



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE
EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS
CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO,
ETANOL E L-LACTÍDEO**

EVERTAN ANTONIO REBELATTO

**FLORIANÓPOLIS-SC
2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Evertan Antonio Rebelatto

**DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE
EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DE SISTEMAS
CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO,
ETANOL E L-LACTÍDEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza.

Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira.

**Florianópolis-SC
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da
UFSC.

Rebelatto, Evertan Antonio

DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES a
ALTA PRESSÃO De SISTEMAS contendo DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO, ETANOL e 1-LACTÍDEO / Evertan Antonio Rebelatto /
orientador, Marcelo Lanza, coorientador, José Vladimir de Oliveira – Florianópolis,
SC, 2014.

103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico. Programade Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. equilíbrio de fases. 3. L-lactídeo. 4. etanol. 5.
dióxido de carbono supercrítico. Lanza, Marcelo. De Oliveira, José Vladimir, I.
Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos. III. Título.

**DETERMINAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS DE
EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO DO SISTEMA
CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO,
ETANOL E L-LACTÍDEO**

Por

Evertan Antonio Rebelatto

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Marcelo Lanza
Orientador

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Coorientador

Banca Examinadora:

Florianópolis, 28 de Fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Ari e Ines, pelo apoio e conselhos em todos os momentos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Marcelo Lanza e Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira pela orientação, dedicação, paciência e incentivo que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos, pelos importantes contribuições à minha formação profissional.

À minha namorada Kátia por todo amor, carinho, e por todos os momentos que me deu conselhos e ajuda. Muito obrigado pela compreensão e por me incentivar quando me deixei abalar durante a realização deste trabalho.

Ao meu colega João Paulo Bender por toda a ajuda e conselhos que foram muito importantes para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas do LATESC pela amizade, ajuda e momentos de descontração.

Aos meus colegas de mestrado pela amizade, ajuda e companheirismo.

Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim e pelo sucesso deste trabalho.

RESUMO

A crescente necessidade de materiais poliméricos com a produção baseada em processos limpos possibilitou o desenvolvimento de polímeros com aplicações nas áreas alimentícia e farmacêutica, graças a novos métodos de produção que visam o desenvolvimento de polímeros em meio atóxico. A maioria dos processos tradicionais de polimerização é mediada por catalisadores tóxicos que podem deixar resíduos nos produtos, por outro lado, os processos enzimáticos que utilizam catalisadores biológicos podem ser considerados limpos. Em especial, o poli-(L-lactídeo), que pode ser obtido através da abertura do anel do monômero L-lactídeo, é classificado como um polímero biodegradável, biocompatível e biorreabsorvível, assim pode ser empregado na área médica, farmacêutica e alimentícia. Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar o estudo do comportamento de fases em alta pressão do sistema ternário L-lactídeo + etanol + dióxido de carbono supercrítico visando à obtenção de dados para a condução do processo de polimerização em meio supercrítico. Os experimentos foram realizados usando uma célula de volume variável numa faixa de temperatura de 50 a 80 °C, de pressão entre 90 e 255 bar, nas razões etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. Foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Por meio de diagramas P-x e/ou P-T, observou-se o comportamento LCST em todos os sistemas. O etanol foi utilizado como cossolvente e mostrou-se efetivo na redução da pressão de transição de fase com o aumento da sua concentração. Os dados reportados neste trabalho fornecem informações importantes para o desenvolvimento e condução da síntese de polímeros em meio supercrítico.

Palavras-chave: equilíbrio de fases, L-lactídeo, etanol, dióxido de carbono supercrítico.

ABSTRACT

The increasing need for polymeric materials based on clean production processes enabled the development of polymers with applications in food and pharmaceutical areas, thanks to new production methods that aim at the development of polymer at non-toxic medium. Most traditional methods of polymerization are mediated by catalysts and can leave toxic residues in the products, on the other hand, enzymatic processes using biocatalysts can be considered clean. In particular, poly (L- lactide) that can be obtained by ring opening polymerization of L- lactide monomer, is classified as a biodegradable polymer, biocompatible, bioresorbable and thus can be used in the medical , pharmaceutical and food industries. Therefore, the aim of this work was to study the high pressures phase behavior of the ternary system supercritical carbon dioxide + ethanol + L- lactide in order to obtain data to conduct the polymerization process in supercritical media. The experiments were performed using a variable volume cell over a temperature range from 50 to 80°C, pressure from 90 to 255 bar, and ratios ethanol / L- lactide of 0.5:1, 1:1 and 1.5:1. Phase transitions of the type vapor-liquid, liquid-liquid and liquid-liquid-vapor were observed. Through of P_x diagrams and/or PT, was observed the LCST behavior in all systems. Ethanol was used as cosolvent and was effective in reducing phase transition pressure with increasing concentration. The data reported in this work provide important information for developing and conduction of the synthesis of polymers in supercritical media.

Keywords: phase equilibrium, L-lactide, ethanol, supercritical carbon dioxide.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

George Bernard Shaw

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases.....	56
Tabela 2 - Características do monômero L-lactídeo.....	59
Tabela 3 Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,16:1.....	69
Tabela 4 Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,32:1 (continua).....	70
Tabela 5 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,48:1 (continua).....	72
Tabela A1 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 3.....	101
Tabela A2 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4.....	102
Tabela A 3 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 1,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5.....	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos 3 isômeros do lactídeo. Da esquerda para direita: D-lactídeo, meso-lactídeo, L-lactídeo.....	29
Figura 2 - Rotas de obtenção do lactídeo e poli-(lactídeo) a partir do ácido láctico.....	31
Figura 3 - Rotas de síntese para obtenção de poli-(lactídeos) e poli-(ácido láctico).....	36
Figura 4 - Diagrama P-T para componente puro.....	40
Figura 5 - Demonstração gráfica da variação da densidade do CO ₂ puro.....	41
Figura 6 - Representação esquemática da variação a partir do equilíbrio gás-líquido ($T < T_c$) para fluido supercrítico ($T \geq T_c$), onde a substância é aquecida até sua temperatura crítica na pressão acima da P_c . SCF:Fluido Supercrítico.....	42
Figura 7 - Equilíbrio sólido-fluido ($S+F \rightarrow F$) e líquido-vapor ($L+V \rightarrow V$ ou $L+V \rightarrow L$) para uma composição constante da mistura L-lactídeo (x_1) e dióxido de carbono (x_2). ■, $S+F \rightarrow F$, $x_1 = 0,0092$; □, $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,0048$; ▲, Δ, $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,1232$; ▼, $S+F \rightarrow F$, $x_1 = 0,4106$; , $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,4106$; ●, ponto crítico do dióxido de carbono; ○, pressão de vapor do dióxido de carbono puro.....	45
Figura 8 - Diagramas de fases de sistemas binários.....	47
Figura 9 - Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I.....	48
Figura 10 - Projeções P-x, P-T e T-x dos diagramas de fases do Tipo II.....	50
Figura 11 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagramas de fases do Tipo III.....	51
Figura 12 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo V.....	53
Figura 13 - Comportamento de fases de etileno/metanol: Isotermas P-x na temperatura indicada.....	54
Figura 14 - Aparato experimental.....	60
Figura 15 - Unidade experimental de equilíbrio de fases.....	61

Figura 16 - Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida.65

Figura 17 - Visualização dos tipos de transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB; c) Região onde duas fases (líquido e vapor) coexistem em equilíbrio; d) Início da transição de fase líquido → líquido, ELL; e) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV; f) Início da transição de fase líquido → vapor, ELV-PO.....74

Figura 18 - Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L- lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1.....75

Figura 19 Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol (2) + L- lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1.....77

Figura 20 - Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1.....78

Figura 21 - Diagrama de fases P-x para o sistema L-lactídeo + dióxido de carbono a 58,1 °C. ○, Equilíbrio Líquido-vapor; ●, Equilíbrio sólido-fluido; linha pontilhada dupla, Equilíbrio trifásico sólido-líquido-vapor; linha tracejada, Equilíbrio sólido-vapor; V, Fase vapor. As linhas contínuas representam ajuste polinomial para os dados experimentais.....79

Figura 22 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1.....80

Figura 23 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 1:1.....81

Figura 24 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1.....83

Figura 25 - Diagramas P-x para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol,

na temperatura de 50 °C, nas razões molares etanol/monômero de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 e dados experimentais da literatura determinados para o sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo obtidos por Gregorowicz (2008).....83

Figura 26 - Diagramas P-x para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, na temperatura de 60 °C, nas razões molares etanol/monômero de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 e dados experimentais da literatura determinados para o sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo obtidos por Gregorowicz (2008).....84

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 Objetivo Geral.....	27
1.1.2 Objetivos Específicos.....	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 LACTÍDEOS.....	29
2.2 POLÍMEROS	32
2.2.1 2.2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	32
2.2.2 Obtenção de Polímeros Biodegradáveis.....	35
2.3 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	39
2.4 COMPORTAMENTO DE FASES EM FLUIDOS PRESSURIZADOS.....	42
2.4.1 Classificação dos sistemas binários.....	45
2.4.1.1 Diagrama de fases do Tipo I.....	47
2.4.1.2 Diagrama de fases do Tipo II	48
2.4.1.3 Diagramas de fases do Tipo III.....	50
2.4.1.4 Diagrama de fases do Tipo IV	51
2.4.1.5 Diagramas de fases do Tipo V.....	52
2.4.1.6 Diagrama de fases do Tipo VI	54
2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 MATERIAIS	59
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	59
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5. CONCLUSÕES	87
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE A	101

1. INTRODUÇÃO

A produção de polímeros é estimada na ordem de 180 milhões de ton/ano. Eles possuem um papel imprescindível na sociedade moderna, estando presentes em praticamente todos os setores da economia. Graças ao avanço tecnológico, estes tipos de materiais conseguem ter aplicações em várias áreas como: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletrodomésticos, automotivo, etc (BORSCHIVER et al., 2008).

Todavia, a maioria dos polímeros utilizada é de origem petroquímica sendo de fontes não renováveis, demorando muito para ocorrer sua decomposição. À medida que os polímeros biodegradáveis se tornem competitivos em relação a custo e desempenho, podem substituir gradualmente a gama de polímeros produzido à base de derivados de petróleo.

O desenvolvimento de macromoléculas com propriedades e estruturas definidas com o objetivo de aplicações biomédicas tem resultado na obtenção de diversos polímeros biodegradáveis com arquiteturas avançadas. Entre eles, poliésteres alifáticos e policarbonetos sintetizados pela polimerização de abertura de anel (ROP) de lactonas e lactídeos, que têm uma posição de destaque devido às propriedades mecânicas, hidroestabilidade e biocompatibilidade (GARLOTTA, 2001).

Dentre esses poliésteres, o poli-(lactídeo) é pioneiro no mercado de bioplásticos, possuindo melhores estruturas de custo e disponibilidade. Ele é um material termoplástico com rigidez e clareza semelhante ao poliestireno (PS) ou politereftalato de etileno (PET) (GARLOTTA, 2001).

Um fator primordial na utilização do poli-(L-lactídeo) (PLLA) na área médica, farmacêutica e alimentícia, é a capacidade que ele possui de se degradar gerando produtos atóxicos, como ácido láctico, dióxido de carbono e água, presentes no metabolismo de animais e micro-organismos. Essa característica coloca o PLLA entre os polímeros denominados biorreabsorvíveis. Estes compostos podem ser completamente eliminados do corpo humano por meio de produtos e subprodutos de degradação (compostos de baixa massa molar) (WHANG et al., 1995; DRUMRIGHT et al., 2000).

A constituição básica do PLLA é ácido láctico, que geralmente é produzido pela fermentação de carboidratos ou por síntese química. O polímero é um material não volátil e inodoro classificado como GRAS, (do inglês *Generally Recognized As Safe*) reconhecido como seguro pela

FDA (do inglês *Food and Drug Administration*). Recentemente, para evitar a possível competição com o fornecimento de alimentos, também a produção direta através de biomassa começou a aumentar (CEPPATELLI; FREDIANI; BINI, 2011).

O L-lactídeo é um importante produto intermediário para a síntese do poli- (ácido láctico) com alta massa molar, podendo ser usado na produção de materiais biodegradáveis. Existem 4 tipos de lactídeo, sendo L-lactídeo, D-lactídeo, meso-lactídeo e D,L lactídeo. O L-lactídeo é o mais frequentemente empregado na indústria por ser encontrado no corpo humano (CHEN et al., 2013).

Nas últimas décadas, a polimerização por via enzimática emergiu como um novo e importante método de síntese de polímeros. Os métodos catalíticos tradicionais contêm metais tóxicos que podem causar danos ambientais, sendo assim, a catálise enzimática é vista como uma alternativa que não agride o meio ambiente. Essa nova abordagem exhibe consideráveis benefícios sobre os métodos análogos químicos, principalmente porque a polimerização por catálise enzimática pode operar em condições muito mais suaves do que catálises metálicas, sendo consideradas alternativas biocompatíveis (TRURECHT et al., 2006).

No que diz respeito à utilização de fluidos supercríticos (FSC) em processos industriais, eles são considerados como alternativas promissoras tanto economicamente como ecologicamente em vários processos. Exemplos de áreas da utilização de FSC incluem indústria farmacêutica, alimentícia e biomédica, nas quais a necessidade de produtos com alta pureza e qualidade possibilita a utilização dos mesmos para a extração de ingredientes ativos, substituindo técnicas convencionais de separação (XU; WAGNER; DAHMEN, 2003; BERGEOT; TASSAING; BESN, 2004).

O CO₂ supercrítico é usado frequentemente nessas aplicações por ser um solvente versátil e ainda um interessante substituto aos solventes orgânicos tóxicos e aos clorofluorcarbonetos. Ele não é tóxico, não é inflamável, é quimicamente inerte e barato (NALAWADE; PICCHIONI; JANSSEN, 2006).

Nos últimos anos, um considerável esforço dos pesquisadores tem sido direcionado a produção de micropartículas de polímeros biodegradáveis e partículas poliméricas de revestimento para aplicação nas indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética e biomédica. O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de precursores não tóxicos que podem se degradar totalmente no meio ambiente, levou

ao crescimento das pesquisas que buscam o controle das propriedades dos materiais finais (CHRISSAFIS et al., 2007).

O estudo de comportamento de fases em soluções poliméricas é de fundamental importância para o conhecimento de condições operacionais para os processos de polimerização. Elas podem influenciar a morfologia dos produtos finais, conduzindo ao desenvolvimento de interessantes estudos sobre as condições de precipitação em polimerizações e em dispersões a baixas e altas pressões. Dentre as condições encontram-se a temperatura, pressão e a composição do sistema (HSIAO et al., 1995; CANELAS; BETTS; DESIMONE, 1996; LEPILLEUR; BECKMAN, 1997).

Existem trabalhos na literatura que mostram o comportamento de fases entre o CO₂ e o L-lactídeo em altas pressões (GREGOROWICZ, 2008), assim como trabalhos que reportam a polimerização do L-lactídeo e glicolídeo em dióxido de carbono supercrítico (HILE; PISHKO, 1999, HILE; PISHKO, 2001). Arrazola et al. (2009) investigaram a síntese de poli-(L-lactídeo) em CO₂ supercrítico, e Guzmán-Lagunes et al. (2012) estudaram a síntese de PLLA em R134-a.

De acordo com esses trabalhos foi possível observar que pressões muito altas foram necessárias para a completa obtenção de uma fase homogênea. Nesse contexto, a utilização de um cossolvente foi proposta para o auxílio na solubilização e possível redução das pressões necessárias para homogeneização do sistema. O etanol foi escolhido levando-se em conta dados reportados por Chen et al. (2013), que estudaram a solubilidade do L-lactídeo em vários solventes.

Com a variação da temperatura, pressão e composição global do sistema reacional pode-se observar o surgimento de diferentes fases, nas quais a concentração do monômero encontrado no meio supercrítico pode variar em uma ampla faixa de composição. Sendo assim, para a compreensão dos aspectos reacionais, como a transferência de massa, índice de polidispersão, massa molar média resultante, entre outros, faz-se necessário o conhecimento do comportamento de fases dos componentes presentes no sistema (fluido supercrítico, monômero, cossolventes, etc).

Sendo assim a importância desse trabalho se justifica pela necessidade de obtenção de dados para planejar, avaliar e interpretar as condições ideais para os processos de polimerização em meio supercrítico através do estudo do comportamento de fases dos sistemas envolvidos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinação do comportamento de fases em alta pressão do sistema ternário dióxido de carbono supercrítico + etanol + L-lactídeo visando à obtenção de dados para uma melhor condução do processo de polimerização do L-lactídeo em meio supercrítico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar medidas experimentais de equilíbrio de fases do sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo nas seguintes razões molares etanol/L-lactídeo: 0,5:1, 1:1 e 1,5:1;
- b) Avaliar o efeito da adição de etanol no comportamento de fases do sistema em estudo nas diferentes razões molares aplicadas;
- c) Investigar o comportamento do sistema na faixa de temperatura entre 50 e 80 °C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

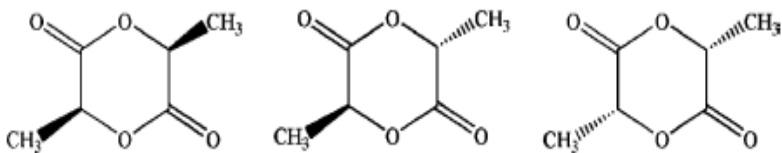
2.1 LACTÍDEOS

O lactídeo 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-dicetona ($C_6H_8O_4$) é um éster cíclico formado por duas moléculas de ácido láctico, sendo um importante produto intermediário para a síntese do poli-(L-lactídeo) (PLLA) - também chamado de poli-(L-ácido láctico) - podendo ser usado para produzir materiais biodegradáveis (THAKUR et al., 1997; ROBERT; AUBRECHT, 2008).

A síntese de lactídeo foi descrita pela primeira vez por Pelouze em 1845. Ele investigou a auto-esterificação do ácido láctico por aquecimento e remoção de água e obteve um pré-polímero parcialmente miscível em água. Mantendo o pré-polímero sob aquecimento contínuo, ele observou que, em certa fração destilada, cristais haviam sido formados. Ele era capaz de deduzir a fórmula química e deu o nome de lactídeo à substância (GROOT et al., 2010).

Existem 4 tipos de lactídeo, o L-lactídeo, D-lactídeo, meso-lactídeo, e D,L-lactídeo. Estes compostos são isômeros ópticos e suas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 1 (YOSHIKI; TOMOHIRO, 1996).

Figura 1 - Estruturas dos 3 isômeros do lactídeo. Da esquerda para direita: D-lactídeo, meso-lactídeo, L-lactídeo.



Fonte: Chen et al. (2013).

O lactídeo existe sob a forma de três diastereoisômeros: O L-lactídeo ou L,L-lactídeo, que é uma molécula formada por duas moléculas de L-ácido láctico. O D-lactídeo ou D,D-lactídeo, que é uma molécula formada por duas moléculas de D-ácido láctico. Por fim o meso-lactídeo, molécula formada por D-ácido láctico e L-ácido láctico (YOSHIKI; TOMOHIRO, 1996).

Geralmente, o L-lactídeo e o D-lactídeo apresentam as mesmas propriedades físicas e químicas, como a solubilidade e o ponto de fusão de 97 °C (KUBOTA; MURAKAMI, 1995). Já o D,L-lactídeo, que é um

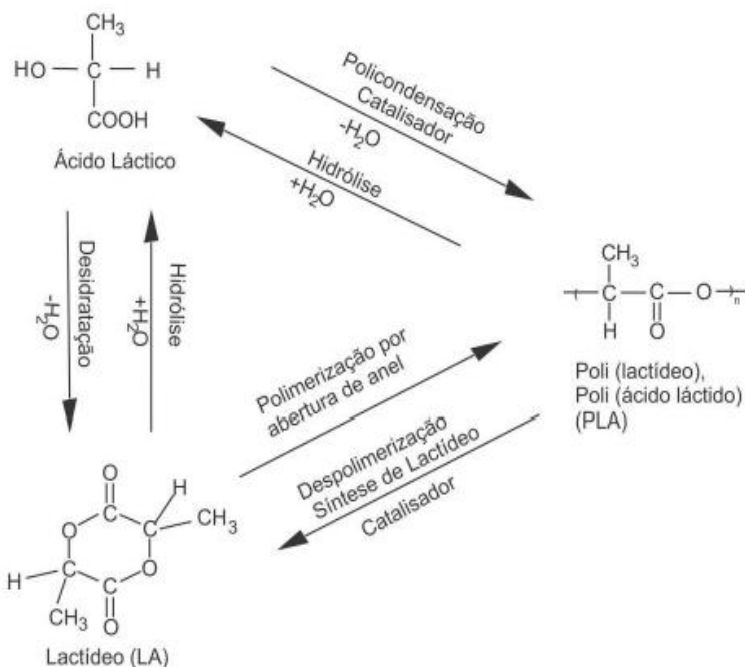
tipo de mistura de quantias equimolares de D-lactídeo e L-lactídeo, possui ponto de fusão de 125 °C e não possui nenhuma atividade óptica. O meso-lactídeo é um componente puro que possui dois átomos de carbono com atividade óptica oposta e ponto de fusão de 52 °C (TANG; GIBSON, 2007; CHEN et al., 2013).

A diferença encontrada entre os isômeros L,L e D,D é que, apesar de os dois poderem ser produzidos em sistemas bacterianos, nos mamíferos o único produzido é o isômero L,L que pode ser facilmente assimilado (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). Por essa razão o L-lactídeo é o mais utilizado na indústria, já que é encontrado no corpo humano, sendo considerado um material biorreabsorvível e biocompatível (CEPPATELLI; FREDIANI; BINI, 2011; CHEN et al., 2013).

O lactídeo pode ser obtido pela desidratação do ácido láctico ou por despolimerização (Figura 2) do poli-(ácido láctico) de baixa massa molar, ou oligo-(ácido láctico), de 1.000 a 5.000 g·mol⁻¹, à pressão reduzida e sob aquecimento. Já o ácido láctico pode ser obtido por processos de fermentação que usam um gênero específico de lactobacilos para produzi-lo em uma taxa elevada. Em geral, as fontes de açúcares utilizadas para a produção do ácido láctico são açúcares simples, tais como a glucose e a maltose, encontradas no milho ou batata, a sacarose encontrada na cana de açúcar ou na beterraba e a lactose a partir de soros de queijo (AURAS; HARTE; SELKE, 2004).

Chen et al. (2013) determinaram experimentalmente a solubilidade do L-lactídeo em seis solventes puros pelo método de monitorização com laser. As temperaturas variaram de 3 a 65 °C. Verificou-se que a solubilidade do L-lactídeo aumenta com o aumento da temperatura em todos os solventes testados. Em temperaturas abaixo de 32 °C, a ordem de solubilidade é acetona > acetato de etila > metanol ≈ metilbenzeno > etanol ≈ isopropanol. Já em temperaturas superiores a 305,15 K a ordem de solubilidade é acetona > acetato de etila > metanol > metilbenzeno > etanol > isopropanol.

Figura 2 - Rotas de obtenção do lactídeo e poli-(lactídeo) a partir do ácido láctico.



Fonte: Modificado de Doi e Steinbüchel (2002).

O L-lactídeo produzido a partir do ácido láctico usualmente possui algumas impurezas, como o ácido láctico, oligômeros do L-lactídeo, água, meso-lactídeo, D-lactídeo, entre outras. Estas impurezas afetam as propriedades do lactídeo, assim como a obtenção do poli(L-lactídeo) com alto massa molar. Vários métodos são reportados na literatura os quais tem como objetivo a purificação do L-lactídeo, incluindo cristalização, extração, retificação e hidrólise. O método preferido pela indústria, principalmente em função da sua simplicidade, é o da cristalização (CHEN et al., 2013).

Na medicina, o uso de polímeros a base de lactídeos e ácido láctico para a preparação de implantes absorvíveis pelo organismo e que, portanto, não requerem remoção, é especialmente importante. Embora exista um método para a produção do poli-(lactídeo) a partir do

ácido láctico, outro método, no qual ocorre a polimerização do dilactídeo cíclico pela abertura do anel é mais praticável, porque lactídeos, diferentemente do ácido láctico, são pouco higroscópicos e permitem a obtenção de polímeros com maiores purezas após serem separados (EMEL'YANENKO; VEREVKIN; PIMERZIN, 2009).

2.2 POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). Assim o polímero é denominado uma macromolécula formada por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, que é uma molécula com apenas uma unidade de repetição. (CANEVAROLO, 2004).

A polimerização é a reação ou conjunto de reações nas quais moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar. Durante esse processo, existem variáveis com importância maior ou menor que são divididas em duas classes: primárias e secundárias. As variáveis primárias são temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação, e as variáveis secundárias compreendem o tipo de inibidor, de retardador, catalisador, controlador de massa molar, da quantidade de reagentes e demais agentes específicos (CANEVAROLO, 2004).

2.2.1 Polímeros biodegradáveis

Nos últimos anos, várias alternativas foram propostas com o intuito de diminuir o impacto sobre o meio ambiente devido à utilização de polímeros convencionais (HARRANE; MEGHABAR; BELBACHIR, 2006).

Dentre elas está o uso de polímeros biodegradáveis, que são materiais relativamente novos que surgiram a partir da década de 60, e são degradados de forma mais rápida por bactérias, fungos ou algas. As suas aplicações dependem muito das suas propriedades mecânicas que requerem melhorias, ou no mínimo um balanço entre a capacidade de degradação e as propriedades finais do polímero, além de possuir um custo acessível. Dentre as aplicações destaca-se o uso na área médica em suturas, implantes, matrizes para liberação controlada de drogas, dentre outras, já que muitos destes polímeros são biocompatíveis (NOZIROV et al., 2002; DOBRZYNSKI, 2007).

Polímeros naturais, biopolímeros e polímeros sintéticos produzidos a partir de recursos renováveis são a base para o portfólio de desenvolvimento sustentável do século XXI, que tem como objetivo a produção de plásticos “ecoeficientes” (NARAJAN, 2004).

PLAs são termoplásticos biodegradáveis derivados do ácido láctico. Tanto o poli-(lactídeo), quanto o poli-(ácido láctico), abreviados como PLA, são de fato um mesmo produto químico, diferindo somente na maneira como são produzidos. Embora na maioria das vezes a denominação poli-(ácido láctico) seja usada, o nome do polímero depende de qual monômero está sendo usado. Geralmente os polímeros obtidos por meio da policondensação do ácido láctico são designados como poli-(ácido láctico). Já aqueles produzidos a partir do lactídeo, pela polimerização via abertura de anel são denominados poli-(lactídeo) (AHMED; VARSHNEY, 2010).

A composição estereoquímica do lactídeo pode determinar a composição estereoquímica do polímero resultante desde que as ligações dos carbonos quirais não sejam quebradas nas polimerizações. A polimerização do L-lactídeo irá produzir poli-(L-lactídeo) e a polimerização do D-lactídeo produzirá o poli-(D-lactídeo) idênticos em suas propriedades exceto pela estereoquímica. Entretanto, uma mistura racêmica (50% D e 50% L-lactídeo) terá como produto o poli-(D,L-lactídeo), que é um polímero amorfo. Além disso, PLAs podem ser produzidos com diferentes frações de L e D-lactídeo (AHMED; VARSHNEY, 2010).

Um poli-(L-lactídeo) opticamente puro é um material cristalino, duro e quebradiço com temperatura de fusão entre 175-185 °C, dependendo da massa molar e do tamanho dos cristais. É possível reduzir a fragilidade do poli-(L-lactídeo) para ele ser usado como um plástico duro e resistente em uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, na medicina para a fixação interna de fraturas ósseas. Entretanto, um poli-(D,L-lactídeo) tem uma estereosequência aleatória, e é um material transparente amorfo com temperatura de transição vítrea entre 50 a 60°C (dependendo da massa molar). Ele pode ser usado na produção de filmes transparentes e colas (KRICHELDORF, 2001).

A preocupação global decorrente de materiais plásticos de base petroquímica como o politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno, poliestireno (PS), poliamida (PA), devido à dificuldade de degradação destes, tem criado muito interesse em materiais biodegradáveis para emprego em embalagens (URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003).

Estes materiais de origem biológica irão substituir gradualmente a gama de polímeros à base de derivados de petróleo à medida que se tornam competitivos em relação a custo e desempenho. O poli-(lactídeo) (PLA) é o bioplástico emergente pioneiro no mercado com a melhor disponibilidade e a estrutura de custo mais atraente. A produção de poliésteres alifáticos a partir do ácido láctico é relativamente simples. PLA é um material termoplástico com rigidez e transparência semelhante ao poliestireno (PS) ou ao PET. As aplicações finais do PLA incluem embalagens rígidas, película de embalagem flexível, copos para bebidas frias, talheres, roupas, grampos de fibra, garrafas, produtos moldados por injeção, revestimento por extrusão, entre outras (GARLOTTA, 2001).

O preço atrativo e disponibilidade do ácido láctico são importantes razões que levaram o PLA a ser o primeiro poliéster de origem biológica produzido em massa. O principal fator para o sucesso é a descoberta final de que estes produtos químicos “verdes” e plásticos baseados em materiais renováveis são economicamente sustentáveis. Assim a base do custo competitivo do PLA é o processo de produção industrial do ácido láctico com uso eficiente dos carboidratos seguido de uma excelente tecnologia de purificação com geração mínima de subprodutos (URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003).

O atributo de compostagem é muito significativo para biopolímeros, porque enquanto a reciclagem tem um custo energético elevado, a compostagem permite disposição no solo, transformando-se em água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos (URAYAMA; MOON; KIMURA, 2003).

Processos de polimerização convencionais normalmente envolvem catalisadores metálicos e solventes orgânicos que podem deixar resíduos tóxicos nos produtos e contribuir para a poluição do meio ambiente. Reações de polimerização catalisadas por enzimas tornaram-se muito atrativas por ser um processo limpo sem produzir resíduos tóxicos (catalisadores metálicos), sendo adequados para aplicações farmacêuticas e alimentícias. Além disso, enzimas são biocompatíveis e mantêm suas atividades em condições moderadas de temperatura (SCHULZE; WUBBOLTS, 1999, AL-AZEMI; KONDAVETI ; BISHT, 2002).

Polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis são usados no campo de aplicação biomédica há várias décadas, devido a sua biocompatibilidade. A definição mais comum para biocompatibilidade é “a capacidade de um material para realizar com um hospedeiro apropriado uma determinada aplicação específica”. Há um número de

requisitos que deve ser cumprido para um material ser considerado como biocompatível: material tem de ser não-tóxico, não cancerígeno, não mutagênico, não-alérgico, e livre de contaminantes. Além disso, o material não deve produzir respostas imunológicas adversas e os produtos de degradação devem ser inofensivos (ZHANG; JIANG; ZHU, 2006; AHMED; VARSHNEY, 2010).

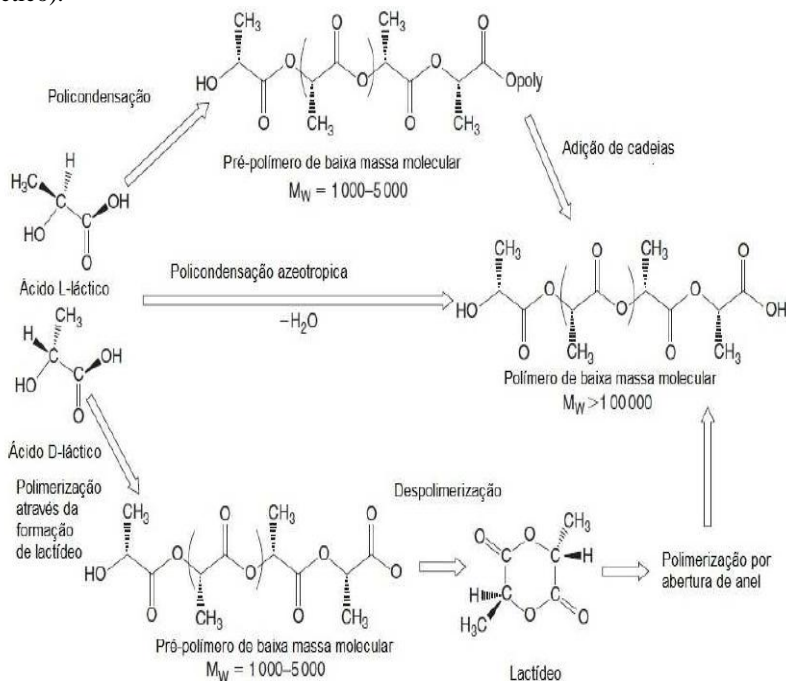
O desenvolvimento de biomateriais (biodegradáveis e bioabsorvíveis) com as características requeridas para ajudar na recuperação dos tecidos danificados por acidente ou doenças é um dos maiores desafios de pesquisa que envolve as áreas de engenharia e medicina. Biopolímeros oferecem uma alternativa aos tradicionais materiais biocompatíveis (metálicos e cerâmicos) e polímeros não biodegradáveis em uma grande variedade de aplicações (LASPRILLA et al., 2012).

Poli-lactonas sintéticas biodegradáveis como o poli-(ácido láctico) (PLA), poli-(ácido glicólico) (PGA) e poli-caprolactona (PCL) assim como seus copolímeros são agora comumente usados como dispositivos biomédicos pela sua excelente biocompatibilidade. Estes polímeros são degradados pela hidrólise simples das ligações de éster, que não requerem a presença de enzimas e por sua vez, previnem reações inflamatórias. Os produtos hidrolíticos dos processos de degradação são então transformados em subprodutos não tóxicos que são eliminados pela atividade celular normal e pela urina (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; CHENG et al., 2009).

2.2.2 Obtenção de Polímeros Biodegradáveis

Geralmente, existem três métodos que podem ser utilizados para a produção de PLA de alta massa molecular (i) polimerização por condensação direta, (ii) condensação de desidratação azeotrópica (iii) polimerização via abertura de anel do lactídeo (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). Estes métodos estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Rotas de síntese para obtenção de poli-(lactídeos) e poli-(ácido láctico).



Fonte: Modificado de Hartmann (1998).

Avaliando-se a primeira rota, que é a de policondensação do ácido láctico, temos um processo de baixo custo que, todavia, apresenta desvantagens, dentre elas o longo tempo de reação envolvido, altas temperaturas, dificuldade do controle cinético da reação, e da remoção completa da água do polímero formado, que é gerada como subproduto. Como consequência dessas desvantagens, tem-se um polímero com baixa massa molar e larga distribuição, o que restringe seu uso (KRICHELDORF, 2001; UMARE et al., 2007).

Já a segunda rota, policondensação azeotrópica, consiste na destilação do ácido láctico em pressões reduzidas, por 2 a 3 horas a 130 °C para remoção da água condensada. O catalisador e o solvente difenil éter são adicionados em um tubo empacotado com crivos moleculares (zeólitos) e conectado ao reator. O refluxo de solvente é devolvido ao reator passando pelo tubo empacotado durante 30 a 40 horas a 130 °C, quando então é obtido o PLA purificado. Porém, resíduos do catalisador são encontrados no polímero final, já que ele é utilizado numa alta

concentração para se atingir uma velocidade de reação adequada. Para a maioria das aplicações biomédicas, farmacêuticas e alimentícias, a toxicidade do catalisador é uma questão altamente pertinente (HARTMANN, 1998; JÉRÔME; LECOMTE, 2008).

Na terceira rota, a polimerização ocorre via abertura de anel (do inglês *enzymatic – Ring - Opening - Polymerization, e-ROP*) do lactídeo. Produz-se um polímero puro, com alta massa molar, polidispersão estreita e cadeia com boa estereoregularidade. Para alcançar essas características algumas variáveis de processo devem ser controladas, dentre elas o tempo de reação e temperatura em combinação com o tipo e concentração do catalisador, além do mecanismo utilizado. O polímero preparado por *e-ROP* é o mais comumente estudado pela possibilidade de um controle químico preciso e, assim, a variação das propriedades do material resultante dos polímeros de uma maneira mais controlada, leva a ampliação dos campos de aplicação (GUPTA; KUMAR, 2007).

Além disso, variações das propriedades podem ser obtidas pela copolimerização com várias lactonas, ou por misturas com outros polímeros, podendo ser obtidas misturas e compostos interessantes. Devido aos vários aspectos positivos, mais de 10 companhias produzem mundialmente poli-(lactídeos). A companhia US Cargill produziu 100.000 toneladas de poli(l-lactídeo) no ano de 2000, demonstrando não ser mais um polímero desconhecido (KRICHELDORF, 2001).

A polimerização *e-ROP* tem sido a rota preferida para a produção de PLA para aplicações biomédicas que precisam de pequenos volumes de produção. PLLA e copolímeros com rac-lactídeo, glicolídeo, ϵ -caprolactona têm sido produzidos para aplicações biomédicas, como por exemplo, o PURAC ou CCA, desde os anos 1970 (NIEUWENHUIS, 1992).

As enzimas são consideradas catalisadores não-tóxicos, naturais, (TRURECHT et al., 2006), biocompatíveis (KOBAYASHI; UYAMA; KIMURA, 2001) e, portanto, melhores candidatos para a ROP. Nesse contexto, podemos considerar a polimerização enzimática como um processo limpo, ecologicamente correto para a obtenção de polímeros (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008)

Portanto, podemos destacar algumas características interessantes para a utilização de enzimas como catalisadores na polimerização, dentre elas:

- a) As reações podem ocorrer em condições brandas de pressão, temperatura e pH, com alta atividade catalítica. As

reações ocorrem na temperatura ótima da enzima, possibilitando um processo com economia e eficiência energética (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008; KOBAYASHI; MARINO, 2009);

- b) Possibilita alta seletividade na reação, obtendo produtos com uma estrutura controlada (KOBAYASHI; MARINO, 2009);
- c) As enzimas são obtidas a partir de recursos renováveis, são recicláveis e podem ser facilmente separadas dos polímeros sintetizados (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008; JÉRÔME; LECOMTE, 2008);
- d) A polimerização enzimática pode ser em massa, em meio orgânico e em várias interfaces (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008);
- e) Enzimas possuem a capacidade de produzir polímeros de alta massa molar em temperaturas amenas (DUDA et al., 2002);
- f) As reações com lipases não necessitam da retirada da água e do ar, quando as enzimas são utilizadas como catalisadores de poliésteres. Esta característica difere com a utilização de catalisadores organometálicos tradicionais, que tem processos adicionais para a retirada da água e ar do sistema (DUDA et al., 2002);
- g) A enzima pode ser reciclada e reutilizada, sem o uso de quaisquer solventes orgânicos (LOEKER et al., 2004);
- h) Ausência de resíduos metálicos tóxicos, podendo ser utilizada em aplicações voltadas as áreas farmacêutica e alimentícia (SCHULZE; WUBBOLTS, 1999);

Rosso et al. (2013) investigaram a polimerização e-ROP de poli-(ϵ -caprolactona) (PCL) em dióxido de carbono supercrítico como meio solvente, através de uma série de experimentos que avaliaram a influência da pressão, a razão entre monômero/solvente, a porcentagem de enzima em relação ao monômero em função do rendimento da reação, a massa molar média e o índice de polidispersão. Os resultados mostraram que a quantidade de enzima utilizada influencia todos os parâmetros avaliados. Valores elevados de enzima resultam em maiores rendimentos, massas molares e índices de polidispersão. A proporção solvente/monômero mostrou significativa influência na massa molar média. As pressões utilizadas no trabalho não apresentaram diferença significativa sobre os parâmetros avaliados.

Loeker et al. (2004) reportaram a reação a polimerização e-ROP de poli-(ϵ -caprolactona) em dióxido de carbono supercrítico usando uma enzima como catalisador, lipase B da *Candida antártica*. Foi constatado que todo o processo pode ser realizado utilizando apenas o CO₂ supercrítico, ou seja, a síntese e reciclagem para limpar o polímero através da extração de resíduos de monômero e oligômeros de baixa massa molar. Utilizando-se esta estratégia de produção elimina-se a utilização de solventes orgânicos para a purificação do polímero. Esse passo pode ser considerado muito importante para a fabricação de polímeros bioabsorvíveis, como PCL para aplicações biomédicas. A enzima pode ser reciclada e reutilizada, sem o uso de quaisquer solventes orgânicos. Os resultados demonstraram que a síntese de PLC com apenas CO₂ supercrítico como solvente pode ser realizada. Além disso, a combinação de enzima como catalisador e o CO₂ supercrítico como solvente poderia ser descrito com um processo “verde” para a formação de polímeros de alta massa molar.

2.3 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Um fluido supercrítico (FSC) é qualquer substância que está a uma temperatura e pressão acima de seu ponto crítico termodinâmico (Figura 4). A temperatura crítica (T_c) é a temperatura mais alta na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica (P_c) é a pressão mais elevada na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido (TANIGUSHI et al., 1985). Porém, essa definição é de uso limitado, uma vez que não se tem nenhuma informação sobre a densidade da substância.

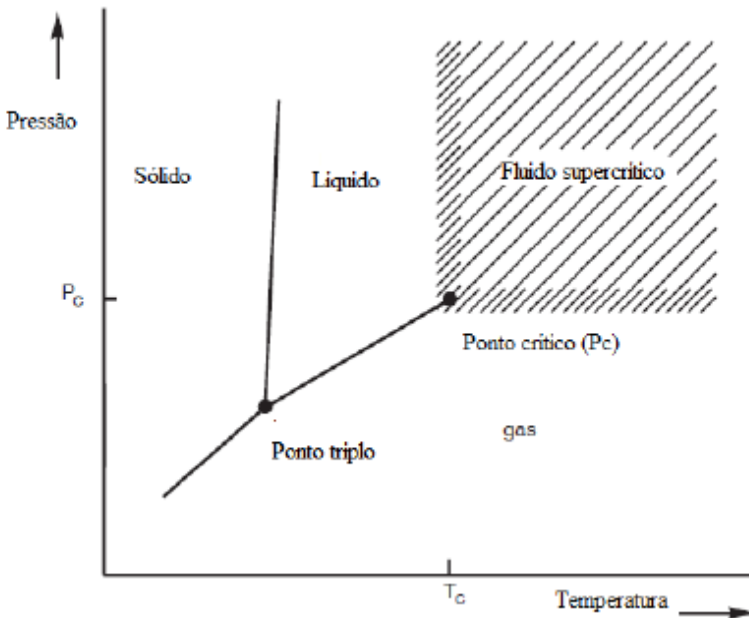
Darr e Poliakoff (1999) ofereceram uma definição mais prática na qual descreveram que um fluido supercrítico é qualquer substância na qual sua temperatura e pressão estão acima dos valores críticos, e na qual a densidade está próxima ou acima dos valores críticos.

Próximo da densidade crítica, fluidos supercríticos exibem propriedades intermediárias entre as de um líquido e um gás. Por exemplo, um fluido supercrítico pode ser relativamente denso e dissolver certos sólidos, exibindo alta difusividade e baixa viscosidade. Além disso, FSC são altamente compressíveis e a densidade pode ser modificada sob uma vasta gama de pressão (COOPER, 2000).

O dióxido de carbono supercrítico apresenta algumas particularidades que o torna atrativo para processos industriais. Dentre elas destacam-se a sua temperatura crítica baixa de 31,04 °C e a pressão

crítica de 73,8 bar, que é facilmente obtida em processos industriais. Por ser um gás inerte, não oferece riscos de reações de oxidação, redução, hidrólise e degradação química. É um gás seguro, não explosivo, não poluente e não tóxico. Ele é muito versátil já que os parâmetros de extração podem ser facilmente modificados pela adição de modificadores (cossolventes), e também pela seleção das condições de temperatura e operação do sistema (MAUL, 1999)

Figura 4 - Diagrama P-T para componente puro.



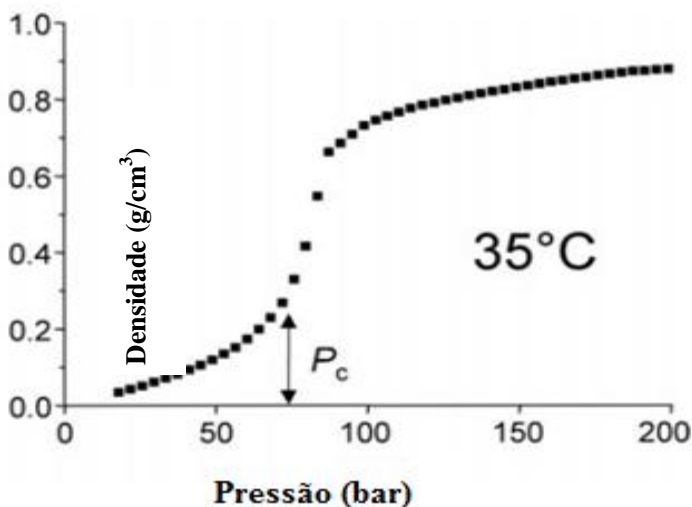
Fonte: Adaptado de Mukhopadhyay (2000).

Além disso, o CO₂ separa os produtos da polimerização por simples despressurização, levando à obtenção de um produto limpo e seco e por essa razão, existe a possibilidade de redução dos custos para a recuperação do produto em escala industrial. O dióxido de carbono supercrítico tem provado ser um solvente comercialmente viável para a síntese de compostos orgânicos industrialmente importantes (LICENCE et al., 2003). Ele também tem sido explorado como um meio promissor para a extração de proteínas, bioconversão, síntese de polímeros,

processamento de materiais e partículas em produtos farmacêuticos (SUN, 2002).

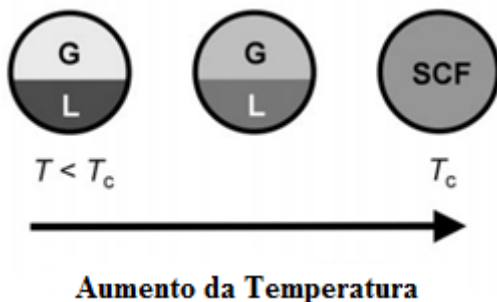
Uma vantagem prática de se trabalhar com o CO_2 líquido é que em pressões moderadas podem ser encontradas densidades elevadas. Por exemplo, na temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão em torno de 75 bar a densidade é de $0,84\text{ g}\cdot\text{cm}^3$. As Figuras 5 e 6 representam a variação da densidade do CO_2 puro em função da pressão e a variação do comportamento do equilíbrio de fases gás-líquido com a elevação da temperatura até alcançar o estado supercrítico, respectivamente. (COOPER, 2000).

Figura 5 - Demonstração gráfica da variação da densidade do CO_2 puro.



Fonte: Adaptado de Cooper (2000).

Figura 6 - Representação esquemática da variação a partir do equilíbrio gás-líquido ($T < T_c$) para fluido supercrítico ($T \geq T_c$), onde a substância é aquecida até sua temperatura crítica na pressão acima da P_c . SCF:Fluido Supercrítico.



Fonte: Adaptado de Cooper (2000).

Nos casos em que o dióxido de carbono supercrítico é usado como meio de reação, a solubilização dos reagentes da mistura nas condições de operação é o principal pré-requisito para que a reação seja realizada em uma única fase. Mas, como a reação prossegue, e reagentes se transformam em produtos, as mudanças de composição e novas fases (líquido ou sólido) podem aparecer. Um estudo de equilíbrio de fases das misturas de multicomponentes, com diferentes composições ao longo do percurso de reação, é necessário a fim de iniciar uma avaliação completa da viabilidade de uma dada reação em dióxido de carbono (PONTE, 2009).

2.4 COMPORTAMENTO DE FASES EM FLUIDOS PRESSURIZADOS

A obtenção de informações sobre os dados experimentais de equilíbrio de fases é importante, mesmo quando os modelos termodinâmicos são utilizados para calcular o comportamento da mistura. Modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais necessários para o desenvolvimento de um projeto, mas muitas vezes, a realização de um número mínimo de experimentos é necessária para ajustar os parâmetros do modelo de interação (DOHRN; BRUNNER, 1995).

A termodinâmica em sistemas poliméricos tem importante papel e é frequentemente um fator chave na produção de polímeros, processamento, e desenvolvimento de materiais, especialmente para o desenho de materiais poliméricos avançados. Muitos produtos

poliméricos são produzidos em solução com um solvente e frequentemente outros compostos de menor massa molar (agentes plastificantes, etc). Um problema que ocorre normalmente é como remover o constituinte de baixa massa molar do produto final (polímero). Parte da solução desse problema envolve resolver a questão do ELV (equilíbrio líquido-vapor), no qual o coeficiente de atividade do solvente precisa ser conhecido (em condições muitas vezes perto da diluição infinita) (CHEN; RADOSZ, 1992).

Sistemas poliméricos exibem frequentemente separação de fase tipo líquido-líquido que depende significativamente da temperatura, pressão, massa molar e da distribuição da massa molar do polímero. Geralmente, com um incremento da temperatura, principalmente próximo ao ponto crítico do solvente, as soluções poliméricas exibem imiscibilidade líquido-líquido por existir uma diferença de “volume livre” entre as moléculas de polímero e do solvente. Esse efeito é ocasionado pela maior expansividade do solvente, em relação ao polímero.

O tipo de transição de fases no qual o aumento da pressão de transição se dá em função do aumento da temperatura, denomina-se *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), isto é $(\partial P / \partial T)_x > 0$. Supõe-se que esse tipo de transição ocorra pela redução das diferenças entre o volume livre do polímero e do solvente com o aumento da pressão, fazendo que os mesmos se tornem mais “compatíveis”. Já quando ocorre um decréscimo na temperatura, as soluções poliméricas exibem uma região com solubilidade limitada pelas diferenças entre as interações energéticas existentes entre o polímero e o solvente. Este comportamento é chamado de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) e tem como característica a diminuição da pressão de transição de fase com o aumento da temperatura, ou seja, $(\partial P / \partial T)_x < 0$. Quando as temperaturas estão entre UCST e LCST o sistema é miscível para todas as composições. (CHEN; RADOSZ, 1992; KONTOGEOGRIS et al., 1995).

Estudos envolvendo o equilíbrio de fases em sistemas com polímeros e monômeros e fluidos pressurizados são amplos na literatura. Lee e Kuk (2002) estudaram o comportamento de fases do sistema poli-(L-lactídeo) + diclorometano + dióxido de carbono e constataram que a uma dada temperatura, o ponto de orvalho diminui com o aumento da fração de diclorometano na mistura do solvente. A adição de diclorometano ao dióxido de carbono causou um aumento no poder de dissolução devido ao aumento da polaridade. O sistema apresentou comportamento LCST. O trabalho tinha como objetivo a obtenção de

dados que pudessem estabelecer condições de operação para formação de partículas de poli-(L-lactídeo) pelo processo de precipitação em solvente supercrítico, utilizando o diclorometano como solvente e o dióxido de carbono como antissolvente.

Gwon et al. (2012) determinaram o comportamento de fases da mistura ternária poli-(ácido láctico), diclorometano e dióxido de carbono, em temperaturas variando de 40 a 90 °C e pressões até 30 MPa. Os resultados experimentais foram correlacionados com uma equação de estado híbrida para o sistema dióxido de carbono/polímero usando a regra de mistura de um fluido de van der Waals, com três parâmetros de interação binários ajustáveis.

Xu et al. (2003) apresentaram dados de equilíbrio líquido-vapor de diferentes monômeros de lactonas, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, γ -decalactona e δ -lactona e dióxido de carbono, em uma faixa de temperatura de 40 a 90 °C e pressões de 90 a 270 bar. Os resultados visaram o conhecimento do comportamento de fases para futuras reações de polimerização.

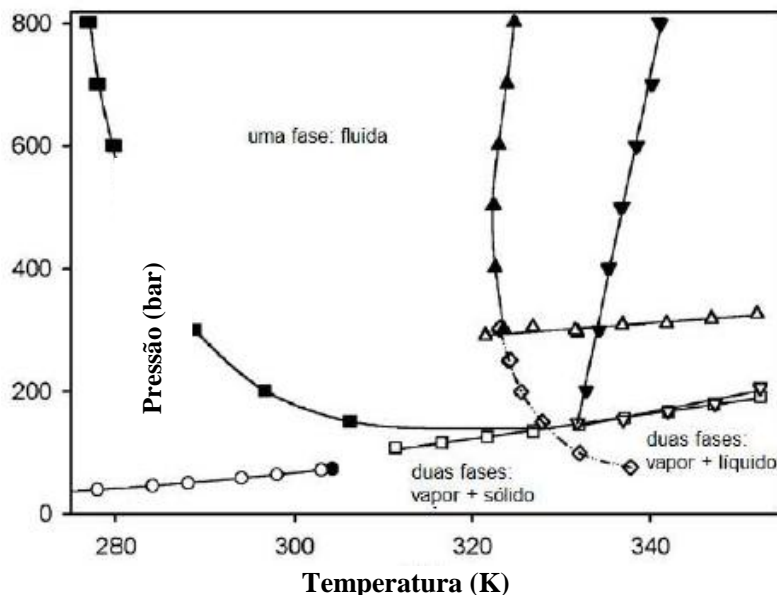
Bender et al. (2010) investigaram o comportamento de fases de ϵ -caprolactona, δ -hexolactona e γ -caprolactona e dióxido de carbono pressurizado em uma faixa de temperatura de 30 a 70 °C e pressões até 21 MPa. Os dados obtidos serviram de base para o estudo das condições ideais de reações de polimerização envolvendo as lactonas estudadas.

Debien et al. (2013) obtiveram dados do comportamento de fases dos sistemas (propano + etanol + ácido L-láctico) e (dióxido de carbono + etanol + ácido L-láctico) em temperaturas variando de 50 até 80 °C, com composição de solvente na mistura de 93 a 99 % e pressões de transição de fase entre 10 a 25 MPa, respectivamente. Os resultados para o sistema com propano exibiram transição do tipo UCST e comportamento UCEP, enquanto o sistema com dióxido de carbono apresentou comportamento LCST. Os resultados alcançados visaram a obtenção de informações para o desenvolvimento e otimização da síntese de polímeros.

Em relação ao L-lactídeo existem poucos trabalhos na literatura que relatam o comportamento do mesmo em fluidos pressurizados. Gregorowicz (2008) estudou o comportamento de fases para o sistema dióxido de carbono e L-lactídeo em uma faixa de temperatura de -2 a 72 °C e de pressão entre 10 a 80 MPa. Em baixas concentrações, o L-lactídeo demonstrou ser razoavelmente solúvel em temperaturas e pressões moderadas. Já em altas concentrações de L-lactídeo, o sistema entrou em uma região de equilíbrio sólido-fluido, sendo a mesma

estendida até pressões muito altas. Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos por Gregorowicz (2008) para o sistema dióxido de carbono e L-lactídeo em altas pressões.

Figura 7 - Equilíbrio sólido-fluido ($S+F \rightarrow F$) e líquido-vapor ($L+V \rightarrow V$ ou $L+V \rightarrow L$) para uma composição constante da mistura L-lactídeo (x_1) e dióxido de carbono (x_2). ■, $S+F \rightarrow F$, $x_1 = 0,0092$; □, $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,0048$; ▲, $S+F \rightarrow F$, $x = 0,1232$; △, $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,1232$; ▼, $S+F \rightarrow F$, $x_1 = 0,4106$; ▽, $L+V \rightarrow V$, $x_1 = 0,4106$; ●, ponto crítico do dióxido de carbono; ○, pressão de vapor do dióxido de carbono puro.



Fonte: Adaptado de Gregorowicz (2008).

Os dados apresentados sugerem que pressões muito altas devem ser alcançadas para que o sistema se encontre em uma única fase, o que limita a aplicação em processos industriais. De acordo com a literatura, o L-lactídeo é solúvel em etanol, portanto seria interessante a sua utilização como cossolvente a fim de diminuir a pressão da região de uma única fase (CHEN et al., 2013).

2.4.1 Classificação dos sistemas binários

Como existem vários tipos de comportamento de fases em fluidos pressurizados reportados na literatura, não se torna trivial uma

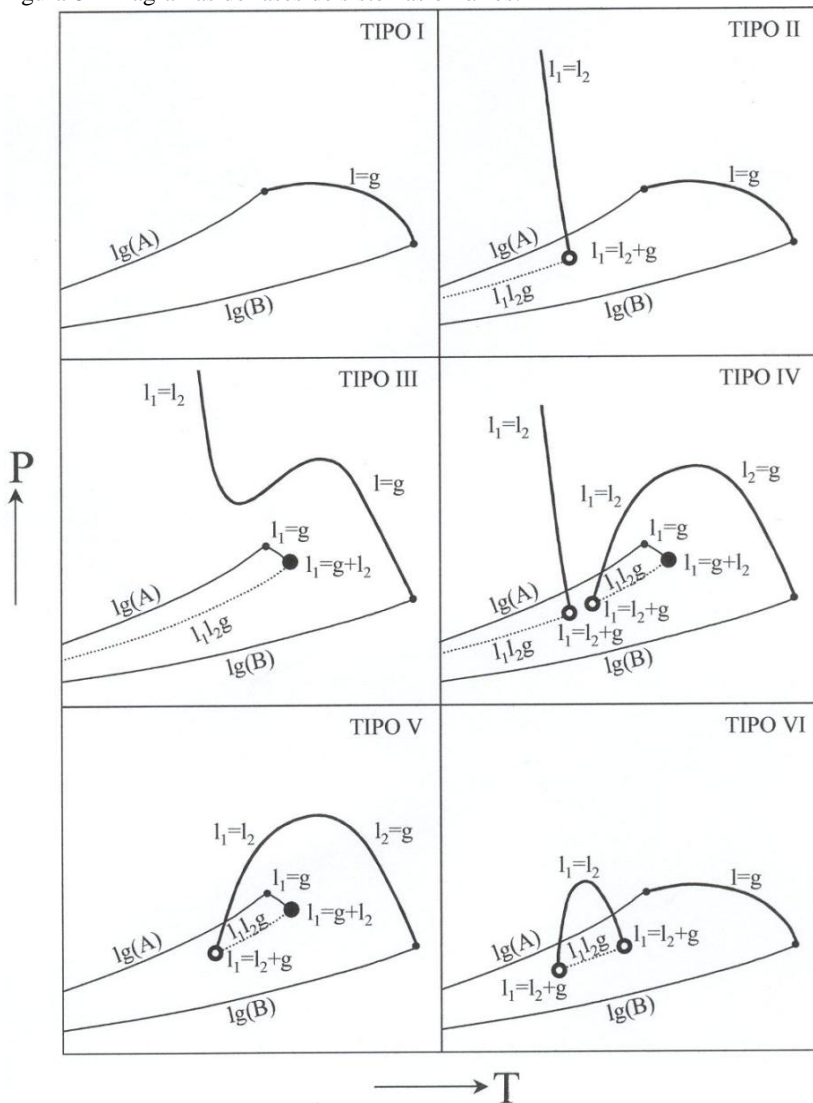
discussão sobre o assunto. Por essa razão é necessário que os diferentes tipos de diagramas sejam classificados de alguma forma. Scott e Van Konynenburg (1970) mostraram ser possível classificá-los em cinco tipos básicos. Um sexto tipo de comportamento foi introduzido por Rowlinson e Swinton (1982) envolvendo água, sendo possível descrevê-lo apenas usando funções potenciais.

Na Figura 8 são apresentados os seis tipos de diagramas que podem ocorrer em função da assimetria molecular (diferença de tamanho, polaridade e funcionalidade molecular) entre os componentes. À exceção do Tipo I, todos os diagramas apresentam imiscibilidade líquido-líquido.

Cada fase líquida de diferente composição é identificada por l_1 ou por l_2 e quando ocorre o equilíbrio trifásico o mesmo é identificado por l_1l_2g . Os pontos críticos $l = g$ representam a curva formada onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa na mesma composição. Os pontos que apresentam $l_1 = l_2$ representam a curva formada por duas fases líquidas. Os pontos que indicam $l_1 = l_2 + g$ são pontos onde existem duas fases líquidas críticas, com a mesma composição, e em equilíbrio com uma fase gasosa. No caso em que ocorre $l_1 = g + l_2$ indica-se todos os pontos nos quais uma fase líquida e uma fase gasosa de mesma composição estão em equilíbrio com outra fase líquida.

Em ambos os casos, na pressão e temperatura correspondentes a estes pontos, uma fase líquida desaparece. Se isso ocorrer com o aumento da temperatura o ponto correspondente é chamado de UCEP (*Upper Critical End Point*) ou Ponto Crítico Terminal Superior. Caso ocorra de uma das fases líquidas desaparecer com a diminuição da temperatura, o ponto correspondente é conhecido como LCEP (*Lower Critical End Point*), ou Ponto Crítico Terminal Inferior. Não se deve confundir a definição do ponto crítico terminal com o ponto crítico de solução. Os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor devido a variações de temperatura.

Figura 8 - Diagramas de fases de sistemas binários.



Fonte: Espinosa (2001).

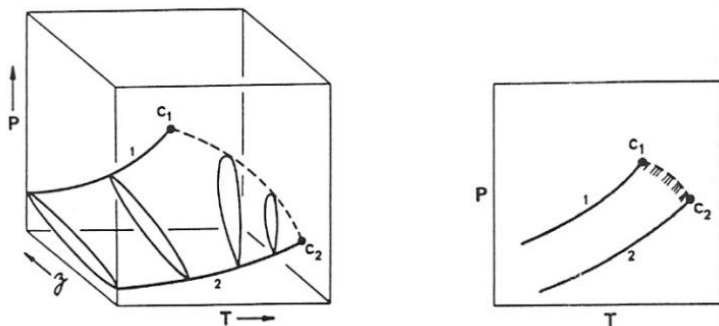
2.4.1.1 Diagrama de fases do Tipo I

Este tipo de diagrama é encontrado quando os fluidos da mistura binária possuem natureza química similar. Exemplos típicos

incluem metano/etano, dióxido de carbono/n-butano e benzeno/tolueno. Poucos sistemas com substâncias polares são conhecidos por exibirem este tipo de comportamento (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Um diagrama deste tipo é apresentado na Figura 9. A linha contínua que termina em C_1 é referente à curva de pressão de vapor do componente 1 puro, enquanto que a linha que termina em C_2 refere-se a curva de pressão de vapor do componente puro 2. C_1 e C_2 são respectivamente os pontos críticos dos componentes 1 e 2. A linha pontilhada diz respeito à curva que representa os pontos críticos da solução. Cada ponto sobre a linha representa o ponto crítico para uma mistura de composição fixa (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 9 - Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I.



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999).

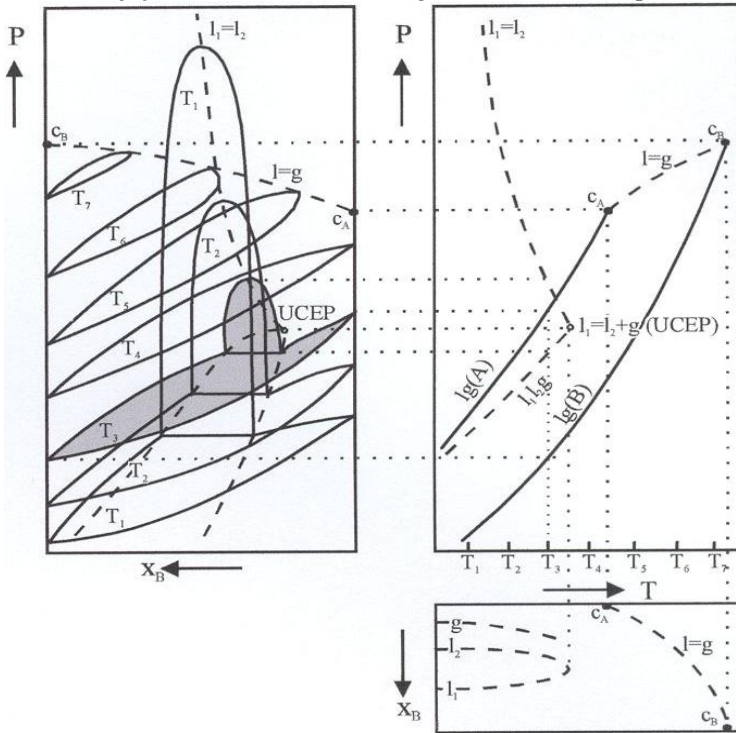
2.4.1.2 Diagrama de fases do Tipo II

Este tipo de diagrama é similar ao tipo I exceto que, em baixas temperaturas, misturas líquidas dos componentes 1 e 2 não são miscíveis em todas as proporções. Ele é caracterizado por possuir imiscibilidade líquido-líquido. A Figura 10 apresenta projeções P-x, P-T e T-x, e as que estão relacionadas entre si através de linhas pontilhadas.

O diagrama P-x mostra o comportamento de sete isotermas, sendo que T_1 , T_2 e T_3 apresentam equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) e as isotermas T_4 a T_7 exibem somente equilíbrio líquido-vapor. As isotermas que estão abaixo das temperaturas críticas dos compostos A e B interceptam os eixos

verticais nas pressões de vapor dos componentes puros. Nas isotermas que estão acima do ponto crítico do componente A, existe um ponto crítico de mistura cada vez mais perto de B conforme a temperatura aumenta. Nos três diagramas, a linha descontínua $l = g$ que se estende de C_A até C_B une todos os pontos críticos da mistura binária. Na isoterma T_3 , uma fase vapor encontra-se em equilíbrio com uma fase líquida, em baixas pressões. Com o aumento da pressão a fase líquida se divide em duas fases com composições diferentes (l_1 e l_2). Assim, em cada temperatura existirá uma pressão na qual as três fases estão em equilíbrio. Obtém-se a linha $l_1 l_2 g$ quando se une os pontos de equilíbrio trifásico projetando-os sobre o plano PT. O domínio característico do equilíbrio líquido-líquido diminui conforme o aumento da temperatura, até chegar ao ponto $l_1 = l_2 + g$ onde a segunda fase líquida desaparece, correspondendo à definição anteriormente dada ao ponto crítico terminal superior (UCEP). Os máximos da zona de imiscibilidade líquido-líquido estão unidos através da linha descontínua $l_1 = l_2$. A região de imiscibilidade líquido-líquido diminui quando se aumenta a temperatura à pressão constante (UCST) ou ao aumentar a pressão mantendo a temperatura constante (UCSP) (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

Figura 10 - Projeções P-x, P-T e T-x dos diagramas de fases do Tipo II.



Fonte: Espinosa (2001).

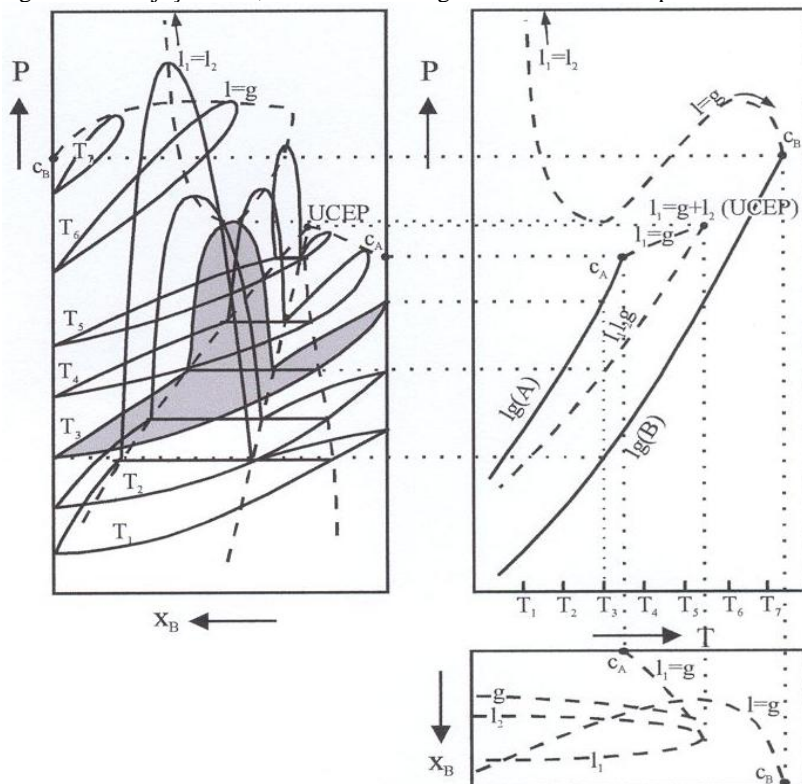
2.4.1.3 Diagramas de fases do Tipo III

Para misturas com larga imiscibilidade tais como misturas entre água/n-alcano, o eixo da linha crítica líquido-líquido é deslocado para temperaturas mais elevadas, podendo interceptar a linha crítica do equilíbrio líquido-vapor, sendo divididos em dois ramos (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O primeiro tem início no ponto crítico do componente menos volátil e se une à linha $l_1 = l_2$ em altas pressões. O segundo parte do ponto crítico do composto menos volátil e intercepta a linha trifásica no ponto $l_1 = g + l_2$, que corresponde a um ponto crítico superior terminal. Esse tipo de diagrama caracteriza-se por resultar da interseção de regiões de coexistência de fases e por apresentar uma linha divergente de pontos críticos. Na Figura 11, pode-se observar que um aumento da temperatura a partir de c_B modifica a forma da região bifásica, com um

tipo de transição gradual passando gradualmente de formas típicas de equilíbrio l-g para outras com domínio característico de equilíbrio líquido-líquido. Em todo caso, o locus crítico se estende desde o ponto crítico do componente menos volátil (B) até a zona de alta pressão (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

Figura 11 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagramas de fases do Tipo III.



Fonte: Espinosa (2001).

2.4.1.4 Diagrama de fases do Tipo IV

Esse tipo de diagrama é obtido quando a linha dos pontos críticos do diagrama de fases do tipo III se curva de modo a interceptar a curva de equilíbrio trifásico l_1l_2g , obtendo-se um diagrama de fase do tipo IV com três curvas críticas: $l_1 = g$, $l_2 = g$ e $l_1 = l_2$. Eles resultam também da interseção de regiões de coexistência de fases e se caracterizam por

exibirem uma linha crítica que parte do ponto crítico do composto menos volátil e converge para a linha de equilíbrio trifásico com uma transição contínua de l-g a l-l. Em temperaturas baixas, apresenta-se um equilíbrio líquido-líquido que desaparece no ponto $l_1 = l_2 + g$, correspondendo a um ponto crítico superior terminal (UCEP) (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

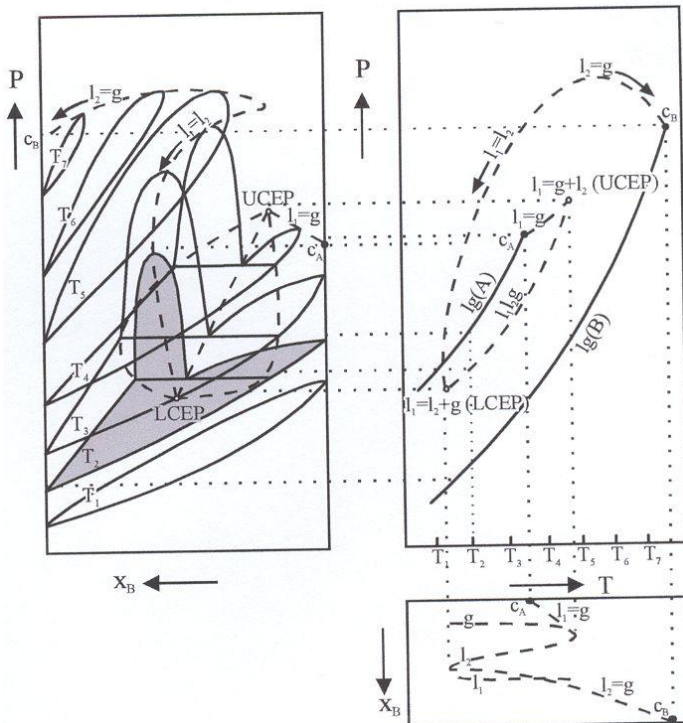
Em altas temperaturas, ocorre outro ponto $l_1 = l_2 + g$, no qual aparece uma segunda fase líquida, caracterizando a presença de um ponto crítico inferior terminal (LCEP), o equilíbrio trifásico se estende até um terceiro ponto $l_1 = l_2 + g$ onde o desaparecimento de uma das fases líquida significa a presença de um segundo ponto crítico superior terminal. A parte da curva trifásica observada à baixa temperatura é semelhante ao comportamento dos diagramas do Tipo II (Figura 9), com a linha crítica $l_1 = l_2$ terminando em um UCEP, de modo que o comportamento da região de imiscibilidade l-l pode ser analisado a partir do diagrama P-x da Figura 10. O sistema CO_2 / n-tridecano exhibe este tipo de comportamento. Esse tipo de comportamento pode ser observado na Figura 8 (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

2.4.1.5 Diagramas de fases do Tipo V

Os diagrama de fase do Tipo V é, na verdade, diagrama do Tipo IV com o Ponto Crítico Inferior Terminal – LCEP, de baixa temperatura, oculto devido à presença de uma fase sólida, dificilmente obtidos experimentalmente. Na Figura 12 constam projeções P-x, P-T e T-x para um sistema binário de comportamento pertencente ao Tipo V. Mais uma vez a ocorrência de transições bifásicas l-l e l-g e trifásicas l-l-g porém, o aparecimento da solidificação abaixo do LCEP ou em alguns casos até acima deste (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

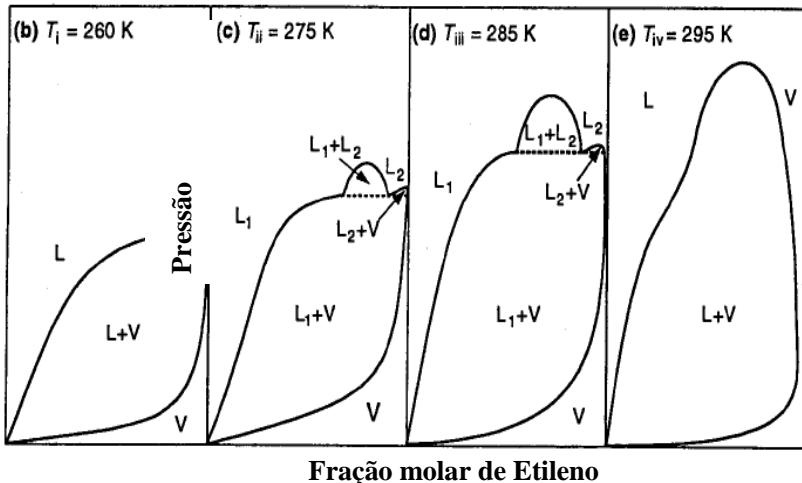
Misturas de n-alcanos com grandes diferenças de tamanho exibem esse tipo de comportamento. O diagrama do tipo V também é encontrado em misturas binárias contendo alcoóis. Um exemplo é apresentado na Figura 13 na qual é mostrado o comportamento de fase entre etileno/metanol (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 12 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo V.



Fonte: Espinosa (2001).

Figura 13 - Comportamento de fases de etileno/metanol: Isotermas P-x na temperatura indicada.



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999).

2.4.1.6 Diagrama de fases do Tipo VI

Normalmente esse tipo de comportamento é observado em sistemas binários nos quais os compostos possuem algum grau de associação. Existe neste caso, uma região de imiscibilidade líquido-líquido com uma linha crítica que começa em um ponto crítico inferior terminal e converge para um ponto crítico superior terminal. A linha crítica $l = g$ é semelhante a que foi exibida no diagrama do Tipo I.

Exemplos deste complexo tipo de comportamento são encontrados em misturas onde um (ou ambos) componente é auto-associado por ligações de hidrogênio. Um exemplo desse tipo é água/etanol. Em diagramas do Tipo I, a fase sólida ocorre a baixas temperaturas, não afetando o comportamento de fases. Nos diagramas nos quais ocorre uma região de imiscibilidade líquido-líquido, a linha trifásica “slg” pode interceptar a linha de equilíbrio “lfg” causando modificações nos diagramas mostrados na Figura 8.

2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

São reportados na literatura vários métodos e diferentes técnicas experimentais para determinar o equilíbrio de fases a altas pressões (FORNARI et al., 1990; DOHR; BRUNNER, 1995; VIEIRA de MELO,

1997; DARIVA, 2000; CORAZZA, 2004; LANZA, 2004; FONSECA; DOHRN; PEPER, 2011). Portanto, existem diversas opções de métodos que podem ser utilizadas conforme a necessidade e tipos de sistemas que serão investigados experimentalmente.

Segundo Vieira de Melo (1997), os métodos experimentais podem ser divididos em três categorias, conforme classificação:

- Métodos Dinâmicos, que incluem extrativos (saturação) e contínuo;

- Métodos Estáticos, que incluem Sintético e o Analítico;

- Métodos com Recirculação.

Métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os métodos estáticos têm como principal característica o fato do sistema ser fechado. Eles se diferenciam quanto ao contato entre as fases envolvidas no sistema. No método analítico a identificação da composição é feita diretamente pela retirada de amostra das fases em equilíbrio, enquanto que no método estático sintético, a análise é realizada através de técnicas não intrusivas (DARIVA, 2000).

O método com recirculação pode ser considerado como dinâmico, uma vez que ocorre uma fluxo de uma fase em relação a outra, ou como estático pelas semelhanças na etapa em que ocorre a retirada das amostras das fases em equilíbrio (VIEIRA DE MELO, 1997).

A literatura oferece uma vasta gama de estudos que descrevem detalhadamente cada método bem como suas vantagens e desvantagens, tais como Fornari et al. (1990), Dohrn e Brunner (1995), Dariva (2002), Lanza (2004) e Vieira de Melo (1997).

Na Tabela 1 são apresentadas as principais características dos principais métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases.

Tabela 1 - Métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases.

Método	Aplicações Indicadas	Vantagens	Desvantagens
Dinâmico Extrativo	Determinação de solubilidade de sólidos e líquidos muito viscosos em solventes pressurizados; Extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.	Simplicidade de construção e operação; Detecção de baixos valores de solubilidade; Baixo custo.	Aplicação restrita a sistemas bifásicos; Apenas fase leve é analisada.
Dinâmico Contínuo	Em sistemas envolvendo compostos termolábeis.	Baixo tempo de residência na zona de temperatura elevada; Analisa ambas as fases.	Aplicável somente a equilíbrio fluido-fluido; Flutuação na pressão; Não indicado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Alto custo de construção; Alto consumo das espécies químicas.
Estático Sintético	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Dispensa amostragem; Não há perturbação do sistema; Custo de construção relativamente baixo;	Difícil aplicação a sistemas multifásicos.

		Operação simples; Identificação do tipo de equilíbrio e transição.	
Estático Analítico	Qualquer sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido ou sólido-fluido.	Aplicado tanto a sistemas bifásicos quanto a sistemas multifásicos.	Prevê amostragem, o que pode ocasionar perturbações ao sistema; Não recomendado a regiões próximas ao ponto crítico da mistura; Custo de operação
Com recirculação	Sistema envolvendo equilíbrio de fases fluido-fluido.	Redução no tempo de equilíbrio; Amostragem mais fácil e segura reduzindo a possibilidade de perturbação.	Alto custo total do equipamento; Alta complexidade de operação.

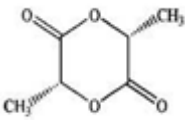
Fonte: Dariva (2000) adaptado por Lanza (2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O monômero L-lactídeo, (3S)-CIS-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-dicetona (n° CAS 95-96-5) utilizado para obtenção dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão foi adquirido junto a Sigma-Aldrich (Estados Unidos da América). O composto não sofreu nenhum pré-tratamento antes dos experimentos, sendo logo armazenado em refrigerador, sob atmosfera inerte, para que não sofresse qualquer tipo de alteração por consequência da luz ou calor. O método de Karl Fischer foi utilizado na determinação do conteúdo de água presente no monômero. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo o valor médio obtido de 0,64%. Na Tabela 2 são apresentadas as características do monômero utilizado neste trabalho.

Tabela 2 - Características do monômero L-lactídeo.

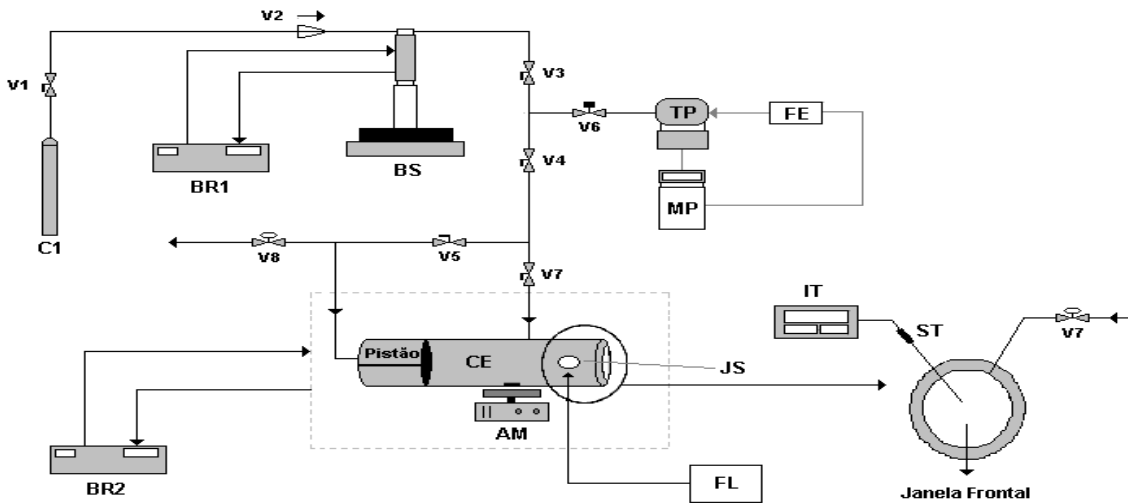
Monômero	Fórmula Molecular	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Estrutura molecular	Pureza ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\%$)
L-lactídeo	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	144,13		98,0

O dióxido de carbono (99,9% de pureza mínima, fase líquida) foi adquirido na White Martins S/A (Brasil) em cilindros de 25 kg. O etanol absoluto (99,9 % de pureza mínima) para análise utilizado foi adquirido da Merck (Alemanha).

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético, sendo que a unidade utilizada é similar àquelas apresentadas por Lanza (2004), Bender et al. (2010) e Debien et al. (2013). Na Figura 14 é apresentado o diagrama esquemático do aparato experimental.

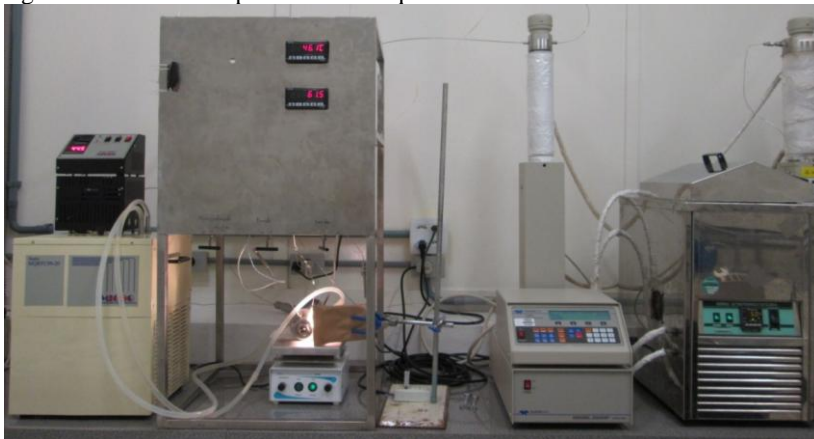
Figura 14 - Aparato experimental.



Fonte: Dariva (2000) adaptado por Lanza (2004).

As siglas apresentadas na Figura 14 representam: **C1**: reservatório de solvente (podendo este ser um cilindro de propano, butano, GLP ou CO₂); **V1**: válvula de esfera (tem como objetivo isolar o cilindro da bomba); **BR1**: banho de recirculação, utilizado para manter a camisa da bomba a uma temperatura constante; **BS**: bomba de alta pressão da marca ISCO, modelo 260D; **CE**: célula de equilíbrio de volume variável construída em aço inoxidável, encamisada e polida internamente; **JS**: janela de safira, encontrada na parte frontal da célula e no orifício de entrada de luz; **V2**: Válvula de uma via, utilizada com a finalidade de evitar o retorno do solvente para o cilindro; **V3, V4 e V6**: válvulas de esferas, sendo a válvula **V3** de fundamental importância para o isolamento do sistema; **V7**: válvula de alimentação do solvente na célula de equilíbrio; **V8**: válvula de descarga ou alívio, utilizada em casos de emergência ou no momento da despressurização do sistema; **BR2**: banho com recirculação para aquecimento da célula; **IT**: indicador de temperatura; **TP**: transdutor de pressão diferencial; **MP**: monitor de pressão; **FE**: fonte de alimentação de energia; **AM**: sistema de agitação; **FL**: fonte de luz; **ST**: termopar. A Figura 15 apresenta uma imagem do equipamento utilizado.

Figura 15 - Unidade experimental de equilíbrio de fases



Fonte: do autor (2013).

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento tem início com o carregamento da bomba com o solvente (dióxido de carbono) anteriormente armazenado no cilindro de estocagem. Primeiramente, deve ser feita a transferência do solvente do cilindro (C1) para a câmara interna da bomba (BS). Dentro da câmara da bomba, adiciona-se uma quantidade grande de solvente já que, além de ser utilizado na composição do sistema, o solvente vai ter a função de fluido pressurizador. É importante salientar que a quantidade de solvente transferida deve ser a maior possível para não ser necessária a repetição do procedimento de carga na bomba.

A temperatura do banho de recirculação (BR1) é ajustada em 7 °C para que a temperatura na câmara da bomba permaneça constante e a pressão na bomba é mantida em 150 bar, pois nessas condições o valor da densidade do solvente é conhecido. Neste trabalho a densidade foi determinada a partir do cálculo proposto por Rackett (1970). As válvulas V3 e V4 são abertas para que ocorra a pressurização de toda a linha.

Enquanto ocorre a estabilização do fluxo de CO₂ no sistema, inicia-se a montagem da célula de equilíbrio. Nesse passo, deve-se tomar muito cuidado na montagem e fechamento da mesma. Em primeiro lugar, deve ser feito o ajuste do pistão, de forma que o mesmo possa deslizar no interior da célula e vedar a passagem de fluido para a parte frontal e vice-versa. Adiciona-se então a barra de agitação magnética. Posteriormente, mede-se a massa de monômero e a mesma é inserida na célula. Segue-se a manipulação das roscas de fechamento. Após isso, a célula é colocada adequadamente na unidade experimental (sobre o agitador magnético) sem que as tubulações do termopar e da alimentação sejam conectadas.

No método estático sintético devemos conhecer a composição global do sistema em estudo. Na medida gravimétrica do monômero e do etanol foi utilizada uma balança de precisão (Marca Shimadzu, Modelo AY220 com precisão de 0,0001 g).

Após a etapa de montagem da célula mede-se certa quantidade de etanol com o auxílio de uma seringa com agulha, este é então transferido para o interior da célula através do orifício onde posteriormente é conectado o termopar.

A bomba seringa possui um reservatório interno encamisado (cilindro da bomba) a partir do qual é possível conhecer o volume de solvente dentro do reservatório, em uma determinada condição de pressão e temperatura. Com o intuito de obter a composição desejada

para a mistura, o volume de solvente transferido para a célula é calculado através do decréscimo do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V7. Portanto, é necessário conhecer a densidade do solvente na pressão e temperatura do cilindro da bomba.

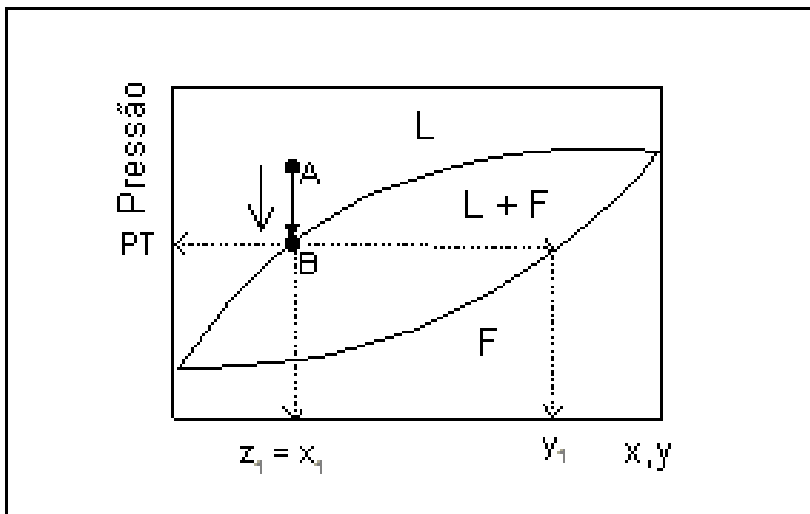
A temperatura e pressão do solvente na bomba são mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada é computada com base na sua densidade. Com isso carrega-se a célula com a composição global conhecida. Para a válvula V7 ser aberta e a mistura ser alimentada de solvente, o sistema deve se encontrar estabilizado e para isso avalia-se o fluxo da bomba ($\pm 0,01$ mL/min) sendo que o mesmo deve ficar constante por no mínimo 40 minutos. A válvula V7 é então aberta lentamente, abastecendo a célula com a entrada de solvente, até que o volume da câmara da bomba atinja o valor pré-estabelecido considerando-se a composição desejada. Enquanto é realizada a carga do solvente, nenhuma pressão deve ser aplicada no fundo do pistão, para que a célula tenha seu volume máximo no começo do experimento. Após a carga de solvente a pressão do sistema é reduzida (até 55 bar) e a válvula V5 é então aberta para que o fluido entre em contato com o fundo do pistão. Inicia-se então a agitação da mistura e o sistema de aquecimento por meio do banho com recirculação para aquecimento da célula (BR2) é acionado. O banho de recirculação é conectado à célula encamisada por meio de mangueiras de silicone sendo a água contida no BR2 aquecida e bombeada por meio de uma bomba de recirculação até a camisa da célula, aquecendo-a até que se atinja o valor desejado para o experimento. A temperatura no interior da célula é captada através do termopar (ST) e monitorada pelo indicador de temperatura (IT). É importante salientar que o termopar e o indicador de temperatura estavam previamente calibrados de modo que a temperatura real do sistema fosse sempre baseada no indicador (IT). As temperaturas avaliadas nesse trabalho variaram de 50 a 80 °C, iniciando-se com a temperatura de 50 °C ocorrendo um aumento de 10 em 10 °C na faixa de temperatura.

Primeiramente, a pressão controlada pela bomba é aumentada pelo deslocamento do pistão até que a mistura se torne uma fase única (ponto A na Figura 16). Mantendo a temperatura constante e a solução sob constante agitação, se inicia a despressurização do sistema até o surgimento de uma segunda fase (ponto B da Figura 16) sendo que ao menor sinal de transição de fase a redução da pressão é interrompida, aguardando-se alguns minutos até a estabilização do sistema e identificação do tipo de transição e da interface entre as fases segregadas. Após ocorrer a estabilização de qualquer tipo de oscilação

nesse ponto, anota-se o valor da pressão e pressuriza-se novamente o sistema para repetir o procedimento. A bomba seringa possui uma opção para programar gradientes de pressão, seleciona-se os valores de pressão inicial e final fixando um gradiente de pressão na ordem de $3 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse procedimento é repetido por no mínimo 3 vezes para avaliar a reprodutibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio da pressão de transição à temperatura e composição global constantes.

Uma transição é denominada ponto de bolha quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula. Já num ponto de orvalho uma fina névoa e/ou gotículas de líquido surgem dentro da célula. Em ambos os casos, a composição da fase predominante é considerada igual à composição global da mistura, considerando-se a quantidade de massa na segunda fase desprezível. Nos casos em que ocorria equilíbrio líquido-líquido (ELL) identificava-se o ponto de transição a partir do surgimento de uma nova fase, que se estendia por todo o topo da célula, seguido do turvamento completo do sistema. A despressurização seguia até o surgimento de uma terceira fase vapor no topo da célula caracterizando o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). A obtenção dos pontos de ELL e ELLV foram muito difíceis devido a demora na segregação das fases. Aguardava-se cerca de 10 minutos com a pressão estagnada até o surgimento da fase líquida no topo da célula para a medida do ponto.

Figura 16 - Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida.



Fonte: Dariva (2000) adaptado por Lanza (2004).

Após a medida de um ponto experimental em uma determinada temperatura, repete-se o procedimento aumentando-se a temperatura conforme indicado anteriormente. Assim, com uma composição global constante, é possível obter uma curva P-T para o sistema em estudo.

Após o término dos experimentos, realiza-se a descarga na unidade experimental. Tal procedimento é necessário uma vez que não é aconselhável manter o solvente na câmara da bomba, pois o aumento da temperatura do sistema após o desligamento do banho (BR1) pode provocar a expansão do CO_2 , levando a problemas na vedação. A pressão do sistema é reduzida o máximo possível (pressão de vapor do solvente) e então a válvula V8 é aberta lentamente, liberando o dióxido de carbono para o meio ambiente.

Neste ponto, dentro da célula existe uma fase vapor que contém praticamente solvente puro. A célula de equilíbrio é resfriada até a temperatura ambiente para evitar riscos devido à alta temperatura. Mantendo a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, a válvula V7 é aberta muito sutilmente para o descarregamento do solvente como fase vapor. O tempo para a descarga do solvente é de aproximadamente 20 minutos. Terminada a descarga do solvente (observada visualmente),

toda a célula de equilíbrio é desconectada da unidade e limpa (geralmente com água quente e detergente) para a remoção dos compostos residuais no seu interior e nas conexões. Para facilitar a secagem e a retirada de outras impurezas, a célula é submetida a uma segunda lavagem com álcool etílico e posteriormente seca com o auxílio de ar comprimido.

O desvio padrão experimental da pressão média (σ) que representa a dispersão dos resultados e é dado pela Equação 1.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Onde, n representa o número de valores de pressão adotados a uma dada temperatura e composição, P_i representa o valor experimental da pressão medida em uma dada temperatura e \bar{P} representa a pressão média em cada temperatura.

As razões molares etanol/L-lactídeo estudadas nesse trabalho foram definidas com base na limitação do equipamento, cuja pressão máxima de trabalho é de 255 bar. A menor razão molar etanol/L-lactídeo estudada foi de 0,5:1 e a maior foi de 1,5:1, abaixo deste intervalo não foi possível obter uma completa solubilização do sistema, pois necessitava-se de pressões superiores ao limite do equipamento. Em relação as variações na fração molar de CO₂, os intervalos foram definidos com base nas dificuldades existentes na solubilização do sistema em frações menores do que as estudadas. Nessas condições o CO₂ não teria a função de solvente e não é interessante o estudo de sistemas que não solubilizem já que os mesmos devem estar homogêneos para dar início a medida dos dados experimentais.

De acordo com a literatura, a temperatura ótima de trabalho de uma enzima para o processo de e-ROP é de aproximadamente 65°C. Assim, optou-se pela utilização de temperaturas próximas a este valor na avaliação do comportamento de fases do sistema estudado (NORDISK, 1992, OLIVEIRA et al. 2004).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi investigado o comportamento de fases em misturas ternárias de dióxido de carbono supercrítico + etanol + L-lactídeo. Os dados foram medidos como transições de fases líquido-líquido (LL); líquido-vapor do tipo ponto de bolha (PB), líquido-líquido-vapor (LLV) e de líquido-vapor do tipo ponto de orvalho (PO). Seguindo o procedimento experimental descrito na seção 3.3 (procedimento experimental) foram obtidos dados para as seguintes razões molares etanol/L-lactídeo: 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.

Na literatura existem poucos dados no que diz respeito ao estudo do equilíbrio de fases envolvendo os monômeros de lactídeos (L-lactídeo, D,L-lactídeo e D-lactídeo) em fluidos pressurizados. Apenas o trabalho de Gregorowicz (2008) apresenta um estudo do comportamento de fases do L-lactídeo em dióxido de carbono em altas pressões. Por essa razão existe uma possibilidade muito interessante de estudar o comportamento de fases de monômeros de lactídeos em fluidos pressurizados, com a adição de um cossolvente, principalmente para possíveis aplicações em processos de polimerização, encapsulamento, impregnação, entre outros.

A partir do estudo do comportamento de fases de um sistema é possível estimar as melhores condições para o processo de polimerização em meio supercrítico, tais como: temperatura, pressão, razão molar solvente/monômero e cossolvente/monômero avaliando-se o sistema em diferentes regiões do diagrama de fases, podendo ser encontradas as condições mais favoráveis para uma futura reação de polimerização.

Como as pressões de transição de fases encontradas no trabalho de Gregorowicz (2008) são muito altas, optou-se pela adição de um cossolvente ao sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo. O etanol foi escolhido baseando-se em dados reportados por Chen et al. (2013), que estudaram a solubilidade do L-lactídeo em vários solventes orgânicos em função da temperatura. Em comparação aos outros solventes utilizados no trabalho, o etanol possui a vantagem de ser classificado com um solvente verde, sendo produzido por fontes renováveis, como biomassa e produtos agrícolas. Além disso, o etanol pode desempenhar o papel de coiniciador para realização de polimerização (NUMATA et al., 2007).

Os resultados experimentais do equilíbrio de fases para os sistemas investigados são apresentados nas Tabelas 3 a 5. Os resultados

apresentados nessas tabelas reportam o tipo de transição de fases (ELV-(PB), ELV-(PO), ELL, ELLV), as temperaturas em °C, as frações molares de dióxido de carbono (x'_1), em base livre de etanol, e a pressão em bar.

As Tabelas 3 a 5 apresentam respectivamente, os resultados para o sistema dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol, nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 respectivamente, trabalhando na faixa de temperatura de 50 a 80 °C. Os valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para as razões molares etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 estão apresentados no Apêndice 1.

Na Tabela 3 são apresentados 32 dados experimentais para a razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1, sendo que a faixa de composição molar do dióxido de carbono (x'_1), investigada para esse sistema, foi de 0,7494 até 0,990. Cabe ressaltar que em temperaturas acima de 60 °C e, em certos casos mesmo em 60 °C, não foi possível obter uma região de uma única fase, por limitação do equipamento que operava até pressões de 255 bar. Outro fato que pode ser mencionado são as altas pressões de transição de fase no envelope líquido-líquido. Pode ser observado o ponto de orvalho em frações molares muito altas de dióxido de carbono, 0,98 e 0,99. Na Tabela 4 são apresentados 58 dados experimentais para o sistema dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3) na razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1, sendo que a faixa de composição molar do dióxido de carbono (x'_1), investigada para esse sistema foi de 0,7494 até 0,990. Não foi possível obter uma região de uma única fase na temperatura de 80 °C, devido a limitações do equipamento, sendo o sistema limitado as temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

Nas Tabelas 3 a 5 pode ser observado em todas as temperaturas o aparecimento de três tipos de equilíbrios (ELV-PB, ELL e ELLV) com transições do tipo ponto de bolha (PB) que caracteriza-se pela formação de bolhas no topo da célula durante a despressurização do sistema.

Nos casos em que ocorria equilíbrio líquido-líquido (ELL), identificou-se o ponto de transição a partir do surgimento de uma nova fase, que se estendia por todo o topo da célula, seguido do turvamento completo do sistema. A despressurização seguia até o surgimento de uma terceira fase vapor no topo da célula caracterizando o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Na condição apresentada na Tabela 3 foi

encontrado também o ponto de orvalho (PO) que se caracterizava pelo surgimento uma fina névoa e/ou gotículas de líquido dentro da célula.

Tabela 3 Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,16:1

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,7494$				$x'_1 = 0,8999$			
50	126,1	0,16	ELV-PB	50	233,2	0,41	ELL
60	154,1	0,19	ELV-PB	50	191,5	0,33	ELLV
70	181,3	0,29	ELV-PB	$x'_1 = 0,9248$			
$x'_1 = 0,7992$				$x'_1 = 0,9499$			
50	166,0	0,16	ELV-PB	50	237,2	0,47	ELL
60	194,0	0,20	ELV-PB	50	187,5	0,49	ELLV
70	218,3	0,33	ELV-PB	$x'_1 = 0,9499$			
$x'_1 = 0,8252$				50	233,0	0,41	ELL
50	185,2	0,16	ELV-PB	50	191,0	0,57	ELLV
60	210,8	0,23	ELV-PB	$x'_1 = 0,9650$			
70	236,3	0,53	ELV-PB	50	222,5	0,40	ELL
$x'_1 = 0,8496$				50	188,6	0,29	ELLV
50	195,9	0,24	ELV-PB	$x'_1 = 0,9800$			
60	220,9	0,40	ELV-PB	50	198,0	0,16	ELV-PO
70	251,3	0,55	ELV-PB	60	218,1	0,41	ELV-PO
$x'_1 = 0,8750$				70	238,0	0,81	ELV-PO
50	207,5	0,51	ELL	$x'_1 = 0,9900$			
50	190,0	0,41	ELLV	50	153,6	0,29	ELV-PO
60	234,7	0,24	ELL	60	175,7	0,44	ELV-PO
60	217,3	0,41	ELLV	70	198,0	0,72	ELV-PO
$x'_1 = 0,8851$							
50	223,0	0,24	ELL				
50	193,0	0,33	ELLV				

Tabela 4 Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,32:1 (continua)

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,7494$				$x'_1 = 0,9250$			
50	98,4	0,08	ELV-PB	50	183,5	0,16	ELL
60	119,2	0,08	ELV-PB	50	124,5	0,53	ELLV
70	137,6	0,12	ELV-PB	60	205,0	0,70	ELL
$x'_1 = 0,8000$				60	145,4	0,14	ELLV
50	117,1	0,14	ELV-PB	70	226,5	0,24	ELL
60	142,9	0,16	ELV-PB	70	165,8	0,29	ELLV
70	166,3	0,14	ELV-PB	$x'_1 = 0,9503$			
$x'_1 = 0,8127$				50	188,3	0,3650	ELL
50	122,5	0,08	ELV-PB	50	127,6	0,44	ELLV
60	147,2	0,14	ELV-PB	60	216,3	0,47	ELL
70	173,1	0,23	ELV-PB	60	148,7	0,50	ELLV
$x'_1 = 0,8250$				70	237,0	0,81	ELL
50	134,5	0,08	ELL	70	169,6	0,49	ELLV
50	122,0	0,08	ELLV	$x'_1 = 0,9800$			
60	158,5	0,12	ELL	50	172,8	0,59	ELL
60	143,9	0,45	ELLV	50	124,8	0,33	ELLV
70	180,7	0,23	ELL	60	195,7	0,52	ELL
70	159,7	0,53	ELLV	60	147,1	0,38	ELLV
$x'_1 = 0,8500$				70	214,8	0,57	ELL
50	152,5	0,14	ELL	70	170,1	0,54	ELLV
50	123,9	0,32	ELLV	$x'_1 = 0,9900$			
60	182,5	0,33	ELL	50	152,5	0,71	ELL
60	144,5	0,40	ELLV	50	126,8	0,12	ELLV
70	205,7	0,28	ELL	60	172,5	0,85	ELL
70	163,7	0,40	ELLV	60	148,3	0,54	ELLV

Tabela 4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,32:1 (continuação).

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,8750$				$x'_1 = 0,9900$			
50	152,5	0,16	ELL	70	194,5	0,79	ELL
50	126,0	0,41	ELLV	70	172,0	0,81	ELLV
60	182,5	0,09	ELL				
60	147,0	0,45	ELLV				
70	205,7	0,42	ELL				
70	167,0	0,42	ELLV				
$x'_1 = 0,9000$							
50	176,5	0,16	ELL				
50	125,4	0,25	ELLV				
60	199,5	0,28	ELL				
60	147,4	0,29	ELLV				
70	218,0	0,40	ELL				
70	167,0	0,38	ELLV				

Já na Tabela 5 são apresentados um total de 76 dados experimentais para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol (2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo 1,5:1, sendo que a faixa de composição molar de dióxido de carbono (x'_1), investigada para esse sistema foi de 0,750 até 0,990. A faixa de temperatura avaliada foi de 50 a 80 °C. O aumento no número de dados obtidos para a razão molar cossolvente/monômero de 1,5:1 está relacionado com o aumento da solubilização do sistema devido a maior quantidade de cossolvente no meio, podendo ser avaliada a isoterma de 80 °C.

Tabela 5 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,48:1 (continua).

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,7500$				$x'_1 = 0,9351$			
50	92,1	0,09	ELV-PB	50	171,4	0,08	ELL
60	110,3	0,12	ELV-PB	50	125,0	0,82	ELLV
70	132,4	0,09	ELV-PB	60	198,4	0,14	ELL
80	152,5	0,20	ELV-PB	60	144,6	0,45	ELLV
$x'_1 = 0,8000$				70	224,7	0,51	ELL
50	101,3	0,08	ELV-PB	70	167,3	0,47	ELLV
60	125,0	0,22	ELV-PB	$x'_1 = 0,9500$			
70	150,1	0,22	ELV-PB	50	174,6	0,12	ELL
80	167,6	0,17	ELV-PB	50	126,9	0,17	ELLV
$x'_1 = 0,8498$				60	200,1	0,08	ELL
50	115,5	0,09	ELV-PB	60	146,7	0,47	ELLV
60	142,7	0,16	ELV-PB	70	220,7	0,83	ELL
70	167,6	0,25	ELV-PB	70	168,8	0,86	ELLV
80	189,6	0,45	ELV-PB	$x'_1 = 0,9649$			
$x'_1 = 0,8626$				50	167,9	0,24	ELL
50	121,8	0,08	ELV-PB	50	124,7	0,47	ELLV
60	148,3	0,16	ELV-PB	60	194,8	0,16	ELL
70	173,9	0,19	ELV-PB	60	144,8	0,33	ELLV
80	196,0	0,33	ELV-PB	70	218,0	0,40	ELL
$x'_1 = 0,8752$				70	165,9	0,14	ELLV
50	132,9	0,08	ELL	80	239,4	0,45	ELL
50	119,0	0,08	ELLV	80	187,8	0,58	ELLV
60	158,5	0,14	ELL	$x'_1 = 0,9800$			
60	139,8	0,14	ELLV	50	157,2	0,28	ELL

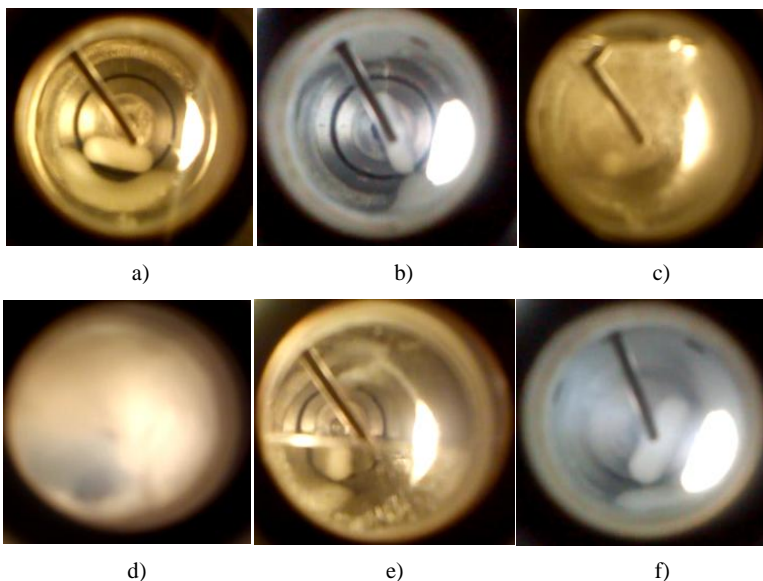
Tabela 5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 0,48:1 (continuação).

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,8752$				$x'_1 = 0,9800$			
70	183,8	0,19	ELL	50	127,6	0,49	ELLV
70	165,0	0,38	ELLV	60	185,4	0,33	ELL
80	207,8	0,61	ELL	60	148,9	0,49	ELLV
80	185,0	0,69	ELLV	70	204,3	0,24	ELL
$x'_1 = 0,9001$				70	165,9	0,69	ELLV
50	141,7	0,50	ELL	80	225,0	0,82	ELL
50	122,9	0,14	ELLV	80	183,7	0,45	ELLV
60	167,1	0,45	ELL	$x'_1 = 0,9900$			
60	139,7	0,47	ELLV	50	133,8	0,23	ELL
70	188,0	0,82	ELL	50	122,6	0,08	ELLV
70	168,3	0,25	ELLV	60	156,9	0,08	ELL
80	214,0	0,41	ELL	60	144,4	0,52	ELLV
80	187,2	0,62	ELLV	70	180,6	0,45	ELL
$x'_1 = 0,9196$				70	166,2	0,65	ELLV
50	152,3	0,66	ELL	80	196,2	0,42	ELL
50	124,9	0,33	ELLV	80	184,8	0,78	ELLV
60	181,2	0,33	ELL				
60	146,6	0,08	ELLV				
70	206,0	0,08	ELL				
70	167,7	0,52	ELLV				
80	227,8	0,80	ELL				
80	186,4	0,41	ELLV				

A visualização da célula de equilíbrio contendo as diferentes regiões no equilíbrio de fases é apresentada na Figura 17, onde são mostradas: a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PB; c) Região onde duas fases (líquido e vapor) coexistem em equilíbrio; d) Início da transição de fase líquido \rightarrow líquido, ELL; e) Início da transição de fase líquido-líquido \rightarrow líquido-

líquido-vapor, ELLV; f) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PO.

Figura 17 - Visualização dos tipos de transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PB; c) Região onde duas fases (líquido e vapor) coexistem em equilíbrio; d) Início da transição de fase líquido \rightarrow líquido, ELL; e) Início da transição de fase líquido-líquido \rightarrow líquido-líquido-vapor, ELLV; f) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PO.



Os dados apresentados nestas tabelas são exibidos na forma de diagramas de pressão *versus* fração molar de dióxido de carbono (P - x'_1) para diferentes isotermas estudadas, sendo apresentados nas Figuras 18, 19 e 20.

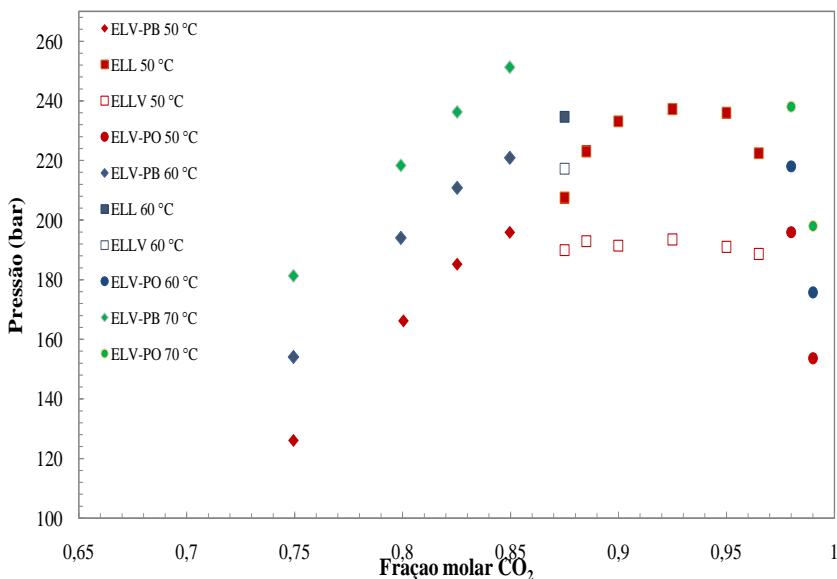
O diagrama P - x'_1 apresentado na Figura 18 mostra o comportamento completo da isoterma de 50 °C e alguns pontos da isoterma de 60 °C e 70 °C já que não foi possível a completa solubilização do sistema em determinadas composições nessas temperaturas, impossibilitando a visualização da zona de uma única fase para a posterior visualização da transição.

Tratando-se da Figura 18, a região localizada acima de cada isoterma indica o sistema em uma única fase (Figura 17a). Abaixo das isotermas encontram-se regiões de duas fases denotadas por ELV, ELL

e ELLV como apresentados nas Figuras 17c, 17d e 17e, respectivamente. Cada ponto na Figura 17 representa, para uma dada composição e temperatura do sistema, a pressão onde se inicia a transição de fase do sistema que pode ser ELV-PB, ELL, ELLV ou ELV-PO. Para a maioria das composições nas isotermas de 60 e 70 °C, não foi possível encontrar uma região de miscibilidade, não sendo possível determinar as pressões de transição de fase. As pressões de transição encontradas para todas as isotermas são elevadas e o aumento da temperatura e da fração de CO₂ até o ponto crítico da mistura conduzem a pressões de transição mais elevadas. Sendo necessário, portanto, maiores pressões para o sistema se tornar miscível. Pode ser encontrado também um envelope líquido-líquido entre as concentrações de 0,875 e 0,965 de dióxido de carbono.

Na Figura 18 é apresentado o comportamento da pressão em função da composição do sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, para a razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1 nas isotermas de 50, 60, 70 °C. A faixa de composição molar de dióxido de carbono (x'_1) estudada variou de 0,7494 até 0,990

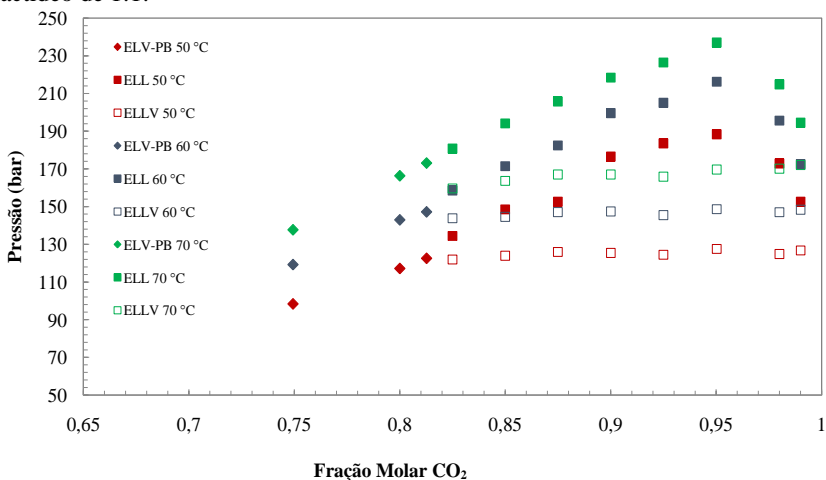
Figura 18 - Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L- lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1.



No estudo realizado por Gregorowicz (2008) com um sistema composto apenas por dióxido de carbono e L-lactídeo, observou-se transição do tipo ponto de orvalho entre as concentrações de 0,8768 e 0,9952 de dióxido de carbono. No presente trabalho, somente no sistema representado na Figura 18 foi encontrado ponto de orvalho. Logo, como esse sistema apresenta a menor razão molar entre cossolvente/monômero, presume-se que tenha o comportamento semelhante ao sistema estudado por Gregorowicz (2008), demonstrando mesmo tipo de transição de fase. O sistema com razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1 foi o que apresentou as maiores pressões de transição e as maiores dificuldades para solubilização devido a menor concentração de etanol.

Na Figura 19 é apresentado o diagrama de fases pressão *versus* fração molar de dióxido de carbono (x'_1), para a razão molar etanol/L-lactídeo 1:1 nas isotermas de 50, 60 e 70 °C. A faixa de composição molar de dióxido de carbono estudada variou de 0,7494 até 0,990. Nas isotermas investigadas pode ser observado que com o aumento da temperatura ocorreu o aumento das pressões de transição de fase. Em todas as isotermas estudadas nesse diagrama houve o surgimento do envelope líquido-líquido que se estendeu das concentrações de 0,825 até 0,990 de dióxido de carbono. Também foram reportados dados do tipo ponto de bolha (ELV-PB) em concentrações molares inferiores a 0,825. Nesse sistema, que teve uma maior adição de cossolvente, não foi possível encontrar ponto de orvalho (ELV-PO). Pode-se observar que com o aumento das concentrações de etanol ocorreu uma diminuição na pressão de transição de fase sendo facilitada a miscibilidade do sistema em pressões maiores, sendo possível obter as isotermas completas nas temperaturas de 60 e 70 °C, diferentemente do ocorrido no diagrama anterior.

Figura 19 - Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol (2) + L- lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L- lactídeo de 1:1.

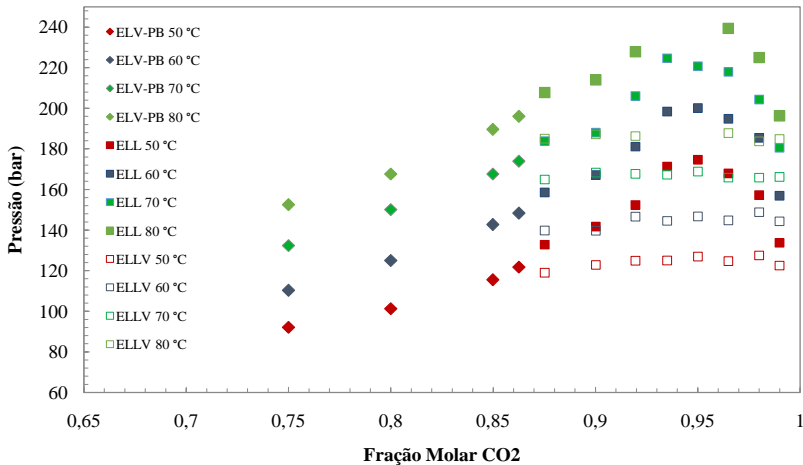


Na Figura 20 é apresentado o comportamento da pressão em função da composição do sistema dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3), em base livre de etanol, para a razão molar etanol/L-lactídeo 1,5:1 nas isotermas de 50, 60, 70 e 80°C. A faixa de composição molar de dióxido de carbono (x'_1) estudada variou de 0,750 até 0,990.

Assim como observado nos outros diagramas ocorre o aumento da pressão de transição de fase com o aumento da temperatura. Nesse sistema foi possível investigar a isoterma de 80 °C, fato esse que se deve ao aumento da concentração de cossolvente utilizada, diminuindo a pressão de transição de fase em todas as temperaturas e comprovando que o etanol é eficiente no que diz respeito à redução das pressões para que se obtenha uma mistura miscível.

Nesse sistema também ocorreu a formação do envelope líquido-líquido, entre as concentrações de 0,8752 até 0,990 de dióxido de carbono. Nas concentrações entre 0,750 e 0,8626 ocorreu a formação do ponto de bolha (ELV). Esse tipo de comportamento também foi encontrado nos outros sistemas.

Figura 20 - Diagrama P-x para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1

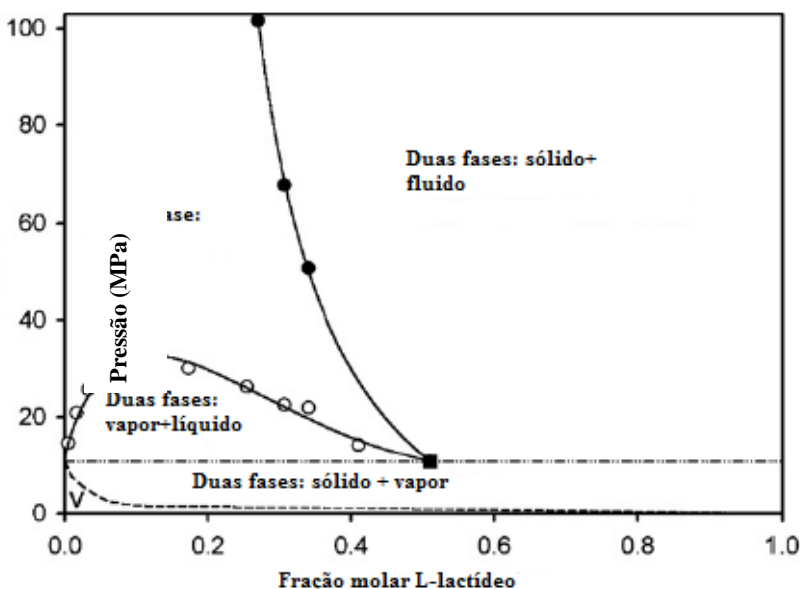


As pressões de transição para as isoterma com menores temperaturas em todas as concentrações são menores. Este aumento nas pressões de transição, devido ao aumento da temperatura e da fração de CO₂ até próximo ao ponto crítico da mistura, ocorre por um aumento na energia interna com o aumento da temperatura. Isso significa que é necessária uma maior pressão para que o sistema torne-se totalmente miscível, principalmente quando as isoterma se aproximam do ponto crítico da mistura onde os efeitos energéticos entre os componentes são relevantes.

As informações contidas em diagramas do tipo P-x são muito úteis para o desenho de processos de polimerização em fluidos supercríticos. Na Figura 21 são apresentados dados obtidos por Gregorowicz (2008), nos quais o estudo completo do sistema L-lactídeo + dióxido de carbono é apresentado na temperatura de 58,1 °C. Para a completa solubilização do sistema são necessárias concentrações de L-lactídeo inferiores a 0,400 e pressões superiores a 20 MPa. Nas composições estudadas no presente trabalho, que variaram de 0,01 até 0,25 de L-lactídeo pode ser visto que são necessárias pressões menores para a homogeneização do sistema, provavelmente pela adição de um cossolvente. Por exemplo, na composição de 0,8768 de dióxido de carbono e temperatura de 58,74 °C, reportada por Gregorowicz (2008), a

pressão média de transição de fase encontrada foi de 313,3 bar. Já nos dados encontrados nesse trabalho na temperatura de 60 °C e composição de 0,875 de CO₂ para o sistema com razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1, em base livre de etanol, a pressão média foi de 234,7 bar, o que leva a crer que a adição do cossolvente foi responsável pela diminuição na pressão de transição de fases. Este comportamento foi observado também nos sistemas em que a razão etanol/L-lactídeo era 1:1 e 1,5:1, destacando-se que nestes casos as pressões de transição de fase foram ainda menores.

Figura 21 - Diagrama de fases P-x para o sistema L-lactídeo + dióxido de carbono a 58,1 °C. ○, Equilíbrio Líquido-vapor; ●, Equilíbrio sólido-fluido; linha pontilhada dupla, Equilíbrio trifásico sólido-líquido-vapor; linha tracejada, Equilíbrio sólido-vapor; V, Fase vapor. As linhas contínuas representam ajuste polinomial para os dados experimentais.

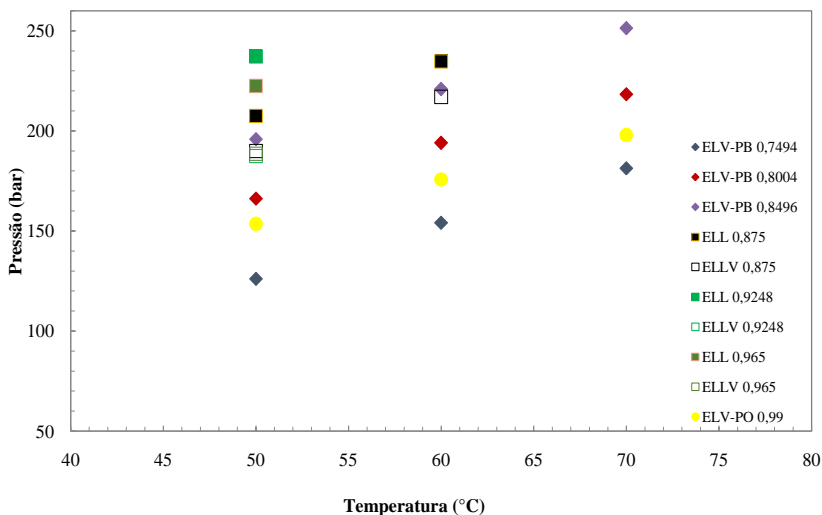


Fonte: Adaptado de Gregorowicz (2008).

A Figura 22 mostra o diagrama pressão versus temperatura para dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3) nas frações molares de dióxido de carbono de 0,7494 até 0,990 e na razão molar etanol/L-lactídeo de 0,5:1, em base livre de etanol nas isotermas de 50, 60 e 70 °C. Como é demonstrado na Figura 22, o ponto crítico da mistura

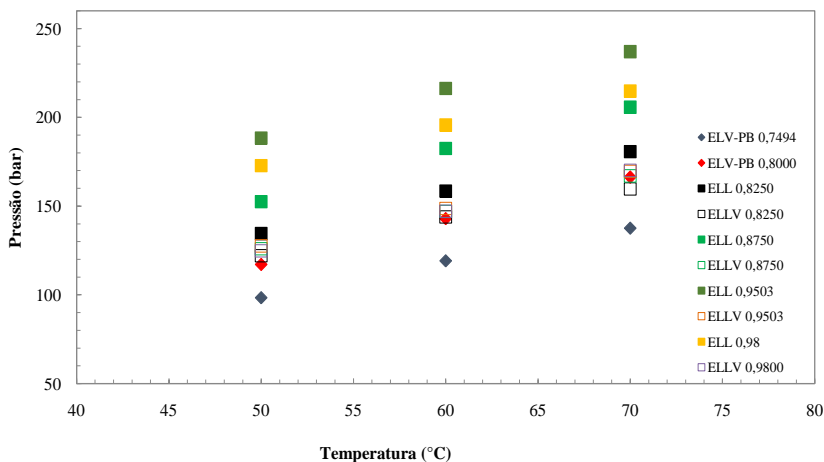
encontra-se próximo da composição de 0,9248 de CO_2 , somente na temperatura de 50 °C foi possível determinar a pressão de transição nessa composição devido a limitações do equipamento. Conforme dito anteriormente, este foi o único sistema no qual foi encontrado ponto de orvalho.

Figura 22 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, razão molar etanol/L- lactídeo de 0,5:1



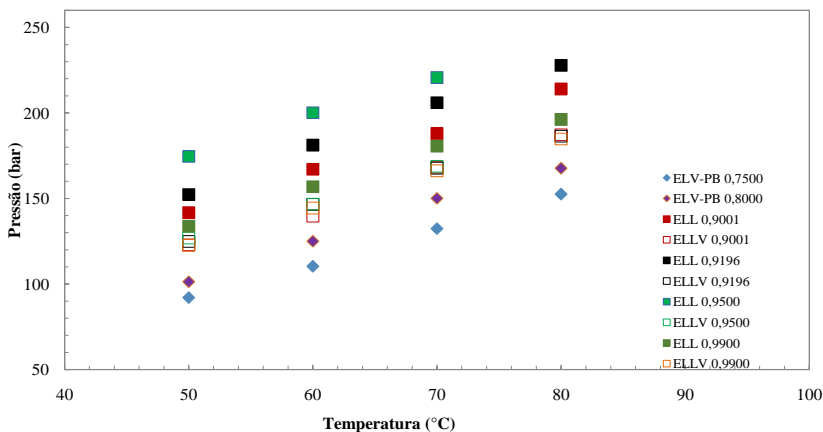
A Figura 23 mostra o diagrama pressão versus temperatura para dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo nas frações molares de dióxido de carbono de 0,7494 até 0,980 e na razão molar etanol/L-lactídeo de 1:1, em base livre de etanol, nas isotermas de 50, 60 e 70 °C. Como é demonstrado na Figura 23, o ponto crítico da mistura encontra-se próximo da composição de 0,9503 de CO_2 . Pode se perceber claramente que em concentrações menores e maiores de CO_2 , as pressões de transição são menores. Nesse sistema foi encontrado transições do tipo ELV com ponto de bolha, ELL e ELLV. Também foi observado que com o aumento da temperatura, aumenta-se a pressão de transição de fase.

Figura 23 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 1:1



A Figura 24 mostra o diagrama pressão *versus* temperatura para dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo nas frações molares de dióxido de carbono de 0,750 até 0,990 e na razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1, em base livre de etanol, nas isotermas de 50, 60, 70 e 80 °C. Como é demonstrado na Figura 24, o ponto crítico da mistura encontra-se próximo da composição de 0,950 de CO₂, sendo que na mesma composição não foi possível conseguir miscibilidade da mistura na temperatura de 80 °C, por limitações do equipamento. Pode se perceber claramente que em concentrações menores e maiores de CO₂, as pressões de transição são menores. Nesse sistema foi encontrado transições do tipo ELV com ponto de bolha, ELL e ELLV.

Figura 24 - Diagrama P-T para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol razão molar etanol/L-lactídeo de 1,5:1.

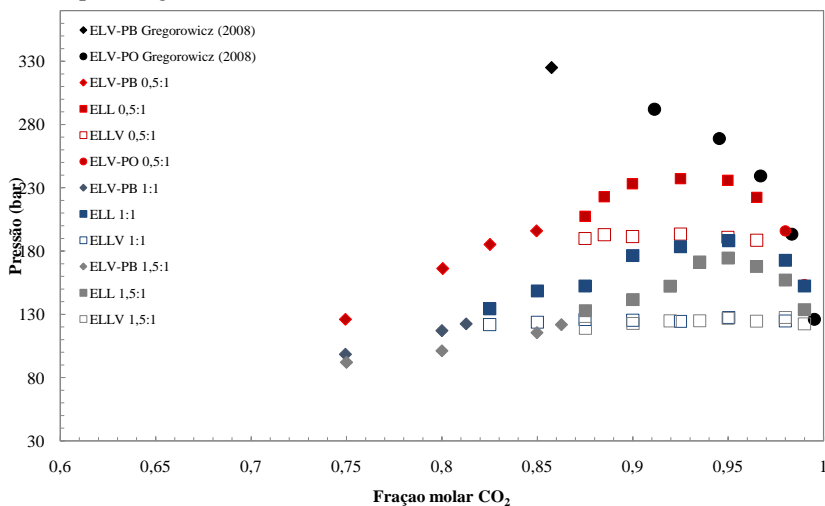


A partir dos diagramas P-x-y apresentados na Figura 13 (ver revisão bibliográfica, item 2.4.1.5) podemos notar que em temperaturas baixas ($T < T_c$ do etileno), observa-se apenas o comportamento de ELV. Porém em temperaturas maiores observa-se o aparecimento de imiscibilidade líquido-líquido. Com o aumento da temperatura, a região da imiscibilidade começa a diminuir até desaparecer. Existe uma semelhança com os diagramas encontrados nos três sistemas estudados. Podemos supor, portanto, que os dados obtidos nesse trabalho assemelham-se ao comportamento de fases referente ao Tipo V. Para a confirmação dessa suposição seriam necessários um maior número de dados em temperaturas inferiores e superiores as que foram estudadas para verificar o desaparecimento da imiscibilidade líquido-líquido. As temperaturas estudadas são todas acima da temperatura crítica do CO_2 ($T_c = 31,04 \text{ }^\circ\text{C}$). Em composições molares superiores a 0,990 de dióxido de carbono não foi possível observar qualquer alteração referente a transição de fases do sistema, devido a dificuldade na obtenção de dados experimentais a partir desta composição. Este fato foi também reportado por Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) que relataram a dificuldade de detectar experimentalmente as transições de fases ocorridas nesta região.

Na Figura 25 são apresentados dados obtidos neste trabalho para a isoterma de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para o sistema ternário dióxido de carbono +

L-lactídeo + etanol para as razões molares de etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. Estes dados são colocados em contraste com os dados obtidos da literatura para o sistema dióxido binário de carbono + L-lactídeo na temperatura de 50 ± 2 °C. Nos dados obtidos da literatura em concentrações de CO_2 menores do que as indicadas na figura não foram colocados dados para comparação já que os mesmos apresentavam transição de fase do tipo sólido-líquido, o que não é de interesse. Pode ser observada uma considerada redução na pressão de transição de fase com o aumento da concentração de etanol, fato esse que comprova que o etanol é um cossolvente eficiente na solubilização do sistema. É interessante observar que a presença do etanol promoveu o surgimento de uma imiscibilidade líquido-líquido.

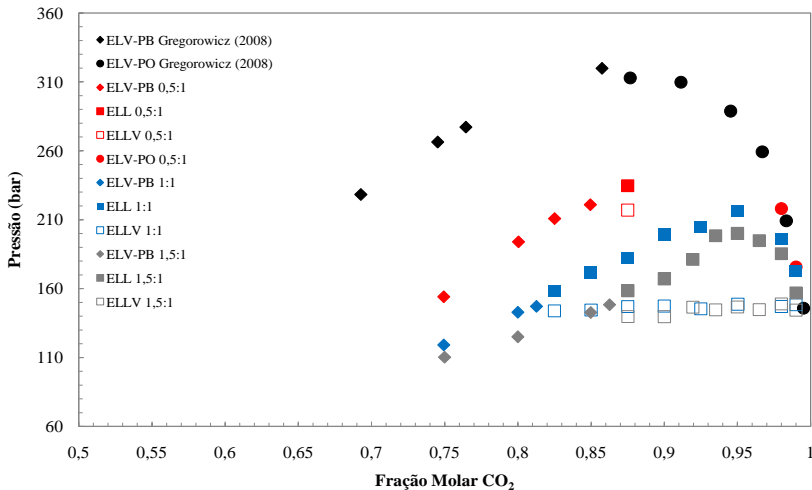
Figura 25 - Diagramas P-x para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, na temperatura de 50 °C, nas razões molares etanol/monômero de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 e dados experimentais da literatura determinados para o sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo obtidos por Gregorowicz (2008).



Na Figura 26 são apresentados dados obtidos neste trabalho para a isoterma de 60 °C para o sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol para as razões molares de etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. Estes dados são comparados com dados obtidos da literatura para o sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo na temperatura

de 60 ± 2 °C. Assim como foi observado na Figura 25 ocorreu facilidade na solubilização do sistema com o aumento da quantidade de etanol, comprovando que a escolha do etanol foi adequada.

Figura 26 - Diagramas P-x para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema ternário dióxido de carbono(1) + etanol(2) + L- lactídeo(3), em base livre de etanol, na temperatura de 60 °C, nas razões molares etanol/monômero de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 e dados experimentais da literatura determinados para o sistema binário dióxido de carbono + L-lactídeo obtidos por Gregorowicz (2008).



Em todos os sistemas estudados foi detectado o comportamento LCST, que é caracterizado pelo aumento da pressão de transição de fase com o aumento da temperatura. Esse tipo de comportamento pode ser explicado pelo efeito que ocorre no dióxido de carbono com o aumento da temperatura. O gás tende a expandir e dissolver o solvente orgânico (etanol), reduzindo assim a sua capacidade de solubilizar o sistema. Como consequência, maiores pressões são necessárias para atingir a região de uma única fase (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

No caso em que são utilizados solventes orgânicos com maior poder solvente sobre o monômero, o aumento da fração molar de monômero tem um efeito menor porque uma menor quantidade de solvente é necessária para a dissolução do monômero. Assim, a expansão do sistema, tanto devido a um aumento na temperatura ou um aumento na fração de CO_2 , tem um efeito menor sobre o aumento das pressões de

transição em comparação com casos nos quais o solvente orgânico tem menor poder solvente sobre o monômero (DEBIEN et al. 2013).

Com relação as transições LL, para o sistema aqui investigado, duas fases líquidas aparecem, uma rica em dióxido de carbono (pobre em monômero) e uma rica em solvente orgânico (rica em monômero). Nestes sistemas, os quais exibem um comportamento LCST um incremento na fração mássica de CO_2 até o ponto crítico, tende a *inchar* e dissolver o solvente orgânico, reduzindo o poder de solvatação do solvente. Como consequência, altas pressões são necessárias para manter as misturas em uma única fase (BENDER, 2008).

O dióxido de carbono é muito compressível em relação ao etanol e L-lactídeo. Quando ocorre um aumento na temperatura ou diminuição da pressão ocorrerá uma maior expansão do CO_2 do que do monômero e do solvente orgânico. Na expansão do dióxido de carbono ele ganha volume livre resultando em um aumento nas interações entre etanol e L-lactídeo. Deixando os segmentos de monômero e do solvente orgânico, o CO_2 pode expandir para uma nova fase aumentando o volume e a entropia da solução.

Assim como foi observado em sistemas envolvendo o comportamento de fases de polímeros com o dióxido de carbono como solvente e com a presença de solvente orgânicos (KALOGIANINIS; PANAYIOTOU; 2005, KALOGIANINIS; PANAYIOTOU; 2006, MAWSON et al. 1995, BENDER et al. 2010) o mesmo comportamento LCST foi encontrado.

Nos casos em que ocorrem o comportamento LCST, as forças interativas entre os componentes da mistura, que interferem na expansão e exclusão dos compostos e aumento do volume que depende da natureza das moléculas e da força molecular existente entre elas são as principais características que definem esse tipo de comportamento. Com o aumento da temperatura existe uma expansão muito maior do dióxido de carbono do que do monômero (MAWSON et al. 1995).

Presumindo que os dados obtidos nesse trabalho serão utilizados para reações de polimerização, é importante salientar que a presença de etanol mostrou-se favorável na redução da pressão necessária para se atingir uma região de única fase, onde ocorrerão as reações de polimerização. Além disso, o solvente orgânico pode atuar como propagador da reação, e ainda facilitar a separação dos produtos reacionais. O etanol poderá também ser utilizado como um iniciador da reação, podendo contribuir na separação do produto formado, uma vez que o polímero que será produzido não possui solubilidade no etanol.

A presença do etanol pode ser destacada por ele ser um solvente polar, diferentemente do CO_2 que é apolar. Como o monômero utilizado no trabalho também é polar, foi obtido um maior número de dados para os sistemas nos quais foram utilizadas as maiores concentrações de etanol, devido a afinidade entre esses dois compostos. Uma diminuição na composição de etanol causa um correspondente decréscimo na polaridade do sistema, reduzindo o poder de solvatação dos solventes (CO_2 e etanol) na mistura, sendo necessárias pressões mais elevadas para que o sistema permaneça em uma fase homogênea.

Segundo Rosso et al. (2013) para futuras reações de polimerização envolvendo esse sistema a região na qual se tem uma única fase é a mais desejável para que a reação ocorra devido ao catalisador heterogêneo normalmente utilizado, que nesse caso poderia ser uma enzima imobilizada. Nos dados determinados devido a forma dos diagramas de equilíbrio, um aumento na pressão de trabalho aumentaria a região homogênea, ou seja, com fase líquida, da mesma maneira que uma redução na pressão levaria ao encontro de duas fases heterogêneas.

A abordagem utilizada nesse trabalho na qual se tem o uso de célula de volume variável, no qual se utiliza reator com visão do interior do mesmo, permite a observação das alterações de equilíbrio de fases durante a reação, possibilitando a escolha de uma pressão favorável para os processos de polimerização.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, o estudo do comportamento de fases foi realizado para o sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo nas razões molares de etanol/L-lactídeo 0,5:1, 1:1 e 1,5:1, em base livre de etanol, na faixa de temperatura entre 50 e 80 °C, em uma faixa de composição de dióxido de carbono que variou de 0,7494 a 0,990, e na faixa de pressão entre 90 e 255 bar. As observações mostram que o aumento da razão molar etanol/L-lactídeo provocou uma diminuição nas pressões necessárias para que o sistema se encontrasse em uma única fase.

O etanol utilizado como cossolvente mostrou-se eficiente na solubilização do sistema, já que a sua adição ao sistema dióxido de carbono + L-lactídeo possibilitou a solubilização desse sistema em pressões menores do que aquelas reportadas na literatura sem a presença de um solvente orgânico. Em todas as isoterms estudadas ocorreu o surgimento de um envelope líquido-líquido. Somente na razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1 encontrou-se ponto de orvalho.

Todos os sistemas estudados demonstraram o tipo de comportamento LCST, caracterizado pelo aumento da pressão de transição de fases com o aumento da temperatura. Tais transições podem ser explicadas em termos da diferença do coeficiente de expansão entre o monômero e o solvente, neste caso entre o dióxido de carbono e o L-lactídeo.

Os dados reportados neste trabalho fornecem informações importantes para o desenvolvimento e otimização da síntese de polímeros em meio supercrítico, já que é através do entendimento dos fenômenos que ocorrem em altas pressões que teremos as informações necessárias para compreender os sistemas responsáveis pelas reações da polimerização.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das observações constatadas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se sugerir as seguintes considerações para trabalhos futuros na área:

- Em relação ao equipamento, implementação de um circuito de transmissão de imagens através de um vídeo para um microcomputador e automatização do controle da bomba de alta pressão através do mesmo microcomputador;
- Realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais obtidos, buscando prever o comportamento de fases destes sistemas e criando uma ferramenta guia para trabalhos diversos.
- Aplicar os conhecimentos obtidos até o momento na condução de reações de polimerização.
- Testar a aplicação de outro cossolvente orgânico a fim de verificar a ocorrência da redução das pressões de transição de fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J.; VARSHNEY, S. K. Polylactides – Chemistry, properties and green packaging technology: a review. **International Journal of Food Properties**. Vol. 14, p. 37-58, 2010.

ALBERTSSON, A.; SRIVASTAVA, R. K. Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 60, p. 1077-1093, 2008.

AL-AZEMI T.F.; KONDAVETI L.; BISHT K.S. Solventless enantioselective ring-opening polymerization of substituted ϵ -caprolactones by enzymatic catalysis, **Macromolecules**, Vol. 35 p. 3380-3386, 2002.

ARRAZOLA, R. G. et al. Lipase-catalyzed synthesis of poly-L-lactide using supercritical carbon dioxide. **J. Supercrit. Fluids**, Vol. 51, p. 197-201, 2009.

AURAS, R.; HARTE, B; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience** 2004, Vol. 4, pp. 835-864.

BENDER, J. P. Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Departamento de Ciências Agrárias, URI- Campus de Erechim, 2008.

BENDER, J. P. et al. Phase behaviour of binary systems of lactones in carbon dioxide. **J. Chem. Thermodynamics**, Vol. 42, p.48–53, 2010.

BENDER, J. P. et al. Phase behaviour of the ternary system {poly(ϵ -caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane} **J. Chem. Thermodynamics**, Vol. 42 p. 229–233, 2010.

BERGEOT, V.; TASSAING, T.; BESN, M. Anionic ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. **Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 28, p. 249-261, 2004.

BORSCHIVER, S.; M., ALMEIDA L. ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol. 18, n. 3, p. 256-261, 2008.

CANELAS, D. A.; BETTS, D. E.; DESIMONE, J. M. Dispersion Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide: Importance of Effective Surfactants. **Macromolecules**, Vol. 29, p. 2818-2821, 1996.

CANEVAROLO Jr. S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2004.

CEPPATELLI, M.; FREDIANI, M.; BINI, R. High-Pressure Reactivity of L,L-Lactide. **Journal of Physical Chemistry B**, Vol. 115, p. 2173-2184, 2011.

CHEN, S. J.; RADOSZ, M. Density-turned polyolefin phase equilibria. 1. Binary solutions of alternating poly(ethylene-propylene) in subcritical and supercritical propylene, 1-butene and hexane. Experimental and Flory Patterson model. **Macromolecules**, Vol. 25, p. 3089 – 3096, 1992.

CHEN, Z. et al. Determination and Correlation of Solubility Data and Dissolution Thermodynamic Data of L-Lactide in Different Pure Solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Vol. 58, p. 143-150, 2013.

CHENG Y. et al. Poly(lactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review. **Front. Chem. China**, Vol. 4, p. 259–64, 2009

CHRISAFIS, K. et al. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(ϵ - caprolactone) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Vol. 67 p. 2165–2174, 2007.

COOPER, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. **Journal Materials Chemistry**. Vol. 10, p. 207-234, 2000.

CORAZZA, M. L. Um estudo sobre equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor a altas pressões. Tese de Doutorado, (Doutor em Engenharia

Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, 2004.

DARIVA, C., Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Prolipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 2000.

DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. **Chemical Review**, Vol. 99, p. 495-541, 1999.

DEBIEN I. C. N. et al. High-pressure phase equilibrium data for the l-lactic acid + (propane + ethanol) and the l-lactic acid + (carbon dioxide + ethanol) systems. **J. of Supercritical Fluids**, Vol. 79, p. 27-31, 2013.

DOBZYNSKI P. Mechanism of 3-caprolactone polymerization and 3-caprolactone/ trimethylene carbonate copolymerization carried out with $Zr(Acac)_4$. **Polymer**, Vol. 48, p. 2263-2279, 2007.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 106, p. 213-282, 1995.

DOI, Y.; STEINBÜCHEL, A. **Biopolymer**. s.l: WILEY-VCH, 2002. p. 410. Vol. 4.

DRUMRIGHT, R. E.; GRUBER, P. R.; HENTON, D. E. Polylactic Acid Technology. **Advanced Materials**, Vol. 12, n. 23, p. 1841-1846, 2000.

DUDA, A. et al. Kinetics of the ring-opening polymerization of 6-, 7-, 9-, 12-, 13-, 16-, and 17-membered lactones. Comparison of chemical and enzymatic polymerizations. **Macromolecules**, Vol. 35, p. 4266-4270, 2002.

EMEL'YANENKO V. N.; VEREVKIN S. P.; PIMERZIN A. A. The Thermodynamic Properties of DL- and L-Lactides. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, Vol. 83, n. 12, p. 2013–2021, 2009.

ESPINOSA, Suzana N. Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización. 2001. 312 f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química) – Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Del Sur. Bahía Blanca - Argentina, 2001.

FONSECA J. M. S.; DOHRN R.; PEPER S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 300, p. 1–69, 2011.

FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 57, p. 1 - 33, 1990.

GARLOTTA, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). **Journal of Polymers and the Environment**, Vol. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GREGOROWICZ, J. Phase behaviour of L-lactide in supercritical carbon dioxide at high pressures. **J. of Supercritical Fluids**, Vol. 46, p. 105–111, 2008.

GROOT, W. et al. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. **John Wiley & Sons, Inc.**, p. 1-18, 2010.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**. Vol. 43, p. 4053-4074, 2007.

GUZMÁN-LAGUNES, F. et al. Enzymatic synthesis of poly-L-lactide in supercritical R134a. **J. of Supercritical Fluids**, Vol. 72 p. 186– 190, 2012.

GWON J. et al. Phase behaviour of the ternary mixture system of poly(L-lactic acid), dichloromethane and carbon dioxide. **J. Chem. Thermodynamics**, Vol. 55, p. 37–41, 2012.

HARRANE, A.; MEGHABAR, R.; BELBACHIR, M. Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by a proton exchanged montmorillonite clay. **Reactive & Functional Polymers**, Vol. 66, p. 1696 – 1702, 2006.

HARTMANN, H. High molecular weight polylactic acid polymers. [ed.] D. L. Kaplan. **Biopolymers from Renewable Resources**. s.l. : Springer-Verlag, p. 367-411, 1998.

HILE D. D.; PISHKO M. V. Ring-opening precipitation polymerization of poly(D,L-lactide-co-glycolide) in supercritical carbon dioxide. **Macromol. Rapid Commun.**, Vol. 20, p. 511–514, 1999.

HILE D. D.; PISHKO M. V. Emulsion Copolymerization of D,L-Lactide and Glycolide in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 39, p. 562–570, 2001.

HSIAO, Y. L. et al. Dispersion polymerization of methyl methacrylate stabilized with poly(1,1-dihydroperfluoro octyl acrylate) in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, Vol. 28, p. 8159-8166, 1995.

JÉRÔME, C.; LECOMTE, P. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Vol. 60, p. 1056-1076, 2008.

KALOGIANNIS, C. G.; PANAYIOTOU, C. G. Bubble and cloud points of the system poly(L-lactic acid) + carbon dioxide + dichloromethane. **Journal of Chemical Engineering Data**, Vol. 50, p. 1442 – 1447, 2005.

KALOGIANNIS, C. G.; PANAYIOTOU, C. G. Bubble and cloud points of the system poly(ϵ -caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane or chloroform. **Journal of Chemical Engineering Data**, Vol. 51, p. 107 – 111, 2006.

KOBAYASHI, S.; UYAMA, H.; KIMURA, S. Enzymatic polymerization. **Chemical Reviews**, Vol. 101, p. 3793-3818, 2001.

KONTOGEROGIS, G. M. et al. Prediction of liquid-liquid equilibrium for binary polymer solutions with simple activity coefficient models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Vol. 34, p. 1823 – 1834, 1995.

KRICHELDORF, H. R. Syntheses and application of polylactides. **Chemosphere**. Vol. 43, p. 49-54, 2001.

KUBOTA, K.; MURAKAMI, Y. Process for Producing Lactides and Process for Purifying Crude Lactides. **U.S. Patent** 5463086, 1995.

LANZA, M. Comportamento de fases dos óleos de oliva, soja e mamona em n-butano e propano e alta pressão. *Dissertação de Mestrado*. Erechim, RS, Brasil : Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2004.

LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, Vol. 30, p.321–328, 2012.

LEE, B.; KUK, Y. Phase Behavior of Poly(L-lactide) in Supercritical Mixtures of Dichloromethane and Carbon Dioxide. **J. Chem. Eng. Data**, Vol. 47, p. 367-370, 2002.

LEPILLEUR, C.; BECKMAN, E. J. Dispersion polymerization of methyl methacrylate in Supercritical CO₂. **Macromolecules**, Vol. 30, p. 745-756, 1997.

LICENCE, P. et al. Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant. **Green Chemistry**, Vol. 5, p. 99–104, 2003.

LOEKER F.C. Enzyme catalyzed ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, Vol. 37 p. 2450-2453, 2004.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Vol. 2 n. 11, p.42-6, 1999.

MAWSON, S. et al. Formation of Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions. **Macromolecules**, Vol. 28, n. 9, p. 3182-3191, 1995.

MUKHOPADHYAY, M. Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide: CRC Press, 2000.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L.P.B.M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer

melts: Processing aspects and applications. **Prog. Polym. Sci.**, Vol. 31, p. 19–43, 2006.

NARAJAN R. Drivers & Rationale for Use of Biobased Materials Based on Life Cycle Assessment (LCA). **GPEC** Paper Abstract #18, 2004.

NDIAYE, P. M. Equilíbrio de Fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂ propano e n-butano. Tese de Doutorado – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

NIEUWENHUIS J. Synthesis of Polylactides, Polyglycolides and Their Copolymers. **Clinical Materials**. Vol. 10, p. 59-67, 1992.

NOZIROV, F. et al. ¹H and ¹³C NMR Studies of Molecular Dynamics in the Biocopolymer of Glycolide and ε-Caprolactone. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, Vol. 22, p. 19-28, 2002.

NORDISK, N. Characteristics of immobilized lipase in ester synthesis and effects of water and temperature in various reactions, **Technical Report A-** 05948, 1992.

NUMATA, K. et al. Branched Poly(lactide) Synthesized by Enzymatic Polymerization: Effects of Molecular Branches and Stereochemistry on Enzymatic Degradation and Alkaline Hydrolysis. **Biomacromolecules**, Vol. 8, p. 3115-3125, 2007.

OLIVEIRA, D. et al. Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Vol. 115 p. 113–116, 2004.

PONTE, M. N. Phase equilibrium-controlled chemical reaction kinetics in high pressure carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, Vol. 47, p. 344–350, 2009.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria, 3 ed., **Prentice Hall**, Upper Saddle River, N. M., 1999.

RACKETT H.G. Equation of State for Saturated Liquids, **J. Chem. Eng. Data**, Vol. 15, p. 514-517, 1970.

ROBERT, J. L.; AUBRECHT, K. B. Ring-Opening Polymerization of Lactide To Form a Biodegradable Polymer. **Journal of Chemical Education**, Vol. 2, n. 85 p. 258-260, 2008.

ROSSO, S. R. C. et al. Enzymatic synthesis of poly(ϵ -caprolactone) in supercritical carbon dioxide medium by means of a variable-volume view reactor. **J. of Supercritical Fluids**, Vol. 79 p. 133-141, 2013.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L., Liquids and Liquids Mixtures. **Butterworth Scientific**: London, 1982.

SCHULZE B.; WUBBOLTS M.G. Biocatalysis for industrial production of fine chemicals, **Current Opinion in Biotechnology**, Vol. 10, p. 609–615, 1999.

SUN, Y. editor. Supercritical fluid technology in materials science and engineering: Synthesis, properties, and applications. New York: Marcel Dekker; 2002.

TANG, Z.; GIBSON, V. C. rac-Lactide polymerization using aluminum complexes bearing tetradentate phenoxy-amine ligands. **European Polymer Journal**, p. 150-155, 2007.

TANIGUCHI, M. et al. Extraction of oils from wheat germ with supercritical carbon dioxide. **Agric. Biol. Chem.**, Vol. 49, p. 2367-2372, 1985.

THAKUR, K. A. M. *et al.* A Quantitative Method for Determination of Lactide Composition in Poly(lactide) Using ^1H NMR. **Anal. Chem**, Vol. 21,n. 60, p. 4303-4309, 1997.

TRURECHT, K. J. et al. Kinetics of enzymatic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, Vol. 39, n. 23, p. 7967 – 7972, 2006.

UMARE, P. S. et al. Catalytic ring opening polymerization of l-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol. 268, p. 235-243, 2007.

URAYAMA, H.; MOON, S.I.; KIMURA, Y. Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. **Macromol. Mater. Eng.**, Vol. 288, p. 137–143, 2003.

VIEIRA DE MELO, S.A.B, Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico. Tese de Doutorado, (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1997.

WHANG, K., et al. A novel method to fabricate bioabsorbable scaffolds. **Polymer**, Vol. 36, n.4, p. 837-842, 1995.

XU, Q.; WAGNER, K.; DAHMEN, N. Vapor-liquid equilibria of different lactones in supercritical. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 26, p. 83-93, 2003.

YOSHIKI, Y.; TOMOHIRO, A. Method for Purification of Lactide. **U.S. Patent** 5502215, 1996.

ZHANG J.; JIANG L.; ZHU L. Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends. **Biomacromolecules**, Vol. 7, p. 1551-1561, 2006.

APÊNDICE A – Tabelas com composição absoluta para os dados experimentais.

Tabela A1 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 0,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 3.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,7494	0,6663	0,2227	0,1110
0,7992	0,7260	0,1824	0,0916
0,8252	0,7587	0,1607	0,0806
0,8492	0,7900	0,1398	0,0702
0,8750	0,8235	0,1177	0,0588
0,8851	0,8366	0,1087	0,0547
0,8999	0,8570	0,0953	0,0477
0,9248	0,8914	0,0724	0,0362
0,9499	0,9263	0,0489	0,0248
0,9800	0,9706	0,0198	0,0096
0,9900	0,9849	0,0100	0,0051

x'_1 = fração molar de dióxido de carbono para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol.

x_1 = fração molar absoluta para o dióxido de carbono.

x_2 = fração molar absoluta para o etanol.

x_3 = fração molar absoluta para o L-lactídeo.

Tabela A2 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,7494	0,5990	0,2004	0,2006
0,8000	0,6661	0,1667	0,1672
0,8127	0,6844	0,1578	0,1578
0,8250	0,7015	0,1490	0,1495
0,8500	0,7389	0,1306	0,1305
0,8750	0,7774	0,1111	0,1115
0,9000	0,8182	0,0909	0,0909
0,9250	0,8606	0,0697	0,0697
0,9503	0,9053	0,0473	0,0474
0,9800	0,9602	0,0196	0,0202
0,9900	0,9801	0,0099	0,0100

x'_1 = fração molar de dióxido de carbono para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol.

x_1 = fração molar absoluta para o dióxido de carbono.

x_2 = fração molar absoluta para o etanol.

x_3 = fração molar absoluta para o L-lactídeo.

Tabela A 3 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), para a razão molar etanol/L-lactídeo 1,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,7500	0,5455	0,1818	0,2727
0,8000	0,6153	0,1539	0,2308
0,8498	0,6935	0,1225	0,1840
0,8626	0,7151	0,1140	0,1709
0,8752	0,7371	0,1052	0,1577
0,9001	0,7829	0,0869	0,1302
0,9196	0,8207	0,0717	0,1076
0,9351	0,8522	0,0591	0,0887
0,9500	0,8836	0,0465	0,0699
0,9649	0,9167	0,0333	0,0500
0,9800	0,9515	0,0194	0,0291
0,9900	0,9755	0,0098	0,0147

x'_1 = fração molar de dióxido de carbono para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + etanol (2) + L-lactídeo (3), em base livre de etanol.

x_1 = fração molar absoluta para o dióxido de carbono.

x_2 = fração molar absoluta para o etanol.

x_3 = fração molar absoluta para o L-lactídeo.