

INSTRUMENTAÇÃO

A Figura 2 ilustra um sistema genérico empregado para Extração com Fluidos Supercríticos (SFE), que consiste em um módulo capaz de pressurizar o fluido até o valor desejado; um forno que permite atingir a temperatura desejada na célula de extração nele instalada; um restritor para manter a pressão constante dentro do sistema e um coletor para receber o extrato obtido. Este sistema permite, com algumas modificações, a inclusão de acessórios, dependendo da finalidade de seu emprego. Em nosso grupo de pesquisas, iniciamos os estudos com fluidos supercríticos em meados da década de 80, praticamente quando a mesma encontrava-se em desenvolvimento, a nível internacional, como uma ferramenta analítica. Como não dispúnhamos, na época, de uma bomba de alta pressão para impulsionar o fluido a elevadas pressões (exigidas, por ex., para trabalhar com dióxido de carbono como fluido supercrítico), optamos pelo emprego de fluidos os quais eram líquidos à pressão e temperatura ambientes. Neste caso, apesar de empregarmos temperaturas relativamente elevadas, podíamos trabalhar com pressões relativamente baixas, as quais obtínhamos através da pressurização direta do solvente com

nitrogênio proveniente de um cilindro (cerca de 2000 psi). A Figura 3 ilustra um destes sistemas, onde o pentano, empregado como fluido extrator, é colocado em um recipiente de aço inox projetado e confeccionado em nossa oficina mecânica. Uma evolução deste sistema, ilustrada na Figura 4, permitiu o uso de CO₂ misturado com solventes líquidos (denominados modificadores). Para tal, introduziu-se como uma opção a entrada de mais um gás no vaso de pressurização contendo o solvente líquido, permitindo o uso de apenas um dos dois solventes, ou a mistura de ambos. Uma evolução natural destes sistemas consistiu no desenvolvimento de um novo sistema (Figura 5), significativamente mais versátil que os anteriores e que permite o uso de celas de extração de volumes bastante variáveis (desde mililitros para escala analítica até litros para escala semi-preparativa). Este sistema, projetado em 1993, tem sido amplamente empregado em nosso laboratório com grande sucesso, havendo proporcionado o treinamento de vários pesquisadores do Brasil, Argentina, Peru, Chile, Venezuela, Holanda, Itália, e permitindo que se estabelecesse colaboração com profissionais dos mais diferentes ramos da ciência e tecnologia. O sistema permite o uso dos modos estático, dinâmico, sequencial e combinado; permite o uso de uma ampla gama de fluidos de diferentes características; permite o emprego de modificadores; permite o uso de celas de extração de diferentes volumes e geometrias; é simples para operar e de baixo custo para construir-se. Em alguns casos, parti-

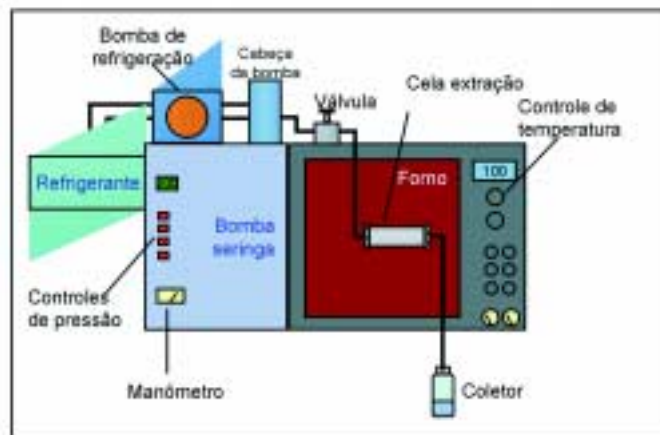


Figura 6: Sistema CROMA para SFE de alta pressão

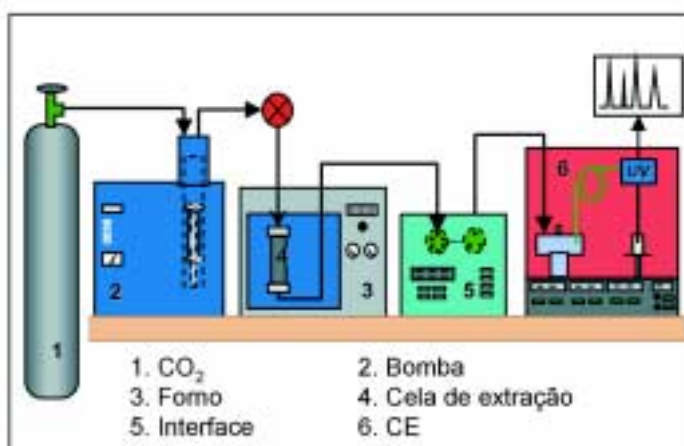


Figura 7: Acoplamento "on-line" entre extração com fluido supercrítico e eletroforese capilar (SFE-CE)



Figura 8: Acoplamento "on-line" entre extração com fluido supercrítico, extração em fase sólida e cromatografia gasosa (SFE-SPE-HRGC)

cularmente quando se pretende extrair compostos de polaridade intermediária ou bastante polares, torna-se necessário o emprego de pressões mais elevadas quando pretende-se usar dióxido de carbono puro como agente extrator. Neste caso, empregamos bombas do tipo seringa para garantir pressões elevadas de CO₂ (até 500 atm) e empregamos o forno de um cromatógrafo a gás para controlar a temperatura do fluido (Figura 6). Esta opção permite um sistema mais automatizado, o qual, para operação em rotina, se torna mais interessante do que os anteriormente descritos. Neste caso, devido à versatilidade deste sistema e as possibilidades de automação, efetuamos o acoplamento "on-line" entre este sistema de extração e um sistema de eletroforese capilar. O sistema assim projetado, ilustrado na Figura 7, permite a extração, "clean-up", concentração e análise das substâncias de interesse em uma única etapa, sem interferência do analista. Isto evita problemas de perda de analitos durante as várias etapas do processo "off-line" e transferência do analito durante as mesmas; emprega quantidades menores de amostras e solventes; minimiza erros de operação; permite maior repetibilidade de cada etapa através da automação; é mais flexível devido aos vários modos de operação da interface desenvolvida. Estes modelos de equipamentos desenvolvidos deram ao CROMA uma experiência grande na área de instrumentação e permitiram o desenvolvimento de vários outros instrumentos, tais como um sistema SFE-SPE-CGC (Extração com Fluido-Supercrítico-Extração em Fase

Sólida-Cromatografia Gasosa Capilar), apresentado de forma esquemática na Figura 8. Neste caso, a amostra (usualmente no estado líquido) é direcionada para a cela de extração em fase sólida, onde é percolada. Os analitos de interesse são aprisionados na cela, enquanto que a matriz é eliminada. A seguir, aciona-se o dióxido de carbono como agente extrator para a etapa SFE; o extrato obtido é dirigido para o injetor do cromatógrafo a gás, onde a separação irá ocorrer.

CONCLUSÃO

No presente trabalho são descritos alguns dos equipamentos desenvolvidos com sucesso pelo Grupo de Cromatografia (CROMA) do Instituto de Química de São Carlos, da USP, para trabalhos com fluidos no estado supercrítico. Os interessados em obter maiores informações sobre estes e outros trabalhos do grupo devem contactar o autor.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio financeiro dado ao CROMA pela FAPESP, CNPq, CAPES e FINEP.

Bibliografia

Laças, F.M., Galhiane, M.S., Rissato, S.R. Supercritical Fluid Extraction of Flumetralin from Tobacco Samples. (2000). *Supercritical Fluid Methods and Protocols*; J. Williams and P. Clifford (Ed.) Humana Press, London Vol.13, 75-81.

Sargenti, S.R., and Laças, F.M. (1994). Design and construction of a simple supercritical fluid extraction (SFE) system with preparative and semi-preparative capabilities for application to natural products. *J. Chromatogr. A*, 667, 213-218

Laças, F.M., Galhiane, M.S., and Barbirato, M.A. (1994). Supercritical fluid extraction of oxadixyl from food crops. *Chromatographia*, 39, 11-14.

Laças, F.M., Queiroz, M.E.C. and Silva, I.C.E. (1994). Seed oil extraction with supercritical carbon dioxide modified with pentane. *Chromatographia*, 39, 687-692.

Laças, F.M., Barbirato, M.A. and

Galhiane, M.S. (1995). Extraction of orflurazon residues in cotton seeds with supercritical CO₂. *Chromatographia*, 40, 432-434.

Laças, F.M., Barbirato, M.A. and GALHIANE, M.S. (1996). Simultaneous extraction of norflurazon and oxadixyl residues from food crops with supercritical dioxide. *Chromatographia*, 42, 147-150.

Laças, F.M., Barbirato, M.A. and Galhiane, M.S. (1996). Extraction of atabron residues from cabbage with supercritical carbon dioxide. *Chromatographia*, 42, 213-216.

Laças, F.M., Rissato, S.R. and Galhiane, M.S. (1996). Off-line SFE-CZE analysis of carbamates residues in tobacco samples. *Chromatographia*, 42, 323-328.

Laças, F.M., Rissato, S.R. and Galhiane, M.S. (1996). Analysis of Carbaryl and carbofuran in tobacco samples by HRGC, HPLC and CZE. *J. High Resol. Chromatogr.*, 19, 200-206.

Laças, F.M., Rissato, S.R., and Galhiane, M.S. (1996). Supercritical fluid extraction of flumetralin in tobacco. *Chromatographia*, 42 (7/8), 416-420.

Laças, F.M., Barbirato, M.A., Galhiane, M.S., and Rissato, S.R. (1996). Supercritical fluid extraction of chlorothalonil residues from apples. *Chromatographia*, 42, 547-550.

Laças, F.M. and Pereira, D.M. (1999). Supercritical fluid extraction of Brazilian coal with alcohols. *Energy Sources, Vol (21) 355-365*.

Laças, F.M. and Sargenti, S.R. (1997). Supercritical fluid extraction *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf. *Chromatographia* – 285 –290 – Vol.46, No5/6.

Laças, F.M. and Sargenti, S.R. (1997). Supercritical fluid extraction of *Peumus boldus* (Molina). *HRC. 511-515 – Vol.20*.

Laças, F.M., Rissato, S.R. and Mozeto, A.A. (1996). Off-line SFE-CGC-ECD analysis of 2,4-d and dicamba residues in real sugar cane, rice and corn samples. *J. High Resol. Chromatogr.*, Vol.19, 564-568.

Laças, F.M., Galhiane, M.S., Rissato, S.R., Barbirato, M.A. (1997). Effect of temperature, collection mode

and modifier on the supercritical CO₂ extraction of dicofol residues from fish samples. *J. High Resol. Chromatogr.*, Vol.20., 369-374.

Sargenti, S.R., Laças, F.M. (1998). Influence of extraction mode and temperature in the supercritical fluid extraction of *Citrus sinensis* (Osbeck). *J. Chromatogr. Sci.*, Vol.36 169-174.

Sargenti, S.R., Laças, F.M. (1998). Influence of extraction mode and temperature in the supercritical fluid extraction of *Tangor murcote* (Blanco) x *Citrus sinensis* (Osbeck). *J. Microcolumn Separations. Vol. 10, n 2, p. 213-223*.

Laças, F.M., Barbirato, M.A., Galhiane, M.S., Rissato, S.R. (1997). Extraction of Fluzanin Residue from Fruits by CO₂ in the Supercritical State. *J. High Resol. Chromatogr.* 20, 569-571.

Silveira, H.D., Laças, F.M. (1999). Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD) Extraction of Organophosphorous and Synthetic Pyrethroid Pesticides In Cashew nut and Passion Fruits. *J. of Microcolumn Separations – (11) (5) 367-375*.

Assis, L.M., Laças, F.M. (1999). HRGC and HRGC/MS Study of the Volatile Fraction Obtained from High-Inertite Brazilian Coal by Supercritical Fluid Extraction.

J. of Microcolumn Separations –11 (7) 501-512.

Laças, F.M. (2000). "Supercritical Fluids" (Chapter of the Book). In Mondelli, L. and Bartle, K. (Eds.), "Multidimensional Chromatography", J. Wiley & Sons (USA), ("in press").

Laças, F.M., Martinis, B.S. (2000). An Alternative Supercritical Fluid Extraction System for Aqueous Matrices and its Application in Pesticides Residues Analysis. *J. Environ. Sci. Health – Part B – B 35 (5)*.

Laças, F.M., Ruggiero, M.A (2000). On-Line Coupling of Supercritical Fluid Extraction to Capillary Column Electrodriven Separation Techniques. *J. of Microcolumn Separations Vol.12 (2) 61-67*.

Assis, L.M., Silva, P.J.S., Laças, F.M. (2000). Comparison Among Different Extraction Methods (PSE, SFE, Sonication, Soxhlet) for the Isolation of Organic Compounds from Coal. *J. of Microcolumn Separation. Vol. 12 (5) 292-301*.