



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

João Paulo Bender

EQUILÍBRIO DE FASES DO MONÔMERO L,L-LACTÍDEO EM
ALTAS PRESSÕES:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

FLORIANÓPOLIS - SC
2014

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

João Paulo Bender

**EQUILÍBRIO DE FASES DO MONÔMERO L,L-LACTÍDEO EM
ALTAS PRESSÕES:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

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

Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Salvador. Ferreira

**FLORIANÓPOLIS - SC
2014**

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

Bender, João Paulo

Equilíbrio de Fases do Monômero l,l-Lactídeo em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem / João Paulo Bender; orientador, José Vladimir de Oliveira / coorientadora, Sandra Regina Salvador Ferreira – Florianópolis, SC; 2014.

201 pg.

Tese (doutorado) - 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. Propano. 5. Etanol. 6. Modelagem termodinâmica. I. Oliveira, José Vladimir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

João Paulo Bender

**EQUILÍBRIO DE FASES DO MONÔMERO L,L-LACTÍDEO EM
ALTAS PRESSÕES:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor em Engenharia de Alimentos**, área de concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Orientador

Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Salvador Ferreira
Coorientadora

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Prof. Dr. Wagner Luiz Priamo

Prof. Dr. Eduardo Cassel

Prof^a. Dr^a. Débora de Oliveira

Dr^a. Sibeles Recco Rosso Comim

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Florianópolis 19 de setembro de 2014.

Dedico este trabalho:

*A minha esposa, Joane Marcon
A meus pais, Nilson Bender e Maria Carmen Bender.*

Querida família!

Aqui finda mais um importante passo que iniciamos juntos. Vocês contribuíram para a realização de cada etapa deste trabalho. Suas palavras de incentivo garantiram meu equilíbrio ao longo desses anos e deram-me energia para chegar aqui.

Muitíssimo obrigado por tudo que fazem por mim e por estarem sempre presentes ao meu lado.

“Obrigado Senhor por ter colocado pessoas como vocês ao meu lado”

*“Prefiram a minha instrução à prata, e o conhecimento ao ouro puro,
pois a sabedoria é mais preciosa do que rubis.”*
(Provérbios 8: 10-1)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado iluminando meus caminhos.

Aos meus orientadores, Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira e ao Dr. José Vladimir de Oliveira. Agradeço-lhes por terem aceitado mais este desafio, pela amizade, incentivo, pensamentos positivos e confiança ao longo do tempo. Expresso aqui, meu respeito e admiração a estes profissionais, agradeço a oportunidade de termos dividido o mesmo grupo de pesquisa.

Ao prof. Marcos Lúcio Corazza, pelas contribuições neste trabalho, por sua amizade, paciência, dedicação e pelas proveitosas discussões que sempre tivemos. Fica aqui minha eterna gratidão.

Ao prof. Marcelo Lanza e ao seu orientado, Evertan A. Rebelatto, pela desmedida contribuição no desenvolvimento desta tese.

À Universidade Federal de Santa Catarina. Pela oportunidade da realização de mais esse projeto profissional.

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim. Pela recepção e disponibilidade de utilização de suas instalações, as quais foram fundamentais para a realização desta tese.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Erechim, pela liberação para a realização de algumas etapas deste projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Pelo apoio financeiro.

À secretaria do programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos, pela atenção recebida ao longo desses quatro anos.

À prof. Débora de Oliveira e ao prof. Marco Di Luccio, sempre muito atenciosos e dispostos a ajudar.

Por fim, deixo aqui um agradecimento especial àquele que me concedeu minha primeira bolsa de iniciação científica, que me orientou no Mestrado e no Doutorado, prof. José Vladimir de Oliveira. Agradeço pela sua amizade, pelo incentivo constante e pelo apoio intelectual ao longo desses 13 anos.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

EQUILÍBRIO DE FASES DO MONÔMERO L-LACTÍDEO EM ALTAS PRESSÕES: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

João Paulo Bender

Palavras-chave: equilíbrio de fases; L-lactídeo; propano; etanol; modelagem termodinâmica.

A demanda em larga escala por materiais poliméricos biodegradáveis produzidos a partir de processos limpos, possibilitando a obtenção de produtos livres de resíduos tóxicos, tanto para a aplicação na área farmacêutica quanto alimentícia, possibilitou que processos de polimerização em meio atóxico e mediado por enzimas se tornassem atrativos. Enquanto a maioria dos processos tradicionais de polimerização utiliza como catalisador compostos metálicos tóxicos, que podem deixar traços de resíduos nos produtos, os processos enzimáticos utilizam catalisadores biológicos, considerados ecologicamente corretos. O poli(L-lactídeo), classificado como um polímero biodegradável, biocompatível e bioreabsorvível é empregado com frequência em aplicações nas áreas médica, farmacêutica e alimentícia. Excetuando as pesquisas com dióxido de carbono, o emprego de propano como meio para as reações de polimerização carece de informações, tanto no que tange ao comportamento de fases dos componentes envolvidos nas reações quanto à investigação das variáveis de processos que afetam tais reações. A utilização de gases pressurizados como o propano em substituição ao uso de dióxido de carbono apresenta como principal vantagem a operação em pressões moderadas. Neste sentido, o objetivo geral desse trabalho foi estudar o comportamento de fases a altas pressões do sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1, 5:1 e 3:1, visando à obtenção de dados para a condução do processo de polimerização em fluidos pressurizados. Os experimentos foram realizados usando uma célula de volume variável numa faixa de temperatura de 50 a 80 °C. Nos sistemas investigados foram observadas

transições de fase do tipo líquido-vapor ponto de bolha, sendo que nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 7:1 a 3:1 pode-se observar, dependendo da composição do sistema, a reação do L-lactídeo em dímeros e oligômeros de L-lactídeo. Para a razão molar 3:1, na composição investigada, não foi possível visualizar uma região de fase homogênea. Diagramas $P-x$ e $P-T$ foram construídos para os sistemas analisados. Para todas as razões molares de etanol/L-lactídeo investigadas um incremento na temperatura do sistema e/ou um aumento na composição de propano conduziu a pressões de transição mais elevadas. Além disso, para a faixa de composição estudada, pressões moderadas de até 32,0 bar foram encontradas para a completa solubilização do sistema. O sistema ternário investigado neste trabalho e o sistema dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol, obtido por Rebelatto (2014), foram modelados utilizando a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler, PR(WS). A equação de PR(WS) foi capaz de correlacionar, de forma quantitativa, os diagramas de fases do sistema propano + L-lactídeo + etanol. Já, para a modelagem do sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol, a equação de PR(WS) conseguiu descrever o equilíbrio de fases de forma qualitativa. Os dados apresentados neste trabalho fornecem informações importantes para o desenvolvimento, simulação, otimização e condução dos processos de síntese de polímeros em fluidos pressurizados.

ABSTRACT

Abstract of Thesis presented to Food Engineering Program of the Federal University of Santa Catarina for the degree of Doctor in Food Engineering.

PHASE EQUILIBRIUM L-LACTIDE MONOMER AT HIGH PRESSURES: EXPERIMENTAL DATA AND MODELING

João Paulo Bender

Keywords: phase equilibrium; L-lactide; propane; ethanol; thermodynamic modeling.

The demand for large-scale biodegradable polymeric materials produced from clean processes, allowing obtaining products free of toxic residues, both for the application in the pharmaceutical field as food, enabled polymerization processes mediated through non-toxic enzymes become attractive. While traditional processes use as polymerization catalyst metal compounds that may leave toxic residues in the product, the enzymatic processes using biological catalysts, which are considerable environmentally friendly. The poly(L-lactide), classified as biodegradable, biocompatible and bioresorbable polymer, is employed frequently in applications in the medical, pharmaceutical and food industries. Except for research on carbon dioxide, the use of propane as a means for polymerization reactions, lacks of information both in terms of the phase behavior of the components involved in the reactions as the investigation of the process variables that affect such reactions. The use of pressurized gases such as propane to replace the use of carbon dioxide presents the main advantage to be operated at moderate pressures. In this sense, the general aim of this thesis was to study the phase behavior at high pressures of the ternary system propane + ethanol + L-lactide, at the molar ratios ethanol/L-lactide of 9:1, 7:1, 5:1 and 3:1 in order to obtain data for the conduct of the polymerization process in pressurized fluids. The experiments were performed using a cell of variable volume over a temperature range from 50 to 80 °C. In the investigated systems the liquid-vapor bubble point phase transition type was observed. Whereas at the ethanol/L-lactide molar ratios of 7:1 to 3:1, depending on the composition of the system, the reaction of lactide in dimers and oligomers of L-lactide can be observed. For the 3:1 molar ratio, the composition investigated, it was not possible to view a region of a homogeneous phase. P - x and P - T diagrams were constructed for the

systems analyzed. For all ethanol/L-lactide molar ratios investigated, an increase in the temperature of the system and/or an increase in the propane composition lead to higher pressures transitions. Additionally, for the whole composition range studied, moderate pressures up to 32.0 bar were found to fully solubilize the system. The ternary system investigated in this work and the system carbon dioxide + L-lactide + ethanol, obtained by Rebelatto (2014), were modeled using the Peng-Robinson with the mixing rule of Wong-Sandler, PR(WS). The PR (WS) equation was able to correlate quantitatively, the phase diagrams of the system propane + ethanol + L-lactide. While that the modeling of the system carbon dioxide + L-lactide + ethanol, the PR (WS) equation was able to describe the phase equilibrium in a qualitative manner. The data presented in this study provide important information for development, simulation, optimization and conduction of the synthesis of polymers in pressurized fluids.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>AD</i>	<i>Absolute Deviation</i>
α_{∞}^E	Energia livre de Helmholtz a pressão infinita
a_{ij}	Parâmetro de atração das equações de estado cúbicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Standard for Testing and Methods</i>
b_{ij}	Parâmetro de repulsão das equações de estado cúbicas
BR	Banho de Recirculação
CALB	Lipase B de <i>Candida Antarctica</i>
CSP	<i>Critical Solution Pressure</i>
CST	<i>Critical Solution Temperature</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDE	Equação de Estado
ELF	Equilíbrio Líquido-Fluido
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
e-ROP	<i>Enzymatic Ring-Opening Polymerization</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FO	Função Objetivo
FSC	Fluido Supercrítico
G^E	Energia molar de Gibbs em excesso
g_{ij}	Parâmetro de Interação do modelo NRTL
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
GRAS	<i>Generally Recognized As Safe</i>
<i>IP</i>	Índice de polidispersão
k_{ij}	Parâmetro de interação binário da regra de mistura de vdW
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
l_{ij}	Parâmetro de interação binário da regra de mistura de vdW
<i>M</i>	Massa molar
M_n	Massa molar numérica média
MPs	Micropartículas
M_w	Massa molar ponderal média
<i>n</i>	Número de pontos experimentais
<i>nc</i>	Número de componentes na mistura
nobs	Número de observações
NRTL	<i>Non-Randow-Two-Liquid</i>
NY11	Nylon 11
<i>P</i>	Pressão

\bar{P}	Pressão média em cada temperatura
PB	Ponto de Bolha
PBS	Poli(succinato de butileno)
P_c	Pressão crítica
P^{calc}	Pressão calculada
PCL	Poli(caprolactona)
PDLA	Poli(D-lactídeo)
PDLLA	Poli(D,L-lactídeo)
PE	Polietileno
P^{exp}	Pressão experimental
PGA	Poli(glicolídeo)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
P_i	Pressão experimental medida em uma determinada condição de P e x
PLA	Poli(L-lactídeo) ou Poli(L-ácido láctico)
PLLA	Poli(L,L-lactídeo) ou Poli(L,L-ácido láctico)
PO	Ponto de Orvalho
PR	Peng-Robinson
R	Constante Universal dos Gases Ideais ($83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
$rmsd$	<i>root mean square deviation</i>
ROP	<i>Ring-Opening Polymerization</i>
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_r	Temperatura reduzida
UCEP	<i>Upper Critical End Point</i>
UNIFAC	UNIQUAC-Functional-group-Activity-Coefficients
UNIQUAC	<i>Universal-Quase-Chemical</i>
V	Volume molar total
vdW	van der Waals
vdW1	van der Waals uniparamétrica
vdW2	van der Waals biparamétrica
WS	Wong-Sandler
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
z_i	Composição global do componente i

α_{ij}	Parâmetro de Interação do modelo NRTL
γ_i	Coefficiente de Atividade do Componente i na Mistura
$\Delta_{fus}H$	Entalpia de fusão
$\Delta_{fus}S$	Entropia de fusão
v_m	Volume molar ou Volume específico
ρ	Massa específica
ρ_C	Densidade crítica
σ	Desvio padrão experimental
ω	Fator acêntrico
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de Fugacidade do Componente i na Mistura
\hat{f}_i^α	Fugacidade do Componente i na mistura

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Diferentes isômeros do L-lactídeo	44
Figura 2.2 – Rotas de obtenção do lactídeo e poli(lactídeo) a partir do ácido láctico	45
Figura 2.3 – Diagrama de fases do L-lactídeo em função da pressão e temperatura. Os símbolos sólidos indicam uma transição de fase cristalina entre a fase I e fase II, enquanto que os marcadores vazios indicam uma região de instabilidade de L-lactídeo. O símbolo cruz indica a fusão, na ausência de reatividade, e o símbolo quadrado vazio indica simultaneamente fusão e reação. As linhas contínuas representam a linha de tendência.....	47
Figura 2.4 – Inter-relação entre polímeros biodegradáveis e polímeros de base biológica.....	49
Figura 2.5 – Estrutura dos poliésteres alifáticos, PGA, PLA, PCL e PHB	51
Figura 2.6 – Rotas de síntese para obtenção de poli(lactídeos) e poli(ácido láctico).....	55
Figura 2.7 – (a) Demonstração gráfica da variação da densidade do CO ₂ puro. (b) Representação esquemática da variação a partir do equilíbrio gás-líquido ($T < T_c$) para fluido supercrítico ($T > T_c$), onde a substância é aquecida até sua temperatura crítica na pressão acima da P _c (COOPER, 2000)	63
Figura 2.8 – Avaliação da atividade enzimática da lipase Novozym 435 em propano, n-butano e em dióxido de carbono pressurizados.....	67
Figura 2.9 – Diagrama de fases para um sistema ternário constituído por polímero + solvente + antissolvente. As imagens acima e abaixo do ponto crítico foram obtidas durante a precipitação do poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo) em duas regiões do diagrama.....	70
Figura 2.10 – Equilíbrio sólido-fluido (S+F→F) e líquido-vapor (L+V→V ou L+V→L) para uma composição constante da mistura L-lactídeo (x_1) e dióxido de carbono (x_2). ■, S+F→F, $x_1 = 0,0092$; □, L+V→V, $x_1 = 0,0048$; ▲, Δ, L+V→V, $x_1 = 0,1232$; ▼, S+F→F, $x_1 = 0,4106$; , L+V→V, $x_1 = 0,4106$; ●, ponto crítico do dióxido de carbono; ○, pressão de vapor do dióxido de carbono puro.....	73
Figura 2.11 – Diagramas de fases de sistemas binários	76

Figura 2.12 – Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I.....	77
Figura 2.13 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ dos diagramas de fases do Tipo II.....	79
Figura 2.14 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ do diagramas de fases do Tipo III	80
Figura 2.15 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ do diagrama de fases do Tipo V	82
Figura 2.16 – Comportamento de fases do sistema etileno/metanol.....	82
Figura 2.17 – Diagrama esquemático do aparato experimental de equilíbrio de fases	87
Figura 2.18 – Vista geral da unidade de equilíbrio de fases	89
Figura 2.19 - Detalhe da célula mostrando o posicionamento do termopar	90
Figura 2.20 – Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama $P-x$. z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida; y_1 = composição do componente 1 na fase fluida	93
Figura 2.21 – Curva da análise de DSC para o L-lactídeo utilizado neste trabalho	96
Figura 2.22 – Análise de GPC para duas amostras de L-lactídeos, provenientes de lotes diferentes, porém de mesmo fornecedor.....	98
Figura 2.23 – Diagrama $P-x$ para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 9:1.....	108
Figura 2.24 – Fases encontradas no diagrama da Figura 2.23. 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) Precipitação da fase sólida, rica em L-lactídeo, quando a temperatura do sistema é reduzida para 50 °C, na composição molar de 80% de propano	108
Figura 2.25 – Diagrama $P-x$ para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 7:1.....	109

Figura 2.26 – Diagrama $P-x$ para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 5:1.....	111
Figura 2.27 – Diagrama $P-T$ para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na fração molar de propano de 0,900 e nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1 e 5:1.....	112
Figura 2.28 – Diagrama $P-T$ para sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1 e frações molares de propano(1) entre 0,900 e 0,990 .	113
Figura 2.29 – Diagrama pressão versus razão molar etanol/propano para diferentes isotermas e na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1	114
Figura 2.30 – Diagrama $P-x_1$ para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho - para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na razão molar 3:1 e temperatura de 60°C - com dados reportados na literatura para o sistema CO ₂ (1) + L-lactídeo(2) com e sem a presença de etanol	115
Figura 2.31 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho{propano(1) + etanol(2) +L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura	116
Figura 2.32 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho{propano(1) + etanol(2) +L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura	117
Figura 2.33 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho{propano(1) + etanol(2) +L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 5:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura	118
Figura 2.34 – Análise de GPC para o L-lactídeo puro, para amostra do equilíbrio de fases na composição de 85% de propano (razão molar etanol/L-lactídeo 3:1) e amostra de polímero com massa molecular de 500 Da.....	120

Figura 2.35 – Zoom para análise de GPC do L-lactídeo puro e da amostra de equilíbrio de fases referente à composição de 85% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo 3:1	121
Figura 2.36 – Análise de DSC do L-lactídeo puro e da amostra de equilíbrio de fases referente à composição de 85% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo 3:1	121
Figura 3.1 – Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pelas diferentes abordagens de otimização. (a) Algoritmo PSO, abordagem <i>a</i> . (b) Algoritmo combinando PSO e Simplex, abordagem (b).....	143
Figura 3.2 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b	144
Figura 3.3 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b	145
Figura 3.4 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b	146
Figura 3.5 – Diagrama P-x-y para o sistema propano + metanol a 313 K. Símbolos representam os dados experimentais, ELV, e a linha contínua representa o modelo PR com regra de mistura uniparamétrica.....	147
Figura 3.6 – P-x-y diagrama para o sistema binário {propano(1) + etanol(2)} reportado na literatura. Linhas contínuas e pontilhadas denotam os pontos de bolha (PB) e pontos de orvalho (PO), respectivamente, calculados pelo modelo PR(WS). Os parâmetros de interação binária são apresentados na Tabela 3.3	150
Figura 3.7 – Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pela equação de Peng-Robinson utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler para o sistema propano + etanol + L-lactídeo; parâmetros do modelo ajustados conforme <i>caso (1)</i>	151

Figura 3.8 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o <i>caso (1)</i> e <i>caso (2)</i> , respectivamente.....	152
Figura 3.9 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o <i>caso (1)</i> e <i>caso (2)</i> , respectivamente.....	153
Figura 3.10 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o <i>caso (1)</i> e <i>caso (2)</i> , respectivamente.....	154
Figura 3.11 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)}utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente	155
Figura 3.12 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)}utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas	

contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente.....	156
Figura 3.13 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)}utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente.....	157
Figura 3.14 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem combinando Gás ideal com o modelo NRTL.....	159
Figura 3.15 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem combinando gás ideal com o modelo NRTL.....	160
Figura 3.16 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem combinando gás ideal com o modelo NRTL.....	161
Figura 3.17 Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pela equações de estado de PR(WS) e SRK para o sistema propano + etanol + L-lactídeo; parâmetros do modelo ajustados conforme as Tabelas 3.5 e 3.6, respectivamente	164
Figura 3.18 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 1,5:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS) e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido	164
Figura 3.19 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 1,1:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS)	

e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido..... 165

Figura 3.20 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 0,5:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS) e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido..... 165

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades termodinâmicas do L-lactídeo e D-lactídeo (0,1 MPa).....	46
Tabela 2.2 – Características do L-lactídeo investigado.....	86
Tabela 2.3 – Propriedades termodinâmicas do L-lactídeo (1 atm).....	97
Tabela 2.4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,9:1	101
Tabela 2.5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,2:1	103
Tabela 2.5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,2:1 (Conclusão).....	104
Tabela 2.6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 5:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 1,6:1	105
Tabela 2.7 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 3:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 1:1	106
Tabela 3.1 – Propriedades críticas, fator acêntrico e massa molar dos componentes.....	140
Tabela 3.2 – Parâmetros de interação da EDE-PR(vdW2) para o sistema ternário utilizando duas abordagens: abordagem (a), utilizando apenas o algoritmo de otimização PSO; abordagem (b), combinando os dois algoritmos de otimização, PSO e Simplex	141
Tabela 3.3 – Parâmetros de interação da EDE-PR(WS) para o sistema ternário propano + etanol + L-lactídeo ajustados por dois caminhos: <i>Caso (1)</i> , os parâmetros do modelo foram ajustados à dados experimentais do sistema ternário obtidos neste trabalho; <i>Caso (2)</i> , os	

parâmetros binários com subíndice 1-2, referente aos componentes propano e etanol, respectivamente, foram ajustados a dados experimentais reportados na literatura (Zabaloy, et al. 1994 e Joung, et al. 2004); os demais parâmetros foram ajustados à dados experimentais do sistema ternário, obtidos neste trabalho. O parâmetro α_{ij} foi mantido constante, $\alpha_{ij} = 0,3$ 148

Tabela 3.4 – Parâmetros de interação do modelo NRTL para o sistema ternário 158

Tabela 3.5 – Parâmetros de interação binária do modelo PR(WS) para o sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo 162

Tabela 3.6 – Parâmetros de interação binária do modelo SRK para o sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo 163

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	35
1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	35
1.2 OBJETIVOS	39
1.2.1 Objetivo geral.....	39
1.2.2 Objetivos específicos	40
1.3 ESCOPO	40
CAPÍTULO 2 - MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	43
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	43
2.1.1 Introdução	43
2.1.2 Lactídeos	43
2.1.3 Polímeros	48
2.1.4 Poli(L-lactídeo).....	52
2.1.5 Polimerização.....	55
2.1.6 Uso de fluidos pressurizados na polimerização	62
2.1.7 Comportamento de fases em fluidos pressurizados	68
2.1.8 Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases	83
2.1.9 Considerações à respeito do estado da arte	84
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	86
2.2.1 Materiais	86
2.2.2 Aparato experimental.....	87
2.2.3 Procedimento experimental.....	90
2.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura - Differential Scanning Calorimetry – (DSC).....	94
2.2.5 Cromatografia de permeação em gel (Gel Permeation Chromatography)	94
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
2.3.1 Caracterização do L-lactídeo	95

2.3.2	Análise de DSC para o L-lactídeo	95
2.3.3	GPC do L-lactídeo	98
2.3.4	Equilíbrio de fases	98
CAPÍTULO 3 - MODELAGEM TERMODINÂMICA		123
3.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	123
3.1.1	Introdução.....	123
3.1.2	Equações de Estado Cúbicas	124
3.1.3	Regras de Misturas	128
3.1.4	Modelos para o coeficiente de atividade.....	131
3.1.5	Estimação dos Parâmetros do Modelo PR(Ws)	133
3.1.6	Formulação do problema de equilíbrio	137
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	140
3.2.1	Modelagem do sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol	140
3.2.2	Modelagem do sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol.....	162
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		169
4.1	CONCLUSÕES	169
4.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	170
4.3	Produção intelectual decorrente da execução deste trabalho	171
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		173
APÊNDICES		193
APÊNDICE A – ANÁLISE DE GPC PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DO PICO (1), APRESENTADO NA FIGURA 4.11, REFERENTE À AMOSTRA DE EQUILÍBRIO DE FASES, COMPOSIÇÃO DE 85% DE PROPANO E RAZÃO MOLAR ETANOL/L-LACTÍDEO 3:1		
		193
APÊNDICE B – ANÁLISE DE GPC PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DO PICO (2), APRESENTADO NA FIGURA 4.11, REFERENTE À AMOSTRA DE EQUILÍBRIO DE		

FASES, COMPOSIÇÃO DE 85% DE PROPANO E RAZÃO MOLAR ETANOL/L-LACTÍDEO 3:1	195
APÊNDICE C – ARTIGO APROVADO NO COBEQ 2014.....	196
APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS.....	199
APÊNDICE E – ARTIGO ACEITO NA JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS.....	201

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

A demanda por materiais poliméricos de alta qualidade, associada à busca intensa pela utilização de tecnologias que causem um menor impacto ao meio ambiente, vêm mobilizando cientistas, ambientalistas e setores industriais. Este cenário reflete diretamente nos processos industriais, uma vez que a qualidade do produto final e a poluição gerada pelos mesmos estão associadas à tecnologia empregada na sua produção. As tecnologias tradicionais e procedimentos que eram inquestionáveis tornam-se agora focos da atenção de muitas pesquisas, visto que segmentos de mercado, que apresentam uma grande conscientização da população pela preservação do meio ambiente, se disponibilizam a pagar mais por um produto não poluidor.

Os polímeros possuem um papel imprescindível na sociedade moderna, estando presentes em praticamente todos os setores da economia. Em função do avanço tecnológico, esses materiais têm aplicações em várias áreas, a saber: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletrodomésticos, automotiva, etc. (BORSCHIVER et al., 2008).

Todavia, os polímeros mais utilizados nas áreas supracitadas são de origem petroquímica, ou seja, de fontes não renováveis, necessitando de um longo tempo de decomposição. À medida que os polímeros biodegradáveis se tornem competitivos em relação a custo e desempenho, poderão substituir gradualmente a gama de polímeros provenientes do petróleo.

Dentre os vários polímeros biodegradáveis em estudo podemos destacar o poli(L-lactídeo) (PLLA) - classificado como material renovável, relativamente hidrofóbico, inodoro, não volátil e seguro pela *Food and Drug Administration* (FDA) - o qual tem sido alvo de muitas pesquisas no mundo inteiro (CEPPATELLI et al., 2011; TOKIWA et al., 2006; SOSNOWSKI et al., 1996; LEE et al., 2000; MA; OKUDA, 2005). Este destaque está relacionado com a gama de produtos sintetizados a partir do PLLA, uma vez que, dependendo do método de síntese utilizado, podem-se obter materiais com diferentes propriedades

químicas e físicas. Tal flexibilidade permite a obtenção de um PLLA com propriedades físicas específicas, adequadas para uma variedade de aplicações na área médica, alimentícia, farmacêutica, entre outras, apresentando-se como uma alternativa atraente frente aos materiais plásticos provenientes do petróleo (CEPPATELLI et al., 2011; LANGER et al., 1990; FALCONE et al., 2007).

O grande apelo da utilização do PLLA vem de sua capacidade de se degradar gerando produtos atóxicos como ácido láctico, dióxido de carbono e água, presentes no metabolismo de animais e micro-organismos. Esta característica coloca o PLLA entre os polímeros denominados biorreabsorvíveis. Estes 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 o ácido láctico, que geralmente é produzido pela fermentação de carboidratos (milho, batata, beterraba, etc.) ou por síntese química. Contudo, o L-lactídeo é um importante produto intermediário da síntese do poli(L-lactídeo) – também conhecido por poli(L-ácido láctico) – com alta massa molar, podendo ser usado na produção de materiais biodegradáveis. Existem quatro tipos de lactídeos, sendo L-lactídeo, D-lactídeo, meso-lactídeo e D,L-lactídeo. O L-lactídeo é o mais empregado na indústria por ser encontrado no corpo humano (CHEN et al., 2013).

A síntese do PLLA pode ser realizada por três vias principais: (i) policondensação, (ii) policondensação azeotrópica e (iii) abertura do anel, sendo que esta via apresenta alguns benefícios, entre eles, destaca-se a possibilidade do controle das propriedades do polímero resultante, uma vez que o controle do tempo de reação e da temperatura em combinação com o tipo e concentração do catalisador utilizado, permite obter polímeros com diferentes características (TRURECHT et al., 2006; LOEKER et al., 2004).

Dentro do contexto dos processos de polimerização que empregam tecnologias limpas, sem a utilização de catalisadores químicos e solventes tóxicos, destaca-se o mecanismo de polimerização enzimática via abertura do anel do L-lactídeo. A utilização de enzimas como catalisadores na polimerização por abertura de anel é uma alternativa bem vista pelos pesquisadores, uma vez que as enzimas são consideradas catalisadores não tóxicos, naturais e biocompatíveis (TRURECHT et al., 2006; LOEKER et al., 2004).

No que tange às reações de polimerização de lactídeos e lactonas, ambos ésteres cíclicos, o uso da tecnologia de fluidos

pressurizados tem se apresentado como uma alternativa promissora, tanto economicamente como ecologicamente em vários processos. Exemplos da utilização destes fluidos para a obtenção de produtos de alta pureza e qualidade podem ser citados na indústria farmacêutica, alimentícia e biomédica, as quais necessitam de produtos com alta pureza, livres de solventes orgânicos tóxicos. Entre os exemplos destacam-se: as soluções farmacêuticas líquidas obtidas através de extrações sub ou supercríticas; compostos ativos encapsulados em micro ou nanopartículas para a liberação controlada de fármacos, produzidos através das diversas técnicas de encapsulamento empregando fluidos pressurizados; substâncias impregnadas em materiais poliméricos para o controle de determinados processos químicos ou bioquímicos, os quais também podem ser produzidos por técnicas que utilizam fluidos pressurizados como solventes (PARK et al., 2006). Outro fator importante da utilização de fluidos comprimidos, do ponto de vista da engenharia, é a possibilidade de combinar reação e separação dentro de um processo integrado (XU et al., 2003; BERGEOT et al., 2004).

Atualmente, as pesquisas relativas à produção enzimática de poli(lactídeos) e poli(lactonas), assim como as relacionadas ao equilíbrio de fases desses sistemas, se concentram na aplicação do dióxido de carbono como solvente e dificilmente abrangem o uso de propano, butano e até mesmo do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Em se tratando do monômero L-lactídeo, o único trabalho encontrado na literatura (Web of Science, palavras-chave “phase behavior of L-lactide or phase behaviour of L-lactide and lactide”) foi o trabalho de Gregorowicz, 2008. Sendo que o autor reporta apenas dados de equilíbrio de fases a altas pressões envolvendo o L-lactídeo em dióxido de carbono. O mesmo acontece com os trabalhos que reportam a polimerização do L-lactídeo a altas pressões, os quais utilizam, em sua maioria, o dióxido de carbono como solvente (HILE; PISHKO, 1999, HILE; PISHKO, 2001).

Contudo, estudos evidenciam que o dióxido de carbono não é o único gás cujas propriedades podem ser adequadas para a biocatálise, e apontam o propano como um meio reacional apropriado para a realização de reações a altas pressões catalisadas por enzimas. O indicativo do propano como solvente deve-se basicamente a dois fatores: (i) a constante dielétrica do propano é comparável à do dióxido de carbono próximo das condições críticas e, (ii) as transições de fases em sistemas contendo propano ocorrem em pressões moderadas, quando comparadas ao uso do dióxido de carbono (LANZA, 2004; NDIAYE et al., 2006).

Em processos de polimerização em altas pressões, além do solvente, é comum a utilização de um cossolvente solúvel no substrato (L-lactídeo) para auxiliar na solubilização, reduzindo as pressões necessárias para homogeneização do sistema. Segundo os resultados reportados por Chen et al. (2013), que estudaram a solubilidade do L-lactídeo em vários solventes, o etanol surge como uma alternativa interessante para as reações de polimerização, visto que além de ser um solvente “green” pode atuar como iniciador da reação (KRICHELDORF et al., 1995; GUPTA; KUMAR, 2007).

Nesse contexto, tanto o propano quanto o etanol, surgem como alternativas, podendo ser utilizados como solvente e cossolvente, respectivamente, nas reações de polimerização enzimática de lactídeos.

Técnicas de polimerização por precipitação, dispersão, suspensão, emulsão e e-ROP (*Enzymatic Ring-Opening Polymerization*) têm sido aplicadas com sucesso na síntese de polímeros biodegradáveis em fluidos supercríticos. Em todos estes métodos a solubilidade do monômero na fase fluida supercrítica (solvente + cossolvente) é de crucial importância para o projeto, design e otimização do processo de polimerização e, até mesmo, dos processos de produção de micro e nanopartículas poliméricas.

Ressalta-se que apenas as demonstrações da solubilidade de monômeros em solventes supercríticos e pressurizados não descrevem a riqueza do comportamento de fases, normalmente encontrada nestes sistemas. Dependendo da temperatura, da pressão e da composição global da mistura reacional é possível encontrar várias fases, onde a concentração do monômero na fase fluida pressurizada pode variar em ampla faixa.

Tendo em vista as recentes pesquisas realizadas na aplicação de fluidos pressurizados no processamento de polímeros e formação de partículas poliméricas para a impregnação e encapsulamento de compostos (drogas, vitaminas, etc.), o estudo e a compreensão do comportamento de fases de misturas em altas pressões ocupam posição de destaque em diversas operações de processos com duas ou mais fases coexistentes. O desenvolvimento e a consequente aplicação de técnicas de separação de novos produtos e materiais são extremamente dependentes do estudo do comportamento de fases de misturas binárias ou de misturas multicomponentes dos sistemas envolvidos.

Para o projeto e otimização de processos, além de se conhecer o comportamento do equilíbrio de fases do sistema, é essencial a predição do mesmo através de modelos matemáticos. A predição contribui na definição das operações unitárias mais vantajosas para um determinado

sistema. Para tanto é substancial a utilização de modelos termodinâmicos adequados, que possibilitem a descrição precisa de propriedades termodinâmicas de sistemas binários e/ou multicomponentes. Outro fator importante, juntamente com a escolha do modelo termodinâmico adequado para cada caso, é a utilização de uma estratégia de cálculo robusta, tanto para o ajuste dos parâmetros dos modelos, quanto para a predição do equilíbrio de fases de sistemas a altas pressões. A escolha da estratégia de cálculo adequada pode se tornar tão importante quanto à escolha do modelo termodinâmico.

O modelo termodinâmico frequentemente empregado para a modelagem do comportamento de fases a alta pressão de ésteres cíclicos, como lactídeos e lactonas, é o modelo proposto por Peng e Robinson (1976). Bender et al. (2010) e Gregorowicz (2008) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson, com a regra de mistura quadrática de van der Waals, para predizer o comportamento de fases de diferentes lactonas e do L-lactídeo em dióxido de carbono, respectivamente. Os resultados demonstraram um ajuste satisfatório do modelo aos dados experimentais.

Diante do exposto, constata-se que o emprego da tecnologia supercrítica nas reações de polimerização do L-lactídeo via abertura de anel catalisada por enzimas está associado a inúmeros questionamentos: Qual a melhor condição de operação (pressão, temperatura, tempo, composição global do sistema, concentração de enzima, tipo de enzima, com ou sem a adição de co-iniciador)? Qual enzima é capaz de polimerizar o L-lactídeo em meio pressurizado? Qual a massa molecular média encontrada no polímero obtido? Qual o índice de polidispersão encontrado? A resposta para alguns destes questionamentos principia com a compreensão do equilíbrio de fases do sistema. De posse dessas informações, trabalhos futuros que envolvam reações de polimerização em fluidos pressurizados e reações de precipitação de micro e nanopartículas, terão seus trabalhos fundamentados em dados termodinâmicos do sistema em questão para a escolha das melhores condições de operação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Estudo do comportamento de fases do sistema ternário (propano + etanol + L-lactídeo) a altas pressões considerando a obtenção de dados

experimentais em diversas razões molares de etanol/L-lactídeo e a modelagem termodinâmica do comportamento do sistema.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho estão organizados em duas etapas, assim dispostas:

- 1) Levantamento de dados de equilíbrio de fases envolvendo os componentes propano, L-lactídeo e etanol:
 - a. Medidas experimentais de dados de equilíbrio de fases para o sistema binário propano + L-lactídeo em diferentes temperaturas;
 - b. Medidas experimentais de equilíbrio de fases envolvendo o sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol.
 - c. Avaliação da influência da concentração de etanol no comportamento de fases do sistema ternário;
- 2) Modelagem termodinâmica:
 - a. Estimação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos por métodos determinísticos e estocásticos;
 - b. Modelagem dos dados experimentais obtidos neste trabalho através das seguintes formulações e modelos:
 - i. Formulação phi-phi utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de misturas de van der Waals e Wong-Sandler;
 - ii. Formulação gamma-phi utilizando para a fase líquida o modelo NRTL e assumindo a fase vapor como gás ideal;
 - c. Modelagem dos dados experimentais do sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo obtidos por Rebelatto (2014), utilizando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

1.3 ESCOPO

Este trabalho está estruturado em Capítulos da seguinte forma:

Capítulo 1: Consta-se a introdução e os objetivos do trabalho.

Capítulo 2: Apresenta-se a revisão bibliográfica referente, metodologia experimental empregada e os resultados das medidas experimentais dos dados de equilíbrio de fases do sistema propano + L-

lactídeo + etanol. O capítulo inicia com uma breve revisão sobre o monômero L-lactídeo, polímeros biodegradáveis com ênfase para o poli(L-lactídeo) e reações de polimerização. Na sequência são apresentadas: as peculiaridades sobre os fluidos pressurizados e seus efeitos sobre os polímeros; os diferentes métodos experimentais disponíveis na literatura para medição de equilíbrio de fases em altas pressões e o comportamento de fases de monômeros e polímeros em fluidos pressurizados; descrição detalhada dos diagramas de fases de sistemas binários em pressões elevadas; os materiais, métodos e procedimentos experimentais empregados; e por fim, a apresentação dos resultados obtidos e as discussões sobre os efeitos observados experimentalmente encerram este capítulo.

Capítulo 3: Descreve-se sobre a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases dos sistemas ternários. O Capítulo inicia com a revisão da literatura que aborda questões associadas aos modelos termodinâmicos de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e NRTL, assim como as regras de misturas para as equações cúbicas. O algoritmo para o cálculo de equilíbrio de fases utilizado e a estratégia empregada na estimação dos parâmetros de componentes puros e binários são também apresentados. Para finalizar, as simulações do modelo são comparadas aos dados experimentais apresentados no Capítulo 2 e aos dados experimentais obtidos por Rebelatto (2014), onde é discutida a capacidade dos modelos na predição dos comportamentos observados experimentalmente.

Capítulo 4: O trabalho é finalizado com a apresentação das conclusões finais e das sugestões para realização de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

MEDIDAS EXPERIMENTAIS

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Introdução

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões sejam elas, reações de polimerização, impregnação ou encapsulamento de materiais, é obtida a partir de informações sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. Além disso, a previsão do comportamento de fases depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado na modelagem matemática, otimização e *scale-up* de processos. Entretanto, os dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões são fundamentais para a estimação dos parâmetros presentes nos modelos termodinâmicos. O levantamento destes dados é obtido empregando diferentes metodologias experimentais, sendo que a seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos.

Neste contexto, o presente capítulo é dedicado à obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões. De um modo geral, o capítulo é iniciado com uma breve revisão a respeito dos lactídeos, polímeros, polímeros biodegradáveis, processos de polimerização e algumas considerações com relação à utilização dos fluidos supercríticos. Na sequência são descritas as características do comportamento de fases a altas pressões e a classificação dos tipos de diagramas de fases que podem ser observados durante a obtenção das medidas experimentais. Ainda, neste capítulo, são apresentados os materiais e os métodos empregados para a obtenção dos dados experimentais. O Capítulo finda com a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos.

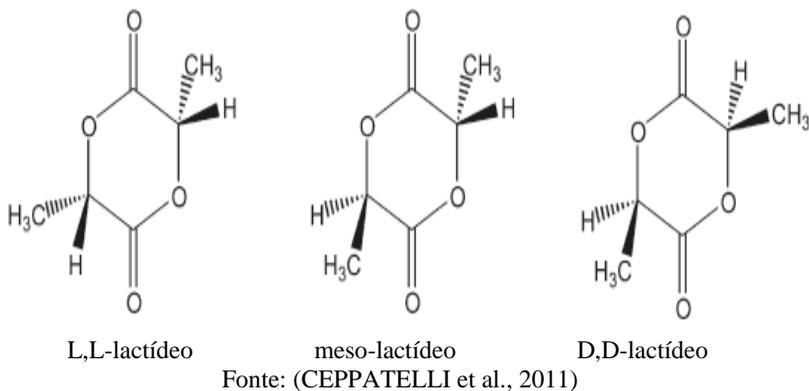
2.1.2 Lactídeos

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 et al., 2008).

Segundo Yamaguchi e Arimura (1996) o lactídeo existe sob a forma de três diastereoisômeros, a saber: L-lactídeo ou L,L-lactídeo (molécula formada por duas moléculas de L-ácido láctico), D-lactídeo ou D,D-lactídeo (molécula formada por duas moléculas de D-ácido láctico) e *meso*-lactídeo ou D,L-lactídeo (molécula formada por D-ácido láctico e L-ácido láctico), com temperaturas de fusão cristalina de 97, 97 e 52 °C, respectivamente (YAMAGUCHI; ARIMURA, 1996; CEPPATELLI et al., 2011). Além destas três formas, há um racemato sólido, um estéreo-complexo, da combinação de L- com D-lactídeo denominado de *rac*-lactídeo e com temperatura de fusão de 126-127 °C (CHEN et al., 2013; TANG et al., 2007). Estes compostos são isômeros ópticos e suas fórmulas estruturais moleculares são apresentadas na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Diferentes isômeros do L-lactídeo



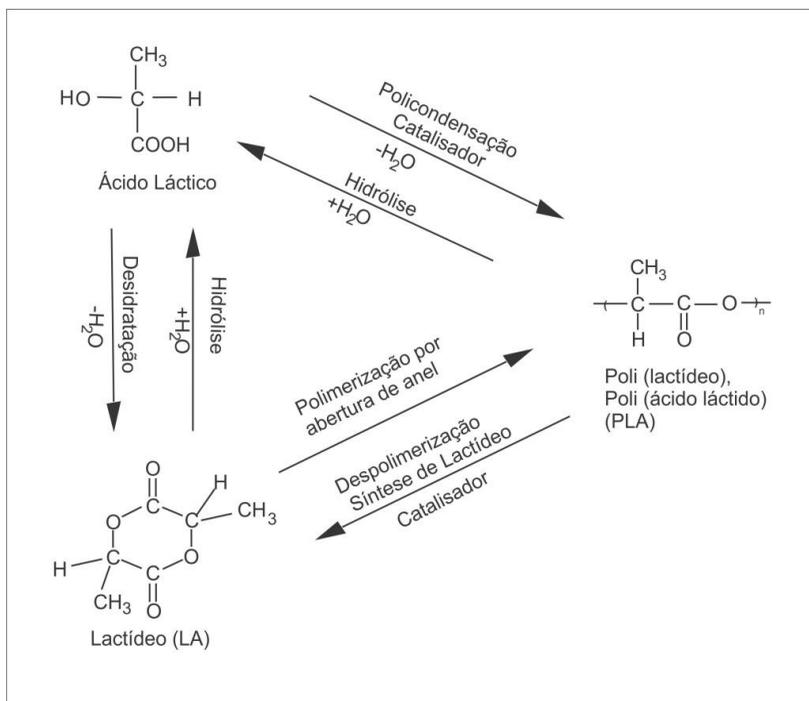
O interesse no L- *versus* D-lactídeo está relacionado com a necessidade do setor industrial em obter um material biodegradável e biocompatível, o qual possa ser metabolizado por mamíferos. Somente o isômero L-lactídeo atende de fato estes requisitos, uma vez que o mesmo é naturalmente encontrado no corpo humano (CHEN et al., 2013).

O lactídeo pode ser obtido pela desidratação do ácido láctico ou por despolimerização (Figura 2.2) 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 (ácido 2-hidroxiopropanóico), encontrado em produtos lácteos fermentados como

iogurte e queijos, é produzido comercialmente pelo processo de fermentação bacteriana utilizando vários substratos, como milho, batata, beterraba, cana-de-açúcar, produtos lácteos e até mesmo resíduos da agricultura (DOI et al., 2002).

O L-lactídeo produzido a partir do L-ácido láctico geralmente carrega impurezas, assim como ácido láctico, oligômeros do L-lactídeo, água, *meso*-lactídeo, D-lactídeo, entre outras. Tais impurezas afetam as propriedades do lactídeo e a síntese do poli(lactídeo) com alta massa molecular. Na literatura são reportados vários métodos para a purificação do L-lactídeo, incluindo cristalização, extração, retificação e hidrólise (CHEN et al., 2013). Quando as técnicas de extração e hidrólise são utilizadas, a pureza do produto final é levemente menor que o produto obtido por outros métodos. O procedimento preferido pelas indústrias, muito em função de sua simplicidade, é a cristalização (CHEN et al., 2013).

Figura 2.2 – Rotas de obtenção do lactídeo e poli(lactídeo) a partir do ácido láctico



Fonte: Modificado de (DOI et al., 2002)

Chen et al. (2013) apresentaram algumas propriedades termodinâmicas (Tabela 2.1), assim como a solubilidade do L-lactídeo em diferentes solventes puros - etanol, etil acetato, acetona, isopropanol, metanol e metilbenzeno – na faixa de temperatura de 278,15 a 338,15 K. Os autores verificaram que a solubilidade do L-lactídeo incrementa com a elevação da temperatura para todos os solventes estudados. Em uma dada temperatura abaixo de 305 K a solubilidade está na seguinte ordem: isopropanol \approx etanol < metilbenzeno \approx metanol < etil acetato < acetona, enquanto que a solubilidade para temperaturas acima de 305 K está na ordem: isopropanol < etanol < metilbenzeno < metanol < etil acetato < acetona (CHEN et al., 2013). Esta sequência não é consistente com a polaridade destes solventes (polaridade: metanol > etanol > acetona > isopropanol > etil acetado > metil benzeno) (SMALLWOOD 1997; VIVAS; CONTRERAS 2003). Entretanto, o L-lactídeo apresenta 4 (quatro) átomos de oxigênio (Figura 2.1), os quais podem formar ligações (pontes de hidrogênio) com diferentes solventes. Neste contexto, estas ligações apresentam um importante papel no entendimento da solubilidade do L-lactídeo.

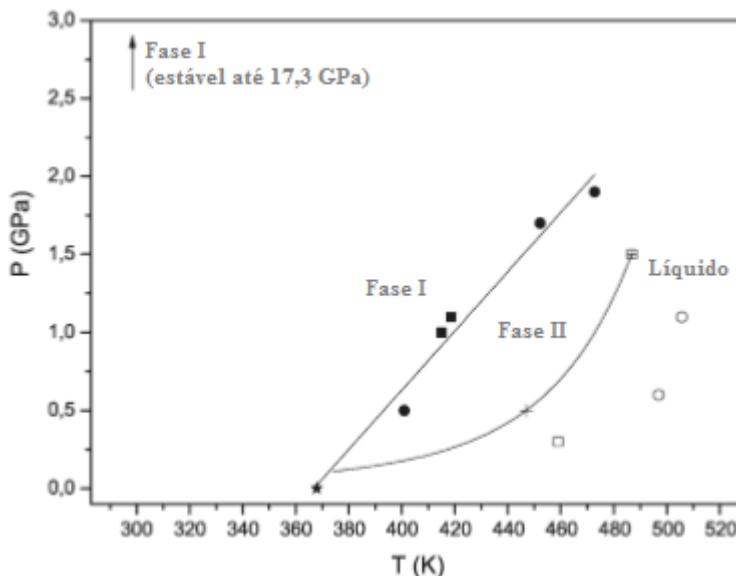
Tabela 2.1 – Propriedades termodinâmicas do L-lactídeo e D-lactídeo (0,1 MPa)

Lactídeo	T_f [K]	$\Delta_{fus}H$ [J·mol ⁻¹]	$\Delta_{fus}S$ [J·(mol·K) ⁻¹]	ρ [kg·m ³]	v_m [m ³ ·mol ⁻¹]
L-lactídeo	370,9 7	1,620·10 ⁴	43,675	1,2959·10 ³	1,1122·10 ⁻⁴
D-lactídeo	370,3 8	1,621·10 ⁴	43,763	1,2873·10 ³	1,1196·10 ⁻⁴

Fonte: (CHEN et al., 2013)

Além das propriedades termodinâmicas, é possível encontrar na literatura estudos que relacionam a reatividade do L-lactídeo, tal como o trabalho de Ceppatelli et al. (2011), onde os autores avaliaram a reatividade do L-lactídeo em altas pressões e temperaturas, apresentando um diagrama de fases (Figura 2.3) para o L-lactídeo em função da pressão e da temperatura.

Figura 2.3 – Diagrama de fases do L-lactídeo em função da pressão e temperatura. Os símbolos sólidos indicam uma transição de fase cristalina entre a fase I e fase II, enquanto que os marcadores vazios indicam uma região de instabilidade de L-lactídeo. O símbolo cruz indica a fusão, na ausência de reatividade, e o símbolo quadrado vazio indica simultaneamente fusão e reação. As linhas contínuas representam a linha de tendência



Fonte: (CEPPATELLI et al., 2011)

Os autores observaram que na temperatura ambiente o L-lactídeo apresenta duas fases distintas: uma cristalina (fase I) estável até 17,3 GPa e 300 K e, uma segunda fase, também cristalina (fase II), coexistindo a alta pressão entre a fases I e o líquido. Incrementando a temperatura a partir da fase II, uma reação foi observada na região de líquido comprimido, onde o L-lactídeo polimerizou na ausência de solvente, catalisador e iniciador, ou seja, a altas pressões e temperaturas o L-lactídeo reage com ele mesmo formando oligômeros de L-lactídeo. As reações foram estudadas em diferentes condições de pressão e temperatura utilizando a espectrometria de infravermelho e a técnica de espectroscopia Raman. Em quase todos os experimentos, a quase completa transformação de L-lactídeo para PLLA foi observada. Dentro de uma condição experimental investigada, descrita na sequência, a reação somente ocorre quando na fase líquida e, um aumento na pressão incrementa a velocidade de reação. Na condição de 1,1 GPa e 505 K a

reação foi completada em 42 horas, mas na condição de 0,6 GPa e 498 K foi necessário 835 horas para a completa transformação do L-lactídeo (CEPPATELLI et al., 2011).

2.1.3 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, o polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas *meros*, ligados por ligação covalente. Nas reações de polimerização ocorre a formação de macromoléculas através de um conjunto de reações na qual moléculas simples reagem entre si. Durante a reação, as variáveis reacionais, temperatura, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação são consideradas variáveis primárias – as quais são as mais importantes, afetando o rendimento, a massa molecular média, a distribuição de massa molecular e a estrutura química – enquanto que variáveis como presença e tipo do inibidor, retardador, catalisador e quantidades de reagentes são consideradas variáveis secundárias (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2004).

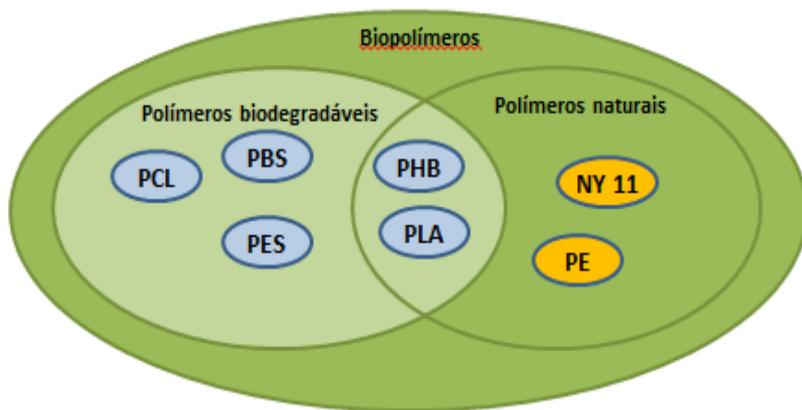
2.1.3.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros, cuja produção é estimada na ordem de 180.000.000 t/ano (BORSCHIVER et al., 2008), apresentam um papel importantíssimo na sociedade moderna. Devido ao avanço tecnológico, os materiais plásticos estão presentes em praticamente todos os setores da economia como: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletrodomésticos, automotivo, etc. (BORSCHIVER et al., 2008).

No entanto, muitos plásticos convencionais como o polietileno, o polipropileno e o poli(cloreto de vinila) não são biodegradáveis e o crescente acúmulo deste material no meio ambiente tem sido uma ameaça. Para superar esses problemas, faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Estes materiais são chamados de plásticos biodegradáveis (TOKIWA et al., 2009). A *American Standard for Testing and Methods* (ASTM) estabelece que os polímeros biodegradáveis sejam aqueles nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos: bactérias, fungos e algas (ASTM STANDARD D883-11, 2011). Estes materiais, também conhecidos como biodegradáveis são relativamente novos e começaram a surgir na década de 1960 (HARRANE et al., 2006).

Com o intuito de esclarecer a diferença entre as palavras biopolímero e biodegradável, Tokiwa et al. (2009) apresentaram a seguinte definição: biopolímeros consistem tanto de polímeros biodegradáveis (ou seja, polímeros que podem ser sintetizados a partir de materiais fósseis, mas que se degradam) quanto de polímeros naturais (isto é, polímeros sintetizados a partir de recursos renováveis). A inter-relação entre os plásticos biodegradáveis e plásticos naturais é apresentada na Figura 2.4. A poli(caprolactona) (PCL) e o poli(succinato de butileno) (PBS) são à base de petróleo mas podem ser degradados por microrganismos, assim como o poli(hidroxibutirato) (PHB) e o poli(lactídeo) (PLA), que além de serem biodegradáveis, podem ser sintéticos ou naturais. Entretanto, o polietileno (PE) e o Nylon 11 (NY11), apesar de serem sintetizados a partir de recursos renováveis, não são biodegradáveis (TOKIWA et al., 2009).

Figura 2.4 – Inter-relação entre polímeros biodegradáveis e polímeros de base biológica



Fonte: Modificado de (TOKIWA et al., 2009)

Segundo Borschiver et al. (2008), o mercado dos biopolímeros, exceto a Goma Xantana, era da ordem de 60.000 toneladas em 2002, preço de comercialização de US\$ 4/kg, taxa de crescimento de 20% ao ano e custos de produção decrescentes para cerca de US\$ 2/kg. A projeção para 2015 é da ordem de 1.000.000 t/ano, perfazendo um mercado anual de US\$ 2 bilhões. Ainda, Borschiver et al. (2008) reporta que o preço de venda do produto é o obstáculo principal para a sua entrada no mercado.

A matéria-prima principal para a manufatura dos biopolímeros é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba, ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol ou de outra planta oleaginosa.

As aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis são muito amplas, estão em constante desenvolvimento e normalmente requerem melhorias nas suas propriedades mecânicas ou, ao menos, um balanço entre a capacidade de degradação e as propriedades do produto final, além de um custo acessível. Os principais critérios de seleção desses polímeros estão relacionados com as propriedades mecânicas e o tempo de degradação, os quais devem ser compatíveis com as necessidades da aplicação. Em relação à biodegradabilidade dos polímeros, a mesma está associada às suas propriedades: físicas, como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão e a elasticidade; e químicas, como a estrutura química, a massa molar, a distribuição de massa, e as propriedades hidrofóbicas, as quais influenciam no mecanismo de degradação.

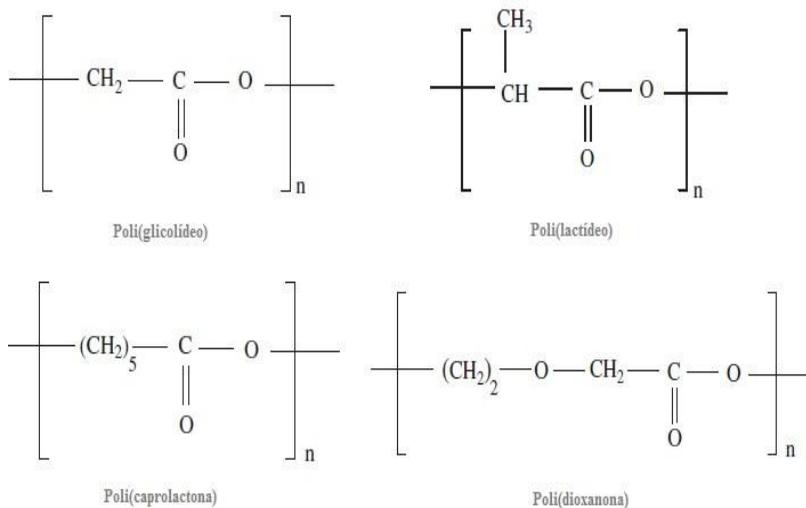
Os polímeros biodegradáveis são frequentemente utilizados na área médica (engenharia de tecidos, implantes e regeneração de ossos) e farmacêutica (como uma matriz para liberação controlada de drogas) (NOZIROV et al., 2002; VIVAS; CONTRERAS, 2003). Porém, a utilização em aplicações de maior escala se torna dificultada pelas baixas características de desempenho mecânico e térmico destes materiais. Assim, tornou-se evidente a necessidade de substituir polímeros naturalmente biodegradáveis por polímeros sintéticos, que aliassem o bom desempenho mecânico à biodegradabilidade.

A maioria dos polímeros sintéticos biodegradáveis apresentam ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia polimérica, tais como as ligações dos grupos funcionais amida [$R-C(O)-NR_2$], enamina [$R_2C=C(R)-NR_2$], éster [$R-C(O)-O-R$] e uretana [$RHN-C(O)-O-R$], as quais são suscetíveis à biodegradação por microrganismos e enzimas hidrolíticas (HUANG 1985). Entre os compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade podemos destacar os poliésteres. Esses são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise. Os poliésteres podem oferecer uma grande variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos até polímeros dúcteis (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Dentre os poliésteres alifáticos estudados, com estruturas hidrolisáveis, podemos destacar: poli(lactídeo), PLA, poli(dioxanona), PHB, poli(glicolídeo), PGA e poli(caprolactona), PCL. Na Figura 2.5 é

apresentada a estrutura química destes homopolímeros, sintetizados a partir de ésteres cíclicos (lactídeos, dioxanonas, glicolídeos e lactonas).

Figura 2.5 – Estrutura dos poliésteres alifáticos, PGA, PLA, PCL e PHB



Fonte: (NAIR; LAURENCIN, 2007)

A principal vantagem dos poliésteres, apresentados na Figura 2.5, é a entrada no ciclo natural, com o seu retorno à biomassa. A utilização destes biopolímeros contribui para a longevidade e estabilidade de aterros sanitários, reduzindo o volume de lixo a ser reciclado (LEJA; LEWANDOWICZ, 2009).

Polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis são usados no campo de aplicação biomédica há várias décadas, devido a sua biocompatibilidade. Há alguns requisitos que determinam se um certo material é biocompatível, dentre eles citamos: ser atóxico, não cancerígeno, não mutagênico, não alérgico, e livre de contaminantes. Além disso, o material não deve produzir respostas imunológicas adversas ao corpo humano e os produtos de degradação devem ser inofensivos (ZHANG; JIANG; ZHU, 2006; AHMED; VARSHNEY, 2010). O desenvolvimento de materiais biodegradáveis, bioabsorvíveis e biocompatíveis com características específicas para ajudar na recuperação dos tecidos danificados por acidente ou doenças são um dos maiores desafios das pesquisas que envolvem as áreas de engenharia e medicina (LASPRILLA et al., 2012).

Poli(lactonas) e poli(lactídeos) biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) e poli(caprolactona) (PCL) assim como seus copolímeros são comumente usados como dispositivos biomédicos (implantes) pela sua excelente biocompatibilidade. Os produtos hidrolíticos dos processos de degradação desses materiais são transformados em subprodutos atóxicos que são eliminados pela atividade celular normal e pela urina (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; CHENG et al., 2009). Tal fato dispensa a necessidade de uma segunda cirurgia para a remoção do implante, reduzindo os custos médicos, e permitindo a recuperação gradual da função do tecido enquanto o dispositivo é degradado (LASPRILLA et al., 2012).

No que tange aos polímeros biodegradáveis, o PLLA tem sido alvo de muitas pesquisas (CEPPATELLI et al., 2011; TOKIWA *et al.*, 2006; SOSNOWSKI et al., 1996; LEE; LEE, 2000; MA; OKUDA, 2005). Este material foi descoberto no século XIX, na década de 60, tendo sua aplicação comercial voltada para preparação de fios para sutura. O aumento acentuado no número de patentes relacionadas à síntese do poli(L-lactídeo) nos anos 1990, coincide com o sucesso clínico – aplicação como fios de suturas, implantes e sistemas de liberação controlada de drogas – e posterior comercialização do PLLA em diferentes partes do mundo. Grandes volumes de PLA são produzidos por empresas como Cargill (USA), Mitsui Chemical (Japão), Treofan (Holanda), Galactic (Bélgica), Shimadzu Corporation (Japão), etc. (AVÉROUS, 2008; CHAUBAL, 2002).

2.1.4 Poli(L-lactídeo)

O poli(L-lactídeo) (PLLA) é um material polimérico renovável, biodegradável, relativamente hidrofóbico, semi-cristalino, instável em condições úmidas, inodoro, não volátil e é classificado como seguro, GRAS (*Generally Recognized as Safe*), pela *Food and Drug Administration* (DATTA et al., 1995; RISSANEN et al., 2008). É considerado um polímero verde, pois provém de recursos renováveis, através da combinação de fermentação e polimerização. Assim, sua produção não requer a utilização de recursos fósseis.

Outro fator importante do poli(L-lactídeo) é a capacidade de degradar gerando produtos e subprodutos atóxicos (ácido láctico, CO₂ e H₂O), presentes no metabolismo de animais e microrganismos. Essa propriedade coloca o PLLA na classe daqueles polímeros conhecidos como biorreabsorvíveis. Estes materiais têm a característica de serem

completamente eliminados do corpo humano através de produtos e subprodutos de degradação (compostos de baixa massa molar) (DRUMRIGHT et al., 2000; WHANG et al., 1995).

O poli(l-lactídeo) possui temperatura de transição vítrea (T_g) entre 50 e 60 °C, temperatura de fusão (T_f) entre 170 e 190 °C e densidade entre 1,25 e 1,29 g/cm³. Na presença de umidade, o PLLA apresenta estabilidade térmica limitada. Entretanto, sob ambiente seco, apresenta uma faixa de temperatura de processamento entre 170 °C e 250 °C (DOI; STEINBUCHER, 2002; NAIR; LAURENCIN, 2007; GUPTA; KUMAR, 2007). Em temperatura ambiente o PLLA de alta massa molar é solúvel em solventes que possuem valores de parâmetro de solubilidade na faixa de 19 a 21 MPa^{1/2}, tais como clorofórmio, dicloreto de metileno, dioxano, benzeno e acetona (RISSANEN et al., 2008). O PLLA não é solúvel em metanol, etanol, n-hexano, heptano e álcool isopropílico. Entre estes, o etanol e o metanol são os antissolventes mais adequados para a precipitação dos poli(lactídeos), uma vez que o tamanho e a forma das moléculas dos antissolventes são fatores importantes nos processos de separação. Uma molécula pequena e linear, assim como o n-hexano, difunde-se mais rapidamente do que uma molécula maior e mais volumosa, tais como os alcoóis. Alcoóis formam agregados maiores, e a sua difusão é mais difícil do que a difusão de moléculas lineares (RISSANEN et al., 2008).

Os PLAs podem ser sintetizados por três vias principais: (i) policondensação, (ii) policondensação azeotrópica e (iii) abertura do anel do monômero lactídeo. Entretanto, a partir do ácido láctico pode-se obter o poli(ácido láctico) (PLA) ou poli(lactídeo) (PLA), ambos apresentam a mesma estrutura, diferem-se apenas pelo método de síntese (Figura 2.2). Embora o poli(ácido láctico) seja uma denominação mais geral, o polímero é denominado de poli(lactídeo) ou poli(ácido láctico) dependendo de qual monômero é utilizado na sua obtenção, lactídeo ou ácido láctico. Em geral, os polímeros derivados do ácido láctico através de policondensação são geralmente referidos como poli(ácido láctico) e, os preparados a partir do lactídeo por polimerização via abertura de anel, são referidos como poli(lactídeos) (AHMED; VARSHNEY, 2010).

Como já mencionado, entre as principais características do PLLA destaca-se a facilidade em se degradar pelas rotas hidrolítica e enzimática, o que o torna atrativo na aplicação como dispositivos que auxiliam a recuperação de tecidos e/ou órgão danificados por traumas e doenças (KRIKORIAN; POKHAN, 2003). A facilidade de degradação está associada à estrutura química que, por apresentar grupos do tipo

éster, tende a sofrer hidrólise, gerando oligômeros ou monômeros do ácido lático e, finalmente, são degradados em água, unidades monoméricas de ácido lático e dióxido de carbono (DOI, 2002). A taxa de degradação do PLLA é relativamente baixa, sendo dependente: (i) pureza do polímero, (ii) massa molar e sua distribuição, (iii) cristalinidade, (iv) mobilidade da cadeia, (iv) orientação molecular e resíduos de impurezas/monômeros (SUURONEN et al., 1998; GUPTA; KUMAR, 2007).

Contudo, a taxa de degradação do biopolímero PLLA está fortemente relacionada à cristalinidade, uma vez que as cadeias moleculares das regiões cristalinas são mais resistentes à hidrólise que àquelas das regiões amorfas. Estas possuem um maior volume livre entre as cadeias em relação às regiões cristalinas, o que facilita a difusão do meio (água) responsável pela hidrólise. O primeiro estágio da degradação hidrolítica do PLLA ocorre nas suas regiões amorfas, gerando mais espaço e mobilidade para as cadeias que ainda não sofreram degradação. Como consequência disso, observa-se uma reorganização das cadeias e um aumento da cristalinidade do polímero. Num segundo estágio, degradação hidrolítica das regiões cristalinas, ocorre um aumento na taxa de perda de massa do polímero. Ao término do segundo estágio, os fragmentos do polímero são eliminados por rotas metabólicas, permitindo que o material seja completamente reabsorvido pelo corpo humano (SÖDERGARD; STOLT, 2002; CASADEI, 2009).

Neste contexto, a taxa de degradação dos poli(lactídeos) pode ser controlada através da copolimerização do L-lactídeo com diferentes razões de D-lactídeo ou D,L-lactídeo. Quando uma degradação mais rápida é necessária, é possível utilizar um copolímero formado pelos diastereoisômeros L-lactídeo e D-lactídeo. O incremento no conteúdo do D-lactídeo aumenta a desordem nas cadeias poliméricas reduzindo a cristalinidade (SÖDERGARD; STOLT, 2002).

Diversos estudos a respeito da degradação microbiana e enzimática do PLA têm sido reportados na literatura (TOKIWA et al., 2006; PRANAMUDA et al., 2001; WILLIANS 1981; FUKUZAKI et al., 1989). Fukuzaki et al. (1989) reportaram que PLLA de baixa massa molecular é degradado a partir de enzimas como lipases. Willians (1981) investigou a degradação enzimática do PLA usando proteinases K, bromelina e pronase. Entre essas enzimas, a proteinase K foi a mais eficiente para a degradação do PLA. Proteinase K e outras serina proteases são capazes de degradar PLLA e poli(D,L-lactídeo) (PDLA), mas não conseguem degradar o poli(D-lactídeo) PDLA (WILLIANS 1981). Recentemente, Pranamuda et al. (1997) demonstraram que o

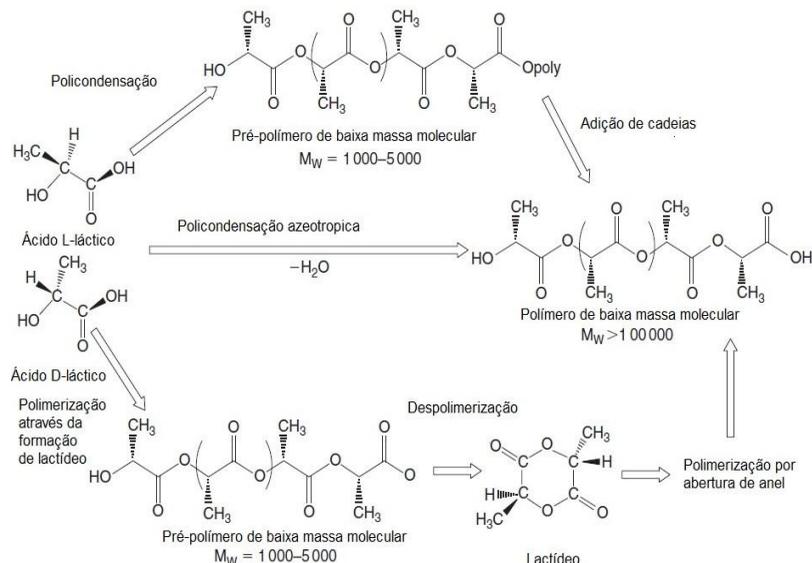
microrganismo *Amycolatopsis* sp., isolado do solo, após 14 dias de incubação em cultura líquida degradou aproximadamente 60% do PLLA (PRANAMUDA et al., 1997).

O pioneiro na produção do PLA foi Carothers (1932, apud JAHNO, 2005), obtendo um polímero de baixa massa molar pelo aquecimento do ácido láctico em vácuo, durante a remoção da água condensada (JAHNO 2005; TOKIWA et al., 2009). Em 1954, a Du Pont produziu um polímero com maior massa molar e o patenteou (JAMSHIDIAN et al., 2010).

2.1.5 Polimerização

A síntese de poli(lactídeos) é um processo de múltiplos passos, que se inicia a partir da produção de ácido láctico e termina com a sua polimerização. Um passo intermediário é a formação do lactídeo, conforme já apresentado na seção 2.1.2 A Figura 2.6 mostra que a síntese do PLA pode seguir três vias principais: (i) a policondensação ou polimerização por etapas; (ii) a policondensação azeotrópica; (iii) a poliadição de abertura do anel ou polimerização em cadeia (JÉRÔME; LECOMTE, 2008; HARTMANN, 1998).

Figura 2.6 – Rotas de síntese para obtenção de poli(lactídeos) e poli(ácido láctico)



Fonte: Modificado de (HARTMANN, 1998)

A primeira rota, policondensação do ácido láctico, embora seja de baixo custo apresenta algumas desvantagens, como longos tempos de reação envolvidos, altas temperaturas, dificuldade no controle cinético da reação e a total remoção da água do polímero formado, que é gerada como subproduto (UMARE et al., 2007). Como consequência dessas desvantagens, tem-se um polímero com baixa massa molecular e larga distribuição, o que restringe seu uso (KRICHELDORF, 2001). Além disso, a estereoregularidade não é controlada durante a polimerização e com isso as propriedades mecânicas do produto formado são inferiores. Ainda, nesta rota é comum a utilização de agentes promotores de esterificação (isocianatos, epóxidos, anidridos, etc.) para aumentar o comprimento da cadeia, o que gera um incremento nos custos e na complexidade do processo, principalmente pelo fato de que o polímero formado pode conter agentes não reagidos, oligômeros, e impurezas metálicas provenientes do catalisador (AVÉROUS, 2008).

A segunda rota, policondensação azeotrópica, pode produzir polímeros de alta massa molecular sem a utilização de extensores de cadeia. Esta rota consiste na destilação do ácido láctico em pressões reduzidas por 2 a 3 horas a 130 °C para remover toda a água condensada. O catalisador e o solvente difenil éter são adicionados em um tubo empacotado com crivos moleculares (zeólitos) e conectado ao reator de reação. O refluxo do solvente é devolvido ao reator passando pelo tubo empacotado durante 30 a 40 horas a 130°C. Finalmente, o PLA purificado é obtido. Entretanto, resíduos de catalisador são encontrados no polímero final, devido à elevada concentração necessária para 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 et al., 2008).

A terceira rota, preparada através da polimerização via abertura do anel (*Ring-Opening Polymerization*, ROP) do lactídeo, produz um polímero puro, de alta massa molecular ($M_w > 100.000$), polidispersão estreita e cadeia com boa estereoregularidade. Tais características são obtidas através do controle das variáveis de processo - tempo de reação e temperatura em combinação com o tipo e concentração de catalisador – e do mecanismo utilizado. Polímeros preparados pela ROP são investigados com maior frequência dentro da comunidade acadêmica, principalmente devido à possibilidade de um controle reacional preciso, o que possibilita variar as propriedades do polímero resultante de uma maneira mais controlada, ampliando o campo de aplicação deste material (GUPTA; KUMAR, 2007).

Ainda, em relação às rotas de polimerização, cabe ressaltar que a polimerização do poli(lactídeo) requer a utilização de monômeros de alta pureza, visto que as impurezas interferem no curso da reação e reduzem a qualidade do polímero. Grupos hidroxila, ácidos hidroxílicos, água, etc., podem ser consideradas impurezas. Estas afetam, durante a reação, a atuação do iniciador, a transferência de cadeia e a transesterificação, resultando em um aumento na taxa de polimerização e diminuição da massa molecular, juntamente com o alargamento da distribuição de massa do polímero formado (GUPTA; KUMAR, 2007).

2.1.5.1 Polimerização via abertura de anel

O primeiro estudo da polimerização via abertura de anel foi realizado por Carothers em 1932, não obtendo um polímero de alta massa molecular antes que mudanças na técnica de polimerização fossem desenvolvidas por DuPont em 1954 (GUPTA; KUMAR 2007; CAROTHERS et al., 1932, apud JAHNO, 2005). Este método é frequentemente empregado para a produção de polímeros de alta massa molecular, alto grau de pureza e de estereoregularidade. A estereoregularidade está relacionada à forma com a qual os grupos funcionais estão dispostos na molécula, o que interfere na cristalinidade e na transição vítrea do polímero formado. Através do método ROP, o poli(lactídeo) é produzido a partir da polimerização de seus respectivos dímeros cíclicos, isto é, L-lactídeo, D-lactídeo e D,L-lactídeo. A polimerização de lactídeos pela ROP pode ocorrer através de quatro mecanismos de reação: catiônica, aniônica, coordenação-inserção e enzimática (AURAS et al., 2004; CAROTHERS et al., 1932, apud JAHNO, 2005; KRICHELDORF, 2001; PALERMO, 2010).

A polimerização catiônica é menos atrativa, do ponto de vista industrial ou acadêmico, pois somente ácidos extremamente fortes (como o ácido trifluormetanosulfônico) são capazes de iniciar a polimerização catiônica do L-lactídeo (GUPTA; KUMAR, 2007).

A polimerização aniônica é iniciada por alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de potássio). Ambas as etapas de iniciação e propagação consistem em um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila ($C = O$) do L-lactídeo, seguido pela clivagem da ligação $CO-O$ do anel.

A polimerização por condensação-inserção, utilizando como catalisador o 2-etilhexanoato de estanho (II), $(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2)_2Sn$, $Sn(Oct)_2$, é a mais utilizada, sendo considerada de particular importância por diversos motivos: (a) permite

a união do bloco poli(L-lactídeo) a estruturas pré-formadas, formando copolímeros com diferentes estruturas; (b) apresenta alta eficiência e permite quase completa conversão do monômero; (c) o risco de racemização é baixo; (d) o catalisador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ é um aditivo permitido para alimentos e fármacos, aprovado pela norte-americana FDA, equivalente à Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, brasileira e (e) apresenta solubilidade em solventes orgânicos e monômeros de ésteres cíclicos, facilitando a reação. Além disso, a adição de álcool no meio reacional parece ser benéfica, pois se julga que ele atua como iniciador da reação, visto que o grau de polimerização é dependente da razão entre monômero e o álcool (KRICHELDORF et al., 1995; GUPTA et al., 2007).

Entretanto, na polimerização catiônica, na aniônica e por coordenação-inserção são empregados catalisadores metálicos, incluindo estanho (KRICHELDORF et al., 1995; KADOKAWA; KOBAYASHI, 2010), alumínio (MIOLA et al., 1999), ferro (KRICHELDORF; DAMRAU, 1997; STOLT et al., 2005), zinco (DUDA et al., 2002) e outros metais (CHIVERS et al., 2005; DRUMRIGHT et al., 2000), que normalmente são tóxicos e ambientalmente nocivos. A utilização desses catalisadores metálicos é uma preocupação, principalmente quando se trata em aplicações biomédicas dos polímeros obtidos, uma vez que é difícil remover as impurezas metálicas e o resíduo metálico remanescente pode se tornar concentrado durante a degradação da matriz polimérica (ALBERTSSON et al., 2008). As temperaturas empregadas para a polimerização são altas, tornando o processo tecnologicamente oneroso. Além disso, os polímeros obtidos por estas técnicas apresentam um alto grau de polidispersão e sua massa molecular é difícil de ser controlada. Os catalisadores utilizados nessas rotas consistem principalmente de pós-metálicos, ácidos de Lewis, bases de Lewis, compostos organometálicos e diferentes sais metálicos (GUPTA, KUMAR, 2007; JÉRÔME, LECOMTE, 2008).

Como mencionado em seções anteriores, a disponibilidade de hidrocarbonetos alifáticos poliésteres não contaminados com possíveis resíduos metálicos tóxicos é essencial para muitas aplicações. Neste contexto, a polimerização enzimática aparece como uma técnica alternativa para a produção de poliésteres livres de resíduos metálicos. As enzimas são consideradas catalisadores não-tóxicos, naturais, (TRURECHT et al., 2006), biocompatíveis (KOBAYASHI et al., 2001; VARMA et al., 2005) e, portanto, melhores candidatos para a ROP. Nessa conjuntura, a polimerização enzimática pode ser considerada como um processo limpo, ecologicamente correto, para a obtenção de

materiais poliméricos (ALBERTSSON et al., 2008). Entre os benefícios da polimerização catalisada por enzimas, reportados na literatura (ALBERTSSON et al., 2008; JÉRÔME; LECOMTE, 2008), podemos destacar:

- As reações ocorrem em condições brandas de pressão, temperatura e pH (GEUS, 2007), com alta atividade catalítica (ALBERTSSON et al., 2008; KOBAYASHI et al., 2009). Em geral, as reações catalisadas por enzima ocorrem na temperatura ótima da enzima, o que possibilita uma economia energética ao processo, eficiência energética (KOBAYASHI et al., 2009);
- Alta seletividade da reação, o que possibilita a obtenção de produtos com uma estrutura perfeitamente controlada (KOBAYASHI et al., 2009);
- Enzimas são obtidas a partir de recursos renováveis, são recicláveis e podem ser facilmente separadas dos polímeros sintetizados (ALBERTSSON et al., 2008; JÉRÔME; LECOMTE, 2008);
- A polimerização enzimática pode ser em massa, em meio orgânico e em várias interfaces (ALBERTSSON et al., 2008);
- Polímeros com estruturas definidas podem ser formados através da e-ROP (*Enzymatic Ring-Opening Polymerization*) (COMIM, 2012);
- As reações com lipases não necessitam da retirada da água e do ar, quando utilizadas como catalisadores para a síntese de poliésteres. Esta característica está em contraste com a utilização de catalisadores organometálicos tradicionais, que apresentam processos adicionais para a retirada do ar e da água do sistema (DUDA et al., 2002);
- Enzimas possuem a capacidade de produzir polímeros de alta massa molecular em temperaturas amenas (DUDA et al., 2002);
- Ausência de resíduos metálicos tóxicos, o que possibilita o uso dos produtos em aplicações voltadas às áreas médicas, farmacêuticas e alimentícias.

Okumara et al. (1984) foram os pioneiros na utilização de catalisadores enzimáticos para a síntese de oligoésteres a partir da reação entre ácidos dicarboxílicos e dióis. Gutman et al. (1987) reportaram o primeiro estudo de síntese de poliésteres a partir da polimerização catalisada por enzima. Dois grupos independentes em 1993, Knani, Gutman e Kohn (1993) e Uyama e Kobayashi (1993) foram os primeiros a publicarem trabalhos referentes à polimerização por abertura do anel catalisada por enzimas a partir de ésteres cíclicos (lactonas) (KNANI et al., 1993; OKUMARA et al., 1984; GUTMAN et

al.; UYAMA; KOBAYASHI, 1993). Desde então, uma variedade de estudos relacionados à síntese de poliésteres utilizando catalisadores enzimáticos têm sido reportados na literatura (GROSS et al., 2001; KOBAYASHI et al., 2009; MILETIC et al., 2012; COMIM, 2012).

Com relação à síntese de poliésteres *in vitro*, as lipases são as enzimas mais eficientes. Na última década, várias lipases foram estudadas para e-ROP. Revisões extensas sobre a utilização de lipases nas reações de polimerização foram publicadas por Kobayashi, Uyama e Kimura (2001) e Gross, Kumar e Kalra (2001), e atualizada por Varma et al. (2005). Entre as enzimas que são utilizadas com sucesso para a síntese de polímeros, a Novozym 435 é, de longe, a enzima mais conhecida na literatura. A Novozym 435 é uma lipase da *Candida antarctica* fração B (CALB), comercialmente disponível imobilizada em uma resina macroporosa reticulada de metacrilato de metila (MILETIC et al., 2012). A lipase CALB (Novozym 435) é capaz de catalisar uma variedade de reações químicas, incluindo a síntese de poliésteres a partir da ROP de vários ésteres cíclicos (VARMA et al., 2005).

Hans et al. (2009) não observaram a ocorrência da reação de polimerização do L-lactídeo em tolueno a 70 °C durante 3 dias de reação e, conseqüentemente, não conseguiram precipitar o poli(L-lactídeo) em metanol. Entretanto, nesse mesmo trabalho, Hans et al. (2009) conseguiram polimerizar o D-lactídeo em solução de tolueno nas seguintes condições: razão molar tolueno monômero variando na escala 1:1 a 1:10, faixa de temperatura entre 50 a 90 °C e percentual de enzima em relação ao monômero entre 12 e 15%. Eles observaram que um aumento na concentração de enzimas conduz: a conversões de até 100%; incremento no número de cadeias poliméricas e um decréscimo na massa molecular média. Além disso, verificaram que a temperatura do sistema tem um papel importante na desativação da enzima. Uma redução na temperatura de reação resulta em altas conversões. Na temperatura de 60 °C polímeros de baixa distribuição de massa molecular (1,1) e massa molecular média de 12.000 g/mol foram obtidos. Nesse trabalho fica evidente que, após ajustes cuidadosos das condições de reação, é possível obter PDLA com massas moleculares elevadas e rendimentos razoáveis através da e-ROP utilizando como catalisador a Novozym 435.

Recentemente, alguns autores (FUJIJOCA et al., 2006; GORKE et al., 2007; CHANFREAU et al., 2010; YOSHIZAWA et al., 2008; IDRIS; BUKHARI, 2012; MANE et al., 2010) reportaram que é possível sintetizar PLLA em grandes quantidades, assim como outros poli(hidroxialcanos) em líquidos iônicos, usando a lipase B de *candida*

antarctica (CALB) na sua forma comercial imobilizada Novozym 435 (GORKE et al., 2007; CHANFREAU et al., 2010).

Chafreau et al. (2010) conseguiram obter PLLA de alta cristalinidade, com massa molecular de 37.800 g/mol e rendimento máximo de 63% usando a Novozym 435 em líquidos iônicos na temperatura de 90°C.

Arrazola et al. (2009) realizaram a e-ROP do L-lactídeo usando a Novozym 435 em meio bifásico onde a fase supercrítica (dióxido de carbono) coexiste com uma fase orgânica líquida, composta principalmente pelo monômero fundido, onde as cadeias de poli(L-lactídeo) formadas são solúveis. Eles conseguiram produzir um monômero semicristalino com uma massa molecular de 12.900 g/mol e observaram que a conversão do monômero está relacionada com a concentração do biocatalisador e com sua atividade de água inicial (ARRAZOLA et al., 2009).

Comim (2012) investigou a e-ROP da ϵ -caprolactona utilizando dióxido de carbono e gás liquefeito de petróleo (GLP) como solventes através de um conjunto de experimentos que avaliaram o efeito da pressão (120 a 280 bar), da razão mássica solvente/monômero (2:1 a 1:2) e do percentual de enzima (5 a 15 %, com relação ao monômero) sobre o rendimento da reação, massa molecular numérica média (M_n), a massa molecular ponderal média (M_w) e o índice de polidispersão (IP). Os resultados obtidos mostraram que a pressão não é uma variável significativa para nenhum dos parâmetros selecionados. Além disso, para o CO₂ os melhores resultados foram obtidos para a razão de solvente/monômero de 1:2, enquanto para o GLP a razão solvente/monômero 2:1 proporciona melhores resultados. O aumento da porcentagem de enzima resultou em um aumento do rendimento, maiores massas moleculares e maiores índices de polidispersão para as reações com CO₂. Nas reações com GLP, o efeito do aumento na porcentagem de enzima foi observado com o aumento do rendimento (COMIM, 2012).

Rosso et al.(2013) investigaram a polimerização enzimática da ϵ -caprolactona em dióxido de carbono supercrítico. As reações indicaram um rendimento de 90%, massa molecular numérica média de 13700 Da, massa molecular ponderal média de 22200 Da e IP na faixa de 1,2 a 1,7 (ROSSO et al., 2013).

No entanto, as pesquisas relativas à produção enzimática de poli(lactídeos) e poli(lactonas) se concentram na aplicação do dióxido de carbono como solvente e poucas abrangem o uso de propano, butano e até mesmo de GLP. Essa lacuna nos instiga, visto a importância do

PLLA, pela busca de novas alternativas para a e-ROP do L-lactídeo utilizando meios reacionais alternativos. Vimos que além da água, a temperatura do sistema, a concentração de enzima e o solvente empregado na reação de polimerização apresentam um papel importante na qualidade do produto final. Além disso, observa-se que a adição de álcool no meio reacional parece ser benéfica, uma vez que este pode atuar como iniciador da reação, visto que o grau de polimerização é dependente da razão entre monômero e álcool (KRICHELDORF et al., 1995; GUPTA; KUMAR, 2007).

Na perspectiva da utilização de uma tecnologia limpa para a polimerização do L-lactídeo, o emprego de catalisadores biológicos, menos agressivos ao meio ambiente e ao corpo humano, associado à utilização de solventes não tóxicos como propano, butano, GLP, etc.; e cossolventes como o etanol, surgem como uma alternativa interessante para as reações de polimerização. Porém, o emprego desta tecnologia é incipiente dentro das reações de polimerização do L-lactídeo, o que evidencia a importância de uma investigação a respeito do estado da arte.

Frente ao exposto, o sucesso das reações de polimerização e, até mesmo, da produção de micro e nanopartículas poliméricas, parte do estudo do comportamento termodinâmico do sistema como o conhecimento de dados de solubilidade e de equilíbrio de fases dos componentes reacionais. De posse destas informações as condições de operação e o design adequado do sistema reacional poderão ser determinados, além de contribuir para o entendimento da qualidade do produto final obtido.

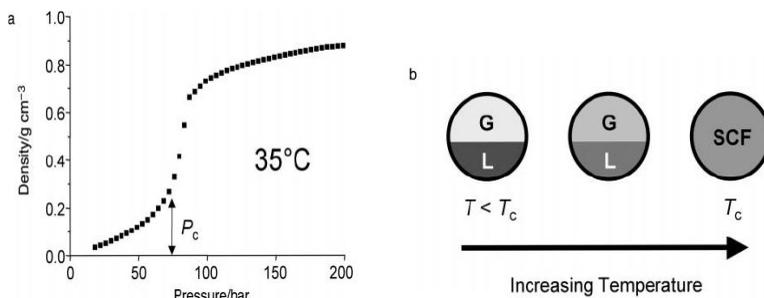
2.1.6 Uso de fluidos pressurizados na polimerização

Um fluido supercrítico (FSC) pode ser definido como uma substância que se encontra em condições de temperatura e pressão acima dos seus valores críticos. Entretanto, essa definição é de uso limitado, uma vez que nenhuma informação é dada sobre a densidade da substância.

Darr e Poliakoff (1999) propuseram uma definição mais prática, segundo a qual um fluido supercrítico é descrito como qualquer substância que se encontra na temperatura, pressão e densidade acima de seus valores críticos. Próximo da densidade crítica, fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão muitas vezes entre aquelas 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 alterada sobre uma vasta faixa de pressão e temperatura (Figura 2.7-a). Esta propriedade pode ser explorada, por exemplo, na separação de produtos reacionais ou no fracionamento de polímeros. Quando um líquido é aquecido acima de sua temperatura crítica a uma pressão que exceda sua pressão crítica, a transição de líquido para fluido supercrítico é contínua (Figura 2.7-b).

Figura 2.7 – (a) Demonstração gráfica da variação da densidade do CO₂ puro. (b) 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 (COOPER, 2000)



Fonte: Modificado de (COOPER, 2000).

O emprego de fluidos supercríticos como solventes tem recebido grande atenção porque estes permitem taxas de reação mais altas do que os solventes convencionais. A facilidade de se manipular as propriedades físicas dos fluidos supercríticos possibilita um melhor controle das condições de reação e facilita a remoção do solvente após a reação (REZAEI et al., 2007). O FSC possui densidade próxima a do líquido, o que fortalece as suas propriedades de solvente. Por outro lado, a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos aos do estado gasoso, o que torna as propriedades de transporte bastante favoráveis ao processo. Além dessas, a constante dielétrica e o parâmetro de solubilidade podem ser manipulados através da variação da densidade (HABULIN; KNEZ, 2001). Todas estas propriedades singulares fazem dos FSCs meios interessantes para reações químicas e enzimáticas (RUSSELL; BECKMAN, 1991; SAVAGE, 1995; REZAEI et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2006a; OLIVEIRA et al., 2006b; OLIVEIRA, 1999).

A possibilidade de alterar o estado físico de fluido supercrítico para gás, modificando as condições de pressão e/ou temperatura é

bastante interessante para separação de produtos reacionais além de possibilitar a ausência de solvente no produto da reação (TRURECHT et al., 2006), permitindo sua reciclagem e consequente reutilização em processos industriais. Além disso, as características decorrentes do estado supercrítico podem aumentar a taxas de reação e a seletividade do processo (LEITNER, 2000).

Trabalhos pioneiros com relação à aplicação de enzimas em fluidos pressurizados foram realizados por Randolph et al. (1985), Hammond et al. (1985) e Nakamura et al. (1985), que a partir de 1985 começaram a estudar a atividade e estabilidade de enzimas em meio supercrítico (RANDOLPH et al., 1985; HAMMOND et al., 1985; NAKAMURA, et al., 1985). O que motivou a realização desses trabalhos foi o fato das enzimas reterem sua atividade e estabilidade em meios não aquosos. Consequentemente, elas podem ser usadas para catalisar reações em solventes orgânicos e outros meios não convencionais. Neste contexto, os FSCs começaram a ser examinados como meio potencial para a catálise enzimática. O uso de solventes não aquosos, como CO₂, butano e propano, para reações enzimáticas são atrativos por várias razões, entre elas podemos destacar: (i) uma enzima na presença de um solvente não aquoso pode possuir interações solvente-enzima similares àquelas de seu meio nativo e, então, mostrar atividade maior quando comparada à água pura; (ii) os substratos podem, também, ser mais solúveis em um solvente não aquoso, fazendo com que as taxas de reação sejam maiores neste tipo de solvente (OLIVEIRA, 1999).

O uso de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como solvente em catálise enzimática é de grande interesse devido à baixa polaridade do meio, podendo dissolver preferencialmente compostos hidrofóbicos. O scCO₂ é considerado um solvente apolar. Entretanto, estudos teóricos e experimentais demonstram que scCO₂ pode participar de ligações por pontes de hidrogênio com vários sistemas doadores de prótons (RAVEENDRAN et al., 2005). Assim, a natureza do scCO₂ como solvente ainda é bastante controversa e alvo de estudos.

Em comparação aos solventes orgânicos usuais, o scCO₂ apresenta baixo custo, não é tóxico, não é inflamável, possui parâmetros críticos de fácil acesso ($T_c = 31,4$ °C, $P_c = 73,8$ bar) e apresenta risco ambiental consideravelmente menor. Além disso, o CO₂ é amplamente disponível em alta pureza a partir de fontes comerciais e industriais e, também, pode ser reciclado (JÉRÔME; LECOMTE, 2008). Sua utilização em processos industriais apresenta como vantagem a ausência de traços de solvente no produto final, a possibilidade de reciclagem do

efluente gasoso (MATHEY, 2000), a facilidade de separação solvente amostra e propriedades favoráveis de transporte que podem acelerar a transferência de massa em reações enzimáticas (SARRADE et al., 1998).

Tanaguchi et al. (1987) examinaram o efeito do CO₂ supercrítico em 9 enzimas comerciais a 35 °C e 203 bar. Após 1 hora de exposição, os autores não observaram perda na atividade das enzimas. Além disso, nenhuma mudança significativa na estabilidade da enzima foi observada após a adição de 0,1% de água e 3% de etanol. Contudo, a atividade da lipase foi reduzida em 20% quando tratada com 0,1% de água e 6% de etanol. Os autores também concluíram que a lipase associada com 50% (em masa) de água perdeu 2/3 de sua atividade original após exposição em CO₂ supercrítico (TANAGUCHI et al., 1987). Em contrapartida, Kasche et al. (1988) mostraram que a atividade de algumas enzimas foi adversamente afetada pela despressurização (KASCHE et al., 1988).

Steinberger et al. (1999 apud OLIVEIRA et al. 2006a) concluíram que a estabilidade de uma enzima depende de parâmetros como temperatura, teor de água no solvente, do número de etapas de pressurização/despressurização e da sua estrutura terciária.

Oliveira et al. (2006a) abordam que em reações conduzidas a altas pressões o conhecimento do comportamento da enzima em fluidos pressurizados é de fundamental importância, sendo que uma perda na atividade pode conduzir a reações com baixos rendimentos. A estabilidade e a atividade da enzima podem depender da espécie da enzima, das características do fluido pressurizado, do conteúdo de água da mistura reacional e das variáveis manipuladas.

Rezaei et al. (2007) demonstraram que, na faixa de pressão entre 10 e 40 MPa, as reações enzimáticas tornam-se menos eficientes à medida que se aumenta a pressão e diminui a temperatura do FSC. Isso acontece devido à redução no valor das constantes de difusão do substrato (monômero) para os sítios ativos das enzimas, com a elevação da densidade do solvente. Em contrapartida é importante salientar que temperaturas elevadas podem ocasionar a inativação da enzima por desnaturação. A temperatura em que isso ocorre depende das características de cada enzima.

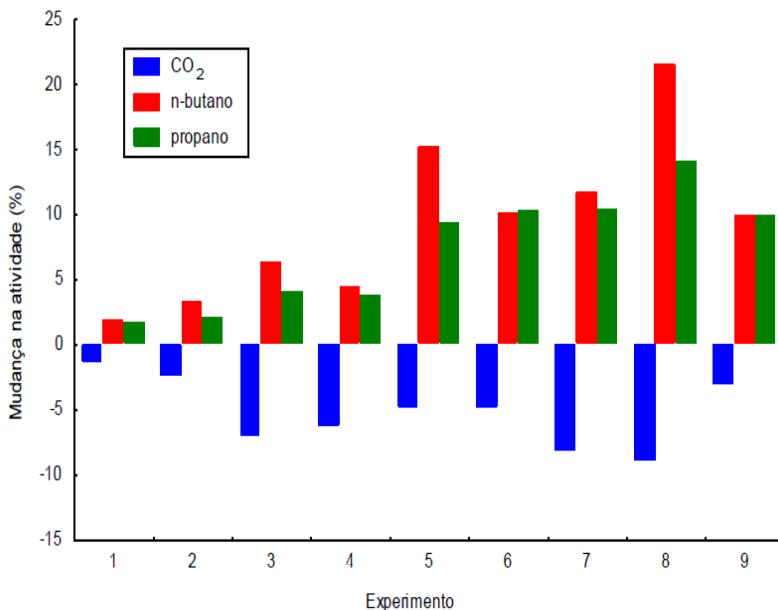
Uma inspeção da literatura revela que enquanto há dados relativamente abundantes sobre a atividade e a estabilidade de enzimas em dióxido de carbono, há também uma lacuna de informações experimentais correspondentes a diferentes solventes que também apresentam características adequadas para operar em sistemas

enzimáticos. Dentre as características que tais solventes deveriam apresentar, citamos: baixas constantes dielétricas; serem gases em condições ambientes, facilitando a separação e purificação de produtos; apresentarem propriedades de transporte mais favoráveis em comparação aos solventes orgânicos líquidos tradicionais, podendo assim acelerar a cinética das reações enzimáticas e; apresentarem maior poder de solvatação de alguns substratos orgânicos nos quais o CO₂ é um solvente pobre. Entre os solventes que apresentam tais características, destacam-se os hidrocarbonetos de baixa massa molecular como o etano, propano e n-butano.

Oliveira et al. (2006-a) investigaram a atividade da *Candida antarctica* – fração B submetida em meio com dióxido de carbono comprimido, com propano e com n-butano. Foram verificadas perdas para a atividade da Novozym 435 sob tratamento com dióxido de carbono, enquanto o uso de propano e butano promoveu um aumento na atividade da enzima. A exposição da lipase *Candida antarctica* ao CO₂ promove alterações estruturais na enzima, que não ocorrem quando a enzima é exposta ao n-butano. Este grupo também investigou o efeito de variáveis de processo como pressão (10 a 250 bar), temperatura (35 a 75 °C), tempo de exposição (1 – 6 h) e taxa de despressurização (2 a 50 bar.min⁻¹) na atividade enzimática da Novozym 435 e observaram que houve ganho de atividade, com relação a atividade inicial, quando a enzima foi submetida à ação de propano e butano em todas as condições estudadas. Entretanto, observou-se perda de atividade de até 3,6 % ± 0,8 quando a enzima foi submetida ao dióxido de carbono. Também segundo Oliveira et al. (2006-a), a taxa de descompressão do CO₂, em propano ou em butano não se mostrou um fator relevante para a atividade da lipase de *Candida antarctica* fração B.

Feihrmann et al. (2006) investigaram a influência de variáveis operacionais sobre a atividade de lipases imobilizadas - Lipozyme IM e Novozym 435 – empregando distintos solventes pressurizados. Estes autores observaram que a enzima Novozym 435 demonstrou grande potencial para catalisar reações em meio pressurizado, pois foi a única a exibir ganho de atividade em dois solventes (propano e n-butano), ao passo que com a lipase Lipozyme IM a perda de atividade foi observada nos três solventes – dióxido de carbono, propano e n-butano (FEIHRMANN et al., 2006). A título de exemplificação, apresenta-se na Figura 2.8 os resultados encontrados por Feihrmann et al. (2006) sobre a atividade da Novozym 435 em uma ampla faixa de pressão, temperatura, tempo de exposição no fluido pressurizado e taxa de descompressão do mesmo.

Figura 2.8 – Avaliação da atividade enzimática da lipase Novozym 435 em propano, n-butano e em dióxido de carbono pressurizados



Fonte: Adaptado de (FEIHRMANN et al., 2006).

Evidencia-se assim que o dióxido de carbono não é o único gás cujas propriedades podem ser adequadas para biocatálise. Como a constante dielétrica do propano é comparável à do dióxido de carbono perto das condições críticas (LANZA, 2004; NDIAYE et al., 2006), o propano tende também a ser um meio reacional apropriado para as reações de bioconversões catalisadas por enzimas.

Neste contexto, o propano surge como uma alternativa, podendo ser utilizado como solvente para a polimerização enzimática de lactonas e L-lactídeo. O propano é um fluido pressurizado, não tóxico, que apresenta potencial como solvente para reações de polimerização por abertura do anel, entretanto seu uso ainda é inexplorado. A ANP, através da Resolução ANP n° 18, de 02.9.2004, classifica o propano como Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) sendo composto por uma mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente propano e/ou propeno (ANP, 2013). O propano é produzido principalmente pelo processamento do gás natural, mas também pode ser produzido a partir do petróleo bruto.

Cabe salientar que o propano frente ao CO₂ possui vantagens, como mencionadas nos parágrafos anteriores, e desvantagens. Entre as desvantagens ressalta-se a alta inflamabilidade, o que exige cuidados especiais quando da sua utilização em processos industriais.

Técnicas de polimerização por precipitação, dispersão, suspensão, emulsão e e-ROP têm sido aplicadas com sucesso na síntese de polímeros biodegradáveis em fluidos supercríticos. Em todos estes métodos a solubilidade do monômero na fase fluida supercrítica é importante para o projeto e a otimização do processo de polimerização. No entanto, parece que a importância deste problema não é sempre apreciada por pesquisas que tratam sobre o campo da síntese de polímeros. Ressalta-se que dados de solubilidade de monômeros em solventes supercríticos não descrevem a riqueza do comportamento de fases normalmente encontrada nesses sistemas. Dependendo da temperatura, da pressão e da composição global da mistura reacional é possível encontrar várias fases em equilíbrio, onde a concentração do monômero na fase fluida supercrítica pode variar numa ampla faixa (TU et al., 2002).

Assim, para o entendimento dos aspectos reacionais (transferência de massa, tamanho de partícula, índice de polidispersão, etc.) o conhecimento do comportamento de fases envolvendo os componentes do sistema reacional - fluido supercrítico, monômero, cossolventes, polímeros, etc. - é de fundamental importância para a análise e interpretação das reações de polimerização. Além disso, fixando-se a temperatura e a pressão, numa dada composição do sistema, pode-se determinar através do estudo do comportamento de fases se o sistema está em uma região trifásica, bifásica ou homogênea. Por exemplo, se o sistema encontra-se numa região bifásica ou trifásica, provavelmente a reação de polimerização terá uma baixa conversão ou levará muito tempo para todo o monômero reagir, não sendo viável a realização da reação de polimerização nessas condições de composição, pressão e temperatura. Entretanto, estas informações só serão obtidas através do estudo do comportamento de fases do sistema em questão.

2.1.7 Comportamento de fases em fluidos pressurizados

Nas seções anteriores, foi mencionada a importância da obtenção de informações no que tange o equilíbrio de fases do sistema envolvido. Para tanto, o conhecimento do comportamento de fases está associado à obtenção de dados experimentais de equilíbrio, mesmo quando modelos termodinâmicos são utilizados para calcular o

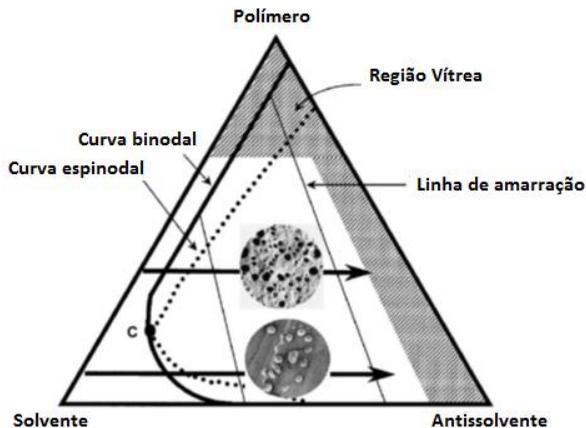
comportamento da mistura em diferentes condições de equilíbrio. Modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais necessários para o entendimento de um determinado processo. Entretanto, a realização de um número mínimo de experimentos é indispensável até mesmo para a definição do melhor modelo termodinâmico a ser utilizado para a predição dos dados experimentais (DOHRN; BRUNNER, 1995).

Uma característica comum a todos os métodos de reação de polimerização e de produção de micropartículas (MPs) poliméricas a altas pressões é a necessidade do conhecimento do comportamento de fases do sistema em análise. Informações da solubilidade do soluto, formação da fase sólida, supersaturação do sistema, dados fundamentais para simulação e análise de processos e dados para definições das condições de operação são obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Além disso, o comportamento de fases do sistema envolvido deve ser examinado para a compreensão do mecanismo de formação das partículas, o qual é apresentado abaixo, e para determinar as condições de operação satisfatórias durante a precipitação (PÉREZ DE DIEGO et al., 2005).

Condições de temperatura, pressão e composição podem influenciar a morfologia dos produtos finais obtidos em reações de polimerização e de produção de MPs, fato que tem conduzido o desenvolvimento de interessantes estudos sobre as condições de precipitação a baixas e altas pressões (HSIAO et al., 1995; CANELAS et al., 1996; LEPILLEUR; BECKMAN, 1997).

Com o intuito de exemplificar a relevância do estudo do equilíbrio de fases, apresentamos o exemplo reportado no artigo de Tu et al., (2002), o qual associa condições dentro do diagrama de fases com a morfologia das partículas obtidas em processos de recristalização de soluções poliméricas. Segundo Tu et al. (2002), a investigação do equilíbrio de fases do sistema é útil na definição das condições operacionais que propiciem a precipitação de partículas com uma determinada morfologia. Este fato é delineado com o auxílio do diagrama de fases para um sistema ternário contendo polímero + solvente + antissolvente líquido, apresentado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Diagrama de fases para um sistema ternário constituído por polímero + solvente + antissolvente. As imagens acima e abaixo do ponto crítico foram obtidas durante a precipitação do poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo) em duas regiões do diagrama



Fonte: (TU et al., 2002).

Através do diagrama ternário, Figura 2.9, observa-se que em altas concentrações de polímeros e em baixas concentrações de solvente, a mistura existirá num estado vítreo, indicado pela região sombreada do diagrama de fases. À medida que as concentrações de solvente e antissolvente na matriz vítreo aumentam, a mistura se liquefaz por sorção do solvente ou do antissolvente. A curva binodal, representada pela linha sólida, separa o diagrama em duas regiões principais: região de fase única e região de duas fases. A região de duas fases é então dividida pela curva espinodal (representada pela linha tracejada). As curvas binodais e espinodal se cruzam no ponto crítico da mistura, C. Uma mistura com composição no lado rico em antissolvente é termodinamicamente instável e rapidamente se separa em duas fases para formar partículas discretas. Tu et al. (2002) verificaram que microesferas são formadas a partir de uma solução diluída mediante adição de antissolvente na mistura. Na solução diluída - região acima da linha binodal e abaixo do ponto crítico da mistura, Figura 2.9 - há pouca “oportunidade” para a sobreposição das cadeias poliméricas formadas, ocorrendo a formação de partículas discretas. Em concentrações mais elevadas de polímero, a viscosidade da solução aumenta, provocando a formação de um emaranhado de cadeias poliméricas, impedindo a formação de partículas discretas. Por esse caminho (em concentrações

elevadas de polímeros), geralmente resulta na formação de uma rede contínua, tal como uma membrana porosa ou de fibras. Em síntese, os autores reportaram que em condições acima da linha binodal (região de fase única) e abaixo do ponto crítico da mistura, o qual é determinado durante o estudo do comportamento de fases, partículas discretas são formadas, enquanto que em condições acima do ponto crítico da mistura, uma membrana porosa é obtida. Esse exemplo reporta o mérito do estudo do comportamento de fases.

Com relação ao comportamento de fases de soluções poliméricas, Chen et al. (1992) reportaram que o comportamento de fases desses sistemas é fortemente dependente da contribuição energética e do volume livre de cada componente. Geralmente, com um incremento da temperatura, especialmente próximo do ponto crítico do solvente, as soluções poliméricas exibem imiscibilidade líquido-líquido devido as diferenças de “volume livre” entre as moléculas do polímero e do solvente. Em outras palavras, esse efeito é o resultado da maior expansividade do solvente, quando comparada àquela do polímero. Este tipo de transição de fases é geralmente conhecido como *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) e é caracterizado pelo aumento da pressão de transição com o aumento da temperatura; isto é $(\partial P / \partial T)_x > 0$. Estas transições podem ser atribuídas ao fato que as diferenças entre o volume livre do polímero e do solvente são diminuídas com o aumento de pressão, fazendo com que os mesmos tornem-se mais “compatíveis”. De outra maneira, para um decréscimo da temperatura as soluções poliméricas exibem uma região de solubilidade limitada, devido às diferenças entre as interações energéticas do polímero e do solvente. Este tipo de transição é conhecido como *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) e é caracterizado pela diminuição da pressão de transição com o aumento da temperatura, isto é, $(\partial P / \partial T)_x < 0$. Para temperaturas entre UCST e LCST o sistema é miscível para todas as composições (KONTOGEOGIS et al., 1995; CHEN; RADOSZ, 1992).

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) avaliaram o comportamento de fases da mistura ternária poli(ácido láctico), diclorometano e dióxido de carbono, em temperaturas variando de 313 a 363 K 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 van der Waals, com três parâmetros de interação binários ajustáveis.

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 303 a 343 K e em pressões de até 21 MPa. Os dados obtidos podem contribuir para a seleção das condições experimentais para a realização de reações de polimerização envolvendo as diferentes lactonas estudadas.

Bergeot et al. (2004) reportaram o equilíbrio líquido-vapor do monômero ϵ -caprolactona e dióxido de carbono em temperaturas variando de 323 K a 383 K e pressões de até 350 bar. Os dados obtidos no referido trabalho foram utilizados como suporte para reações de polimerização aniônica do ϵ -caprolactona em CO_2 , onde os autores, com base no diagrama de fases do sistema, determinaram as condições de temperatura, pressão e composição para a obtenção de uma região homogênea, onde a reação de polimerização é favorecida.

Xu et al. (2003) reportaram o equilíbrio-líquido vapor de diferentes monômeros de lactonas, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, γ -decalactona e δ -lactona com dióxido de carbono em temperaturas variando de 313 a 363 K e pressões na faixa de 90 a 270 bar. No trabalho os autores enfatizam a importância do conhecimento do comportamento de fases para futuras reações de polimerização.

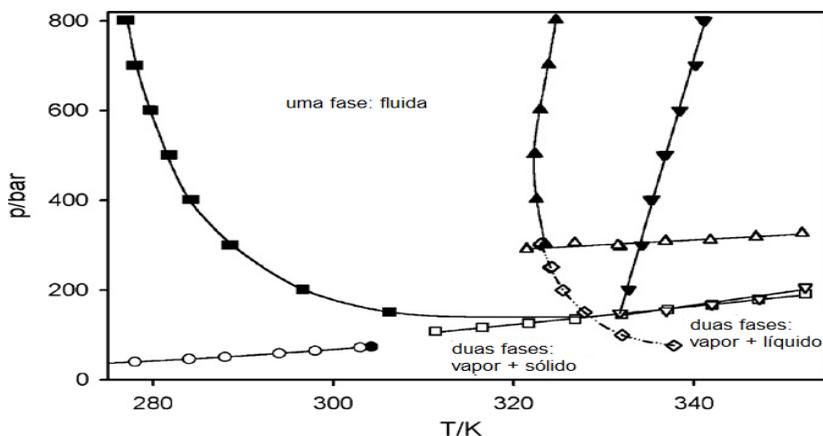
Com base nos trabalhos reportados acima, observa-se que as pressões de transição nos sistemas com dióxido de carbono são relativamente altas, geralmente na faixa de 90 a 350 bar, o que na prática implica em restrições tanto no que diz respeito aos cuidados com a segurança ao longo da operacionalização do processo quanto aos custos no desenvolvimento de uma unidade de polimerização nessas condições de pressão.

Uma pesquisa na base de dados da Web of ScienceTM com as palavras-chave “phase behavior of L-lactide or phase behaviour of L-lactide and lactide”, demonstra a escassez de estudos relacionados ao

comportamento de fases do L-lactídeo em fluidos pressurizados. O único trabalho encontrado, Gregorowicz (2008), reporta o comportamento de fases do L-lactídeo em dióxido de carbono supercrítico a altas pressões. O equilíbrio sólido-fluido e líquido-vapor foram observados na faixa de temperatura de 275 a 355 K e pressões de 10 a 80 MPa. Em baixas concentrações o L-lactídeo é razoavelmente solúvel em temperaturas (331 a 351 K) e pressões moderadas (até 350 bar), entretanto, em concentrações mais elevadas de monômero o sistema entra em uma região de equilíbrio sólido-líquido, sendo que a mesma se estende até pressões muito elevadas (GREGOROWICZ, 2008). A título de exemplificação, na Figura 2.10 é apresentado o diagrama de fases obtido por Gregorowicz (2008) para o sistema L-lactídeo + CO₂.

Na Figura 2.10 evidencia-se a necessidade de altas pressões para que o sistema atinja regiões de uma única fase, o que poderá limitar a aplicação em processos industriais. Uma alternativa para a redução nas pressões de transição pode ser obtida com a utilização de um cossolvente solúvel no substrato. Os possíveis cossolventes para o monômero L-lactídeo são: etanol, metanol, isopropanol, acetona, entre outros solventes orgânicos apresentados no item 2.1.2.

Figura 2.10 – Equilíbrio sólido-fluido (S+F→F) e líquido-vapor (L+V→V ou L+V→L) para uma composição constante da mistura L-lactídeo (x_1) e dióxido de carbono (x_2). ■, S+F→F, $x_1 = 0,0092$; □, L+V→V, $x_1 = 0,0048$; ▲, △, L+V→V, $x_1 = 0,1232$; ▼, S+F→F, $x_1 = 0,4106$; ▽, L+V→V, $x_1 = 0,4106$; ●, ponto crítico do dióxido de carbono; ○, pressão de vapor do dióxido de carbono puro



Fonte: Adaptado de (GREGOROWICZ, 2008).

Rebelatto (2014) estudou o comportamento de fases em alta pressão do sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol visando à obtenção de dados para a condução do processo de polimerização em meio supercrítico. Os experimentos foram realizados numa faixa de temperatura de 50 a 80 °C, pressão entre 90 e 255 bar, em razões molares de etanol/L-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. O autor observou que o etanol mostrou-se efetivo na redução da pressão de transição de fase. Um aumento na concentração do mesmo reduz consideravelmente as pressões de transição.

Ainda, no contexto da utilização de cossolventes, 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 323 até 353 K, com composição de solvente na mistura de 93 a 99 % e pressões de transição de fases entre 10 a 25 MPa, respectivamente. Os resultados para o sistema com propano exibiram transição do tipo UCST e comportamento *Upper Critical and Point* (UCEP), enquanto o sistema com dióxido de carbono apresentou comportamento LCST. Este trabalho traz informações relevantes para os processos de síntese de polímeros com a utilização de cossolvente, principalmente no que diz respeito ao comportamento do etanol no sistema, o qual contribuiu consideravelmente para a redução da pressão de transição de fases do sistema L-ácido láctico + (dióxido de carbono + etanol).

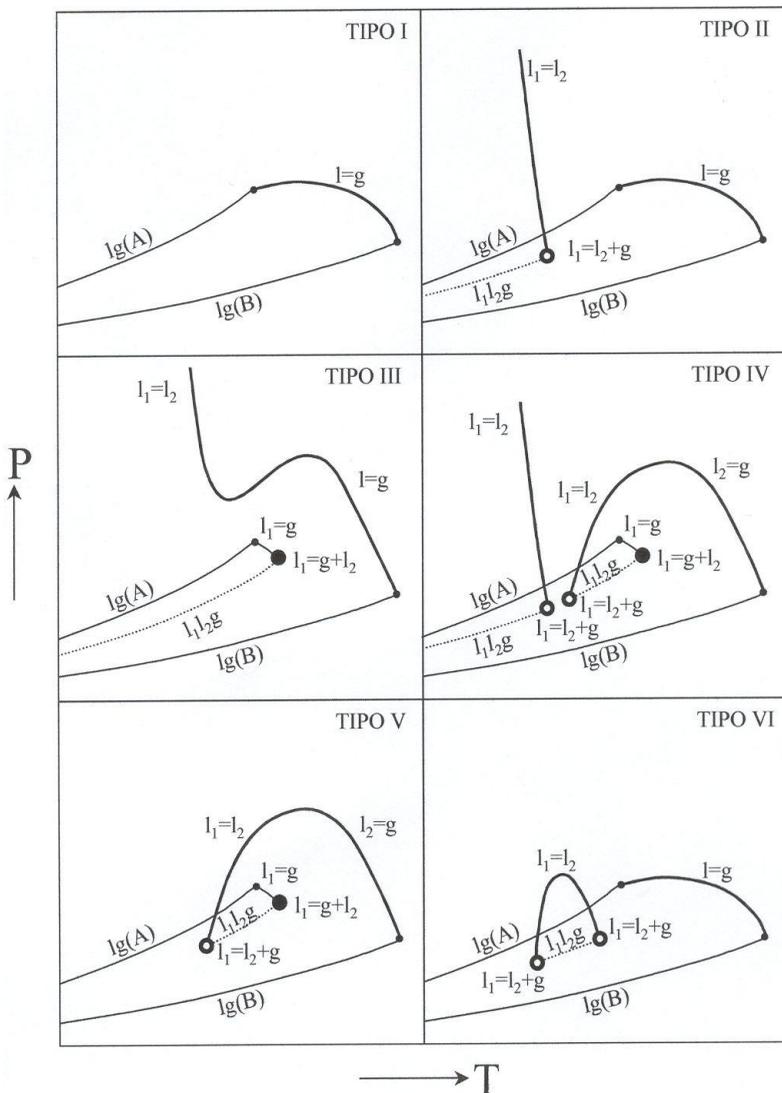
2.1.7.1 Classificação dos Sistemas Binários

Devido à diversidade de comportamentos de fases reportados na literatura, uma discussão sintética sobre o assunto torna-se tarefa não trivial, a menos que diferentes tipos de diagramas de fases sejam classificados de alguma maneira. Scott e van Konynenburg (1970) mostraram que é possível classificá-los em cinco tipos básicos que podem ser descritos qualitativamente a partir da equação de van der Waals. Rowlinson e Swinton (1982) introduziram um sexto tipo comumente encontrado em sistemas envolvendo água e que só pode ser descrito usando funções potenciais. Na Figura 2.11 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 a ocorrência de imiscibilidade líquido-líquido.

Na Figura 2.11, as fases líquidas que apresentam composição diferente foram identificadas como l_1 ou l_2 e o equilíbrio trifásico é

indicado como l_1l_2g (líquido-líquido-vapor). Os pontos críticos ($l = g$) representam a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. Da mesma forma, $l_1 = l_2$ corresponde a curva formada por duas fases líquidas. Os pontos indicados por $l_1 = l_2 + g$ são pontos onde existem duas fases líquidas críticas (de igual composição) em equilíbrio com uma fase gasosa. Por outro lado, $l_1 = g + l_2$ indica todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa de igual composição em equilíbrio com outra fase líquida. Em ambos os casos ($l_1 = l_2 + g$ e $l_1 = g + l_2$), na pressão e na temperatura correspondente a estes pontos, uma fase líquida desaparece. Quando isto ocorre ao aumentar a temperatura, o ponto correspondente é conhecido como Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP: *Upper Critical End Point*). Se ao contrário, uma das fases líquidas desaparece com uma diminuição da temperatura, o ponto em questão é chamado como Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP: *Lower Critical End Point*). Não se deve confundir a definição do ponto crítico terminal (*end point*) com o ponto crítico de solução (UCST e LCST). Os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico llg devido a variações de temperatura.

Figura 2.11 – Diagramas de fases de sistemas binários



Fonte: (ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004)

A seguir uma breve descrição desses seis possíveis tipos de diagramas, que podem ser encontrados no estudo do equilíbrio de fases, é apresentada. Uma descrição mais detalhada sobre cada um dos tipos de

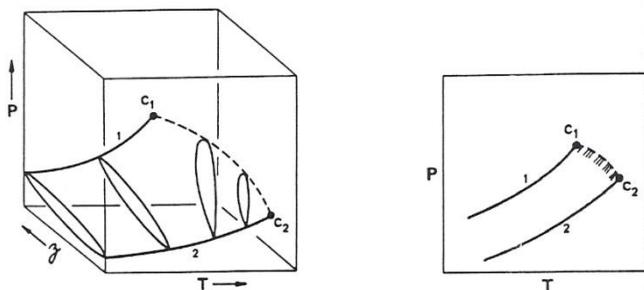
diagramas pode ser obtida em: Prausnitz et al. (1999); Rowlinson and Swinton (1982); Schneider (1978); McHugh and Krukonis (1994).

Diagramas de Fases do Tipo I

Na Figura 2.12 é apresentado um exemplo típico do diagrama de fases do tipo I. A linha contínua que termina em C_1 refere-se à curva de pressão de vapor do componente puro 1, 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 os pontos críticos dos componentes 1 e 2, respectivamente. Já a linha pontilhada, representa a curva de pontos críticos da solução. Cada ponto sobre a linha é o ponto crítico para uma mistura de composição fixada (PRAUSNITZ et al., 1999).

Segundo Prausnitz et al. (1999), este tipo de diagrama é obtido quando os fluidos da mistura binária possuem natureza química similar. Exemplos típicos desse tipo de comportamento são misturas de moléculas não polares tais como dióxido de carbono e oxigênio (Muirbrook e Prausnitz, 1965), metano+etano (Wichterle e Kobayashi, 1972), metano+nitrogênio (Stryjek et al., 1974). Apenas poucos sistemas envolvendo substâncias polares são conhecidos por exibirem comportamento do Tipo I.

Figura 2.12 – Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I



Fonte: (PRAUSNITZ et al.,1999).

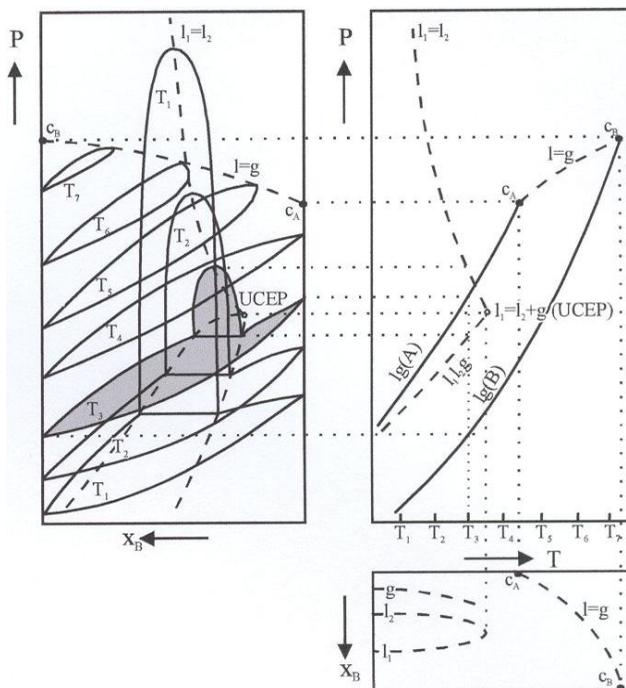
Diagramas de Fases do Tipo II

Este tipo de diagrama é similar ao tipo I, exceto que, em temperaturas inferiores a temperatura crítica do composto mais volátil este tipo de diagrama é caracterizado pela presença de uma

imiscibilidade líquido-líquido. A Figura 2.13 mostra projeções $P-x$, $T-x$ e $P-T$ de um sistema com este tipo de comportamento. Os três diagramas estão relacionados entre si por meio de linhas pontilhadas (PRAUSNITZ et al., 1999).

O diagrama $P-x$ apresentado na Figura 2.13 mostra o comportamento de sete isotermas (aumentando de T_1 até T_7) das quais T_1 , T_2 e T_3 exibem um equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) ao passo que as isotermas T_4 a T_7 exibem somente um equilíbrio líquido-vapor. As isotermas localizadas abaixo das temperaturas críticas dos compostos A e B interceptam os eixos verticais nas pressões de vapor dos componentes puros. Para as isotermas que se encontram 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 desde C_A até C_B une todos os pontos críticos da mistura binária. Para a isoterma T_3 , a baixas pressões, uma fase vapor se encontra em equilíbrio com uma fase líquida. Com o aumento da pressão, a fase líquida se divide em duas l_1 e l_2 , de composições diferentes. Assim, para cada temperatura haverá uma pressão na qual se encontram três fases em equilíbrio. Unindo todos os pontos de equilíbrio trifásico e projetando sobre o plano $P-T$, obtém-se a linha $l_1 l_2 g$. O domínio característico do equilíbrio líquido-líquido vai diminuindo conforme a temperatura aumenta, até chegar no ponto $l_1 = l_2 + g$ onde a segunda fase líquida desaparece, correspondendo à definição anteriormente dada ao ponto crítico terminal superior (UCEP) (PRAUSNITZ et al., 1999; NDIAYE, 2004;).

Figura 2.13 – Projeções P - x , P - T e T - x dos diagramas de fases do Tipo II



Fonte: (ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004).

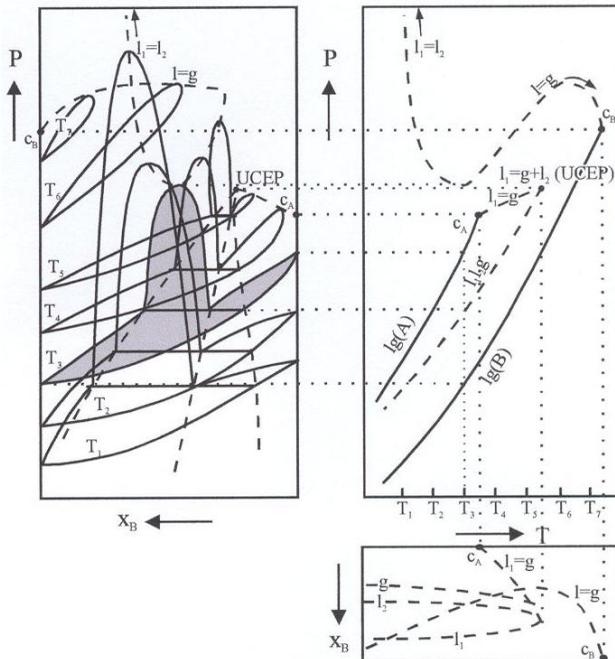
Os máximos da zona de imiscibilidade líquido-líquido estão unidos através da linha descontínua $l_1 = l_2$. A linha $l_1 = l_2$ corresponde aos pontos críticos de solução (CST e CSP). O tamanho da região de imiscibilidade líquido-líquido diminui com o aumento da temperatura à pressão constante (UCST) ou com a elevação da pressão mantendo a temperatura constante (UCSP) (NDIAYE, 2004).

Diagramas de Fases do Tipo III

Para misturas com larga imiscibilidade assim como misturas de água com n-alcenos, o eixo da linha crítica do equilíbrio líquido-líquido é deslocado para temperaturas mais elevadas, podendo interceptar com a linha crítica do equilíbrio líquido-vapor, dividindo-o em dois ramos. O primeiro começa no ponto crítico do componente menos volátil e se une à linha $l_1 = l_2$ em altas pressões. O segundo ramo parte do ponto crítico do composto mais volátil e intercepta a linha trifásica no ponto $l_1 = g + l_2$, que

por definição corresponde a um ponto crítico superior terminal. Portanto, os diagramas de tipo III se caracterizam por resultar da interseção de regiões de coexistência de fases e por apresentarem uma linha divergente de pontos críticos. O diagrama $P-x$ da Figura 2.14 mostra a evolução da zona de imiscibilidade líquido-líquido a diferentes temperaturas (PRAUSNITZ et al., 1999).

Figura 2.14 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ do diagramas de fases do Tipo III



Fonte: (ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004).

Pode-se observar através da Figura 2.14 que um aumento de temperatura a partir de c_B modifica a forma da região bifásica, com um tipo de transição gradual passando das formas típicas de equilíbrio l-g para aquelas com domínio característico do equilíbrio líquido-líquido. Em todo caso, o locus crítico se estende desde do ponto crítico do componente menos volátil (B) até a zona de alta pressão (PRAUSNITZ et al., 1999).

Diagramas de Fases do Tipo IV

Na Figura 2.11, observamos que o diagrama do tipo IV é similar ao tipo V. Os diagramas do Tipo IV resultam 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. A baixas temperaturas, o sistema apresenta um equilíbrio líquido-líquido que desaparece no ponto $l_1 = l_2 + g$, correspondendo a um ponto crítico superior terminal (UCEP). Em altas temperaturas, existe outro ponto $l_1 = l_2 + g$ onde aparece uma segunda fase líquida, caracterizando a presença de um ponto crítico inferior terminal (LCEP), a partir do qual 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 (PRAUSNITZ et al., 1999; NDIAYE, 2004).

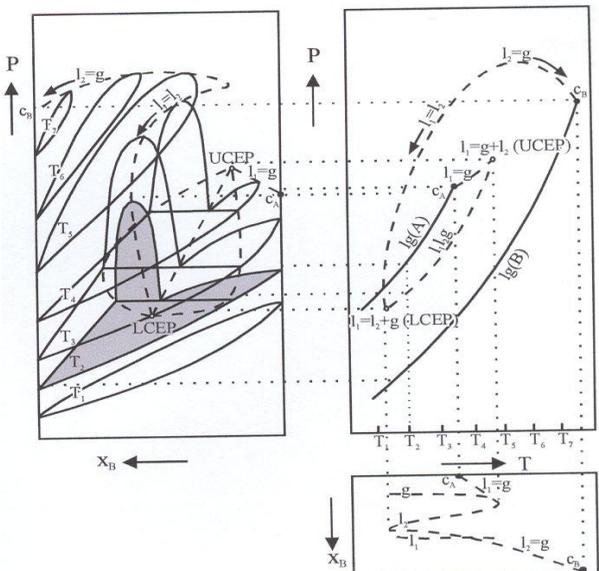
Diagramas de Fases do Tipo V

Os diagramas de fases do Tipo V, são, na verdade, diagramas do Tipo IV com o ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida. Contrariamente ao tipo IV, em misturas que apresentam o comportamento tipo V, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP. Na Figura 2.15 são demonstradas as projeções P-x, P-T e T-x para um sistema binário de comportamento pertencente ao Tipo V (PRAUSNITZ et al., 1999; NDIAYE, 2004).

Misturas binárias de alcanos com grandes diferenças no tamanho da molécula exibem este tipo de comportamento. Por exemplo, para as misturas envolvendo metano, o primeiro hidrocarboneto que apresenta imiscibilidade líquido-líquido é o n-hexano, enquanto para misturas com etano, a imiscibilidade líquido-líquido se apresenta somente com n-nonadecano. Os sistemas propano/tripalmitina (COORENS et al., 1988) propano/óleo de girassol (DE LA FUENTE et al., 1994) e propano/óleo de palmito (ESPINOSA et al., 2002) exibem este tipo de comportamento.

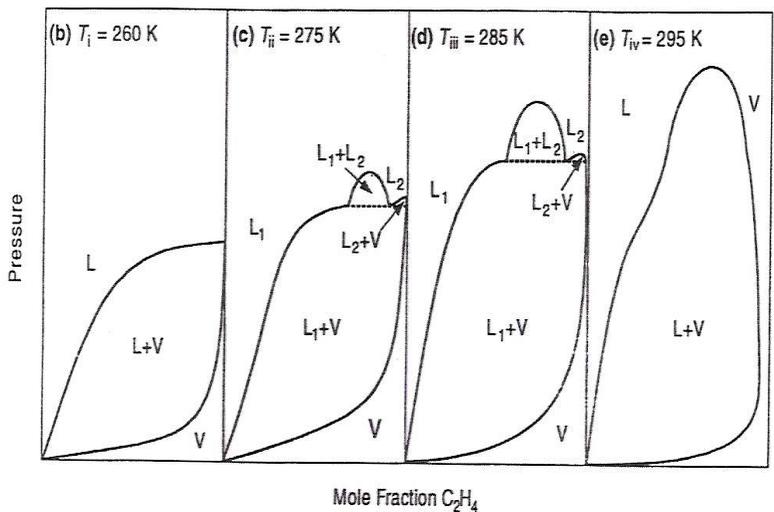
Este tipo de comportamento de fases é encontrado em sistemas binários contendo álcoois. Um exemplo pode ser observado a partir do sistema etileno/metanol (conforme apresentado por Prausnitz et al., 1999), o qual pode ser visualizado na Figura 2.16.

Figura 2.15 – Projeções P - x , P - T e T - x do diagrama de fases do Tipo V



Fonte: (ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004).

Figura 2.16 – Comportamento de fases do sistema etileno/metanol



Fonte: (PRAUSNITZ et al., 1999).

A partir dos diagramas P-x-y apresentados na Figura 2.16, pode-se observar que, em temperaturas baixas ($T < T_c$ do etileno, $T_c = 282.3$ K), é observado o comportamento de ELV. Entretanto, em temperaturas próximas a temperatura crítica do etileno, observa-se o aparecimento de transições LL. No momento em que a temperatura do sistema é incrementada, a região de imiscibilidade LL começa a diminuir até seu total desaparecimento.

Esse comportamento de fases foi observado por Bender (2008) no estudo do equilíbrio de fases envolvendo o monômero ϵ -caprolactona e o fluido CO_2 . Em temperaturas próximas da temperatura crítica do CO_2 ($T_c = 304.1$ K) foram encontrados transições de fases do tipo LL. Além disso, com o incremento da temperatura, tal região de imiscibilidade LL é reduzida até o completo desaparecimento.

Diagramas de Fases do Tipo VI

O comportamento de fases do tipo VI pode ser visualizado em sistemas binários onde os compostos possuem algum grau de associação. Nestes casos é observada uma região de imiscibilidade líquido-líquido, representado por uma linha crítica que começa em um ponto crítico inferior terminal e converge para um ponto crítico superior terminal.

Cabe ressaltar que, além desses seis tipos de diagramas de fases descritos acima, existem outros reportados na literatura (VAN PELT et al., 1991 e WANG et al. 2000). Entretanto, os diagramas contidos na classificação proposta por Konynenburg e Scott (1980 apud Prausnitz, 1999), são comumente observados na literatura.

2.1.8 Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases

Na literatura são apresentadas e discutidas diferentes técnicas experimentais para determinação do equilíbrio de fases a altas pressões (FORNARI et al., 1990; DOHR E BRUNER, 1995; DARIVA, 2000; VIEIRA DE MELO, 1997, CORAZZA, 2004). Genericamente, pode-se classificá-las em métodos com amostragem e sem amostragem (sintéticos). Os métodos experimentais podem ser divididos em três categorias, conforme a classificação apresentada por Vieira de Melo (1997):

- Métodos Dinâmicos
 - Extrativos (saturação)
 - Contínuo

- Métodos Estáticos
 - Sintético
 - Analítico
- Métodos com Recirculação

Os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado. Neste caso, as composições das fases coexistentes podem ser determinadas indiretamente (sintético) ou diretamente, com a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico). Já o método com recirculação pode ser considerado como dinâmico, uma vez que ocorre um fluxo de uma fase em relação à outra, ou como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio.

Uma descrição detalhada a cerca de cada método, assim como suas vantagens e desvantagens podem ser encontrados em Fornari et al. (1990), Dohrn e Brunner (1995) e Dariva (2000).

2.1.9 Considerações à respeito do estado da arte

Através da revisão bibliográfica é possível observar que um dos grandes desafios da atualidade é a produção em larga escala de materiais poliméricos biodegradáveis em substituição aos materiais não biodegradáveis, proveniente de fontes fósseis. Os materiais biodegradáveis, com potencial para aplicação nos diferentes setores da economia, devem atender os requisitos/peculiaridades de cada setor, principalmente no que tange às questões relacionadas com degradabilidade, resistência e maleabilidade desses materiais. Assim, nos últimos anos, inúmeras pesquisas nessa área foram realizadas, as quais demonstram que é possível produzir diferentes materiais poliméricos biodegradáveis - utilizando diferentes substratos, catalisadores, solventes e mecanismos de reação - que apresentam características (econômicas, físicas e químicas) semelhantes e até mesmo melhores que os polímeros não biodegradáveis.

Nessa esfera, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de melhorar cada vez mais a qualidade do produto final obtido. No entanto, os processos convencionais utilizados para a obtenção de biomateriais, apresentam limitações que muitas vezes

restringem seu uso, ora em virtude de grandes quantidades de solventes e de catalisadores tóxicos empregados, ora por não haver um controle rígido sobre as características do material formado, controle esse necessário para determinar a funcionalidade e a aplicabilidade dos materiais produzidos.

Segundo alguns autores, há ainda uma lacuna no que diz respeito às novas tecnologias voltadas para reações de polimerização, evidenciando que um futuro promissor está reservado para essa área, principalmente em relação à produção de materiais poliméricos de alta pureza. Assim, o foco dos centros de pesquisas e setores industriais estará voltado à produção de polímeros biodegradáveis por meio de processos limpos. Além de evitarem o impacto no meio ambiente, os processos “limpos” permitem aplicações que visem à obtenção de produtos de alto valor agregado, não envolvendo o emprego de substâncias tóxicas. Desta forma, aplicações como: revestimentos poliméricos de partículas, nanofibras, fios de sutura, embalagens alimentícias, entre outras são possíveis.

No que permeia as técnicas que empregam enzimas (catalisadores não tóxicos), fluidos pressurizados (solventes atóxicos e de fácil separação), constatou-se, através de alguns estudos, que é possível obter um controle efetivo das propriedades de interesse, porém, é necessário o máximo de informações à respeito das variáveis envolvidas no processo. O uso de enzimas como catalisadores e de propano, butano, ou GLP pressurizados como solventes são decisões que poderão contribuir para tornar a produção de poli(lactídeos) um processo limpo. Isso ocorre porque as técnicas que empregam enzimas (catalisadores biológicos – não tóxicos) substituem o uso de espécies metálicas tóxicas como catalisadores da reação de polimerização; e o emprego de fluidos pressurizados (solventes atóxicos) como solventes possibilita sua fácil separação da mistura polimérica no momento da despressurização, podendo ser reutilizado no processo.

Existem muitos estudos que tratam da produção de poli(L-lactídeo). Os gases propano, butano e a mistura destes, o GLP, são abordados em poucos trabalhos (COMIM, 2012; ROSSO, et al., 2013; KIRAN et al., 1990; SRINIVASAN et al., 1992) como solventes para reações de polimerização. No entanto, apesar de exigirem cuidados maiores no que se refere ao manuseio, transporte e operação, o propano, assim como o butano e o GLP apresentam-se como alternativas para a diminuição dos custos do processo e obtenção de um produto com alto grau de pureza. Estes gases, em comparação ao dióxido de carbono,

permitem operação em pressões moderadas (COMIM, 2012; DEBIEN et al., 2013).

Frente ao exposto, vimos que o sucesso das reações de polimerização do L,L-lactídeo através do emprego de fluidos pressurizados passa pelo conhecimento do equilíbrio de fases dos componentes reacionais.

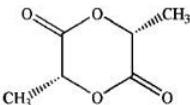
Nesse sentido, na próxima seção são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos dados experimentais do equilíbrio de fases do sistema ternário propano + L,L-lactídeo + etanol.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais

O monômero L-lactídeo, (3S)-cis-3,6-Dimetil-1,4-dioxano-2,5-dicetona (CAS#4511-42-6) utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão foi adquirido junto à Sigma-Aldrich. Este composto foi utilizado como recebido e armazenado em local apropriado, sob atmosfera inerte, para que não sofresse qualquer tipo de alteração por consequência da luz ou calor. O conteúdo de água presente no monômero foi mensurado a partir do método de Karl Fischer (Mettler Toledo Model DL 50). Na Tabela 2.2 são apresentadas a fórmula molecular, a massa molar, a estrutura molecular plana e a pureza do monômero L-lactídeo.

Tabela 2.2 – Características do L-lactídeo investigado

Monômero	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.gmol ⁻¹)	Estrutura Molecular	Pureza (gmol.gmol ⁻¹ %)
L-lactídeo	C ₆ H ₈ O ₄	144,13		98,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

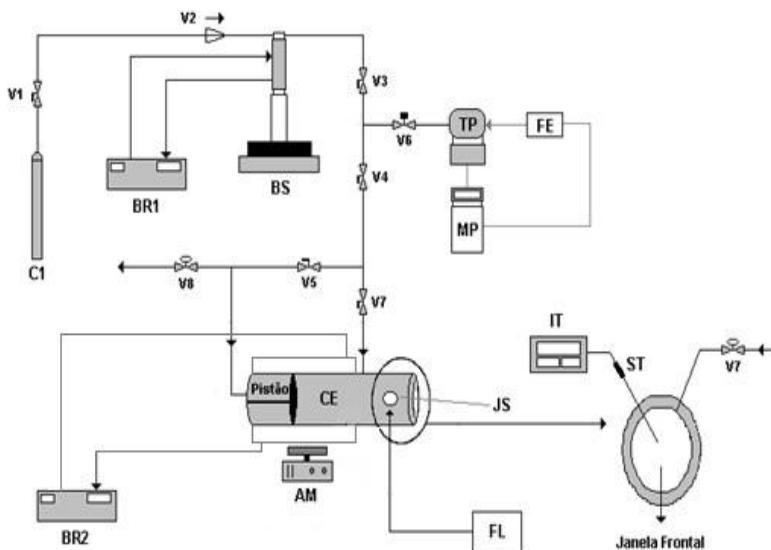
O propano (99,0% de pureza, fase líquida) utilizado foi adquirido da White Martins S/A em cilindro de 5 kg e utilizado como recebido. As propriedades críticas do propano são: $P_c = 42,49$ bar; $T_c = 96,67$ °C, $\rho_c = 0,22$ g/cm³ e $M = 44,09$ g/gmol (REID et al., 1987).

O etanol utilizado (C_2H_5OH), $M = 46,07 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,790 \text{ kg/L}$ (99,9% de pureza) foi adquirido da Merk KGaA de procedência da Alemanha e utilizado como recebido.

2.2.2 Aparato experimental

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético onde a unidade utilizada é similar àquelas utilizadas por (BENDER, et al., 2010; LANZA, 2004; DARIVA, 2000). Na Figura 2.17 é apresentado o diagrama esquemático do aparato experimental.

Figura 2.17 – Diagrama esquemático do aparato experimental de equilíbrio de fases



Fonte: Adaptado de (DARIVA, 2000).

Os índices na Figura 2.17 representam: **C1** reservatório de solvente (podendo este ser um cilindro de propano, butano, GLP ou CO_2); **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.

Todas as válvulas, conexões e tubos foram utilizados seguindo as instruções do Manual Hip e Swagelok. A operação da unidade e a montagem do aparato experimental foram baseadas no trabalho de (BENDER, 2008; DARIVA, 2000; LANZA, 2004). Para mais detalhes sobre a construção e operação da célula de equilíbrio e seus componentes, recomenda-se à leitura desses trabalhos.

Uma vista geral da unidade pode ser visualizada na Figura 2.18, enquanto a Figura 2.19 apresenta em detalhe a posição do termopar no interior da célula, onde foi tomada a medida da temperatura.

Figura 2.18 – Vista geral da unidade de equilíbrio de fases



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 2.19 - Detalhe da célula mostrando o posicionamento do termopar



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental adotado para a obtenção das medidas de equilíbrio de fases a altas pressões inicia-se com o carregamento do cilindro da bomba com o solvente (propano) proveniente do cilindro de estocagem, conforme Dariva, 2000.

A carga de solvente envolve algumas etapas, sendo a primeira a transferência do solvente do cilindro (C1) para a câmara interna da bomba (B5). 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 evitar a repetição do procedimento de recarga da bomba.

Posteriormente, ajusta-se a temperatura do banho de recirculação (BR1) em 5 °C, e a pressão em torno de 50 bar, pois nessas condições o valor da densidade do solvente é conhecido. As válvulas V3 e V4 são abertas e a pressão elevada pela bomba, pressurizando toda a linha.

Enquanto ocorre a estabilização do fluxo de solvente (propano), procede-se a montagem da célula de equilíbrio. Para tanto, são obedecidos passos cuidadosos para a montagem e fechamento da mesma. Primeiramente, a montagem do pistão é realizada, sendo que o

fechamento das extremidades do pistão é efetuado de forma que o pistão possa deslizar pelo interior da célula não permitindo a passagem de fluido do fundo para frente e vice-versa. Posteriormente, manipulam-se as roscas de fechamento da célula. Após isso, a célula é colocada na posição adequada na unidade experimental, conforme Figura 2.17, sem ser conectada ainda a esta.

No método estático sintético, empregado neste trabalho, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. Na pesagem dos compostos (monômero e etanol) foi utilizada uma balança de precisão (Marca Gibertini, Modelo E154 com precisão de 0,0001 g). Para os sistemas ternários (propano + monômero + etanol), dependendo da composição desejada, pesava-se uma quantidade de monômero (estado sólido) e em seguida, adicionava-se à célula. Em seguida pesava-se uma determinada quantidade de etanol, conforme a composição global a ser investigada, carregando-o à célula através de uma seringa com agulha, a qual foi inserida pela conexão do sensor de temperatura (ver Figura 2.17, janela frontal). Após essa etapa, as linhas que contêm as válvulas V5 e V7 são conectadas à célula.

A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado (cilindro da bomba) a partir do qual, a uma determinada pressão e temperatura, é possível conhecer o volume de solvente dentro do reservatório. 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. Para tal, foi necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba. A densidade do propano líquido foi determinada através da equação proposta por Rackett (1970).

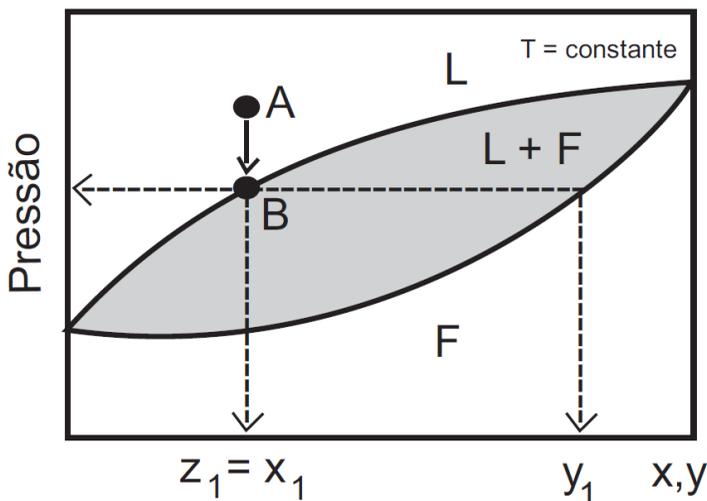
A temperatura e pressão do solvente na bomba são mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada é computada com base em sua densidade. Desta forma, a célula foi carregada com composição global conhecida. Com o sistema estabilizado (fluxo da bomba estável em $\pm 0,01$ ml/min – em torno de 30 minutos), a válvula V7 é aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atinja o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula de equilíbrio. Após a alimentação, a pressão do sistema é reduzida até 20 bar e, com a válvula V7 fechada, a válvula de esfera V5 foi aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão, Figura 2.17, ocorrendo a pressurização do sistema. Neste instante,

inicia-se a agitação da mistura por meio de um agitador magnético. O sistema de aquecimento é então acionado.

O sistema de aquecimento empregado neste trabalho é constituído de banho de recirculação (BR2) e uma camisa conectada à célula de equilíbrio. O banho de recirculação é conectado à célula encamisada através de mangueiras de silicone e a água contida no BR2 é aquecida e bombeada através de uma bomba de recirculação até a camisa da célula, aquecendo a mesma até o valor pré-determinado no banho. A temperatura da solução no interior da célula foi então determinada pelo termopar (ST) dentro da célula e monitorada pelo indicador de temperatura (IT). Destaca-se que o termopar e o indicador de temperatura estavam previamente calibrados de modo que a temperatura real do sistema foi sempre determinada pelo indicador (IT). Para os sistemas estudados neste trabalho, a maior temperatura investigada foi de 80 °C sendo que as medidas experimentais iniciavam sempre em 80 °C e após a obtenção das mesmas, a temperatura foi reduzida de 10 em 10 °C até 60°C.

Mantendo-se a temperatura constante e a solução sob agitação, inicia-se a despressurização lenta do sistema através da diminuição gradativa da pressão pela bomba. A despressurização foi mantida até o surgimento incipiente de uma segunda fase (ponto B na Figura 2.20), sendo que ao menor sinal da transição de fases a ação da bomba foi interrompida, aguardando-se alguns minutos a estabilização do sistema para a identificação do tipo de transição e da interface entre as fases segregadas. Após estabilizar a oscilação da pressão neste ponto, anota-se o valor desta e em seguida pressuriza-se novamente o sistema para repetir o procedimento. Como a bomba de seringa possui uma opção para programar gradientes de pressão, selecionaram-se os valores inicial e final de pressão e o tempo para emprego do programa foi fixado de forma que resultasse em gradientes de pressão tipicamente da ordem de 2,0 a 3,5 bar/min.

Figura 2.20 – Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P - x . z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida; y_1 = composição do componente 1 na fase fluida



Fonte: Adaptado de (DARIVA, 2000).

Este procedimento foi repetido (aumento de pressão até a formação de uma fase e posterior redução da pressão até o surgimento da transição de fases) diversas vezes (no mínimo 3) 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, sendo que a quantidade de massa presente na segunda fase pode ser considerada desprezível.

Após a medida do ponto experimental em uma temperatura, a temperatura do sistema foi modificada e o processo descrito no parágrafo anterior repetido outras vezes. Desta forma, para uma composição global constante, foi possível obter uma curva P - T para o sistema em estudo. Uma típica corrida, onde são medidas as transições para 4 (quatro) temperaturas diferentes, leva em torno de 6 a 8 horas.

Após a realização das medidas experimentais, a descarga do sistema foi realizada com a redução da pressão até a pressão de vapor do solvente, o que favorece a recuperação de uma boa quantidade de

solvente a partir do fundo da célula e câmara do transdutor. Para evitar a entrada de soluto na câmara do transdutor foram fechadas as válvulas V4 e V3 e, por segurança, abria-se lentamente a válvula V8 (sendo a saída conectada à capela por meio de um tubo de silicone) descarregando o remanescente de solvente. Mantendo-se a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, a válvula V7 foi aberta muito sutilmente para a retirada do solvente na fase vapor. Terminada a descarga do solvente (observada visualmente), desconectou-se a célula de equilíbrio da unidade, limpando-a (geralmente com água quente e detergente) para a remoção dos compostos residuais. Para facilitar a secagem e a retirada de outras impurezas, submeteu-se a célula a uma segunda lavagem com álcool etílico.

O desvio padrão experimental da pressão média (σ) que representa a dispersão dos resultados 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 pontos experimentais em pressão 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.

2.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura - Differential Scanning Calorimetry – (DSC)

As análises de DSC, realizadas na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai - *campus* Erechim, foram realizadas para a determinação da pureza do L-lactídeo. Para tanto, utilizou-se um calorímetro de varredura diferencial (Mettler TA 4000, Columbus, EUA), sob atmosfera de nitrogênio para temperaturas entre 25 e 125 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2.5 Cromatografia de permeação em gel (Gel Permeation Chromatography)

Para a realização das análises de GPC utilizou-se um sistema modular HPLC AGILENT 1100 Series (Santa Clara, EUA). O cromatógrafo HPLC utilizado foi composto de injetor automático de amostra (G1313A ALS), de degaseificador (DEGASSER G1379A), de bomba quaternária (G1311A) operando em modo isocrático, de trocador

de calor (G1316A) e de detector por índice de refração (G1362A RID). Foram empregadas duas colunas, acopladas em série, Plgel 5 μ m MiniMIX-C (Agilent, Santa Clara, EUA).

As análises de GPC, realizadas na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai - *campus* Erechim, foram realizadas para a verificação de possíveis alterações no L,L-lactídeo após a obtenção dos dados experimentais, como a formação de oligômeros.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foi investigado o comportamento de fases do sistema binário propano + L,L-lactídeo e ternário propano + L,L-lactídeo + etanol em diferentes razões molares de etanol/monômero.

Os resultados obtidos são descritos a seguir em duas seções: (i) envolvendo a caracterização do L,L-lactídeo e; (ii) envolvendo os resultados experimentais do equilíbrio de fases dos sistemas supracitados.

2.3.1 Caracterização do L-lactídeo

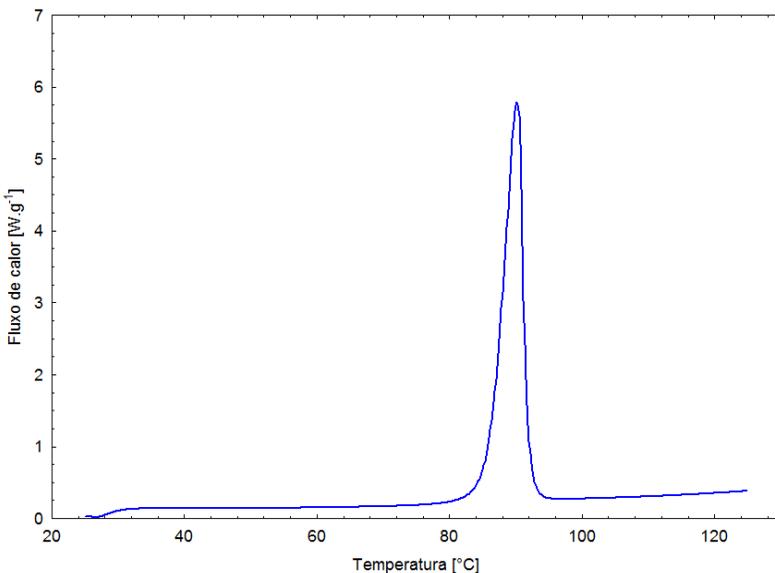
A caracterização do monômero L-lactídeo utilizado neste trabalho foi realizada tendo como objetivo principal a obtenção de suas propriedades termodinâmicas como a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de fusão (ΔH_{fus}), e a entropia de fusão ΔS_{fus} . A obtenção dessas propriedades foram realizadas através da análise de DSC, tendo como finalidade a comparação das propriedades termodinâmicas do L-lactídeo obtidas neste trabalho com aquelas reportadas por Chen et al. (2013). Ainda, a obtenção dos dados relacionados à entalpia e entropia de fusão são fundamentais para a realização da modelagem (Capítulo 3) dos dados experimentais de equilíbrio de fases. Além disso, foram realizadas as análises de GPC entre os diferentes lotes de L-lactídeos utilizados. Essas análises foram realizadas com a finalidade de se verificar diferenças, principalmente quanto à pureza, dos diferentes lotes de L-lactídeos adquiridos junto à Sigma-Aldrich.

2.3.2 Análise de DSC para o L-lactídeo

A curva obtida através da análise de DSC para a amostra de L-lactídeo puro é apresentada na Figura 2.21. Essa análise foi realizada para os dois lotes de L-lactídeo utilizados na obtenção dos dados de

equilíbrio de fases. Como as curvas foram coincidentes para ambos os lotes, optou-se por apresentar na Figura 2.21 apenas uma das curvas. Através da análise desses dados foi possível determinar as seguintes propriedades termodinâmicas do monômero L-lactídeo: temperatura de fusão (T_f), valor da temperatura correspondente à maior intensidade do fluxo de calor; a entalpia de fusão (ΔH_{fus}), valor da área sob a curva; e a entropia de fusão ΔS_{fus} , calculada através da Equação 2.1. Os valores para essas propriedades são apresentadas na Tabela 2.3.

Figura 2.21 – Curva da análise de DSC para o L-lactídeo utilizado neste trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Tabela 2.3 que o valor da T_m encontrado neste trabalho é semelhante àquele reportado pelo fabricante do monômero L-lactídeo. Entretanto, há diferença significativa com o valor reportado por Chen et al. (2013) para a temperatura, entalpia e entropia de fusão. Este fato provavelmente está relacionado à pureza do L-lactídeo, ao teor de umidade, ao processo de síntese utilizado pelo fabricante, etc.

Chen et al. (2013), assim como no presente trabalho, utilizaram a amostra como recebida, apresentando uma pureza de 98%. Entretanto, os autores não reportam o teor de umidade da mesma. Outro fator relevante para a discrepância nos resultados desse trabalho com o de

Chen et al., (2013), pode estar associado ao método de síntese do L-lactídeo, visto que a pureza está diretamente vinculada ao método empregado. Ou seja, o L-lactídeo utilizado por Chen et al. (2013) foi adquirido pela *National Medicines Corporation of China*, enquanto que o empregado nesse trabalho foi obtido pela Sigma Aldrich. Diferenças no método de síntese podem acarretar em variações no teor de umidade e nas impurezas presente no L-lactídeo como D,L-lactídeo, D-lactídeo, etc.

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m} \quad (2.1)$$

Tabela 2.3 – Propriedades termodinâmicas do L-lactídeo (1 atm)

L-lactídeo	T_f °C	ΔH_{fus} J.mol ⁻¹	ΔS_{fus} J.(mol.°C) ⁻¹	ρ kg.m ⁻³	V m ³ .mol ⁻¹
Este trabalho	90,2	1,702 .10 ⁴	188,71	-	-
Chen et al. (2013)	97,8	1,620.10 ⁴	165,64	1.2959.10 ³	1.1122.10 ⁻⁴
Sigma Aldrich	92-94	-	-	-	-

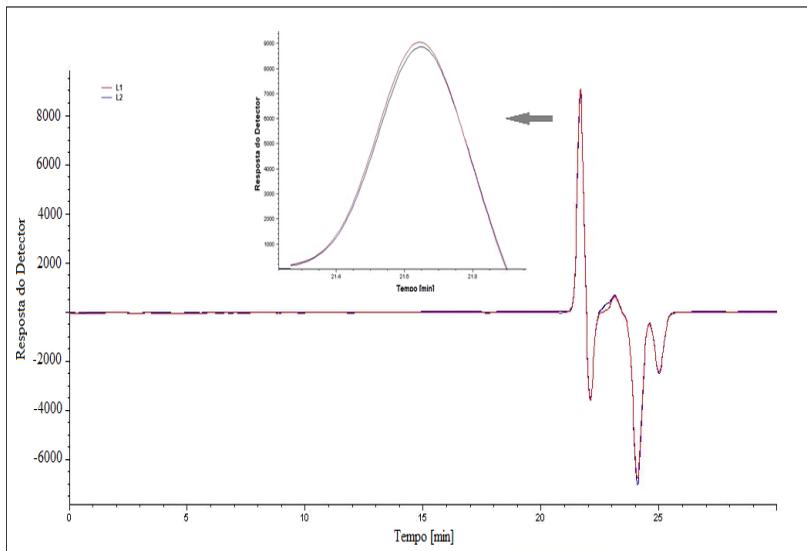
As diferenças encontradas nas propriedades termodinâmicas podem causar desvios na pressão de transição de fases dos sistemas investigados e variações nas propriedades mecânicas do polímero obtido através das reações de polimerização. Como descrito por Gupta et al., (2007), impurezas presentes na amostra de L-lactídeo interferem no curso da reação e reduzem a qualidade do polímero formado.

Embora o conteúdo de água (0,6 %) – determinado pelo método de Karl Fischer - presente na amostra do L,L-lactídeo possa ser considerado relativamente alto, não foi efetuada nenhuma tentativa para reduzi-lo, visto que para fins de “scale-up”, a remoção da água envolveria etapas adicionais no processo de polimerização, que provocariam um aumento no preço final do polímero produzido. A partir dos dados de equilíbrio de fases obtidos nesse trabalho, reações de polimerização catalisadas por enzimas poderão ser realizadas utilizando enzimas imobilizadas, as quais normalmente requerem uma quantidade de água suficiente para manter a sua atividade em níveis aceitáveis, para produzir polímeros de alta qualidade em termos de massa molar média e índice de polidispersão. Nota-se também, que o etanol, que pode ser empregado como cossolvente nas reações de polimerização, é um solvente hidrofílico e, portanto, pode retirar a água essencial para manter a atividade da enzima, levando a perdas drásticas da atividade enzimática, resultando em baixas conversões e obtenção de produtos de baixa qualidade.

2.3.3 GPC do L-lactídeo

Na Figura 2.22 são apresentadas as curvas cromatográficas para duas amostras (L1 e L2) de L-lactídeo, provenientes de frascos diferentes, dissolvidas em THF e injetadas na concentração de 0,1%.

Figura 2.22 – Análise de GPC para duas amostras de L-lactídeos, provenientes de lotes diferentes, porém de mesmo fornecedor



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras L1 e L2 apresentaram bandas coincidentes, o que significa que os diferentes frascos de L-lactídeo utilizados nesse trabalho, apresentam o mesmo grau de pureza e ausência de oligômeros. Esta afirmação pode ser confirmada através da Figura 2.22, onde é observado um único pico acima da linha de base.

2.3.4 Equilíbrio de fases

Como citado no item 2.1.7, existem poucos trabalhos na literatura que reportam o equilíbrio de fases de 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. Esta lacuna realça a importância do estudo do comportamento de fases de

monômeros de lactídeos em diferentes fluidos pressurizados, especialmente no que diz respeito às aplicações desses monômeros em processos de polimerização, encapsulamento, impregnação, entre outros.

Com o conhecimento do comportamento de fases do sistema compreendido na reação de polimerização é possível determinar as condições para a reação de polimerização, como: temperatura, pressão, razão molar solvente/monômero e cossolvente/monômero, de modo a operar o sistema de reação em diferentes regiões do diagrama de fases, encontrando as condições mais favoráveis para a realização das reações de polimerização.

Face ao exposto, a primeira etapa de investigação iniciou com o estudo do comportamento de fases do sistema binário propano(1) + L-lactídeo(2), tendo como finalidade verificar a solubilidade do L-lactídeo no propano. Para tanto, realizou-se testes nas frações molares de propano de 99,12% e 99,52%, faixa de temperatura de 40 a 70 °C e pressões de até 230 bar. Para ambas as frações molares estudadas não foi possível visualizar uma região de miscibilidade para esse sistema.

Como a solubilidade do propano em L-lactídeo demonstrou ser muito baixa, optou-se pela adição de um cossolvente ao sistema binário propano + L-lactídeo. O cossolvente utilizado foi o etanol, escolhido com base no trabalho de Chen et al. (2013), o qual reporta dados de solubilidade de L-lactídeo em diferentes solventes orgânicos em função da temperatura. Ainda o etanol, frente aos outros solventes testados no trabalho de Chen et al. (2013), é classificado como um solvente verde, produzido a partir de fontes renováveis, como biomassa e produtos agrícolas. Outro fator que justifica a escolha deste como cossolvente é o fato de poder atuar como coiniciador para as reações de polimerização, conforme descrito por Numata et al. (2007).

Assim, com o intuito de avaliar a influência do etanol sobre o comportamento de fases do sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, realizou-se o estudo do equilíbrio de fases desse sistema para diferentes razões molares de cossolvente/monômero (etanol/L-lactídeo) a saber, 9:1; 7:1, 5:1 e 3:1, correspondente às seguintes frações mássicas, 2,9:1, 2,2:1, 1,6:1, e 1:1, respectivamente.

Os resultados experimentais do equilíbrio de fases para todos os sistemas investigados são apresentadas nas Tabelas 2.4 a 2.7. Os resultados apresentados nessas tabelas reportam o tipo de transição de fases, as temperaturas em graus Celsius, as frações molares e a pressão em bar e o desvio padrão experimental da pressão média (σ) que representa a dispersão dos resultados.

As Tabelas 2.4 a 2.7 apresentam os resultados para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1, 5:1 e 3:1, respectivamente, e na faixa de temperatura entre 50 e 60 °C.

Na Tabela 2.4 são apresentados 48 dados experimentais para a razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, sendo que a faixa de composição molar, x_1 , investigada para esse sistema foi de 0,500 a 0,998. Além disso, cabe ressaltar que em frações molares acima de 75% de propano não foi possível obter uma região de única fase na temperatura de 50 °C, tal fato está relacionado à baixa solubilidade do L-lactídeo em propano.

Na Tabela 2.5 são apresentados 44 dados experimentais para a razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, sendo que a faixa de composição molar, x_1 , investigada para esse sistema foi de 0,500 até 0,990. Na Tabela 2.5 são apresentados 21 dados experimentais para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2) na razão molar 5:1. A redução do número de dados obtidos para a razão molar de cossolvente/monômero de 5:1 está associada com a dificuldade de solubilização do sistema quando reduzida a quantidade de cossolvente no meio.

Nas Tabelas 2.4 a 2.6, independente da faixa de concentração de propano e de temperatura investigadas, pode ser observado apenas o equilíbrio líquido-vapor (ELV), com transições tipo ponto de bolha (PB), a qual é caracterizada pela formação de bolhas, a partir da mistura, no topo da célula de equilíbrio durante a despressurização do sistema. Os dados apresentados nestas tabelas são exibidos na forma de diagramas de pressão versus fração molar de propano ($P-x_1$) para diferentes isotermas estudadas, sendo esses dados apresentados nas Figuras 2.23, 2.25 e 2.26, respectivamente.

Tabela 2.4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,9:1

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,500$ ($x_2 = 0,500$)							
50	7,4	0,7	ELV-PB	60	20,0	0,2	ELV-PB
60	8,0	0,8	ELV-PB	70	25,0	0,4	ELV-PB
70	9,2	0,2	ELV-PB	80	28,6	0,6	ELV-PB
80	10,0	0,4	ELV-PB	$x_1 = 0,950$ ($x_2 = 0,050$)			
$x_1 = 0,666$ ($x_2 = 0,334$)							
50	11,9	0,6	ELV-PB	60	20,0	0,1	ELV-PB
60	13,6	0,2	ELV-PB	70	25,0	0,1	ELV-PB
70	14,8	0,1	ELV-PB	80	29,0	0,2	ELV-PB
80	17,0	0,3	ELV-PB	$x_1 = 0,971$ ($x_2 = 0,029$)			
$x_1 = 0,750$ ($x_2 = 0,250$)							
50	13,5	0,3	ELV-PB	60	20,1	0,1	ELV-PB
60	16,5	0,4	ELV-PB	70	25,2	0,1	ELV-PB
70	28,0	0,4	ELV-PB	80	30,0	0,1	ELV-PB
80	21,0	0,8	ELV-PB	$x_1 = 0,978$ ($x_2 = 0,022$)			
$x_1 = 0,800$ ($x_2 = 0,200$)							
60	18,1	0,3	ELV-PB	60	20,2	0,2	ELV-PB
70	20,0	0,2	ELV-PB	70	25,2	0,2	ELV-PB
80	23,5	0,1	ELV-PB	80	30,2	0,1	ELV-PB
$x_1 = 0,857$ ($x_2 = 0,143$)							
$x_1 = 0,990$ ($x_2 = 0,010$)							
60	20,1	0,3	ELV-PB	60	20,1	0,3	ELV-PB
70	25,2	0,3	ELV-PB	70	25,2	0,3	ELV-PB
80	31,0	0,2	ELV-PB	80	31,0	0,2	ELV-PB

60	19,6	0,3	ELV-PB	$x_1 = 0,993$ ($x_2 = 0,007$)		
70	22,1	0,4	ELV-PB	60	20,2	0,2
80	25,7	0,9	ELV-PB	70	25,3	0,3
				80	31,2	0,2
				$x_1 = 0,997$ ($x_2 = 0,003$)		
60	20,0	0,5	ELV-PB	60	20,2	0,2
70	23,7	0,5	ELV-PB	70	25,3	0,1
80	27,2	0,9	ELV-PB	80	31,4	0,3
				$x_1 = 0,923$ ($x_2 = 0,077$)		

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
60	22,1	0,3	ELV-PB	$x_1 = 0,998$ ($x_2 = 0,002$)			
70	24,6	0,2	ELV-PB	60	20,1	0,2	ELV-PB
80	28,2	0,5	ELV-PB	70	25,5	0,1	ELV-PB
				80	31,5	0,3	ELV-PB

Tabela 2.4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,9:1 (conclusão)

Tabela 2.5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,2:1

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,500$ ($x_2 = 0,500$)							
60	9,5	0,3	ELV-PB	60	21,0	0,3	ELV-PB
65	10,0	0,6	ELV-PB	65	22,0	0,4	ELV-PB
70	11,3	0,2	ELV-PB	70	24,4	0,2	ELV-PB
80	13,0	0,1	ELV-PB	80	30,1	0,6	ELV-PB
$x_1 = 0,666$ ($x_2 = 0,334$)							
60	14,0	0,2	ELV-PB	60	21,0	0,3	ELV-PB
65	15,0	0,3	ELV-PB	65	22,4	0,2	ELV-PB
70	16,6	0,3	ELV-PB	70	24,8	0,6	ELV-PB
80	19,5	0,4	ELV-PB	80	30,3	0,4	ELV-PB
$x_1 = 0,750$ ($x_2 = 0,250$)							
60	16,2	0,3	ELV-PB	60	21,4	0,3	ELV-PB
65	18,0	0,2	ELV-PB	65	22,7	0,1	ELV-PB
70	19,6	0,2	ELV-PB	70	25,2	0,1	ELV-PB
80	23,0	0,4	ELV-PB	80	30,3	0,1	ELV-PB
$x_1 = 0,800$ ($x_2 = 0,200$)							
60	17,2	0,4	ELV-PB	60	21,3	0,2	ELV-PB
65	19,1	0,3	ELV-PB	65	23,2	0,2	ELV-PB

Tabela 2.5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 2,2:1 (Conclusão)

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
70	21,5	0,1	ELV-PB	70	25,5	0,1	ELV-PB
80	25,6	0,3	ELV-PB	80	30,4	0,3	ELV-PB
$x_1 = 0,860$ ($x_2 = 0,140$)							
60	19,1	0,2	ELV-PB	60	21,5	0,3	ELV-PB
65	20,5	0,3	ELV-PB	65	23,2	0,2	ELV-PB
70	22,8	0,6	ELV-PB	70	26,1	0,3	ELV-PB
80	27,0	0,4	ELV-PB	80	31,0	0,4	ELV-PB
$x_1 = 0,900$ ($x_2 = 0,100$)							
60	20,0	0,2	ELV-PB				
65	21,7	0,01	ELV-PB				
70	24,2	0,3	ELV-PB				
80	28,9	0,1	ELV-PB				

Tabela 2.6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 5:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 1,6:1

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,667$ ($x_2 = 0,333$)							
60	16,4	0,2	ELV-PB	60	22,0	0,3	ELV-PB
70	19,2	0,2	ELV-PB	70	25,3	0,2	ELV-PB
80	23,8	0,6	ELV-PB	80	31,0	0,3	ELV-PB
$x_1 = 0,750$ ($x_2 = 0,250$)							
60	19,4	0,2	ELV-PB	60	22,3	0,4	ELV-PB
70	22,5	0,4	ELV-PB	70	26,0	0,3	ELV-PB
80	27,0	0,6	ELV-PB	80	32,0	0,3	ELV-PB
$x_1 = 0,800$ ($x_2 = 0,200$)							
60	20,3	0,3	ELV-PB	60	22,2	0,5	ELV-PB

Tabela 2.6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 5:1, equivalente à razão mássica etanol/L-lactídeo de 1,6:1 (conclusão)

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
70	23,8	0,2	ELV-PB	70	26,3	0,5	ELV-PB
80	28,5	0,5	ELV-PB	80	32,2	0,6	ELV-PB
$x_1 = 0,857$ ($x_2 = 0,143$)							
60	21,6	0,3	ELV-PB				
70	25,0	0,4	ELV-PB				
80	30,0	0,2	ELV-PB				

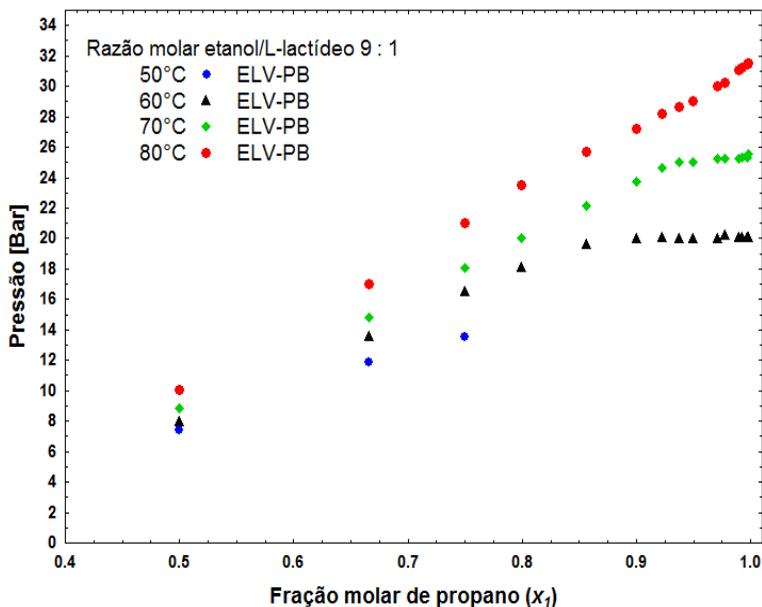
Tabela 2.7 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano(1) + L-lactídeo(2), em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 3:1, equivalente a razão mássica etanol/L-lactídeo de 1:1

T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,850$ ($x_2 = 0,150$)							
80			O sistema solubilizou na temperatura de 80 °C e pressão de 220 bar, entretanto a pressão de transição reduzia a cada leitura.	80			O sistema permaneceu a 80 °C e 240 bar por duas horas. Não foi possível visualizar nessa composição a completa solubilização do sistema.
$x_1 = 0,900$ ($x_2 = 0,100$)							

O diagrama $P-x$ apresentado na Figura 2.23 expõe o comportamento de quatro isotermaas as quais exibem o equilíbrio líquido-vapor (ELV). A visualização da célula de equilíbrio mostrando as detecções do sistema em distintas regiões de equilíbrio de fases é apresentada na Figura 2.24, onde são exibidas: 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) Precipitação da fase sólida, rica em L-lactídeo. Para a Figura 2.23, a região acima de cada isoterma denota o sistema em uma única fase (mostrado na Figura 2.24-a), líquida, enquanto que abaixo destas o sistema encontra-se em duas fases (como apresentado na Figura 2.24-c): uma líquida (fase inferior) e uma vapor (fase superior). Cada ponto apresentado na Figura 2.23, representa, para uma dada composição e temperatura do sistema, a pressão onde inicia a formação da fase vapor no topo da célula (evidenciado através da Figura 2.24-b), o que representa o ELV-PB. Para a isoterma de 50°C, composição molar de 80% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, não foi possível visualizar através da janela de safira da célula de equilíbrio uma região de miscibilidade. Nessas condições ocorreu a precipitação de uma fase sólida, rica em L-lactídeo (como apresentado na Figura 2.24-d) e em equilíbrio com uma fase líquida, rica em etanol e propano.

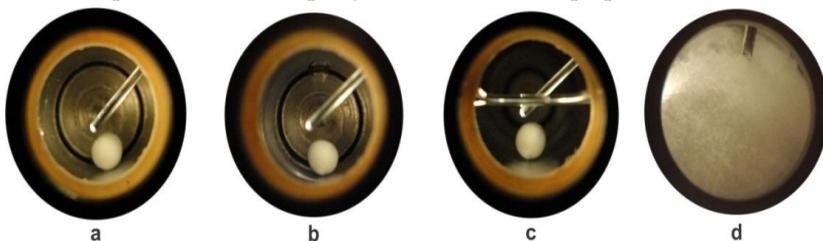
Ainda com relação à Figura 2.23, as pressões de transição encontradas para todas as isotermaas são baixas (31,5 bar) e, tanto um aumento na concentração de propano quanto um aumento na temperatura do sistema, conduzem a pressões de transição mais elevadas. Logo, esse comportamento indica que é necessária uma pressão maior para que o sistema apresente-se totalmente miscível.

Figura 2.23 – Diagrama P - x para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 9:1



Fonte: Elaborado pelo autor.

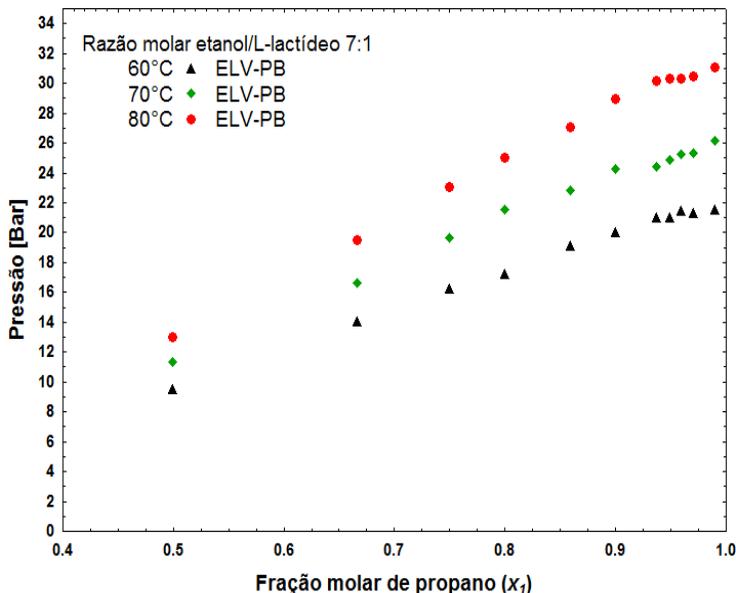
Figura 2.24 – Fases encontradas no diagrama da Figura 2.23. a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB; c) Região onde duas fases (líquido e vapor) coexistem em equilíbrio; d) Precipitação da fase sólida, rica em L-lactídeo, quando a temperatura do sistema é reduzida para 50 °C, na composição molar de 80% de propano



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 2.25 é apresentado o comportamento da pressão em função da composição do sistema propano(1) + L-lactídeo(2) em temperaturas entre 60°C e 80°C em várias composições, para a razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1. Para todas as isotermas investigadas, pode ser observado que um aumento na composição de propano e/ou um aumento na temperatura do sistema conduzem a pressões de transição mais elevadas. Além disso, todas as transições encontradas neste diagrama reportam dados de equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB) e, as pressões de transição, assim como para o sistema com razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1 (Figura 2.23), são relativamente baixas, com a máxima pressão (33 bar) encontrada na temperatura de 80°C e composição de 99% de propano.

Figura 2.25 – Diagrama P - x para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 7:1



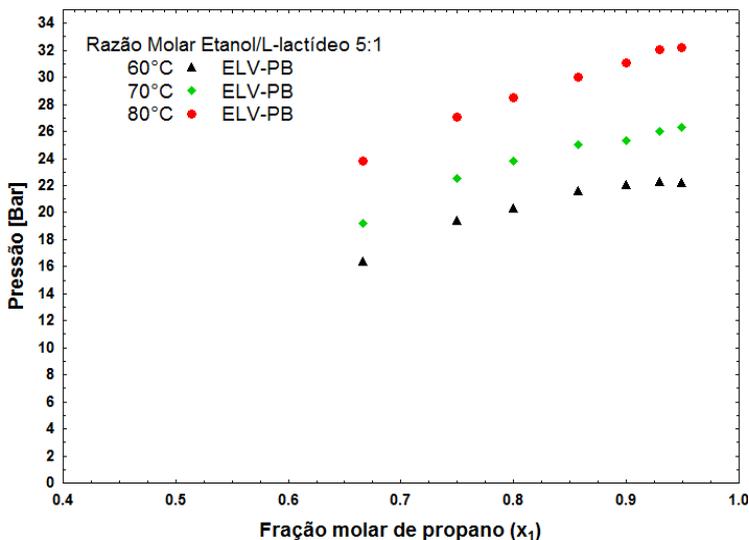
Fonte: Elaborado pelo autor.

Cabe aqui salientar que na razão molar 7:1 e em frações molares acima de 95% de propano foi observada, ao longo dos ensaios, uma imiscibilidade líquido-líquido que, com o passar do tempo (cerca de 3 horas) desaparece, surgindo a transição de fase ELV-PB. Este comportamento pode estar relacionado a dois fatores: (I) baixa

transferência de massa, o que é comum para sistemas que apresentam baixa solubilidade entre os constituintes e (II) uma possível reação do substrato L-lactídeo formando oligômeros. Segundo Gupta et al. (2007) o etanol pode atuar como um iniciador para as reações de polimerização, favorecendo a formação de oligômeros ou até mesmo polímeros de baixa massa molecular. E, seguindo ainda esta hipótese, Ceppatelli et al. (2011) demonstraram que o L-lactídeo, quando na fase líquida, a altas temperaturas e pressões, pode reagir, ocorrendo a completa transformação do mesmo a poli(L-lactídeo), sendo que um incremento na pressão aumenta a velocidade de reação.

Na Figura 2.26 é apresentado o diagrama $P-x$ para os dados reportados na Tabela 2.6, referente ao sistema propano(1) + L-lactídeo(2) na razão molar 5:1. Para todas as isotermas investigadas, 60°C, 70°C e 80°C, podem ser observados o ELV-PB. Neste sistema não foi possível investigar as transições de fases para frações molares de propano acima de 95%. Este fato pode estar relacionado com a dificuldade de solubilizar o sistema quando há uma redução na quantidade de etanol adicionada ao mesmo, uma vez que nessas frações é observada uma região de imiscibilidade líquido-líquido. Esta imiscibilidade, também ocorreu na fração de 93% de propano, levando, após o sistema estabilizar na temperatura de 80 °C, aproximadamente duas horas para a completa solubilização desta segunda fase líquida. Entretanto, para uma composição de 97%, o sistema demora aproximadamente 3 horas para solubilizar a 80 °C e 220 bar e após a completa solubilização, as pressões de transição líquido-líquido reduzem a cada leitura, isto é, para cada repetição da leitura da transição de fase líquido-líquido, um valor mais baixo para a pressão foi encontrado. Este comportamento é similar ao apresentado na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1. Para facilitar a compreensão do leitor, uma análise esclarecedora deste comportamento (redução na pressão de transição) é apresentada após a discussão de todos os dados de equilíbrio de fases, ou seja, a análise detalhada desse comportamento é apresentada a partir da Figura 2.30.

Figura 2.26 – Diagrama P - x para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/monômero de 5:1



Fonte: Elaborado pelo autor.

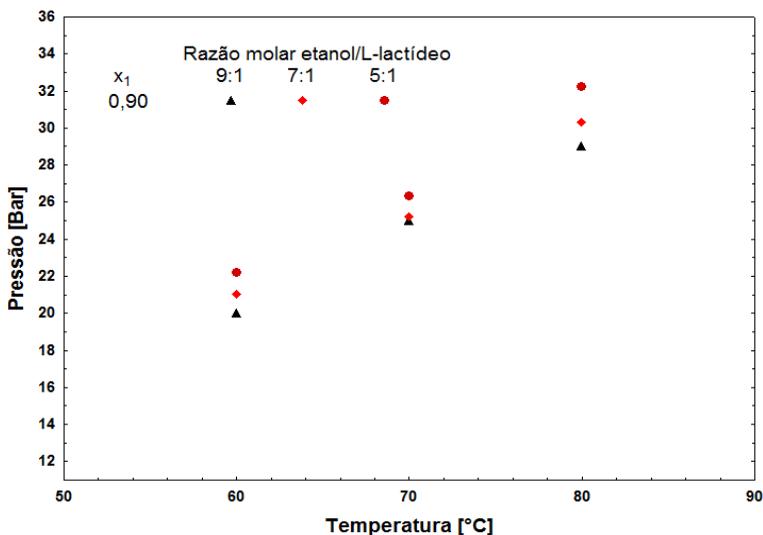
A classificação dos diagramas de fases obtidos neste trabalho torna-se uma tarefa não trivial, visto que a classificação apresentada por Scott e van Konynenburg (1970) está fundamentada nos sistemas binários e não em sistemas ternários. Além disso, todas as faixas de temperatura e pressão investigada nesse trabalho foram abaixo das propriedades críticas dos constituintes da mistura, o que impossibilita uma análise mais precisa do tipo de diagrama obtido. Os trabalhos apresentados por Bender (2008) e Gregorowicz (2008) envolvendo monômeros de lactonas e lactídeos em fluidos pressurizados, respectivamente, são classificados como diagramas do tipo V. Esses diagramas quando investigados abaixo da temperatura crítica do composto mais volátil, apresentam transições de fases do tipo líquido-vapor. Porém, em temperaturas próximas a da temperatura crítica do composto mais volátil, observa-se o aparecimento de transições líquido-líquido. No momento em que a temperatura do sistema é incrementada, acima da T_c do composto mais volátil, a região de imiscibilidade líquido-líquido começa a diminuir até seu total desaparecimento. Além disso, neste tipo de diagrama há a formação de uma fase sólida com a redução da temperatura, ocultando o ponto crítico terminal de baixa temperatura. Tais características foram evidenciadas no sistema ternário

investigado nesse trabalho, contudo, como já mencionado, a classificação do comportamento de fases desse sistema, fica restrita a uma investigação mais detalhada.

A Figura 2.27 apresenta o diagrama pressão versus temperatura para o sistema propano + L-lactídeo na fração molar de propano de 0,900 e nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1 e 5:1. Observa-se que o aumento da temperatura do sistema resulta no incremento da pressão de transição de fases. Além disso, um aumento na razão molar etanol/L-lactídeo resulta na redução da pressão de transição.

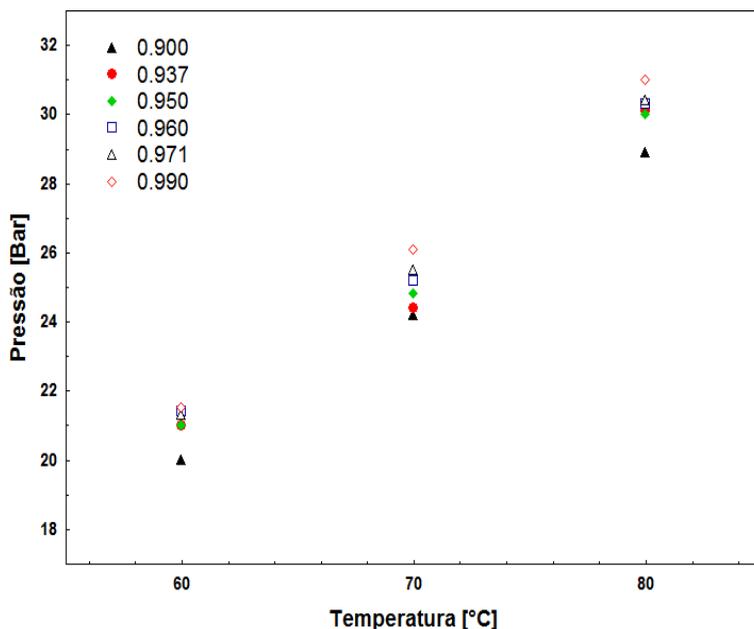
O diagrama pressão versus temperatura para o sistema propano + L-lactídeo na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1, em seis frações molares de propano, é apresentado na Figura 2.28. Observa-se que um aumento na fração molar de propano conduz a um aumento na pressão de transição do sistema. Entretanto, este aumento não é tão pronunciado, o que pode ser visualizado na temperatura de 80°C, sendo a diferença de pressão entre a fração molar de propano de 0,900 e 0,990 de aproximadamente 2,1 bar. Essa diferença é ainda menor para as temperaturas de 70 e 60°C, sendo de 1,9 e 1,5 bar, respectivamente.

Figura 2.27 – Diagrama P - T para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na fração molar de propano de 0,900 e nas razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1 e 5:1



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.28 – Diagrama P - T para sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1 e frações molares de propano(1) entre 0,900 e 0,990



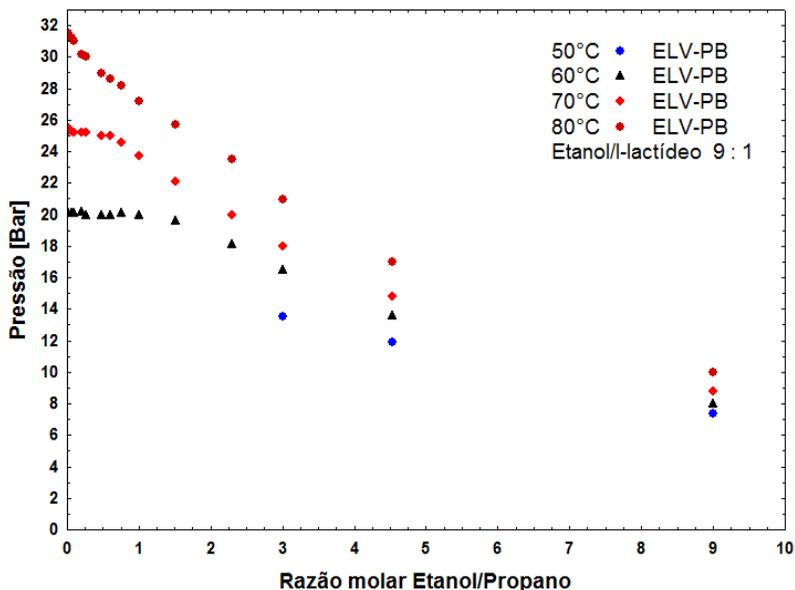
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos sistemas investigados o comportamento LCST, que é caracterizado pelo aumento da pressão de transição de fase com o aumento da temperatura. Nesses sistemas, que exibem o comportamento LCST, um incremento na temperatura resulta na expansão do sistema. Em termos simples, a ação antissolvente do propano tende a “inchar” (expandir) e dissolver o solvente orgânico (etanol), reduzindo seu poder de solvatação. Como consequência, altas pressões são necessárias para se alcançar uma região miscível.

A Figura 2.29 apresenta o diagrama pressão versus razão molar etanol/propano para a uma razão molar etanol/L-lactídeo fixa de 9:1. Nessa figura pode-se observar que um aumento na razão molar etanol/propano conduz a uma redução na pressão de transição do sistema, evidenciando a contribuição do etanol para a solubilização do L-lactídeo no sistema. Além disso, fica claro que o propano está atuando como um antissolvente, sendo que uma redução na razão molar

etanol/propano, ou um aumento na composição de propano no sistema, conduz a um aumento na pressão de transição.

Figura 2.29 – Diagrama pressão versus razão molar etanol/propano para diferentes isotermas e na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1

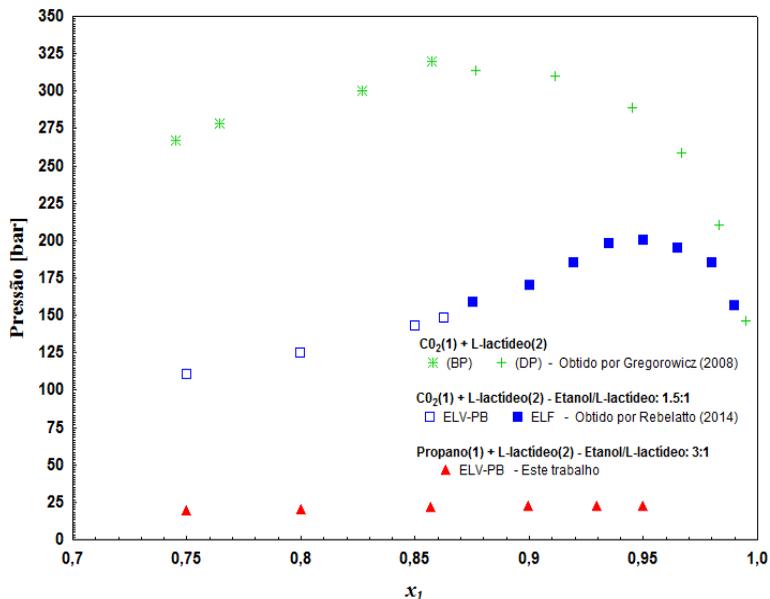


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 2.30 apresenta a comparação entre três sistemas envolvendo o monômero L-lactídeo através de um diagrama pressão versus x_1 , onde x_1 representa a fração molar do fluido pressurizado. As pressões de transição mais altas (entre 150 e 320 bar) foram observadas no sistema binário CO_2 + L-lactídeo, sem a presença de etanol, reportado por Gregorowicz (2008). Pressões intermediárias (110 a 200 bar) foram obtidas por Rebelatto (2014), o qual adicionou o cossolvente etanol ao sistema, obtendo transições em pressões abaixo daquelas reportadas por Gregorowicz (2008). As pressões mais baixas (16 a 23 bar), apresentadas na Figura 2.30, são as obtidas nesse trabalho utilizando como fluido pressurizado o propano e como cossolvente o etanol. Essa comparação elucidada que o propano, assim como o etanol, apresentam-se como alternativas para a redução das pressões de transição de fases do L-lactídeo em fluidos pressurizados. Esse fato poderá contribuir para o desenvolvimento de tecnologias limpas para o processo de polimerização do L-lactídeo em fluidos pressurizados via e-

ROP, visto que as reações de polimerização poderão ocorrer em pressões moderadas.

Figura 2.30 – Diagrama $P-x_1$ para comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho - para o sistema ternário propano(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, na razão molar 3:1 e temperatura de 60°C - com dados reportados na literatura para o sistema $\text{CO}_2(1) + \text{L-lactídeo}(2)$ com e sem a presença de etanol



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 2.31 a 2.33 apresentam o diagrama pressão *versus* fração molar de propano em base livre de L-lactídeo. Nestas figuras são comparados os dados experimentais obtidos para o sistema propano(1) + etanol(2), nas razões molares etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1 e 5:1, respectivamente, com os dados reportados por Jung et al. (2004) e Zabaloy et al. (1994) para o sistema binário propano(1) + Etanol(2). Na Figura 2.31, quando comparamos os dados experimentais deste trabalho com os dados experimentais de Joung et al. (2004) na temperatura de 60°C, observamos que a presença do L-lactídeo pouco influencia nas pressões de transição do sistema ternário, uma vez que as pressões de transição para o sistema binário são equiparadas às do sistema ternário. Em frações molares de propano acima de 0,5 a diferença da pressão entre os sistemas é inferior a 1,0 bar, enquanto que para as frações

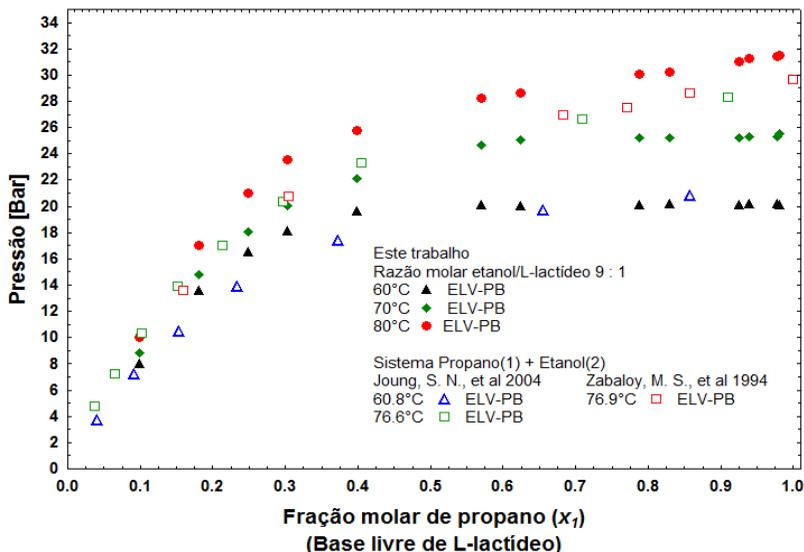
abaixo de 0,5 a variação máxima é de 3,0 bar. Estas variações estão na ordem de grandeza do próprio erro experimental. Essa semelhança entre os sistemas ternário e binário está associada basicamente a dois fatores:

(i) a alta quantidade de etanol no sistema quando comparada à quantidade de L-lactídeo (razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1, Figura 2.31);

(ii) como a pressão de vapor do L-lactídeo é baixa na faixa de temperatura de 60 a 80°C (2,8 a 40,6 Pa, Emel'yanenko et al., (2009)) a sua contribuição nas pressões de transição do sistema ternário também será pequena.

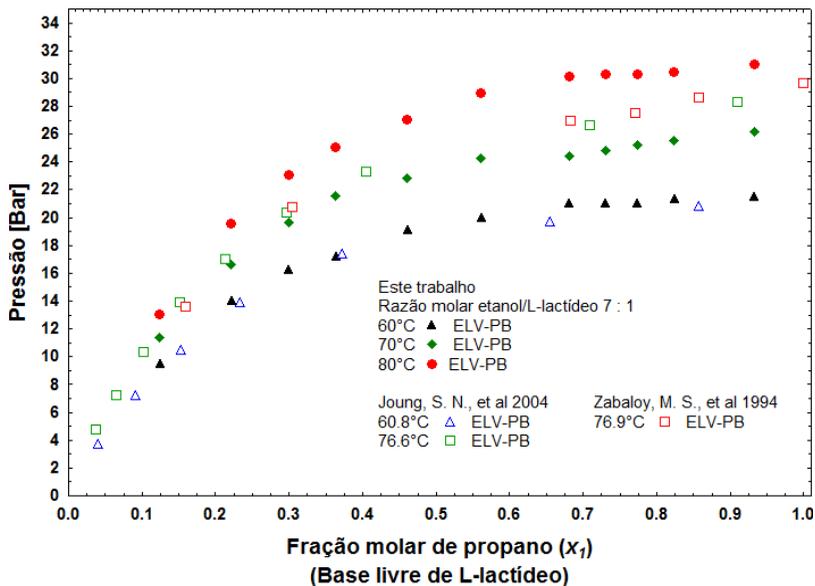
A Figura 2.32 apresenta o mesmo comportamento exibido na Figura 2.31, visto que também observamos uma similaridade entre os sistemas. Além disso, observa-se que uma redução de dois moles na razão molar etanol/L-lactídeo, de 9:1 para 7:1, pouco afetou as pressões de transição. Enquanto que na Figura 2.33, razão molar de etanol/L-lactídeo de 5:1 observa-se uma leve discrepância entre os sistemas na temperatura de 60°C, muito em função da redução da quantidade de etanol.

Figura 2.31 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho {propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 9:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura



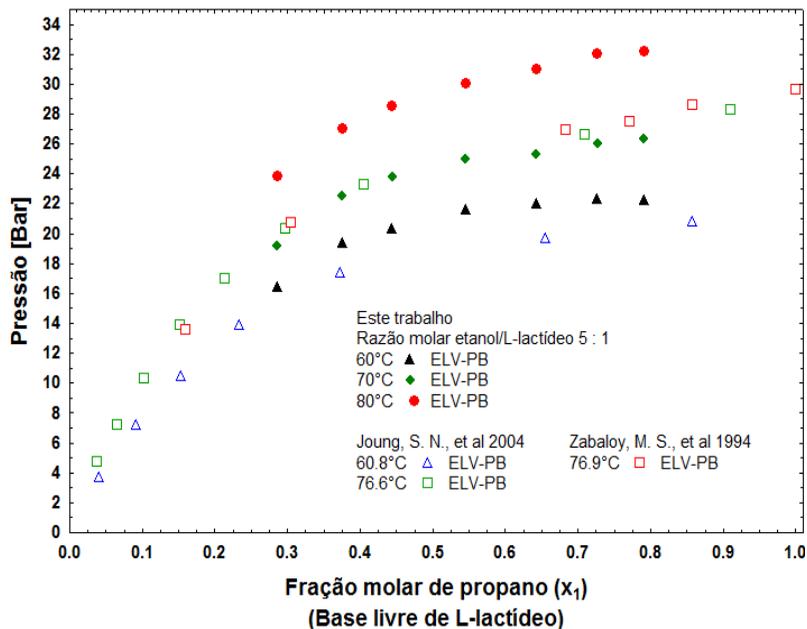
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.32 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho {propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 7:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.33 – Diagrama $P-x_1$ comparando o sistema investigado neste trabalho {propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo} em base livre de L-lactídeo, na razão molar etanol/L-lactídeo de 5:1 com o sistema binário propano(1) + etanol(2) reportado na literatura



Fonte: Elaborado pelo autor.

Medições do equilíbrio de fases para a razão molar etanol/L-lactídeo de 3:1 e nas composições de propano de 85% e 90% foram realizadas. No entanto, para a composição molar de 90%, não foi observada a solubilização do sistema dentro do limite de operação da unidade de equilíbrio de fases (240 bar), ou seja, nas observações visuais, através da janela de safira, não houve a formação de uma fase translúcida ou a obtenção de uma região de fase homogênea, mesmo depois de 2 horas de agitação da solução à temperatura de 80 °C e pressão constante de 240 bar. Enquanto que, para a composição molar de 85% de propano, obteve-se uma região translúcida, com a observação do equilíbrio líquido-líquido. Porém, a cada repetição da leitura da pressão de transição uma pressão inferior à encontrada anteriormente era observada, sendo que esse comportamento permaneceu inalterado mesmo após 3 horas do início da primeira leitura. Esse comportamento é

similar ao encontrado nas razões etanol/L-lactídeo de 7:1 e 5:1 para composições elevadas de propano.

Neste sentido, com o objetivo de entender o motivo pelo qual as leituras das transições de fases do equilíbrio líquido-líquido diminuíram a cada repetição, realizaram-se as análises de GPC e DSC do material precipitado, obtido após a realização do experimento de equilíbrio de fases na composição de propano de 85% e razão molar etanol/L-lactídeo de 3:1. Essas análises buscam verificar se ocorreram alterações nas propriedades do L-lactídeo com a determinação dos dados de equilíbrio, em função de uma possível variação na configuração do mesmo, devido ao fato do monômero ser submetido a temperaturas e pressões elevadas. As análises de GPC são apresentadas na Figura 2.34 e 2.35, para diferentes faixas de tempo, e a análise de DSC é apresentada na Figura 2.36.

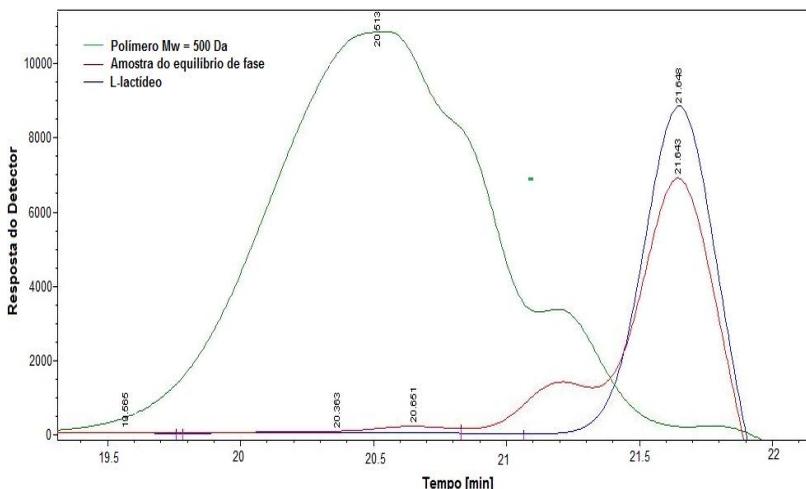
Na Figura 2.34 é apresentada a análise de GPC para três amostras: (I) polímero de massa molecular de 500 Da; (II) amostra do equilíbrio de fases e (III) L-lactídeo. Pode ser observado através da figura que a amostra do equilíbrio de fases apresenta mais de uma banda (pico) em tempos de retenção menores, o que indica que essa amostra apresenta uma composição heterogênea com a presença de substâncias com massa molares superiores à do L-lactídeo. Observa-se também uma diferença na área dos picos entre a amostra do equilíbrio de fases e a do L-lactídeo. Essa diferença é evidenciada, quando realizamos uma redução na faixa de tempo apresentada no gráfico da Figura 2.34, apresentando-o numa faixa de tempo menor (20 a 22 min) (como mostrado na Figura 2.35). Na Figura 2.35, é perceptível a presença de três bandas (indicados pelos números 1, 2 e 3 na Figura 2.35), o que, provavelmente, indica a conversão do L-lactídeo em dímeros ou até mesmo oligômeros do L-lactídeo. O primeiro sinal, índice 1, indica a presença de uma substância (oligômero) de massa molecular de aproximadamente 500 Da (a análise da massa molecular deste pico é apresentada no Anexo A). O segundo sinal, índice (2), é um indicativo de uma substância (dímero de L-lactídeo) de massa molecular de aproximadamente 300 Da (Anexo B). Enquanto que, o pico três representa o L-lactídeo que ainda não reagiu. Chen et al. (2012) observaram que toda a conversão do monômero L-lactídeo pode ocorrer em 42 horas, mesmo sem a presença de um catalisador, porém a altas pressões e temperaturas.

Além disso, a soma das áreas dos picos 1, 2 e 3 é equivalente à área sob a curva do monômero L-lactídeo. Assim, a diferença observada entre as áreas sob a linha do pico três, Figura 2.35, e do pico do L-

lactídeo, representa um indicativo da quantidade de L-lactídeo que reagiu, conduzindo a formação de oligômeros e dímeros, sinais 1 e 2, respectivamente.

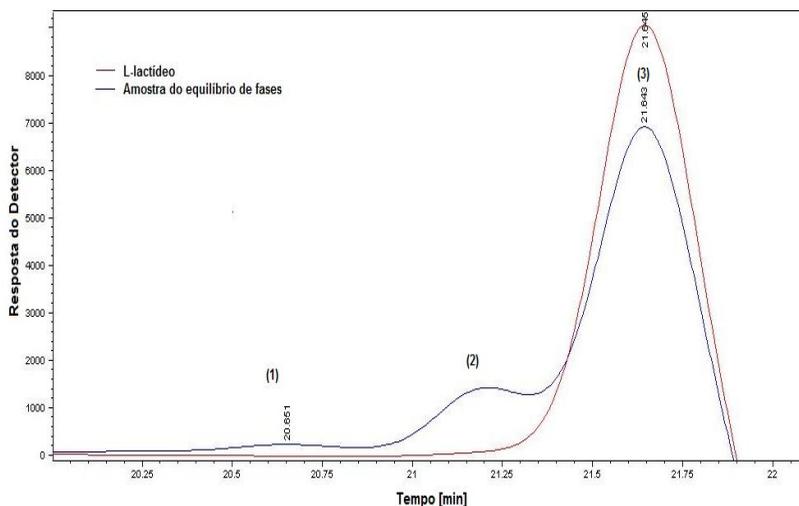
Na Figura 2.36 é apresentada a análise de DSC para o L-lactídeo e a amostra do equilíbrio de fases referente à composição de 85% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo 3:1. Pode-se observar que o alargamento da banda, referente à curva da amostra do equilíbrio de fases, é um indicativo de uma mistura complexa formada por mais de um componente, o que está coerente com o perfil cromatográfico observado na Figura 2.35, o qual apresenta uma redução do sinal relacionado ao L-lactídeo e o aparecimento de bandas em tempos de retenção menores, indicando a presença de oligômeros. Entretanto, o alargamento do pico está associado também à uma redução da temperatura de fusão do L-lactídeo, ainda presente na amostra do equilíbrio de fases, e dos produtos da reação do L-lactídeo. Essa diminuição da temperatura de fusão pode estar relacionada com a presença de traços de etanol na amostra do equilíbrio de fases, sendo que este pode estar atuando como um fundente, reduzindo a temperatura de fusão do L-lactídeo e dos produtos da reação do mesmo. Contudo, a confirmação desta suposição necessita de uma análise mais detalhada, o que não é o objetivo proposto para este trabalho.

Figura 2.34 – Análise de GPC para o L-lactídeo puro, para amostra do equilíbrio de fases na composição de 85% de propano (razão molar etanol/L-lactídeo 3:1) e amostra de polímero com massa molecular de 500 Da



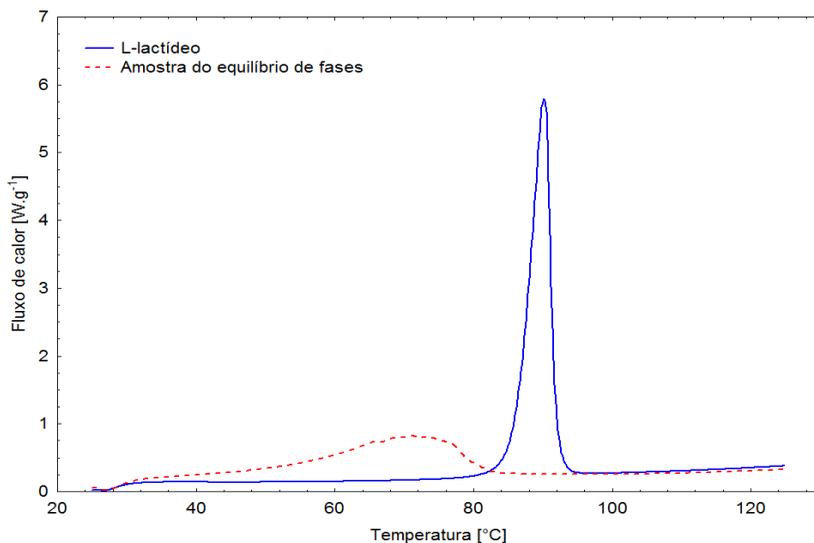
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.35 – Zoom para análise de GPC do L-lactídeo puro e da amostra de equilíbrio de fases referente à composição de 85% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo 3:1



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.36 – Análise de DSC do L-lactídeo puro e da amostra de equilíbrio de fases referente à composição de 85% de propano e razão molar etanol/L-lactídeo 3:1



Fonte: Elaborado pelo autor.

Face ao exposto, o fato de estar ocorrendo uma possível reação do L-lactídeo dentro da célula de equilíbrio sem a presença de um catalisador, porém com a presença de um iniciador (etanol), ajuda a explicar o motivo pelo qual, em altas razões de propano, a região de imiscibilidade líquido-líquido desaparece. Este comportamento pode estar relacionado com a maior solubilidade dos produtos da reação em propano comparado com a do L-lactídeo em propano. Além disso, os dímeros e oligômeros do L-lactídeo formados ao longo da obtenção do equilíbrio de fases acabam alterando a composição do sistema, reduzindo, com o decorrer da reação, a fração de L-lactídeo. Esta mudança na composição do sistema, associada a uma maior solubilidade dos produtos da reação em propano, justifica o fato da diminuição da pressão de transição a cada nova leitura. Assim, a completa solubilização do sistema, ou seja, a não observação de uma segunda fase líquida, ocorrerá no momento em que a composição do sistema é deslocada para regiões de completa miscibilidade dos compostos presentes na célula de equilíbrio.

Contudo, a observação deste comportamento, encontrado para o sistema em estudo, nos traz novas expectativas para as reações de polimerização do L-lactídeo. O fato do L-lactídeo ser solúvel em etanol, e o produto da reação ser solúvel em propano, nos instiga a realização de reações em regiões de imiscibilidade líquido-líquido, podendo esta ser uma excelente alternativa para a obtenção de altas conversões, uma vez que o equilíbrio químico pode estar sendo deslocado, conduzindo a um incremento na velocidade de reação do L-lactídeo a poli(L-lactídeo). Ainda, com relação às reações de polimerização, a presença de etanol no meio parece ser favorável tanto no que diz respeito à propagação da reação, quanto à separação dos produtos reacionais. O cossolvente etanol, empregado nesse trabalho, poderá atuar como iniciador da reação e ainda contribuir na separação/precipitação do produto formado, uma vez que o polímero formado não é solúvel em etanol.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM TERMODINÂMICA

Nesse capítulo é apresentada a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases dos sistemas ternários: (a) propano + L-lactídeo + etanol, dados experimentais obtidos neste trabalho; (b) CO₂ + L-lactídeo + etanol, dados experimentais obtidos no trabalho de Rebelatto (2014). Na primeira etapa é apresentada uma breve contextualização dos modelos termodinâmicos (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e NRTL) empregados na modelagem destes sistemas, assim como as regras de misturas de van der Waals e Wong-Sandler. Na sequência, apresentam-se os principais aspectos dos algoritmos de cálculo: estratégia empregada na estimação dos parâmetros de componentes puros e binários e; as formulações empregadas no cálculo do equilíbrio de fases. Para finalizar, as simulações do modelo são comparadas aos dados experimentais apresentados no Capítulo 2 e aos dados obtidos por Rebelatto (2014), onde é discutida a capacidade dos modelos na predição dos comportamentos observados experimentalmente.

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 Introdução

Etapas de separação e purificação explicam a maior parte dos custos de operação e design das plantas químicas. Por conseguinte as análises do comportamento de fases de misturas a altas pressões e a modelagem termodinâmica vêm auxiliando na redução destes custos através da correta seleção de solventes, na obtenção de uma sequência de operações mais vantajosa e na otimização das dimensões das operações unitárias dos processos de separação, extração e reação com fluidos pressurizados. Dentre as dificuldades encontradas para a representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições sub ou supercríticas destacam-se a assimetria molecular entre os componentes, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições do processo e a sensibilidade das variáveis envolvidas na região próxima ao ponto crítico (ORBAY; SANDLER, 1995).

Os cálculos de equilíbrio de fases consistem, basicamente, em determinar as condições de temperatura, pressão e composição para as quais ocorre o equilíbrio termodinâmico. Para um sistema

multicomponente e multifásico que se encontra em equilíbrio mecânico e térmico, o critério necessário para se determinar o equilíbrio termodinâmico é a igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases. Os cálculos de fugacidades são feitos através de modelos termodinâmicos. Estes podem ser totalmente empíricos, ou baseados em modelos moleculares simplificados (como, por exemplo, a família das equações de estado de van der Waals e os modelos de coeficientes de atividade), ou então em equações com origem na termodinâmica estatística como as equações de estado do virial ou da teoria de perturbação (PRAUSNITZ et al., 1999).

Os modelos termodinâmicos mais utilizados são as equações cúbicas, especialmente Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), provenientes da teoria de van der Waals. Estas equações de estado (EDE) são frequentemente utilizadas em processos industriais para a predição do comportamento de fases devido, principalmente, a sua simplicidade matemática (MEDEIROS; ARREDONDO, 2008).

3.1.2 Equações de Estado Cúbicas

As equações de estado tipo van der Waals, as quais são equações cúbicas em volume, podem ser obtidas a partir da função de partição generalizada de van der Waals usando as ferramentas da termodinâmica estatística, como apresentado por Sandler (1985). Estes modelos são extremamente simples e eficientes para correlação de dados experimentais. Nesse grupo destacam-se as equações de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1976) e Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), as quais integram o grupo dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões. As equações SRK e PR são, atualmente, as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. Esta última característica fez com que estas duas equações tenham se tornado as preferidas para a modelagem de processos na indústria petroquímica, principalmente na descrição da fase orgânica das misturas.

Cabe ressaltar que estas equações são baseadas em modelos de natureza puramente empírica, de modo que sua maior ou menor adequação na descrição de sistemas que se afastam da idealidade muitas vezes só pode ser verificada na prática, por meio de tentativa e erro.

As equações de estado cúbicas tipo van der Waals, geralmente são apresentadas através da seguinte equação geral descrita por Reid et al. (1987).

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + qb^2} = 0 \quad (3.1)$$

Da Equação 3.1, através das escolhas apropriadas de u e q , os modelos de Soave-Redlich-Kwong (1972) e de Peng-Robinson (1976) são obtidos. Neste trabalho, as equações de estado de SRK e PR foram empregadas como apresentadas a seguir:

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Quando se fixa $u = 1$ e $q = 0$ na Equação 3.1 obtém-se a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.2)$$

onde P é a pressão absoluta do sistema, T a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases perfeitos e v o volume molar. Os coeficientes a e b da Equação 3.1, são definidos a partir de parâmetros de componentes puros. Para misturas, sistemas binários e multicomponentes, estes parâmetros são combinados através de regras de misturas. Os parâmetros a e b para cada componente são calculados através da equação 3.3 e 3.4, respectivamente.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \dots \quad (3.3)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.4)$$

Onde: ω é o fator acêntrico; T_c e P_c representam a temperatura e a pressão crítica do componente, respectivamente; e T_r é a temperatura

reduzida, $T_r = \frac{T}{T_c}$.

A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um aperfeiçoamento da equação de estado cúbica de Redlich-Kwong. Esta, por sua vez, é uma equação modificada de van der Waals. Soave contribuiu deixando o parâmetro a dependente do fator acêntrico (ω), como pode ser visualizado na equação 3.3.

Segundo Elliot et al. (1999) esta equação é capaz de prever, de forma satisfatória, as propriedades críticas de misturas e o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

Peng-Robinson (PR)

Quando se fixa $u = 2$ e $q = -1$ na Equação 3.1 obtém-se a equação de estado cúbica de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{[v(v+b)+b(v-b)]} \quad (3.5)$$

Para a equação de PR tem-se que:

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (3.6)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.7)$$

A equação de estado Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) é mais recente que a equação SRK, e foi apresentada como um melhoramento desta última. Juntamente com a EDE SRK, a equação de Peng-Robinson (PR) está entre as equações de estado de uso mais disseminado para a modelagem e simulação de processos termodinâmicos, tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial (WEI; SADUS, 2000).

Segundo Elliot et al. (1999) a equação de PR é capaz de prever com precisão dados de equilíbrio líquido-vapor, uma vez que a introdução do fator acêntrico ajuda especificar a curva de pressão de vapor, visto que este é definido em função da pressão de vapor do composto em questão. O fator acêntrico é nulo para moléculas esféricas, tais como argônio e xenônio. Valores diferentes de zero indicam moléculas que desviam da simetria esférica, portanto são denominadas acêntricas. O fator acêntrico é definido como a diferença entre o logaritmo da pressão de vapor reduzida de substâncias simples,

moléculas esféricas ($\log_{10}P_r^{sat} = -1$, para $T_r = 0,7$), e o logaritmo da pressão de vapor reduzida para as moléculas acêntricas, em $T_r = 0,7$.

$$\omega = -1,0 - \log_{10}P_r^{sat}|_{T_r=0,7} \quad (3.8)$$

Consequentemente ω pode ser determinado para qualquer fluido a partir de T_c , P_c e uma única medida de pressão de vapor efetuada em $T_r = 0,7$. Os valores de T_c e P_c podem ser obtidos experimentalmente ou por métodos de contribuição de grupo como os de Jobak e Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994).

A observação atenta das Equações (3.1) a (3.8) mostra que, em última análise, a aplicação das equações de estado SRK e PR dependem de três parâmetros para cada componente da mistura: os valores da pressão e temperatura crítica e o fator acêntrico. Cabe ainda ressaltar que, na descrição de uma mistura, devem ser determinados os parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} para cada par de compostos presente no sistema, os quais são apresentados a seguir.

Comparando-se as equações SRK e Peng-Robinson, verifica-se que ambas apresentam formas semelhantes. As Equações (3.2) e (3.5) mostram que estas EDEs são polinomiais cúbicas com relação ao volume do sistema. Por esta razão, as equações SRK e Peng-Robinson, juntamente com as EDEs precursoras de van der Waals e Redlich-Kwong, são comumente referidas como equações de estado cúbicas. O fato destas equações apresentarem forma polinomial e, principalmente, de serem cúbicas com relação ao volume explica em grande parte a sua popularidade, considerando-se a sua relativa facilidade de resolução.

Gregorowicz (2008) investigou o equilíbrio de fases do sistema L-lactídeo e dióxido de carbono a altas pressões. Neste trabalho, as transições de fases do tipo líquido-vapor foram modeladas com a EDE de PR empregando a regra de mistura biparamétrica de van der Waals. Os resultados demonstraram que o modelo conseguiu prever satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor deste sistema.

Bender et al. (2010) investigaram o comportamento de fases de sistemas binários contendo lactonas (ϵ -caprolactona, γ -caprolactona e δ -caprolactona) em dióxido de carbono. Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram modelados com a equação de PR utilizando a regra de mistura biparamétrica de van der Waals. Os resultados demonstraram que a EDE de PR foi capaz de prever satisfatoriamente os sistemas investigados.

Brandalize et al. (2014) apresentaram o equilíbrio de fases e a modelagem termodinâmica dos sistemas envolvendo CO₂, ésteres etílicos e acetona a altas pressões. Os resultados experimentais foram modelados com a EDE de PR utilizando as regras de mistura de van der Waals biparamétrica e a regra de mistura de Wong-Sandler. Para ambas as regras de mistura foi possível observar uma excelente correlação do modelo aos dados experimentais.

3.1.3 Regras de Misturas

Nas Equações 3.3, 3.4, 3.6 e 3.7 foram apresentados os cálculos dos parâmetros de energia (a) e de correção do volume (b) das EDE cúbicas para componentes puros. Porém, quando se trata de sistemas com mais de um componente, é necessário utilizar uma regra de mistura para avaliar a influência da interação entre os pares binários (a_{ij} e b_{ij}) no sistema. A seguir são apresentadas as duas regras de misturas utilizadas neste trabalho: van der Waals e Wong-Sandler, as quais são as regras de misturas mais empregadas na descrição de sistemas complexos, tanto na literatura quanto nos trabalhos já apresentados pelo nosso grupo de pesquisa (COMIN et al., 2010; BENDER et al., 2010-a e b).

van der Waals (vdW2)

A regra de mistura de van der Waals pode ser: uniparamétrica (vdW1), apresentando somente um parâmetro de interação binária (k_{ij}) para obtenção do parâmetro a ; ou biparamétrica (vdW2), que apresenta dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) para obtenção dos parâmetros a e b , respectivamente (MENDES et al., 1997). Neste trabalho, devido a relativa complexidade do sistema empregou-se a regra de mistura biparamétrica. Para o cálculo dos parâmetros de mistura a e b utilizam-se as Equações 3.9 e 3.10, respectivamente.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.9)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.10)$$

Na Equação 3.9 a_{ij} é conhecido como o parâmetro atrativo entre às moléculas dos componentes i e j , enquanto que na Equação 3.10 b_{ij} é

o parâmetro que representa a repulsão entre as moléculas dos componentes do sistema. Para o cálculo de a_{ij} e b_{ij} , as seguintes regras de combinação foram utilizadas:

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0,5}(1 - k_{ij}) \quad (3.11)$$

$$b_{ij} = 0.5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (3.12)$$

Onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. O parâmetro k_{ij} está relacionado a energia de atração entre as moléculas da mistura (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado a energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}). Na literatura, para algumas misturas, os parâmetros k_{ij} e l_{ij} já estão bem definidos. Entretanto, quando os valores desses parâmetros não estão disponíveis, eles podem ser obtidos através do ajuste do modelo termodinâmico aos dados experimentais de equilíbrio. Os parâmetros relacionados aos componentes puros, a_{ii} e a_{jj} , são calculados pela Equação 3.3, quando utilizada a EDE-SRK, ou pela Equação 3.6, quando empregada a EDE-PR. Enquanto que os parâmetros b_{ii} e b_{jj} são calculados pela Equação 3.4, para a EDE-PR, e Equação 3.7, para a EDE-SRK.

Wong-Sandler (WS)

Wong e Sandler (1992) desenvolveram uma regra de mistura que combina uma equação de estado (EDE) cúbica com um modelo de energia em excesso (G^E). Esta classe de regras de misturas produz resultados adequados para sistemas com baixas e altas densidades, sem haver dependência da densidade do sistema.

A regra de mistura de WS entra na classe dos modelos denominados EDE/ G^E . Tais modelos incorporam na regra de mistura das EDE cúbicas os modelos de coeficiente de atividade como Wilson, NRTL (*Non-Randon-Two-Liquid*), UNIQUAC (*Universal-Quase-Chemical*) e UNIFAC (UNIQUAC-Functional-group-Activity-Coefficients). As regras de mistura das EDE cúbicas, quando combinadas com modelos de coeficiente de atividade, aumentam a aplicabilidade das equações de estado cúbicas, podendo ser utilizada para prever o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas com alta complexidade (PRAUSNITZ et al., 1999).

Castier e Sandler (1997-a e b) publicaram dois artigos, parte I e parte II, no que tange à combinação dos modelos EDE/ G^E . Na parte I,

Castier e Sandler (1997-a), apresentaram a associação da EDE de van der Waals com um modelo G^E , neste caso o modelo NRTL, utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler a fim de investigar a influência dos parâmetros do modelo sobre as formas dos diagramas de fases em regiões próxima da região crítica. Na parte II, Castier e Sandler (1997-b) compararam os dados obtidos na parte I com os resultados obtidos combinando a EDE de PR modificada com o modelo NRTL, utilizando também a regra de mistura de Wong-Sandler. Os autores demonstraram que os modelos utilizados foram capazes de prever o comportamento crítico de sistemas não-ideais em altas pressões, envolvendo compostos como água, acetona e alcanos.

Para determinar os parâmetros de mistura a e b , Wong e Sandler (1992) derivaram uma regra de mistura impondo que o cálculo da energia livre de Helmholtz em excesso na EDE à pressão infinita ($a_{\infty}^{E,EDE}$), seja igual a mesma propriedade calculada a partir de um modelo de energia livre em excesso, assim como NRTL, isto é:

$$a_{\infty}^{E,EDE} = a_{\infty}^E \quad (3.13)$$

A regra de mistura de WS, em específico, considera a energia livre de Helmholtz, na qual o parâmetro de energia a e o parâmetro de correção de volume b , de qualquer equação de estado cúbica, são determinados para obter um valor correto de energia livre de Helmholtz - à pressão infinita - e a dependência da composição quadrática correta para o segundo coeficiente de virial (Wong e Sandler, 1992). Os parâmetros a e b são dados a partir das seguintes equações apresentadas por Castier e Sandler, (1997-b):

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1-D} = Db \quad (3.14)$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (3.15)$$

$$D = \frac{a_{\infty}^E}{cRT} + \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_{ii}}{RT b_i} \quad (3.16)$$

Para a EDE-PR a constante c é:

$$c = -\frac{1}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}) \quad (3.17)$$

$$\alpha_{\infty}^E = \underline{G}^{Ex(T,P,X)} \quad (3.18)$$

$$Q = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (3.19)$$

A regra de mistura de WS utilizada neste trabalho foi:

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} (b_{ii} - b_{jj}) - \frac{\sqrt{a_{ii}a_{jj}}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (3.20)$$

Neste trabalho foi utilizado o modelo NRTL para o cálculo da energia livre molar de Gibbs em excesso, uma vez que testes preliminares utilizando os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, não apresentados neste trabalho, demonstraram uma melhor predição dos dados experimentais quando empregado o modelo NRTL.

Quando utilizamos o modelo PR com a regra de mistura de WS – empregando o modelo de NRTL para o cálculo de G^E – há a necessidade de ajustar os parâmetros binários de interação, g_{ij} , g_{ji} , k_{ij} e α_{ij} .

3.1.4 Modelos para o coeficiente de atividade

O coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i^V$) representa o desvio do componente na mistura real da fase gasosa em relação ao gás ideal, enquanto que o coeficiente de atividade (γ_i) mede o desvio da idealidade da fase líquida em relação à solução ideal, sendo relacionado com modelos de energia livre de Gibbs em excesso (G^E) através da equação (3.21) (MADURO, 2005).

$$\underline{G}^{EX} = RT \ln \gamma_i \quad (3.21)$$

Como $\ln \gamma_i$ é uma propriedade parcial em relação a G^E/RT , pode-se escrever a relação de soma da seguinte forma:

$$\frac{G^{EX}}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.22)$$

Para a modelagem da fase líquida são necessários modelos adequados para representar a energia livre de Gibbs em excesso e, assim, determinar o coeficiente de atividade de cada componente na

mistura. Existem vários modelos que são utilizados para a correlação de coeficientes de atividade como a expansão de Redlich/Kister, a equação de Margules e as equações de Van Laar. Contudo, esses modelos são utilizados em um tratamento geral com grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários, não sendo possível sua extensão para sistemas multicomponentes.

Os modelos termodinâmicos fundamentados em considerações moleculares do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. Este conceito é baseado no fato de que no interior de uma solução líquida as composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH et al., 2000).

Para sistemas complexos, modelos de G^E que possuem uma fundamentação teórica baseada em considerações moleculares, são frequentemente utilizados, como os modelos de Wilson (1964), NRTL (1968), UNIQUAC (1975), UNIFAC (1977), entre outros. Estes modelos representam melhor as propriedades de misturas fortemente não ideais, comparados com as equações clássicas, uma vez que apresentam dependência de seus parâmetros com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes usando apenas parâmetros de interação binária.

O modelo de NRTL proposto por Renon e Prausnitz (1968) está fundamentado no conceito de composição local e possui três parâmetros ajustáveis (Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} e α_{ij}). A equação NRTL para a energia livre de Gibbs é apresentada na Equação (3.23).

$$\frac{G^{EX}}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{nc} G_{lj} x_l} \quad (3.23)$$

onde G_{ij} e G_{ji} são dados pelas Equações 3.24 e 3.25, respectivamente, e τ_{ij} e τ_{ji} são calculados pelas Equações 3.26 e 3.27, respectivamente.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.24)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (3.25)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (3.26)$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad (3.27)$$

Os parâmetros Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} e α_{ij} são específicos para um par de partículas das espécies i e j , sendo independentes da composição e da temperatura. Os parâmetros Δg_{ij} , Δg_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e, o parâmetro α_{ij} , está relacionado com a aleatoriedade da mistura. Assim, quando α_{ij} é nulo a mistura é completamente randômica e o modelo NRTL se reduz ao modelo de Margules de dois sufixos. Contudo, para um grande número de sistemas investigados α_{ij} apresenta uma variação de 0,20 a 0,47; quando dados experimentais são escassos, o valor de α_{ij} pode ser arbitrário, uma escolha típica é $\alpha_{ij} = 0,3$ (PRAUSNITZ et al., 1999).

O Coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo NRTL é dado pela Equação 3.28.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{nc} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \right) \quad (3.28)$$

3.1.5 Estimação dos Parâmetros do Modelo PR(W)

O desenvolvimento de modelos moleculares tem sido uma área de assídua pesquisa nos últimos anos, em maior parte, devido à necessidade de representações e previsões mais precisas das propriedades físicas das substâncias envolvidas nos processos químicos. Entretanto, nota-se que as equações de estado requerem um determinado número de parâmetros intermoleculares ajustáveis, sendo estes obtidos a partir de uma correlação direta com os dados experimentais. Portanto, os valores ótimos desses parâmetros são obtidos a partir de cálculos de regressão à dados experimentais, utilizando um método de otimização adequado.

Contudo, os modelos termodinâmicos são altamente não lineares com relação aos parâmetros, sendo necessário o emprego de uma técnica eficiente para a otimização desses parâmetros (minimização da função objetivo). Em princípio, a minimização da função objetivo pode ser feita por qualquer método de otimização e o seu resultado não deveria influenciar no procedimento de estimação, uma vez que, o mínimo da função objetivo independe do método usado para encontrá-lo. Entretanto, fatores como o alto grau de não linearidade dos modelos e a presença de mínimos locais podem tornar a minimização da função

objetivo uma tarefa não trivial. Assim a escolha adequada do método pode ser determinante para o sucesso da estimação de parâmetros.

Em função destas dificuldades, uma infinidade de métodos diferentes de otimização foram propostos na literatura, cada qual com suas particularidades. Por isso, a eficiência destes métodos pode variar muito para cada sistema empregado. Neste contexto, não existe um único método de otimização que seja capaz de resolver todos os casos de estimação. Alguns métodos são muito eficientes em certas situações, mas não são capazes de solucionar outros sistemas com características levemente diferentes (SCHWAAB, 2005).

Os métodos de otimização podem ser divididos em duas classes: métodos determinísticos e métodos estocásticos. Os métodos determinísticos têm como característica principal a utilização de derivadas da função e são altamente dependentes da estimativa inicial. Desta forma estes métodos podem convergir para mínimos locais. As principais vantagens desses métodos são o alto grau de convergência, a precisão e a convergência garantida. Dentro desta classe destacam-se os chamados métodos de Newton. Entre eles o método de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963 apud SCHWAAB, 2005), o qual combina característica da aproximação baseada no gradiente com alta taxa de convergência, sendo, portanto, o de maior destaque (SCHWAAB, 2005).

Entretanto, se as avaliações do gradiente são custosas ou há outras dificuldades, métodos que não utilizam gradiente assim como o algoritmo Simplex (Nelder e Mead, 1965 apud SCHWAAB, 2005) podem ser utilizados. Infelizmente, uma grande desvantagem desses métodos é que eles não fornecem a garantia quanto à localização de um mínimo global. Com relação à estimação de parâmetros das equações de estado, a função objetivo é raramente convexa, quase sempre apresentando múltiplos mínimos locais. Neste sentido, os algoritmos de otimização, assim como estes mencionados acima tem uma alta tendência de encontrar um mínimo local, especialmente para uma inicialização (*initial guess*) inapropriada.

Já os métodos estocásticos apresentam como sua principal característica a independência de estimativas iniciais, a busca randômica dentro da região definida para as variáveis independentes (parâmetros) e a fácil implementação. Esses algoritmos são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo. Além disso, o caráter aleatório do procedimento de busca é elevado, para evitar que a busca

fique presa a um mínimo local. Ainda, esses métodos não precisam de uma estimativa inicial muito precisa e não utilizam as derivadas para chegar ao ponto ótimo, evitando assim muitas das dificuldades associadas aos métodos tradicionais. São, portanto algoritmos adequados para lidar com funções objetivo fortemente não lineares e com problemas onde não estão disponíveis boas estimativas iniciais para os parâmetros. Os métodos estocásticos que apresentam maior destaque são: Simulated Annealing, PSO (Particle Swarm Optimization) e Algoritmo Genético (SCHWAAB, 2005).

Com relação aos problemas de minimização de uma determinada função objetivo, a não convergência para o melhor ponto de mínimo local ou global pode acarretar em diversas consequências. Obviamente, o modelo usado não representaria o maior grau de precisão, visto que o melhor conjunto de parâmetros não fora obtido. Além disso, a utilização de parâmetros inadequados pode limitar a capacidade do modelo na reprodução de condições específicas do equilíbrio de fases, assim como a reprodução de misturas não ideais, como misturas azeotrópicas e o equilíbrio líquido-líquido em sistemas parcialmente miscíveis (GAU et al., 2000). Portanto, o modelo poderia não estar apenas demonstrando um resultado impreciso, mas ele poderia estar reproduzindo um resultado incorreto fisicamente. Tendo em vista as dificuldades acima relatadas, os algoritmos estocásticos (métodos de otimização globais) surgem como uma solução eficiente, robusta e de simples implementação computacional, tornando estes métodos promissores. Muitos trabalhos publicados retratam as vantagens desses métodos em relação aos métodos de otimização determinísticos (RANGAIAH, 2001; LI et al., 2000; BEHZADI et al., 2005).

Frente ao exposto, os parâmetros de interação binária das equações de estados cúbicas e do modelo NRTL foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran apresentado por Ferrari et al. (2009) e Bender (2008). Neste programa a função objetivo é convergida por meio de dois algoritmos numéricos de otimização: primeiramente o algoritmo realiza uma busca inicial para os valores dos parâmetros utilizando o método estocástico Enxame de Partículas, também conhecido como PSO e, num segundo momento, o algoritmo refina a busca utilizando o algoritmo de otimização Simplex. O método Simplex, por ser um algoritmo de convergência amplamente conhecido e discutido na literatura, não será apresentado em detalhes aqui. O método PSO, desenvolvido por Kennedy e Eberhart em 1995 (EBERHART e KENNEDY, 1995), foi inspirado no comportamento social de grupos de pássaros, abelhas e peixes. A essência do método

baseia-se na ideia de que os indivíduos de uma colônia, de um bando ou de um cardume apresentam ao mesmo tempo um comportamento individual e coletivo. Por exemplo, quando um bando de pássaros desce em uma árvore ou vai atrás de um alimento, observa-se que o movimento de cada pássaro é influenciado, ao mesmo tempo, por sua vontade individual e pelo comportamento do restante do grupo. No método PSO, esta ideia é transportada para o espaço n -dimensional, onde n é o número de variáveis que se deseja otimizar. Inicia-se o problema colocando-se um determinado número de “partículas” – chute inicial dos parâmetros – em posições aleatórias do espaço n -dimensional, adotando-se para cada partícula uma velocidade inicial aleatória. Avalia-se o valor da função objetivo na posição de cada partícula e é verificado se cada partícula atingiu sua melhor posição até o momento. Ao atualizar as velocidades de cada partícula, utiliza-se uma expressão em que participam um termo individual e um termo social, sendo o primeiro baseado na melhor posição encontrada por aquela partícula até o momento e o segundo baseado na melhor posição global encontrada por todas as partículas até aquela iteração. Assim, o conjunto de partículas movimenta-se no espaço n -dimensional seguindo uma trajetória que é influenciada, simultaneamente por cada partícula e por todo o grupo (CHVIDCHENKO, 2008).

O programa utilizado na estimação dos parâmetros permite a opção de se trabalhar com somente um deles, ou ambos em sequência, sendo que neste último caso inicia-se sempre pelo PSO seguido do Simplex. Os valores dos parâmetros obtidos pelo método PSO são fornecidos como estimativas iniciais para o método determinístico Simplex. Assim, o método Simplex tem como finalidade refinar a busca obtida pelo método PSO, reduzindo a possibilidade da convergência para um mínimo local.

Na metodologia adotada neste trabalho, foram empregados os métodos PSO e Simplex em sequência, com o PSO fornecendo uma primeira aproximação da solução, e o Simplex sendo utilizado para uma busca mais detalhada dentro da região definida pelo método anterior. A qualidade dos parâmetros obtidos, quando finalizado o procedimento de estimação, pode ser verificada pelo valor da função objetivo final.

Os parâmetros ajustáveis dos modelos termodinâmicos foram estimados a partir de dados experimentais, minimizando a função objetivo apresentada na Equação 3.29.

$$FO = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2 \quad (3.29)$$

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as pressões calculadas e as experimentais foram feitas através do desvio quadrado médio, *rmsd* - *root mean square deviation*, e desvio absoluto, *AD* - *absolute deviation*, os quais foram calculados pelas Equações 3.30 e 3.31, respectivamente.

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{Calc} - P_i^{Exp})^2}{nobs}} \quad (3.30)$$

$$AD = \sum_i^{nobs} \frac{|P_i^{Calc} - P_i^{Exp}|}{nobs} \quad (3.31)$$

onde *nobs* denota o número de observações experimentais; P_i^{Calc} denota a pressão calculada pelo modelo termodinâmico; P_i^{Exp} denota a pressão obtida experimentalmente.

3.1.6 Formulação do problema de equilíbrio

Nesta seção são apresentadas as ideias básicas das formulações e algoritmos utilizados para os cálculos de equilíbrio de fases a altas pressões.

O embasamento termodinâmico para a solução de problemas de equilíbrio de fases é condicionado a um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos (Equação 3.32) no equilíbrio entre as fases em equilíbrio. Pode-se expressar o mesmo critério utilizando uma função auxiliar, assim como a fugacidade, Equação 3.33.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.32)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.33)$$

onde, \hat{f}_i^α representa a fugacidade do componente i na mistura e os sobrescritos α e β referem-se a fase vapor e líquida em equilíbrio, respectivamente.

Assim, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. Este critério de equilíbrio é normalmente utilizado por engenheiros na solução de problemas envolvendo equilíbrio de fases. Para o caso específico do equilíbrio líquido-vapor multicomponente, a Equação 3.33 pode ser assim escrita:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (3.34)$$

A Equação 3.33, ou 3.34, pode ser expressa em termos de duas formulações: formulação gamma-phi (γ - ϕ) ou formulação phi-phi (ϕ - ϕ). Neste trabalho, a título de comparação foram abordadas as duas formulações para o cálculo do equilíbrio de fases.

Formulação gamma-phi (γ - ϕ)

Na formulação gamma-phi modelos distintos são usados para a modelagem das fases líquidas e vapor. Assim, a Equação 3.33 pode ser escrita em termos do coeficiente de atividade (γ) para a fase líquida e em termos do coeficiente de fugacidade (ϕ) para a fase vapor, como apresentada na Equação 3.35.

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i \quad (3.35)$$

onde $\hat{\phi}_i^v$ refere-se a fase vapor; γ_i^l e f_i são as propriedades da fase líquida.

O coeficiente de atividade apresentado na equação 3.35 é calculado a partir de modelos de G^E como aqueles apresentados na seção 3.1.4. Já o coeficiente de fugacidade de um componente em mistura pode ser calculado em função do fator de compressibilidade de uma mistura. Uma forma de se calcular o coeficiente de fugacidade é pelo uso das EDE cúbicas, apresentadas na seção 3.1.2. Cabe ressaltar que a abordagem gamma-phi é apropriada para pressões baixas a moderadas (PRAUSNITZ et al., 1999).

Formulação phi-phi (φ - φ)

O critério de isofugacidade conduz às formulações phi-phi (φ - φ) ou configuração simétrica. A formulação phi-phi permite que ambas as fases sejam modeladas pela mesma equação de estado, já a formulação gamma-phi é insensível à pressão na fase líquida. Por estas razões, a abordagem phi-phi é preferencialmente empregada para cálculos de ELV a altas pressões (PRAUSNITZ et al., 1999).

Escrevendo a Equação 3.34, critério de isofugacidade para o equilíbrio líquido-vapor, em termos dos coeficientes de fugacidade em mistura, tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \text{ ou } y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, \underline{y}) = x_i \hat{\phi}_i^l(T, P, \underline{x}) \quad (3.36)$$

Entretanto, a determinação dos pontos de saturação, ponto de bolha ou de orvalho, é um dos problemas comumente encontrados na resolução de cálculos de equilíbrio de fases. Quando modelos distintos são usados para o cálculo do ponto de saturação das fases fluidas (líquidas e vapor), a determinação da solução matemática do problema de equilíbrio reduz para uma simples função monotônica. Assim o cálculo do ponto de saturação é realmente simples, em que métodos como o de Newton Rapson ou de substituição direta funcionam bem (PRAUSNITZ et al., 1999). Este contexto muda completamente quando o mesmo modelo é usado para ambas às fases fluidas, onde uma única solução não é assegurada. Por exemplo, considere os cálculos de ponto de orvalho em uma especificada pressão, quando o número de soluções depende da pressão especificada (P^{esp}) podemos ter: uma solução para $P^{\text{esp}} < P^{\text{crit}}$, duas soluções para $P^{\text{crit}} < P^{\text{esp}} < P^{\text{max}}$ e nenhuma solução para $P^{\text{esp}} > P^{\text{max}}$, onde P^{max} é a maior pressão na qual são encontradas duas fases em equilíbrio. Ainda, uma estimativa inicial inadequada pode levar à solução trivial (composição das fases em equilíbrio idêntica).

Nos últimos anos, alguns trabalhos reportados na literatura têm apresentado algoritmos de cálculo de equilíbrio de fases capazes de contornar estes problemas (Corazza *et. al.*, 2007, Michelsen, 1985).

Neste sentido, Michelsen (1985) apresentou um método para calcular as temperaturas ou pressões de saturação com iteração em apenas uma única variável. A base deste método é que o erro com magnitude de ordem ϵ na composição da fase incipiente resulta em um erro na ordem de ϵ^2 somente na temperatura ou pressão de saturação. Tendo em vista essa simplificação, de interação com apenas uma

variável, os cálculos de ponto de saturação realizados no presente trabalho foram obtidos utilizando-se o método baseado nas relações descritas por Michelsen (1985), as quais também são descritas em detalhes por Bender (2008).

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Modelagem do sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol

As propriedades críticas (T_c e P_c), o fator acêntrico (ω) e a massa molar das substâncias utilizadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades críticas, fator acêntrico e massa molar dos componentes

Substância	T_c /K	P_c /bar	ω	M_w /g·gmol ⁻¹
L-lactídeo ^a	782,11	40,60	0,5392	144,13
Etanol ^b	513,90	61,40	0,6440	46,069
Propano ^b	369,83	42,50	0,1530	44,094
Dióxido de Carbono ^b	304,10	73,80	0,2390	44,010

T_c , temperatura crítica; P_c , pressão crítica, ω , M_w , massa molar

^aMétodo de contribuição de grupo de Joback e Lyndersen (Poling et al., 2001)

^bPoling et al. (2001)

Cabe salientar que o cálculo do fator acêntrico (ω) do L-lactídeo também foi estimado pelo método de contribuição de grupo de Constantinou e Gani (1994) e através da definição do próprio fator acêntrico, Equação 3.8. Para a obtenção dos valores de ω , a partir da equação (3.8) é necessário o valor da pressão de vapor reduzida ($P_r = P/P_c$) calculada em $T_r = 0,7$, a qual foi obtida com os dados de pressão de vapor reportado por Emel'yanenko et al. (2009). Entretanto, ao compararmos a capacidade de predição da EDE-PR empregando as duas alternativas para o cálculo do fator acêntrico e, tomando os valores dos parâmetros de interação binária do modelo (k_{ij} e l_{ij}) iguais a zero, observou-se que a estimativa que empregou o fator acêntrico calculado pelo método de Joback e Lyndersen apresentou a melhor previsão do sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol. Assim, o valor do fator acêntrico para o L-lactídeo utilizado neste trabalho foi o obtido pelo método de Joback e Lyndersen, como apresentado na Tabela 3.1.

3.2.1.1 Formulação phi-phi (ϕ - ϕ)

Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica (PR-vdW2)

Os parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}) foram obtidos ajustando-se o modelo PR(vdW2) aos dados experimentais obtidos neste trabalho (Capítulo 2), minimizando a função objetivo apresentada na Equação 3.29. Para o ajuste deste primeiro conjunto de parâmetros do modelo foram empregadas as duas abordagens apresentadas na seção 3.1.5: (a) utilizando apenas o algoritmo de otimização PSO, onde os resultados são apresentados na Tabela 3.2 (abordagem a); (b) utilização da combinação dos métodos PSO e Simplex, onde a qualidade do ajuste obtido com esta abordagem pode ser verificada na Tabela 3.2 (abordagem b).

Tabela 3.2 – Parâmetros de interação da EDE-PR(vdW2) para o sistema ternário utilizando duas abordagens: abordagem (a), utilizando apenas o algoritmo de otimização PSO; abordagem (b), combinando os dois algoritmos de otimização, PSO e Simplex

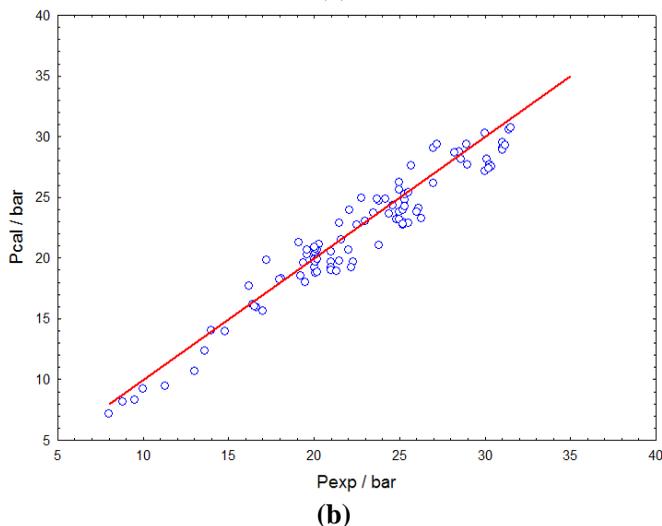
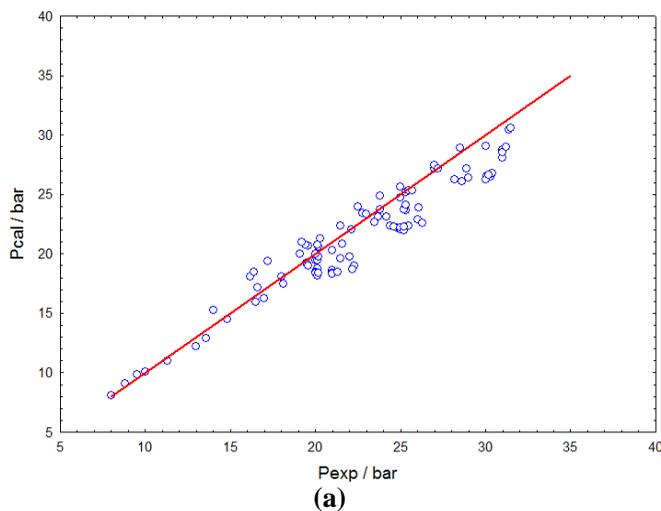
$T / ^\circ\text{C}$	i	j	$k_{ij} [10^2]$	$l_{ij} [10^2]$	FO	AD / bar	rmsd / bar	NP
Propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3)								
<i>abordagem (a)</i>								
	1	2	9,78847	3,91524				
50 a	1	3	9,14838	1,35532	343,74	1,501	1,882	97
80	2	3	- 8,86988	- 1,13732				
<i>abordagem (b)</i>								
	1	2	16,7776	8,37116				
50 a	1	3	2,96218	0,78615	227,37	1,27	1,53	97
80	2	3	- 11,1947	- 8,07315				

NP: números de pontos experimentais

Através da Tabela 3.2 observa-se que a abordagem que combina os dois métodos, PSO e Simplex, apresentou o melhor resultado para a minimização da função objetivo quando comparado com a abordagem que combina apenas o método PSO. Este fato já era esperado, visto que quando combinamos um algoritmo estocástico (PSO), mais robusto e independente de estimativas iniciais, com um algoritmo determinístico (Simplex), altamente dependente de estimativas iniciais, reduzimos a probabilidade de encontrar um mínimo local. Quando comparamos os resultados para a função objetivo das duas abordagens, verificamos que a abordagem *a* encontrou um mínimo local, $FO = 343,74$, enquanto que a abordagem *b* obteve um mínimo menor, $FO = 227,37$, o que pode indicar a obtenção de um mínimo global. A qualidade do ajuste também pode ser verificada através do desvio quadrado médio (*rmsd*) e do desvio absoluto (AD), os quais são calculados pelas Equações 3.29 e 3.30, respectivamente. Ambos, *rmsd* e AD são medidas de dispersão, que auxiliam na determinação das flutuações entre os valores experimentais e calculados. Essas flutuações podem ser visualizadas através das Figuras 3.1-*a* e *b*.

Comparando as Figuras 3.1-*a* e *b*, observa-se que os desvios entre as pressões calculadas e experimentais são ligeiramente menores na Figura 3.1-*b*, sendo que esta demonstra os resultados para a abordagem combinada dos métodos de otimização.

Figura 3.1 – Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pelas diferentes abordagens de otimização. (a) Algoritmo PSO, abordagem *a*. (b) Algoritmo combinando PSO e Simplex, abordagem (b)

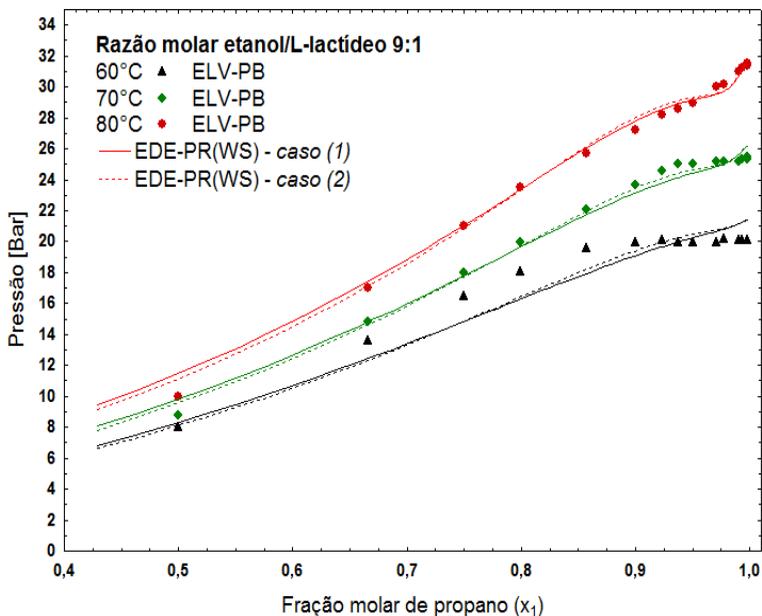


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 3.2 a 3.4 são apresentadas as projeções no plano P-x-y do sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, utilizando os parâmetros l_{ij} e k_{ij} ajustados globalmente através da utilização do algoritmo de otimização combinado (abordagem *b*). Os

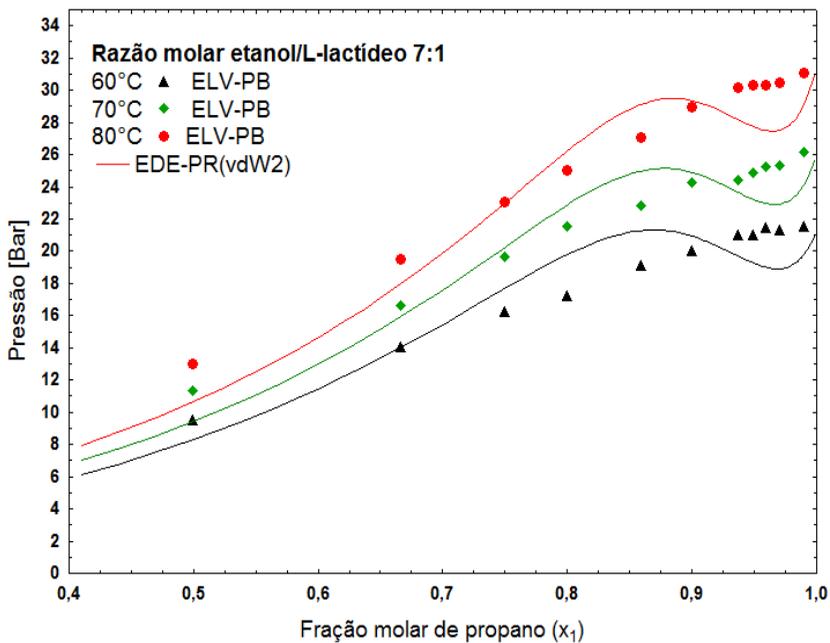
pontos representam dados experimentais enquanto as linhas representam o modelo termodinâmico Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica. Pode ser observado que o modelo não foi capaz de prever de forma adequada os dados experimentais utilizando dois parâmetros (k_{ij} e l_{ij}) ajustados globalmente. O maior desvio foi observado nas frações molares de propano acima de 0,9, onde o modelo apresenta uma inflexão. Esta inflexão é comum em sistemas assimétricos. Orbey e Sandler (1998) demonstraram que para sistemas binários assimétricos (propano + metanol; água + álcool) a equação de Peng-Robinson, principalmente quando se utiliza a regra de mistura de van der Waals uniparamétrica, não consegue prever corretamente o comportamento de fases do sistema. Esta equação prediz uma falsa separação líquido-líquido e subestima as pressões em toda a faixa de composição do diagrama, como apresentado na Figura 3.5, a qual foi obtida do trabalho de Orbey e Sandler (1998).

Figura 3.2 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b



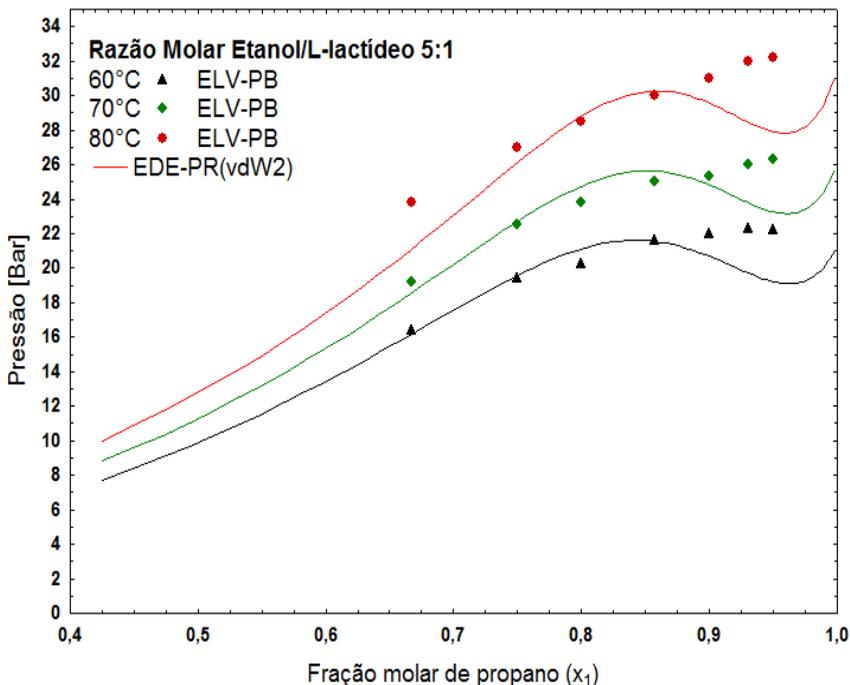
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.3 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b



Fonte: Elaborado pelo autor.

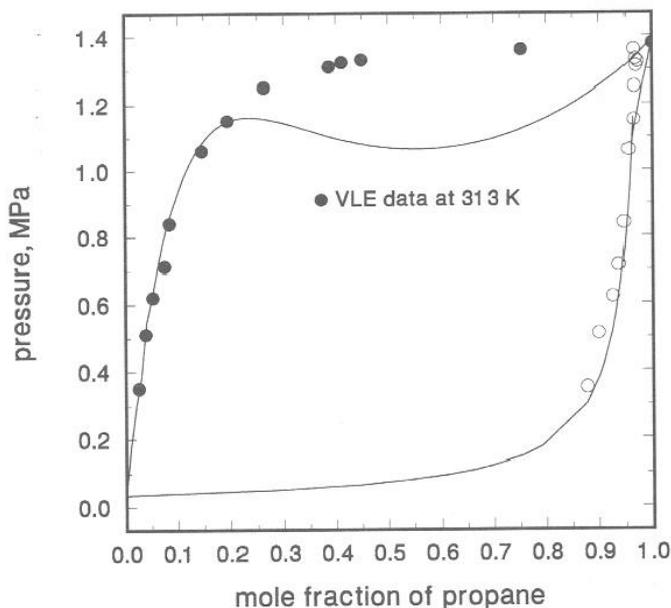
Figura 3.4 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(vdW2) utilizando os parâmetros ajustados globalmente pela abordagem b



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 3.5, obtida na literatura, uma semelhança no que diz respeito ao comportamento do modelo apresentado nas Figuras 3.2 a 3.4. A diferença observada entre o comportamento do modelo na predição dos sistemas binário (propano + metanol) e ternário (propano + etanol + L-lactídeo) está basicamente na faixa de composição onde o modelo prevê uma falsa separação líquido-líquido; 0,2 a 0,9 para o sistema binário e 0,9 a 0,99 para o sistema ternário investigado neste trabalho.

Figura 3.5 – Diagrama P-x-y para o sistema propano + metanol a 313 K. Símbolos representam os dados experimentais, ELV, e a linha contínua representa o modelo PR com regra de mistura uniparamétrica



Fonte: (Orbey e Sandler, 1998)

Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS)

Como a equação de PR(vdW2) não apresentou uma predição satisfatória do sistema, investigou-se na sequência a capacidade de predição do modelo PR empregando a regra de mistura de Wong-Sandler. Para o cálculo da energia molar de Gibbs em excesso ($G^E(T,P,x)$) na EDE-PR(WS) foi utilizado o modelo NRTL. Neste modelo, os seguintes parâmetros de interação binária precisam ser ajustados aos dados experimentais: Δg_{ij} , Δg_{ji} , K_{ij} e a_{ij} . Para o ajuste destes parâmetros dois caminhos foram empregados: no primeiro caminho, *caso (1)*, todos os parâmetros de interação do modelo foram ajustados utilizando os dados experimentais obtidos neste trabalho; no segundo caminho, *caso (2)*, primeiramente foram ajustados os parâmetros de interação binária para o sistema propano + etanol (Δg_{12} , Δg_{21} e K_{12}) utilizando os dados reportados por Zabaloy, et al. (1994) e Joung, et al. (2004) e, na sequência, foram ajustados os demais

parâmetros de interação (Δg_{13} , Δg_{31} , Δg_{23} , Δg_{32} , K_{13} e K_{23}) utilizando os dados experimentais do sistema ternário obtidos no presente trabalho. Para ambos os casos o parâmetro α_{ij} do modelo NRTL foi fixado em 0,3. Cada parâmetro de interação, juntamente com o desvio quadrado médio (*rmsd*), desvio absoluto (AD), função objetivo (FO), número de pontos experimentais e faixa de temperatura do ajuste, são apresentados na Tabela 3.3.

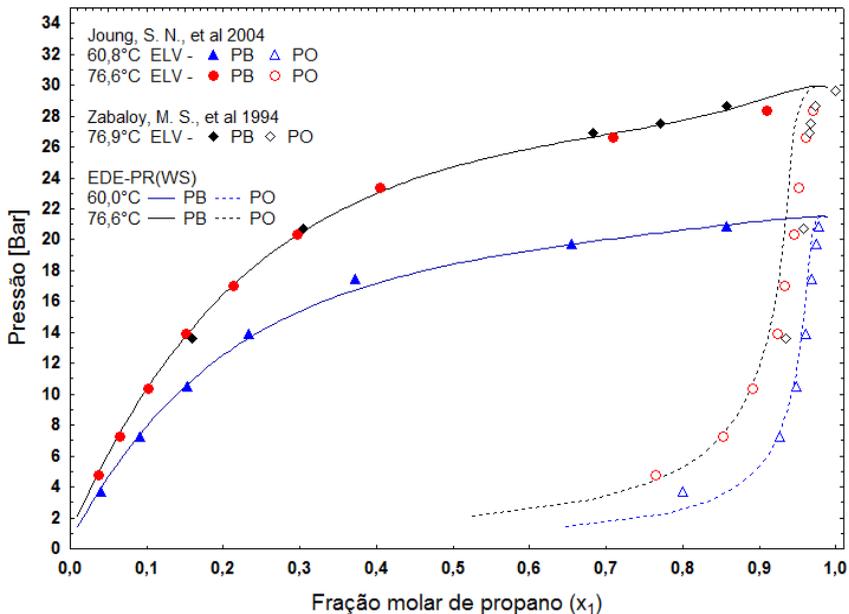
Tabela 3.3 – Parâmetros de interação da EDE-PR(WS) para o sistema ternário propano + etanol + L-lactídeo ajustados por dois caminhos: *Caso (1)*, os parâmetros do modelo foram ajustados à dados experimentais do sistema ternário obtidos neste trabalho; *Caso (2)*, os parâmetros binários com subíndice 1-2, referente aos componentes propano e etanol, respectivamente, foram ajustados a dados experimentais reportados na literatura (Zabaloy, et al. 1994 e Joung, et al. 2004); os demais parâmetros foram ajustados à dados experimentais do sistema ternário, obtidos neste trabalho. O parâmetro α_{ij} foi mantido constante, $\alpha_{ij} = 0,3$

$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$i-j$	$\Delta g_{ij} / K$	$\Delta g_{ji} / K$	K_{ij}	FO	<i>rmsd</i> /bar	AD / bar	NP
<i>Caso (1)</i>								
Propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3)								
50 a 80	1- 2	2464,75	450,85	-0,1236				
	1- 3	2238,56	336,86	-0,2349	42,43	0,69	0,51	97
	2- 3	-191,75	598,19	0,1739				
<i>Caso (2)</i>								
Propano(1) + Etanol(2)								
60,8 a 76,9	1- 2	2291,22	351,51	$-9,4832 \times 10^{-2}$	4,59	0,26	0,20	37
Propano(1) + Etanol(2) + L-lactídeo(3)								
50 a 80	1- 2	2291,22	351,51	$-9,4832 \times 10^{-2}$				
	1- 3	2974,99	785,48	-0,1466	42,75	0,71	0,54	97
	2- 3	-71,94	93,15	$7,5364 \times 10^{-3}$				

Através da Tabela 3.3 observa-se que tanto o *caso (1)* quanto o *caso (2)* apresentaram uma excelente regressão aos dados experimentais. Onde a qualidade do ajuste pode ser verificada pelos valores *rmsd* e *AD*. Nota-se também que o *caso (1)* apresentou os menores valores para a FO e as medidas de dispersão (FO = 42,43; *rmsd* = 0,69 e *AD* = 0,51) quando comparado ao *caso (2)* (FO = 42,75; *rmsd* = 0,71 e *AD* = 0,54) para a predição do sistema ternário, demonstrando ser ligeiramente melhor que a abordagem utilizada no *caso (2)*. Entretanto a utilização da abordagem empregada para o ajuste no *caso (2)* é mais vantajosa, visto que é possível utilizar valores de parâmetros de interação binária reportados na literatura para representar os pares *i-j* do sistema ternário, evitando a necessidade do ajuste dos parâmetros de interação binária.

Na Figura 3.6 é apresentada a comparação entre os dados experimentais (obtidos por Zabaloy et al. 1998 e Joung et al. 20) e os valores calculados em um diagrama pressão versus composição para o sistema propano(1) + etanol(2). Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as linhas representam o modelo termodinâmico de PR(WS). Pode-se observar que o modelo PR(WS) com os valores dos parâmetros de interação estimados neste trabalho apresenta uma excelente predição dos dados experimentais do sistema binário. Este fato também pode ser visualizado através dos valores do *rmsd* (0,26) e *AD* (0,20) apresentados na Tabela 3.3.

Figura 3.6 – P-x-y diagrama para o sistema binário {propano(1) + etanol(2)} reportado na literatura. Linhas contínuas e pontilhadas denotam os pontos de bolha (PB) e pontos de orvalho (PO), respectivamente, calculados pelo modelo PR(WS). Os parâmetros de interação binária são apresentados na Tabela 3.3

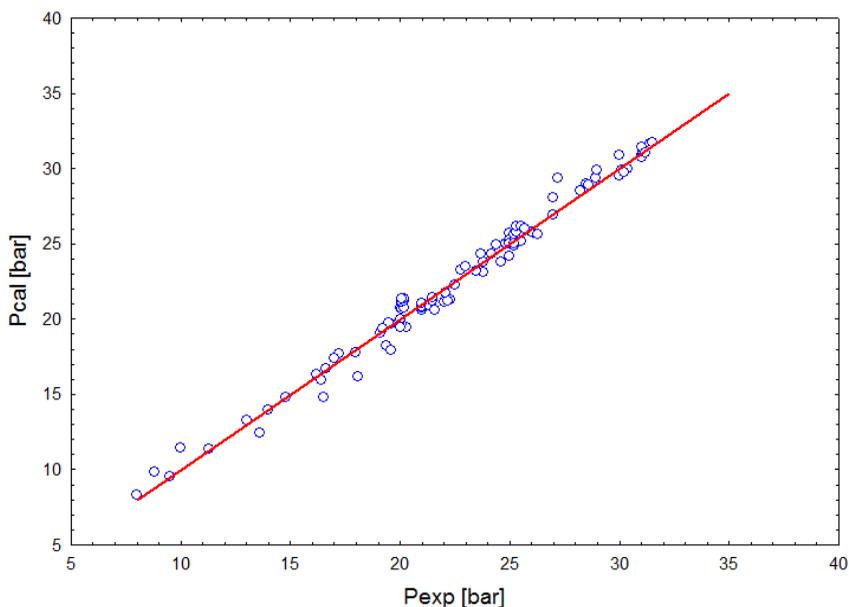


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 3.7 é apresentado o diagrama pressão experimental versus pressão calculada pela EDE-PR utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler para o sistema ternário investigado neste trabalho, onde se observa claramente uma pequena dispersão entre os valores experimentais e os valores calculados. Fazendo uma comparação entre as duas regras de misturas empregadas neste trabalho, vdW2 e WS, observa-se que a regra de mistura de Wong-Sandler sobressai à regra de mistura de van der Waals, apresentando um primoroso ajuste aos dados experimentais. Isto pode ser visualizado comparando os valores das medidas de dispersão apresentados na Tabela 3.2 ($rmsd = 1,27$ $AD = 1,53$) para a regra de mistura vdW2 com os valores apresentados na Tabela 3.3 ($rmsd = 0,51$ $AD = 0,69$) para a regra de mistura de WS. Esta mesma comparação pode ser realizada comparando a Figura 3.7 com a Figura 31-b, onde claramente é observada a redução dos desvios entre a pressão calculada e a pressão experimental. Como apresentado na seção 3.1.3 a regra de mistura de WS entra na classe dos modelos

denominadas EDE/ G^E , onde a incorporação na regra de mistura das EDE cúbicas dos modelos de coeficiente de atividade como NRTL, aumenta a aplicabilidade das equações de estado cúbicas, sendo geralmente utilizadas para prever o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas com alta complexidade (Orbey e Sandler, 1998).

Figura 3.7 – Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pela equação de Peng-Robinson utilizando a regra de mistura de Wong-Sandler para o sistema propano + etanol + L-lactídeo; parâmetros do modelo ajustados conforme *caso (1)*

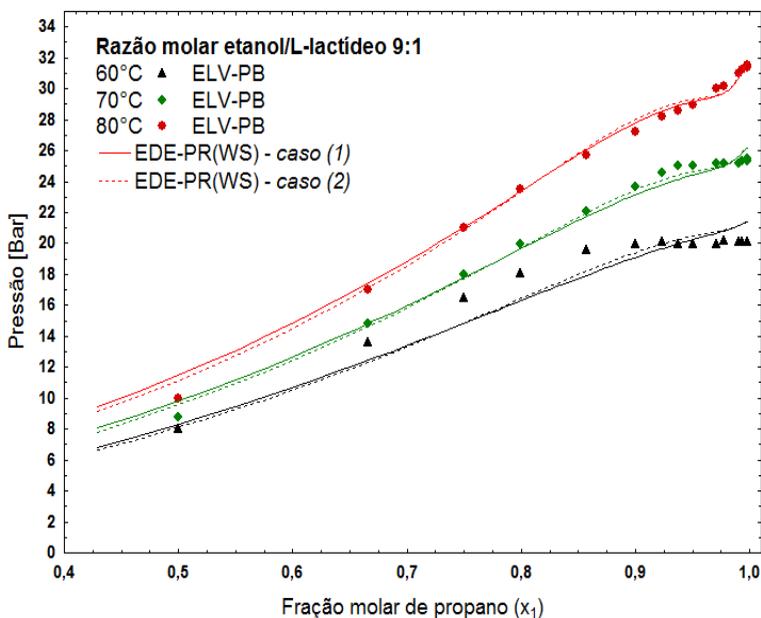


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 3.8 a 3.10 são apresentadas as comparações entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo em um diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol. Os símbolos representam os dados experimentais para diferentes isotermas, enquanto que as linhas representam os valores calculados pelo modelo termodinâmico PR(WS). Linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o ponto de bolha utilizando os *casos (1)* e *(2)*, respectivamente. Observa-se que por ambos os caminhos, *caso (1)* e *(2)*, o modelo apresenta uma satisfatória predição dos dados experimentais, o que também pode ser observado pelos valores do *rmsd* e *AD* para cada

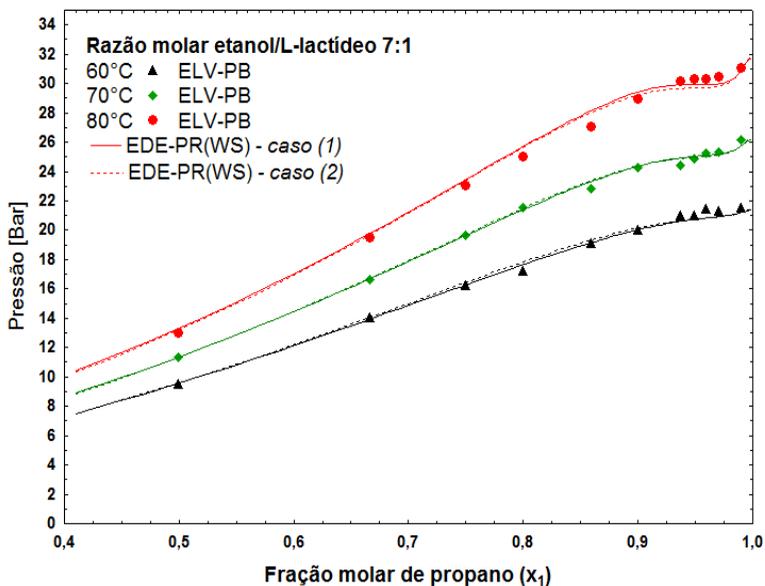
caso apresentado na Tabela 3.3. Cabe salientar que um único ajuste para os parâmetros, ou seja, um ajuste global, conseguiu representar toda a faixa de temperatura (50 a 80°C) investigada. Um ajuste global é mais vantajoso do que um ajuste por isoterma, uma vez que um único conjunto de parâmetros consegue representar tanto variações na composição quanto na temperatura do sistema.

Figura 3.8 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o *caso (1)* e *caso (2)*, respectivamente



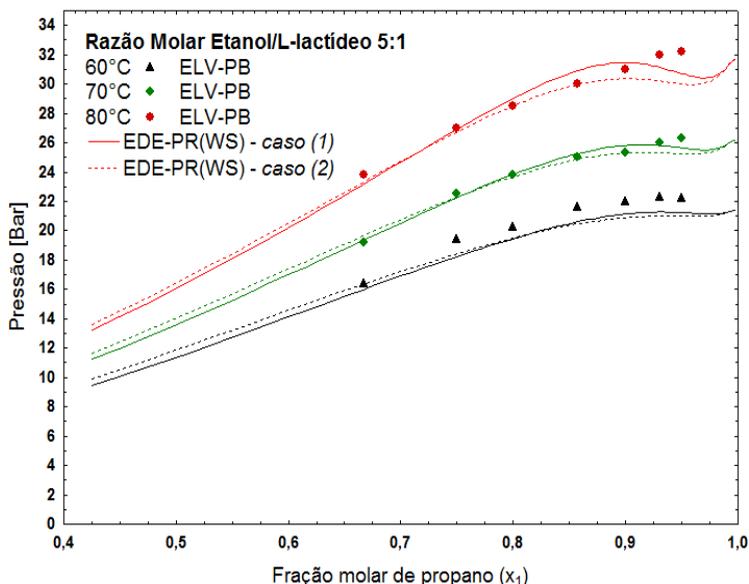
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.9 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o *caso (1)* e *caso (2)*, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.10 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) utilizando os parâmetros ajustados globalmente. Os símbolos denotam os dados experimentais para diferentes isotermas. As linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados para o caso (1) e caso (2), respectivamente

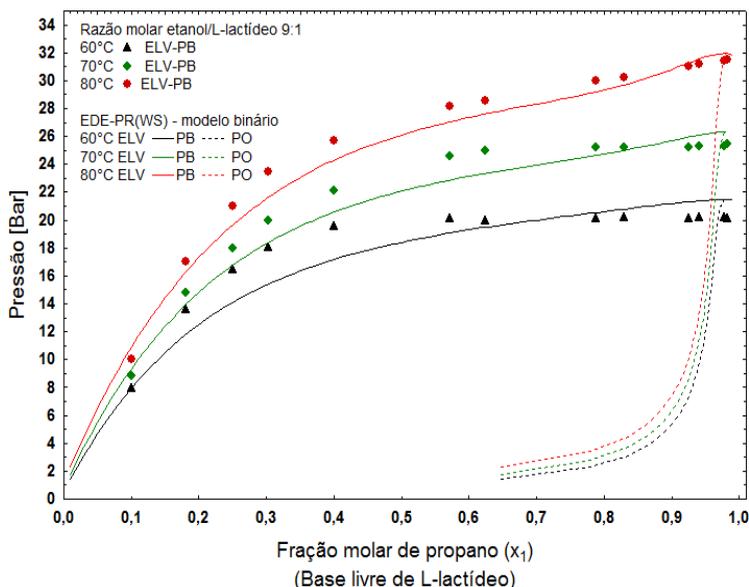


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 3.11 a 3.13 são apresentados os diagramas pressão versus fração molar de propano em base livre de L-lactídeo para as razões molares de etanol/L-lactídeo de 9:1, 7:1 e 5:1, respectivamente. Nestas figuras são comparados os dados experimentais obtidos para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de L-lactídeo com os valores calculados assumindo um sistema binário, constituído somente pelos componentes propano(1) e etanol(2), utilizando o modelo PR(WS) com os parâmetros de interação binária apresentados na Tabela 3.3. Quando comparamos os dados experimentais do sistema ternário (propano + etanol + L-lactídeo) com os valores calculados pelo modelo para um sistema binário (propano + etanol) observamos que a presença do L-lactídeo pouco influencia nas pressões de transição do sistema ternário, visto que as pressões de transição para o sistema binário são equiparadas às do sistema ternário. Para as Figuras 3.11 e 3.12 observa-se que a diferença entre os valores experimentais e os calculados pelo

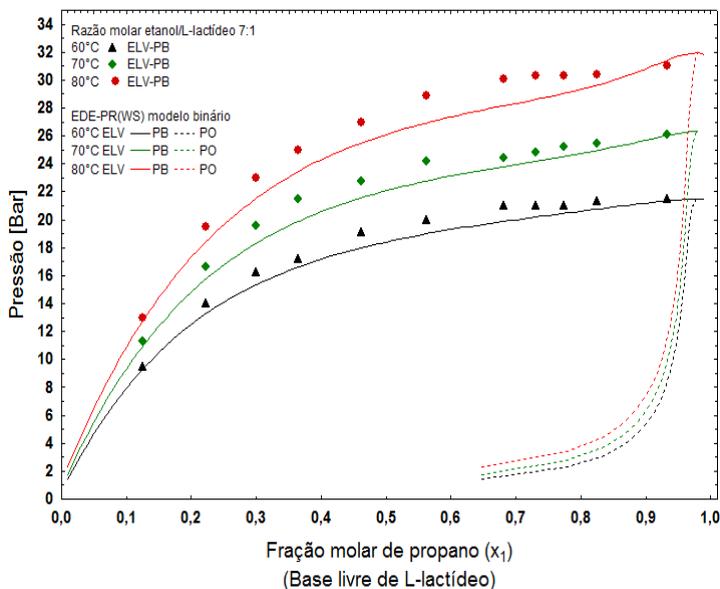
modelo são inferiores a 3,0 bar. Esta semelhança já foi discutida na seção 2.3.4, quando comparamos os dados experimentais deste sistema ternário com dados experimentais do sistema binário propano + L-lactídeo. Estas comparações confirmam as hipóteses levantadas na seção 2.3.4. Além disso, quando reduzimos a quantidade de etanol no sistema, Figura 3.13, uma ligeira discrepância entre os sistemas é observada, o que é normal, visto que há um aumento considerável na quantidade de L-lactídeo no sistema.

Figura 3.11 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)} utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente



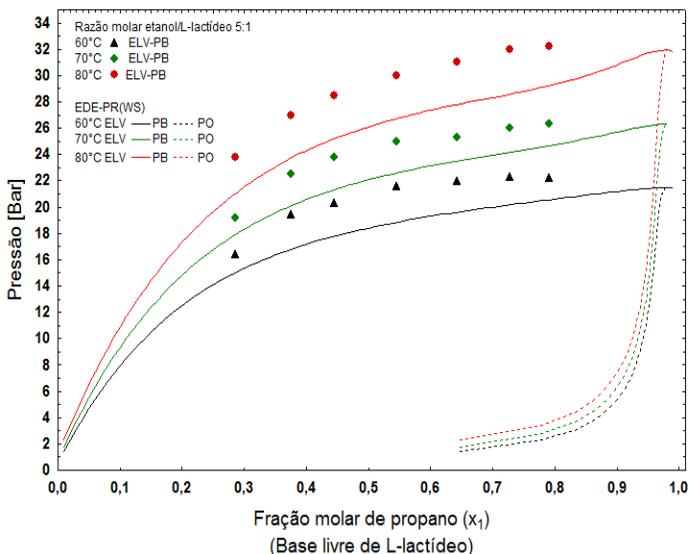
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.12 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)} utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.13 – Diagrama P-x-y para o sistema propano(1) + etanol(2) em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem com EDE-PR(WS) assumindo o sistema binário {propano(1) + etanol(2)} utilizando os parâmetros ajustados para o sistema binário apresentados na Tabela 3.3. Os símbolos denotam os dados experimentais para o sistema ternário, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas denotam os valores calculados pelo modelo binário para os pontos de bolha e orvalho, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1.2 Formulação γ - ϕ

Gás ideal e modelo NRTL

Na abordagem γ - ϕ , onde modelos distintos são utilizados para a modelagem das fases líquidas e vapor, optou-se por utilizar a equação do gás ideal para a fase vapor e o modelo NRTL para a fase líquida. Como a abordagem γ - ϕ pode ser empregada para pressões baixas a moderadas, em condições de pressão e temperatura abaixo do ponto crítico da mistura, esta abordagem também pode ser empregada para a modelagem do sistema ternário apresentada neste trabalho visto que as transições observadas neste sistema encontram-se abaixo do ponto crítico da mistura. Além disso, como as pressões observadas são moderadas (33 bar), a densidade da fase líquida é

fracamente dependente da pressão, ou seja, a fase líquida pode ser considerada incompressível, onde um modelo para o coeficiente de atividade pode representar com precisão o comportamento da fase líquida. Entretanto, não é comum e nem é indicada a utilização da equação do gás ideal para a modelagem da fase vapor. Porém o emprego do modelo de gás ideal foi testado apenas para comprovar a real importância da utilização de uma abordagem phi-phi e até mesmo para a utilização de uma equação de estado cúbica para a modelagem da fase vapor. Como apresentado na seção 3.1.5, a utilização de modelos distintos facilita o cálculo do ponto de saturação das fases fluidas, onde a solução reduz para uma simples função monotônica.

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores ajustados dos parâmetros de interação para o modelo NRTL, a função objetivo, as medidas de dispersão *rmsd* e *AD* e o número de pontos experimentais utilizados neste trabalho. Pode-se observar que a qualidade do ajuste é também satisfatória, mesmo utilizando a equação do gás ideal para a modelagem da fase vapor.

Tabela 3.4 – Parâmetros de interação do modelo NRTL para o sistema ternário

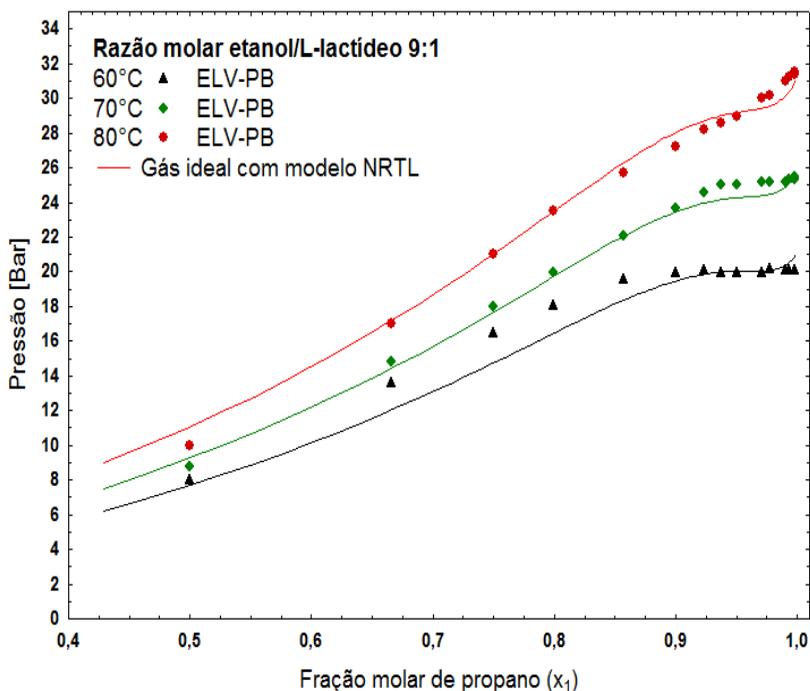
$T / ^\circ\text{C}$	$i-j$	α_{ij}	$\Delta g_{ji} / K$	FO	<i>rmsd</i> /bar	<i>AD</i> / bar	NP
Propano(1) + Etanol(2) + L-lactídeo(3)							
50 a 80	1-2	0,30	421,70	139,78	0,66	0,53	97
	1-3	0,30	1247,85				
	2-3	0,30	-2063,44				
	2-1		117,48				
	3-1		-94,98				
	3-2		-1375,39				

Nas Figuras 3.14 a 3.16 são apresentadas as comparações entre os dados experimentais e os valores calculados através do diagrama pressão versus composição para o sistema propano + L-lactídeo + etanol. Os símbolos representam os dados experimentais para diferentes isotermas enquanto que as linhas representam os valores calculados pelo modelo utilizando gás ideal para a modelagem da fase vapor e NRTL para a modelagem da fase líquida.

Analisando as Figuras 3.14 a 3.16, pode-se observar que a abordagem gamma-phi utilizada para a modelagem do sistema

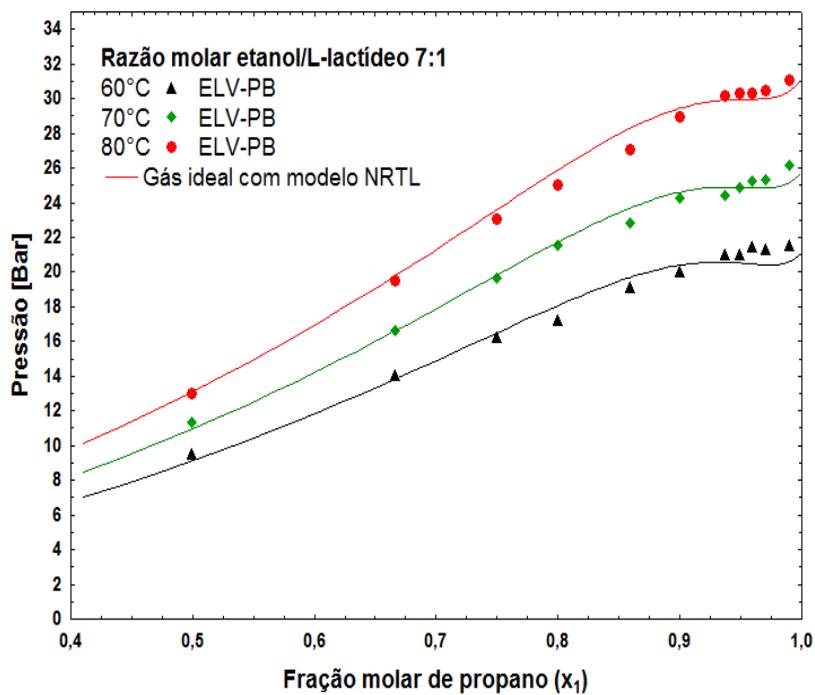
investigado neste trabalho é adequada. Além disso, ao utilizar a equação do gás ideal para a fase vapor assumimos que esta tem um comportamento similar ao de fase vapor ideal, não necessitando de modelos mais complexos para representá-la. Isto é, podemos utilizar a equação do virial para modelar a fase vapor e o modelo NRTL para a modelagem da fase líquida, reduzindo o número de parâmetros ajustáveis e simplificando os cálculos do ponto de saturação.

Figura 3.14 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 9:1. Dados experimentais e modelagem combinando Gás ideal com o modelo NRTL



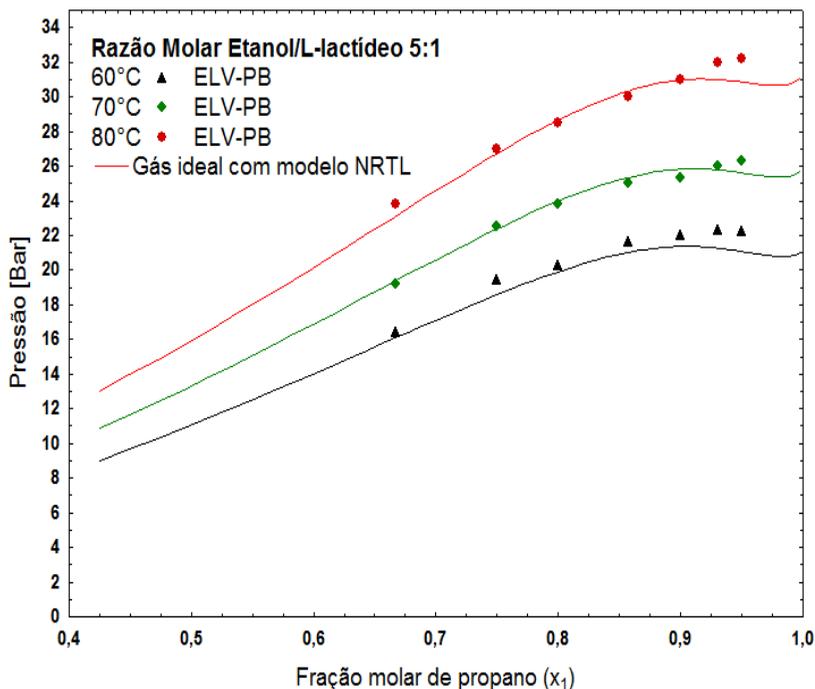
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.15 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 7:1. Dados experimentais e modelagem combinando gás ideal com o modelo NRTL



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.16 – Diagrama P-x para o sistema propano + L-lactídeo + etanol em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 5:1. Dados experimentais e modelagem combinando gás ideal com o modelo NRTL



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, para o sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol, a equação de estado de PR com a regra de mistura de WS mostrou-se mais adequada para a modelagem deste sistema nas condições de temperatura, pressão e composição investigada. Verificou-se também que as abordagens empregadas para a estimação dos parâmetros do modelo pouco influenciaram o comportamento do modelo, onde tanto o caso (1) quanto o caso (2) apresentaram uma excelente predição dos dados experimentais. Além disso, observou-se que o L-lactídeo, na faixa de composição investigada, pouco interfere no equilíbrio de fases, visto que o comportamento do sistema ternário (propano + L-lactídeo + etanol), nas condições investigadas neste trabalho, foi semelhante ao comportamento do sistema binário (propano + etanol). Com relação às formulações empregadas para o cálculo do

equilíbrio de fases, observou-se que a formulação gamma-phi também pode ser empregada para a predição do equilíbrio de fases deste sistema.

3.2.2 Modelagem do sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol

Como mencionado no início deste capítulo, os dados experimentais do sistema ternário dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol foram obtidos do trabalho de dissertação do discente Evertan A. Rebelatto, submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (Rebelatto, 2014).

Os valores das propriedades críticas (T_c e P_c), fator acêntrico (ω) e a massa molar das substâncias utilizadas na modelagem deste sistema foram apresentadas na Tabela 3.1.

Nas Tabelas 3.5 e 3.6 são apresentados os valores dos parâmetros de interação para as equações de estado PR(WS) e SRK, respectivamente. Os parâmetros de interação foram estimados através do algoritmo de otimização combinando os métodos PSO e Simplex, utilizando os dados experimentais obtidos por Rebelatto (2014).

Tabela 3.5 – Parâmetros de interação binária do modelo PR(WS) para o sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo

$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$i-j$	$\Delta g_{ij}/K$	$\Delta g_{ji}/K$	K_{ij}	FO	$rmsd$ /bar	$AD/$ bar	NP
Propano(1) + etanol(2) + L-lactídeo(3)								
	1- 2	706,23	378,88	6,3651				
50 a 80	1- 3	602,23	- 251,39	0,1120	2134,16	4,6	5,6	68
	2- 3	2955,04	228,37	- 0,6141				

Tabela 3.6 – Parâmetros de interação binária do modelo SRK para o sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo

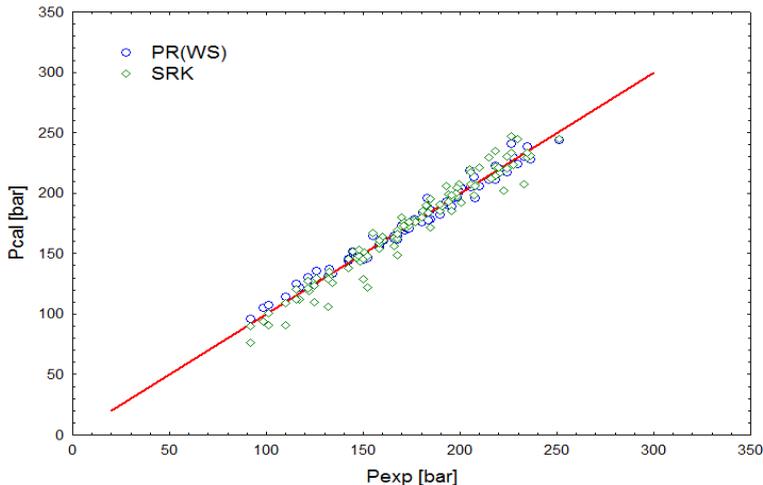
$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$i-j$	$k_{ij} [10^2]$	$l_{ij} [10^2]$	FO	AD / bar	$rmsd /$ bar	NP
	1- 2	10,0937	24,4650				
50 a 80	1- 3	1,6260	-2,9892	8000,6	8,26	10,85	68
	2- 3	13,1632	0,1609				

Analisando as Tabelas 3.5 e 3.6 podemos observar que a equação de estado de PR(WS) apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. A qualidade do ajuste pode ser verificada pelos valores da função objetivo e pelas medidas de dispersão; para PR(WS), FO = 2134,16, $rmsd = 4,6$ bar e AD = 5,6 bar, enquanto que para SRK, FO = 8000,6, $rmsd = 10,85$ e AD = 8,26.

Na Figura 3.17 é apresentado o diagrama pressão experimental versus pressão calculada pelas equações de estado de PR(WS). Podemos verificar que as maiores flutuações em relação à linha vermelha de 45° são encontradas pelo modelo SRK, o que evidencia a qualidade do ajuste obtido pela equação de PR(WS).

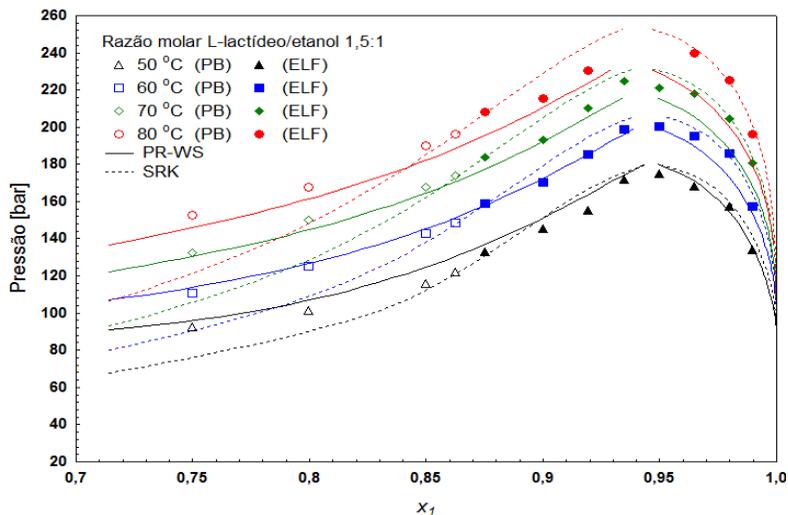
Nas Figuras 3.18 a 3.20 são apresentadas as comparações entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos PR(WS) e SRK em um diagrama P-x. Os símbolos representam os dados experimentais para diferentes isotermas, enquanto que as linhas contínuas e pontilhadas representam os valores calculados pelos modelos PR(WS) e SRK, respectivamente.

Figura 3.17 Diagrama pressão experimental versus pressão calculada pela equações de estado de PR(WS) e SRK para o sistema propano + etanol + L-lactídeo; parâmetros do modelo ajustados conforme as Tabelas 3.5 e 3.6, respectivamente



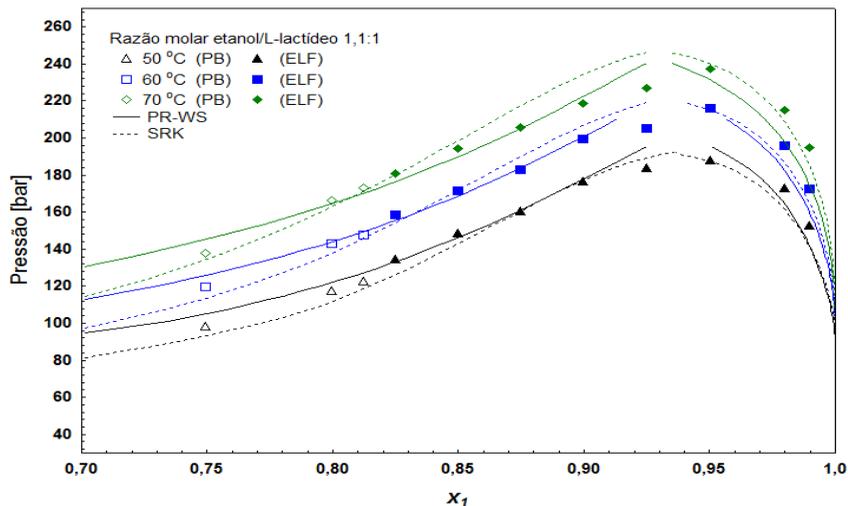
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.18 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 1,5:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS) e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido



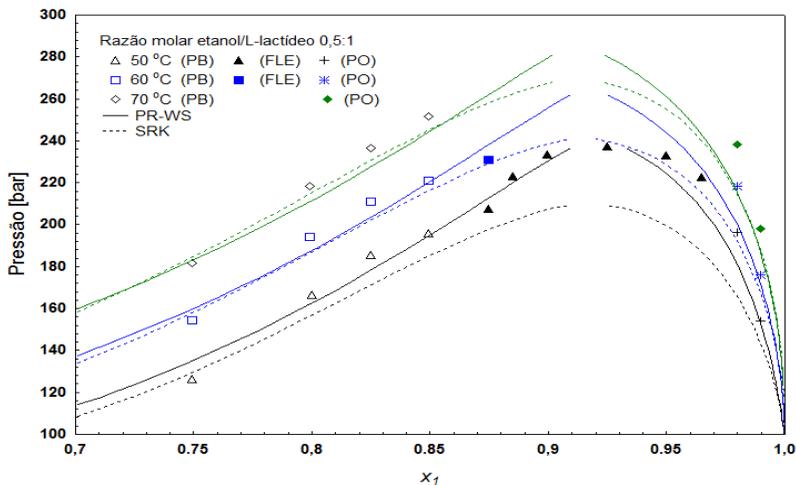
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.19 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 1,1:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS) e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.20 - Diagrama P-x para o sistema dióxido de carbono(1) + L-lactídeo(2) + etanol, em base livre de etanol, razão molar etanol/L-lactídeo fixa em 0,5:1. Dados experimentais e modelagem com PR(WS) e SRK. As siglas denotam: PB, ponto de bolha e ELF, equilíbrio líquido-fluido



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as Figuras 3.18 a 3.20 observa-se que o modelo PR(WS) apresentou uma razoável predição dos dados experimentais para toda a faixa de temperatura e composição investigada. Já a equação SRK não apresentou um ajuste adequado para toda a faixa de composição e temperatura investigada no trabalho de Rebelatto (2014), demonstrando que SRK não é capaz de predizer de forma satisfatória o comportamento de fases do sistema dióxido de carbono + etanol + L-lactídeo. Na literatura observa-se que as equações de estado SRK e PR(vdW2) são utilizadas com sucesso para predizer o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários simples, contendo hidrocarbonetos, hidrogênios, monóxido e dióxido de carbono. Porém para sistemas mais complexos, essas equações não conseguem descrever com precisão a não idealidade da fase líquida; ou seja, não conseguem descrever o comportamento da fase líquida do sistema ternário, rica em monômero L-lactídeo. Resultado semelhante ao obtido neste trabalho foi apresentado por Bender (2008), onde um ajuste por isoterma foi necessário para uma razoável predição do comportamento de fases de sistemas binários envolvendo diferentes monômeros de lactonas em dióxido de carbono, demonstrando que para um ajuste global a equação de PR(vdW2) não foi capaz de predizer de forma adequada o comportamento dos sistemas investigados.

Embora as EDE de SRK e PR(vdW2) estão entre os modelos de uso mais disseminado para a modelagem e simulação de processos termodinâmicos, limitações quanto a modelagem da fase líquida foram evidenciadas. Essas limitações ficam explícitas quando utilizamos uma regra de mistura que combina uma EDE cúbica com um modelo de energia em excesso (G^E), construindo um modelo adequado para representar a fase líquida e fase vapor em altas e baixas pressões. As regras de mistura da EDE cúbicas quando combinada com modelos de coeficiente de atividade, aumentam a aplicabilidade das equações cúbicas, as quais acabam sendo utilizadas para prever as pressões de transição de sistemas com alta complexidade como os investigados neste trabalho.

Em linhas gerais, pode-se dizer que o algoritmo utilizado neste trabalho, tanto para a otimização dos parâmetros do modelo quanto para o cálculo do equilíbrio de fases, mostrou-se adequado, podendo este ser empregado para a modelagem de outros sistemas. Além disso, cabe salientar que, assim como os dados experimentais, a modelagem dos sistemas aqui investigados servirão com base para o planejamento das condições experimentais para a realização das reações de polimerização do L-lactídeo em fluidos pressurizados, assim como ajudarão a entender

os fenômenos envolvidos nas reações, o que ressalta a importância deste estudo para uma futura investigação dessas reações.

Por fim, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a utilização de um modelo relativamente simples, tal como a EDE-PR, associado a uma regra de mistura que consiga descrever os desvios da idealidade da fase líquida, através do emprego de um modelo de energia em excesso, é capaz de descrever o comportamento dos sistemas aqui investigados de forma satisfatória. não havendo a necessidade da utilização de um modelo termodinâmico mais complexo, tais como SAFT ou CPA, os quais requerem uma série de cuidados no momento de sua implementação, além de envolver um maior dispêndio de tempo computacional na resolução do problema de equilíbrio de fases.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo do comportamento de fases do sistema ternário propano + L,L-lactídeo + etanol, em base livre de etanol, nas razões molares de etanol/L,L-lactídeo de 9:1, 7:1, 5:1 e 3:1, na faixa de temperatura de 50 a 80 °C, em uma faixa de composição de propano de 0,500 a 0,998, obtendo transições de fase do tipo líquido-vapor ponto de bolha em pressões de até 33 bar.

O propano utilizado neste sistema apresenta-se como um antissolvente no sistema ternário propano + L,L-lactídeo + etanol, já que um incremento na concentração de propano conduz a um aumento nas pressões de transição de fase. Contudo, a adição do cossolvente etanol ao sistema propano + L,L-lactídeo mostrou-se eficiente na solubilização do mesmo, visto que a sua adição possibilitou a solubilização desse sistema em pressões menores. Além disso, quando comparamos o sistema ternário CO₂ + L,L-lactídeo + etanol com o sistema ternário propano + L,L-lactídeo + etanol, evidencia-se a importância do propano no que tange a redução nas pressões de transição de fases, onde observa-se reduções na faixa de 100 a 200 bar, quando substitui-se o CO₂ pelo propano.

No tocante as questões relacionadas a um futuro processo de polimerização, evidencia-se claramente a importância da utilização do propano como um fluido pressurizado, visto que a obtenção de uma região de miscibilidade em pressões moderadas, abaixo de 33 bar, pode ser um fator positivo para a escolha do propano frente ao CO₂. Além disso, os diagramas de fases obtidos neste trabalho apresentam informações relevantes para a definição de regiões de miscibilidade, sendo que, geralmente, esta é a região de interesse para as reações de polimerização, ou seja, fixando-se a composição global do sistema investigado e a temperatura, conseguimos definir através dos diagramas de fases obtidos nesta tese a faixa de pressão de interesse para as reações de polimerização.

Com base nas investigações realizadas neste trabalho, através das análises de DSC e GPC, e nos estudos reportados por Ceppatelli et al. (2011), o desaparecimento da imiscibilidade líquido-líquido, observada nas razões molares etanol/L,L-lactídeo de 7:1, 5:1 e 3:1, é um

indicativo da reatividade do L-lactídeo, formando dímeros, trímeros ou até mesmo oligômeros de L-lactídeo. Essa reatividade do L-lactídeo, pode estar relacionada à presença do etanol, o qual pode estar atuando como iniciador da reação de oligomerização do L-lactídeo.

No que diz respeito à modelagem termodinâmica, observou-se que a abordagem empregando dois algoritmos de otimização mostrou-se eficaz na estimação dos parâmetros dos modelos PR, NRTL e SRK. Verificou-se ainda a importância da convergência do algoritmo para o mínimo global da função objetivo, onde se verificou uma redução nos valores da função objetivo e das medidas de dispersão *rmsd* e *AD*, quando o ajuste dos parâmetros foi refinado pelo algoritmo simplex.

Com relação às abordagens phi-phi e gamma-phi empregadas para a modelagem das fases líquidas e vapor, respectivamente, ambas foram adequadas para prever o equilíbrio de fases do sistema ternário propano + L-lactídeo + etanol. A equação de estado cúbica de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler foi capaz de correlacionar de forma quantitativa os dados experimentais obtidos neste trabalho através de um ajuste global dos parâmetros de interação binária. Enquanto que, na modelagem do sistema ternário dióxido de carbono + etanol + L-Lactídeo obtido por Rebelatto (2014) a EDE de PR(WS) foi capaz de prever de forma qualitativa o comportamento deste sistema.

Por fim, este trabalho além de contribuir para o esclarecimento de alguns dos questionamentos levantados no item 1.1 (Motivação e Relevância), poderá contribuir no delineamento dos objetivos dos próximos trabalhos voltados ao levantamento de dados fundamentais para subsidiar as discussões voltadas a aplicação de fluidos pressurizados para a produção de biopolímeros.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o desenvolvimento desta tese, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser apresentadas:

- Estudar o comportamento de fases de monômeros que ainda não se encontram na literatura e que apresentam interesse para reações de polimerização;
- Estudar o comportamento de fases do poli(L-lactídeo) de diferentes massas molares em propano e dióxido de carbono na presença de diclorometano e etanol.
- Realizar um estudo do comportamento de fases incluindo a presença de monômeros e polímeros.

- Investigar as reações de polimerização enzimática do L-lactídeo em propano e dióxido de carbono pressurizado com a presença de etanol no meio reacional.
- Estudar os fenômenos que envolvem o processo de polimerização do L-lactídeo em fluidos pressurizados.
- Desenvolver uma metodologia experimental para a produção contínua de L-lactídeo em fluidos pressurizados.

4.3 Produção intelectual decorrente da execução deste trabalho

- Artigo aprovado no COBEQ 2014: *High-pressure phase equilibrium data for the pseudo-binary systems propane + L-lactide at different ethanol to L-lactide molar ratios*. Apêndice C;
- Artigo aprovado na Journal of Chemical Thermodynamics: *Phase behaviour of pseudo-binary systems of pressurized propane + L,L-lactide at different ethanol to L,L-lactide mole ratios*. Apêndice D;
- Artigo submetido à Journal of Chemical Thermodynamics: *High-pressure phase equilibrium data for the Carbon Dioxide + L,L-lactide + Ethanol*. Apêndice E.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, J. e VARSHNEY, S. K.** Polylactides – Chemistry, properties and green packaging technology: a review. *International Journal of Food Properties*. 14, pp. 37-58, 2010.
- AL-AZEMI, T. F., KONDAVETI, L. e BISHT, K. S.** *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 3380-3386, 2002.
- ALBERTSSON, ANN-CHRISTINE e SRIVASTAVA, RAJIV K.** Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. *Advanced Drug Delivery Reviews*.. Vol. 60, pp. 1077-1093, 2008.
- ANP.** [Online] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [Citado em: 05 de Julho de 2013.] <http://nxt.anp.gov.br/>.
- ARRAZOLA, R. G. et al.** Lipase-catalyzed synthesis of poly-L-lactide using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*. Vol. 51, pp. 197-201, 2009.
- ASTM STANDARD D883-11.** *Standard Terminology Relating to Plastics*. [www.astm.org] West Conshohocken, PA: ASMT International. DOI: 10.1520/D0833-11, 2011.
- AURAS, R., HARTE, B e SELKE, S.** An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.*, Vol. 4, pp. 835-864, 2004.
- AVÉROUS, L.** Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. [ed.] M. Belgacem e A. Gandini. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. s.l. : Elsevier, 21, pp. 433-450, 2008.
- BENDER, J. P.** Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem. Erechim, RS: Dissertação de mestrado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai, 2008.

- BENDER, J. P. et al.** Phase Behaviour of the Ternary System {Poly(ϵ -caprolactone) + Carbon Dioxide + Dichloromethane}. *J. Chem. Thermodyn.* Vol. 42, pp. 229 - 233, 2010-a.
- BENDER, J. P. et al.** Phase behaviour of binary systems of lactones in carbon dioxide. *J. Chem. Thermodyn.* Vol. 42, pp. 48 - 53, 2010-b.
- BEHZADI, B.; GHOTBI, C.; GALINDO, A.** Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 60 p. 6607 – 6621, 2005.
- BERGEOT, VINCENT, TASSAING, THIERRY e BESN, MARCEL.** Anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. *Journal of Supercritical Fluids.* Vol. 28, pp. 249-261, 2004.
- BORSCHIVER, S. M., ALMEIDA L. e ROITMAN, T.** Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 3, Vol. 18, pp. 256-261, 2008.
- BRANDALIZE, M. V., GASCHI, P. S., MAFRA, M. R., RAMOS, L. P., CORAZZA, M. L.** High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO₂, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone. *Chemical Engineering Research and Design.* 2014, article in press.
- CALLISTER, W. D. Jr.** Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, pp. 358-383, 2002.
- CANELAS, D. A.; BETTS, D. E.; DESIMONE, J. M.** Dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, v. 29, p. 2818 – 2821, 1996.
- CANEVAROLO Jr., SEBASTIÃO V.** *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* São Paulo: Artliber, 2004.
- CAROTHERS, H., DOROUGH, G. L. e VAN NATTA, F. J.** The reversible polymerization of six membered cyclic esters. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 54, pp. 761-772, 1932.

- CASADEI, A. P. M.** Arcabouço de PLLA/HAP sinterizado com potencial de utilização em regeneração de tecido ósseo. Florianópolis, SC. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica, 2009.
- CASTIER, M.; SANDLER, S. I.** Critical points with the Wong-Sandler mixing rule - I. Calculations with van der Waals equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 52, pp. 3579-3588, 1997-a.
- CASTIER, M.; SANDLER, S. I.** Critical points with the Wong-Sandler mixing rule - II. Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 52, pp. 3579-3588, 1999-b.
- CEPPATELLI, MATTEO, FREDIANI, MARCO e BINI, ROBERTO.** High-Pressure Reactivity of L,L-Lactide. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 115, pp. 2173-2184, 2011.
- CHANDRA, R. e RUSTGI, R.** Prog. Polym. Sci. *Biodegradable Polymer*. s.l.: Elsevier Science, Vol. 23, pp. 1273-1335, 1998.
- CHANFREAU, S. et al.** Enzymatic synthesis of poly-L-lactide and poly-L-lactide-co-glycolide in an ionic liquid. *Bioprocess Biosyst. Eng.* Vol. 33, pp. 629-638, 2010.
- CHAUBAL, M.** Polylactides/glycolides - excipients for injectable drug. *Drug Deliv. Technol.* Vol. 2, 2002.
- 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, pp. 143-150, 2013.
- CHIVERS, T., FEDORCHUK, C. e PARVEZ, M.** Synthetic and structural investigations of organomagnesium complexes of hybrid boraamidinate/amidinate ligands and their use in the polymerization of rac-lactide. *Organometallics*. Vol. 24, pp. 580–6, 2005.

- CHIVIDCHENKO, V.** Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural, RJ: Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- COMIM, SIBELE R. R.** Produção enzimática de Poli(e-Caprolactona) em fluidos pressurizados. *Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.* Florianópolis, SC, Brasil: Orientadora: Dra. Sandra R. S. Ferreira, Coorientador: Dr. José V. de Oliveira, 2012.
- CONSTANTINO, L.; GANI, R.** New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J.* v. 40, p. 1697 – 1710, 1994.
- COOPER, A. I.** Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *Journal Materials Chemistry.* Vol. 10, pp. 207 – 234, 2000.
- COORENS, H.G.A.; PETERS C.J.; ARONS, J.S.** Phase equilibria in binary mixture of propane and tripalmitin. *Fluid Phase Equilibria,* 40, 135-151, 1988.
- CORAZZA, M. L.; Um estudo sobre equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor e 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 Propilpropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT. *Tese de Doutorado – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UF RJ),* . Rio de Janeiro - RJ : s.n., 2000.
- DARR, J. A. e POLIAKOFF, M.** New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. *Chemical Review,* Vol. 99, pp. 495 – 541, 1999.
- DATTA, R. et al.** Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiology Reviews.* 2-3, Vol. 16, pp. 221-231, 1995.

- DE LA FUENTE, J.C.; MABE, G.D.; BRIGNOLE, E.A.; BOTTINI, S.B.** Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil. *Fluid Phase Equilibria*, 101, 247-257, 1994.
- 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*. 2013, Vol. In Press.
- DOI, Y. e STEINBÜCHEL, A.** *Biopolymer*. s.l: WILEY-VCH, p. 410. Vol. 4, 2002.
- 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.
- DRUMRIGHT, R. E., GRUBER, P. R. e HENTON, D. E.** Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*. 23, Vol. 12, pp. 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, pp. 4266-4270, 2002.
- DUMITRESCU, A. et al.** Zinc(II), Samarium(III) and Tin(II) complexes featuring a tridentate nitrogen donor for the ring-opening copolymerization of (D,L)-lactide and glycolide. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 8, pp. 1948-51, 2002.
- ELLIOT J. R.; LIRA C. T.** Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
- ESPINOSA, E; FORNARI, T; BOTTINI, S.B.; BRIGNOLE, E.B.** Phase equilibria in mixture of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. *Fluid Phase Equilibria*, 23, 91-102, 2002.
- FALCONE, D. M. B., AGNELLI, J. A. M. e FARIA, L. I.** Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis, Vol. 17, pp. 5-9, 2007.
- FEIHRMANN, A. F., et al.** Assessment of two immobilized lipases activity treated in compressed fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 38, pp. 373-382, 2006.

- FERRARI, J.C., NAGATANI, G., CORAZZA, F.C., OLIVEIRA, J.V.** Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilib.* Vol. 280, 110-119, 2009.
- FUJIOKA, M., et al.** One-pot enzymatic synthesis of poly(L,L-lactide) by immobilized lipase catalyst. *J. Soc. Fiber. Sci. Technol. Jpn.*, Vol. 62:63, 2006.
- FUKUZAKI, H., et al.** Synthesis of copoly(D,L-lactic acid) with relatively low molecular weight and in vitro degradation. *Eur. Polym. J.*, Vol. 25, pp. 1019-1026, 1989.
- GAU, C.-Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A.** *Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling.* *Fluid Phase Equilibria* v.168, p. 1, 2000.
- GEUS, M.** Enzymatic catalysis in the synthesis of new polymer architectures and materials. *Orientado por C. E. Koning.* Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven - 2007.
- GORKE, J. T., et al.** Enzymatic synthesis of poly(hydroxyalkanoates) in ionic liquids. *J. Biotechnol.*, Vol. 132, pp. 306–313, 2007.
- GREGOROWICZ, J.** Phase behaviour of L-lactide in supercritical carbon dioxide at high pressures. *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 46, pp. 105–111, 2008.
- GROSS, RICHARD A., KUMAR, AJAY e KALRA, BHANU.** Polymer Synthesis by In Vitro Enzyme Catalysis. *Chem. Re.*, Vol. 101, pp. 2097-2124, 2001.
- GUPTA, A. P. e KUMAR, V.** New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, Vol. 43, pp. 4053-4074, 2007.
- GUTMAN, A. L., ZUOBI, K. e BOLTANSKY, A.** Enzymatic lactonisation of gamma-hydroxyesters in organic solvents. Synthesis of optically pure gamma-methylbutyrolactones and gamma-phenylbutyrolactone. *Tetrahedron Lett.* 33, Vol. 28, pp. 3861-3864.

- HABULIN, M. e KNEZ, Z.** Activity and stability of lipases from different sources in. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 76, pp. 1260-1266, 2001.
- HAMMOND, D. A. e KAREL, M. E KLIBANOV, A. M.** Enzymatic reactions in supercritical gases. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 11, p. 393, 1985.
- HAMMOND, D. A., KAREL, M. e KLIBANOV, A. M.** Enzymatic reactions in supercritical gases. *Applied Biochemistry Biotechnology*, Vol. 11, p. 393, 1985.
- HANS, M., et al. 2006.** Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Means of Mono and Multifunctional Initiators: Comparison of Chemical and Enzymatic Catalysis. *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 3184-3193, 2006.
- HANS, M., KEUL, H. e MOELLER, M.** Ring-Opening Polymerization of DD-Lactide Catalyzed by Novozyme 435. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 9, pp. 239-247, 2009.
- HARRANE, AMINE, MEGHABAR, RACHID e BELBACHIR, MOHAMED.** Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by a proton exchanged montmorillonite clay. *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 66, pp. 1696 – 170, 2006.
- HARTMANN, H.** High molecular weight polylactic acid polymers. [ed.] D. L. Kaplan. *Biopolymers from Renewable Resources*. s.l.: Springer-Verlag, pp. 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.; MAURY, E. E.; DESIMONE, J. M.; MAWSON, S.; JOHNSTON, K. P.** Polymerization of methyl methacrylate stabilized with poly(1,1-dihydroperfluoro octyl acrylate) in

supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, v. 28, p. 8159-8166, 1995.

HOBBS, H. R. e THOMAS, N. R. Biocatalysis in Supercritical Fluids, in Fluorous Solvents, and under Solvent-Free Conditions. *Chemical Reviews*. 2007, Vol. 107, pp. 2786-2820.

HUANG, S. J. *Biodegradable Polymer*. In: *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. [ed.] J. I. Kroschwitz. 2. New York : Wiley, 1985. pp. 220-243. Vol. 2.

HUIJSER, S., et al. Topology Characterization by MALDI-ToF-MS of Enzymatically Synthesized Poly(lactide-co-glycolide). *Biomacromolecules*. 2006, Vol. 7, pp. 2465-2469.

HURON, M. J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3, 255-271, 1979.

IDRIS, A. e BUKHARI, A. Immobilized *Candida antarctica* lipase B: Hydrolysis, stripping off and application in ring opening polyester synthesis. *Biotechnology Advances*. 2012, Vol. 30, pp. 550-563.

IKUSHIMA, et al., Y. Promotion of a lipase-catalyzed esterification in supercritical carbon dioxide in the near-critical region. *Chemical Engineering Science*. 1996, Vol. 51, pp. 2817-2822.

INKINEN, SAARA, et al. From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules*. 2011, Vol. 12, pp. 523-532.

JAHNO, V. D. Síntese e caracterização do poli (L-ácido lático) para uso como biomaterial. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*. 2005.

JAMSHIDIAN, M., et al. Poly - lactic acid: production, applications, nanocomposites and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 9, 2010, pp. 552-571.

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

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, v. 57, p. 233-243, 1987.

- JOUNG, S. N.; SHIN, H. Y.; KIM, H. S.; YOO, K. -P.** High-Pressure vapor-liquid equilibrium data and modeling of propane + methanol and propane + ethanol systems, *J. Chem. Eng. Data* 49, 426-429, 2004.
- KADOKAWA, J. I. e KOBAYASHI, S.** Polymer synthesis by enzymatic catalysis. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2010, Vol. 14, pp. 145-153.
- KAMAT, S. et al.** Biocatalytic synthesis of acrylates in organic solvents and supercritical fluids III. Does carbon dioxide covalently modify enzymes? *Biotechnology and Bioengineering*. 1995, Vol. 46, p. 610.
- KAMAT, S. et al.** Biocatalytic synthesis of acrylates in organic solvents and supercritical fluids. I: Optimization of Enzyme Environment. *Biotechnology and Bioengineering*. 1992, Vol. 40, pp. 158-166.
- KAO, F.-J., EKHORUTOMWEN, S. A. e SAWAN, S. P.** Residual stability of lipase from *Candida rugosa* in hexane, supercritical CO₂, and supercritical SF₆. *Biotechnol. Tech.* 1997, Vol. 11, p. 849.
- KASCHE, V. e SCHOLOTHAUES, R e BRUNNER, G.** Enzyme denaturation in supercritical CO₂: stabilizing effect of S-S bonds during the depressurization step. *Biotechnol. Letters*. 1988, Vol. 10, p. 569.
- KIRAN, E. e SARAF, V.** Polymerization of Styrene in Supercritical n-Butane. *The Journal of Supercritical Fluids*. 1990, Vol. 3, pp. 198-204.
- KNANI, D., GUTMAN, A. L. e KOHN, D. H.** Enzymatic polyesterification in organic media: enzyme-catalyzed synthesis of linear polyesters. 1. Condensation polymerization of linear hydroxyesters. 2. Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1993, Vol. 31, pp. 1221-1232.
- KOBAYASHI, S. e MAKINO, AKIRA.** Enzymatic Polymer Synthesis: An Opportunity for Green Polymer Chemistry. *Chem. Rev.* 2009, Vol. 109, pp. 5288-5353.

- KOBAYASHI, S., UYAMA, H. e KIMURA, S.** Enzymatic polymerization. *Chemical Reviews*. 2001, Vol. 101, pp. 3793-3818.
- 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, pp. 1823 – 1834, 1995.
- KRICHELDORF, H. R. e DAMRAU, D. O.** Polymerization of L-lactide with Fe(II) lactate and other resorbable Fe(II) salts. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, Vol. 198, pp. 1767–74.
- KRICHELDORF, H. R.** Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere*. 2001, Vol. 43, pp. 49-54.
- KRICHELDORF, H. R., SAUNDERS, I. K. e BOETTCHER, C.** Polyactones: 31. Sn (II) Octoate-Initiated Polymerization of L-lactide: a mechanistic study. *Polymer*. 1995, Vol. 36, pp. 1253-1259.
- KRIKORIAN, V. e POCHAN, D. J.** Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: Fabricação, characterization, and properties. *Chemistry of materials*. 2003, Vol. 15, pp. 4317-4324.
- KUMAR, A. e GROSS, R.A.** *Candida antarctica* lipase B-catalyzed transesterification: New synthetic routes to copolyesters. *Journal of the American Chemical Society*. 2000, Vol. 122, pp. 11767-11770.
- KUMAR, K., MADRAS, G. e MODAK, J.** Enzymatic synthesis of ethyl palmitate in supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004, Vol. 43, pp. 1568-1573.
- LANGER, M., et al.** Large scale optimization of beam weights under dose-volume restrictions. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 1990, Vol. 18, pp. 887-893.
- 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, J. M. e LEE, B.** Phase Behavior of Poly(L-lactide) in Supercritical Mixtures of. *J. Chem. Eng. Data.* 2000, Vol. 45, pp. 1162-1166.
- LEITNER, W.** Homogeneous catalysis for application in supercritical carbon dioxide as a green solvent. *Chimie/Chemistry.* 2000, Vol. 3, pp. 595-600.
- LEJA, K e LEWANDOWICZ, G.** Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. *Polish Journal of Environmental Studies.* 2009, Vol. 19, pp. 255-266.
- LIN T. J., CHEN S. W., CHANG A. C.** Enrichment of n-3 PUFA contents on triglycerides of. *Biochemical Engineering Journal.* 2006, Vol. 29, pp. 27-34.
- LOEKER, F. C., et al.** Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of epsilon-Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules.* 2004, Vol. 37, pp. 2450-2453.
- LUXIMON, A. B., et al.** Anionic polymerization of D,L-lactide initiated by lithium diisopropylamide. *Polymer.* 2001, Vol. 42, pp. 9651-9656.
- MA, HAIYAN e OKUDA, JUN.** Kinetics and Mechanism of L-Lactide Polymerization by Rare Earth. *Macromolecules.* 38, 2005, pp. 2665-2673.
- MADURO, R. M.** Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 2005.
- MANE, M., et al.** Enzymatic synthesis of poly-l-lactide-co-glycolide in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 2010, Vol. 33, pp. 1095-1101.
- MATHEY, F.** Homogeneous catalysis for application in supercritical carbon dioxide as a green solvent. *Chimie/Chemistry.* 2000, Vol. 3, pp. 595-600.
- MATSUMURA S, OSANAI Y, TOSHIMA K.** Enzymatic transformation of aliphatic polyesters into cyclic oligomers using enzyme packed column under continuous flow of supercritical carbon dioxide with toluene. *Science and Technology of Advanced Materials.* 2006, Vol. 7, pp. 202-208.

- MATSUMURA, S., MABUCHI, K. e TOSHIMA, K.** Lipase-catalyzed polymerization of lactide. *Macromol. Rapid Commun.* 1997, Vol. 18, pp. 477-482.
- MATSUMURA, S., TSUKADA, K. e TOSHIMA, K.** Novel lipase-catalyzed ring-opening copolymerization of lactide and trimethylene carbonate forming poly(ester carbonate)s. *International Journal of Biological Macromolecules.* 1999, Vol. 25, pp. 161-167.
- MEDEIROS, M; ARREDONDO, P. T.** Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 5723-5733, 2008.
- MENDES, M.; OLIVEIRA, J. V.; ULLER, A.** Fracionamento de Óleos de Citros Utilizando Fluidos Supercríticos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos.* 17, 4, 1997.
- MICHELSEN, L. M.** Saturation point calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 23, p. 181 – 192, 1985.
- MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J.** *Supercritical Fluid Extraction.* Butterworth-Heinemann, Stoneban, MA, 2 ed., 1994.
- MILETIC, N., NASTASOVIC, A. e LOOS, K.** Immobilization of biocatalysts for enzymatic polymerizations: Possibilities, advantages, applications. *Bioresource Technology.* 2012, Vol. 115, pp. 126-135.
- MIOLA, C., HAMAIDE, T. e SPITZ, R.** Anionic coordinated polymerization of ϵ -caprolactone with aluminum, zirconium, and some rare earths alkoxides as initiators in the presence of alcohols. *Macromol. Chem.* 1999, Vol. 200, pp. 1771-1778.
- NAIR, LAKSHMI S. e LAURENCIN, CATO T.** Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science.* 2007, Vol. 32, pp. 762 - 798.
- NAKAMURA, K.** Biochemical reactions in supercritical fluids. *Trends in Biotechnology.* 1990, Vol. 8, pp. 288–292.
- NAKAMURA, K., et al.** Lipase activity and stability in supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Community.* 1985, Vol. 45, p. 207.

- NAKAMURA, K., et al.** Lipase activity and stability in supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Community*. 1985, Vol. 45, p. 207.
- 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.
- NDIAYE, P., et al.** Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 3, 2006, Vol. 23, pp. 405-415.
- NOZIROV, FARHOD, et al.** ¹H and ¹³C NMR Studies of Molecular Dynamics in the Biocopolymer of Glycolide and ε-Caprolactone. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2002, Vol. 22, pp. 19-28.
- NUMATA, K., et al.** Branched Poly(lactide) Synthesized by Enzymatic Polymerization: Effects of Molecular Branches and Stereochemistry on Enzymatic Degradation and Alkaline Hydrolysis. *Biomacromolecules*. 2007, Vol. 8, pp. 3115-3125.
- OKUMARA, S., IWAI, M. e TOMINAGA, Y.** Synthesis of ester oligomers by *Aspergillus niger* lipase. *Agric. Biol. Chem.* 1984, Vol. 48, pp. 2805-2808.
- OLIVEIRA, D.** Estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO₂ supercrítico. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE. Rio de Janeiro, Brasil: s.n., 1999.
- OLIVEIRA, D. et al.** Assessment of two immobilized lipases activity treated in compressed. *Journal of Supercritical Fluids*. 2006a, Vol. 38, pp. 373-382.
- OLIVEIRA, D. et al.** Influence of compressed fluids treatment on the activity of *Yarrowia lipolytica* lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2006b, Vol. 39, pp. 117-123.
- ORBEY, H.; SANDLER, S.I.** Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state, *AIChE* 41 (1995) 683-690.
- ORBEY, H.; SANDLER, S.I.** Modeling vapor-liquid equilibria: Cubic equations of state and their mixing rule, *Cambridge Series in Chemical Engineering*, Cambridge University Press, 1998.

- PALERMO, L. C. M.** Síntese de Poli(L-lactídeo) com compostos biocompatíveis de cálcio. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2010.
- PARK, JI-YOUNG, et al.** Cloud Points of Poly(ϵ -caprolactone), Poly(l-lactide), and Polystyrene in Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, Vol. 45, pp. 3381-3387.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.** A new two-constant equation of state. *Industrial & Chemistry Engineering Fundamentals*, v. 15, p. 59 – 64, 1976.
- PÉREZ DE DIEGO, Y.; WUBBOLTS, F.E.; WITKAMP, G.J.; DE LOOS, Th.W.; JANSSENS, P.J.**, Measurements of the phase behavior of the system dextran/DMSO/CO₂ at high pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 35, p. 1 – 9, 2005.
- PRANAMUDA, H, TSUCHII, A. e TOKIWA, Y.** Poly(L-lactide) degrading enzyme produced by *Amycolatopsis* sp. *Macromol. Biosci.*, Vol. 1, pp. 25-29, 2001.
- PRANAMUDA, H., TOKIWA, Y. e TANAKA, H.** Polylactide Degradation by an *Amycolatopsis* sp. *Applied And Environmental Microbiology*, Vol. 63, pp. 1637-1640, 1997.
- 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.
- RANDOLPH, T. W., et al.** Enzymatic Catalysis in a Supercritical Fluid. *Biotechnology Letters*, Vol. 7, pp. 325-328, 1985.
- RANDOLPH, T. W., et al.** Enzymatic catalysis in a supercritical fluid. *Biotechnology Letters*, Vol. 7, pp. 325-328, 1985.
- RANGAIAH, G. P.** Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 187 188, p. 83 – 109, 2001.
- RAVEENDRAN, P., IKUSHIMA, Y. e WALLEN, S. L.** Polar attributes of supercritical carbon dioxide. *Accounts of Chemical Research.*, Vol. 38, pp. 478-485, 2005.
- REBELATTO, E. A.** Determinação de dados experimentais de equilíbrio de fases à alta pressão do sistema dióxido de carbono

- supercrítico + etanol + L-lactídeo. Florianópolis, SC: Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. e POLING, B. E.** *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill, 1987.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M.** Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 14, p. 135-144, 1968.
- REZAEI, K, TEMELLI, F e JENAB, E.** Effects of pressure and temperature on enzymatic reactions in supercritical fluids. *Biotechnology Advances*. 2007, Vol. 25, pp. 272-280.
- RISSANEN, M., et al.** Solubility and phase separation of poly(L,D-lactide) copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, Vol. 110, pp. 2399-2404.
- ROBERT, JENNIFER L. e AUBRECHT, KATHERINE B.** Ring-Opening Polymerization of Lactide To Form a Biodegradable Polymer. *J. Chem. Educ.* 85, 2008, Vol. 2, p. 258.
- ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L.;** Liquids and liquid mixtures. 3 ed., Butterworth's, London, 1982.
- 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*. 2013, Vol. In Press.
- RUSSELL, A. J. e BECKMAN, E. J.** Should the High Diffusivity of a Supercritical Fluid. *Enzyme Microbial Technology*. 1991, Vol. 13, p. 1007.
- SANDLER, S. I.** The generalized van der waals partition-function as a basis for deriving equations of state and their mixing rules. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 67, p. 189, 1985.
- SCHNEPPER, C. A., STADTHERR, M. A.** Robust process simulation using interval methods. *Computers and Chemical Engineering*, v. 20, p. 187, 1996.

- SCHWAAB, M.** Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Tese de mestrado – COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- SARRADE, S. J., RIOS, G. M. e CARLÈS, M.** Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation applications to natural products. *Separation and Purification Technology*. 1998, Vol. 14, pp. 19-25.
- SAVAGE, P. E. et al.** Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *AIChE Journal*. 1995, Vol. 41, pp. 1723-1778.
- SCHNEIDER, G. M.** High-pressure thermodynamics of mixtures. *Pure Appl. Chem.*, 1976, 47: 277-291.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M.** Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SMALLWOOD, I. M.** *Handbook of Organic Solvent Properties*. London : Arnold, 1997.
- SOAVE, G.** Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*. v. 27, p. 1197–1203, 1972
- SÖDERGARD, ANDERS e STOLT, MIKAEL.** Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in polymer science*. 2002, Vol. 27, pp. 1123-1163.
- SOSNOWSKI, S., GADZINOWSKI, M. e SLOMKOWSKI, S.** Poly(L,L-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules*. 1996, Vol. 29, pp. 4556-4564.
- SRINIVASAN, G. e Jr., J. R. E.** Microcellular materials via polymerization in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, Vol. 31, pp. 1414-1417.
- STOLT, M., et al.** More on the poly(L-lactide) prepared using ferrous acetate as catalyst. *Polym. Int.* 2005, Vol. 54, 5, pp. 362–8.
- SUURONEN, R., et al.** A 5-year in vitro and in vivo study of the biodegradation of polylactide plates. *J Oral Maxil Surg.* 1998, Vol. 56, p. 604.

- TANAGUCHI, M. e KAMIHIRA, M. e KOBAYASHI, T.** Effect of treatment with supercritical carbon dioxide on enzymatic activity. *Agricultural Biological Chemistry*. 1987, Vol. 51, pp. 593-596.
- TANG, ZHAOHUI e GIBSON, VERNON C.** rac-Lactide polymerization using aluminum complexes bearing tetradentate phenoxy-amine ligands. *European Polymer Journal*. 2007, pp. 150-155.
- THAKUR, KHALID A. M., et al.** A Quantitative Method for Determination of Lactide Composition in Poly(lactide) Using ¹H NMR. *Anal. Chem.* 69, 1997, Vol. 21, pp. 4303-4309.
- TOKIWA, Y., et al.** Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009, Vol. 10, pp. 3722-3742.
- TOKIWA, YUTAKA e CALABIA, B. P.** Biodegradability and biodegradation of poli(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006, Vol. 72, pp. 244-251.
- TRURECHT, K. J., et al.** Kinetics of enzymatic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*. 2006, Vol. 39, pp. 7967 - 7972.
- TU, L. S., DEGHANI, F., FOSTER, N. R.** Micronisation and microencapsulation of pharmaceuticals using a carbon dioxide antisolvent. *Powder Technology*. 2002, Vol. 126, pp. 134-149.
- UMARE, P. S., et al.** Catalytic ring opening polymerization of l-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007, Vol. 268, pp. 235-243.
- UYAMA, H. e KOBAYASHI, S.** Enzymatic ring-opening polymerization of lactones catalyzed by lípase. *Chemistry Letters*. 1993, Vol. 22, pp. 1149-1150.
- VAN KONYNENBURG, P. H. AND SCOTT, R. L.** Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 298, 495-540, 1980.
- VARMA, I. K. et al.** Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. *Progress in Polymer Science*. 2005, Vol. 28, pp. 949-981.
- 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.

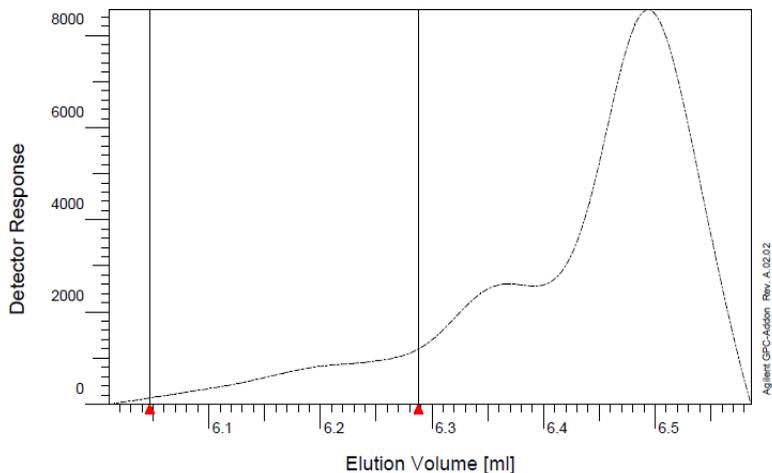
- VILLARROYA, S. et al.** Supercritical CO₂: an effective medium for the chemo-enzymatic synthesis of block copolymers? *Chemical Communications*. 2007, pp. 3805–3813.
- VILLARROYA, S. et al.** Synthesis of graft copolymers by the combination of ATRP and enzymatic ROP in scCO₂. *Macromolecules*. 2006, Vol. 39, pp. 9080–9086.
- VIVAS, M. e CONTRERAS, J.** Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by diphenylzinc. *European Polymer Journal*. 2003, Vol. 39, pp. 43-47.
- WANG J. L.** Global Phase Diagrams and Critical Phenomena of Binary Mixtures. 2002. Centre for Molecular Simulation School of Information Technology Swinburne University of Technology Ph. d. Dissertation.
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J.** Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, pp. 169-196, 2000.
- WHANG, K., et al.** A novel method to fabricate bioabsorbable scaffolds. *Polymer*. 4, 1995, Vol. 36, pp. 837-842.
- WILLIAMS, D. F.** Enzymatic hydrolysis of polylactic acid. *Eng. Med.* 1981, Vol. 10, pp. 5-7.
- WONG, D.S; SANDLER, S. I.** A theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE Journal*, 38, 671-680, 1992.
- XU, QUN, WAGNER, KLAUS-D. e DAHMEN, NICOLAUS.** Vapor-liquid equilibria of different lactones in supercritical. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2003, Vol. 26, pp. 83-93.
- YAMAGUCHI, YOSHIAKI e ARIMURA, TOMOHIRO.** Method for purification of lactide. 5,502,215 United States Patent, 26 de Mar. de 1996.
- YOO, DONG KEUN, KIM, DUKJOON e LEE, DOO SUNG.** Syntheses of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressão, and Catalyst. *Macromolecular Research*. 2006, Vol. 14, pp. 510-516.

- YOSHIZAWA, M. F. et al.** Lipase catalyzed polymerization of L-lactide in ionic liquids. *Polym. Adv. Technol.* 2008, Vol. 19, pp. 1396-1400.
- ZHANG J.; JIANG L.; ZHU L.** Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends. *Biomacromolecules*, Vol. 7, p. 1551-1561, 2006.
- ZABALOY, M. S.; GROS, H. P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A.** Isothermal Vapor-liquid equilibrium data for the binaries isobutane-ethanol, isobutane-1-propanol, and propane-ethanol, *J. Chem. Eng. Data* 39, 214-218, 1994.

APÊNDICES

APÊNDICE A – ANÁLISE DE GPC PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR DO PICO (1), APRESENTADO NA FIGURA 4.11, REFERENTE À AMOSTRA DE EQUILÍBRIO DE FASES, COMPOSIÇÃO DE 85% DE PROPANO E RAZÃO MOLAR ETANOL/L-LACTÍDEO 3:1

Sample :	A1		
Injection Date :	05-Jun-13, 20:56:41		
Calibration File :	C:\HPCHEM\GPC\calib\Curva de Padrões certa.CAL		
Calibration Date :	Wednesday 13/03/13 06:35:24		
Baseline from :	20.035 min	Baseline to :	21.954 min
Integration from:	20.156 min	Integration to :	20.960 min
MHK - A (Cal.):	0.000000E+0	MHK - K (Cal.):	1.000000E+0 ml/g
Eluent :	thf(50:50)	Flowrate :	0.300 ml/min
Concentration :	1.000 g/l	Inject volume :	20.000 ul
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal	Delay volume :	0.000 ml
Operator :	Anderson	Acquisition interval :	0.430 sec

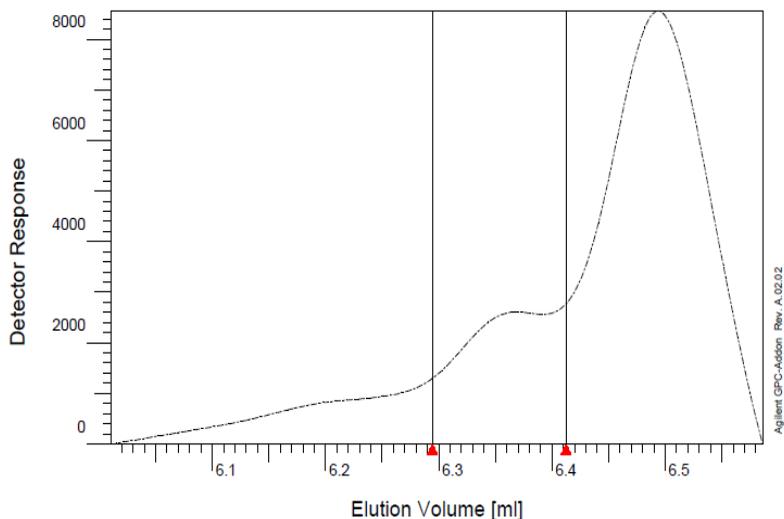


rid1A

Mn :	4.8708e2	g/mol
Mw :	5.0520e2	g/mol
Mz :	5.2551e2	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.0372e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	6.2878e0	ml
Mp :	3.7558e2	g/mol
A :	1.5477e2	ml*V
10% :	3.9189e2	g/mol
30% :	4.3265e2	g/mol
50% :	4.8263e2	g/mol
70% :	5.4673e2	g/mol
90% :	6.5914e2	g/mol

**APÊNDICE B – ANÁLISE DE GPC PARA A DETERMINAÇÃO
DA MASSA MOLECULAR DO PICO (2), APRESENTADO NA
FIGURA 4.11, REFERENTE À AMOSTRA DE EQUILÍBRIO DE
FASES, COMPOSIÇÃO DE 85% DE PROPANO E RAZÃO
MOLAR ETANOL/L-LACTÍDEO 3:1**

Sample :	A1		
Injection Date :	05-Jun-13, 20:56:41		
Calibration File :	C:\HPCHEM\GPC\calib\Curva de Padrões certa.CAL		
Calibration Date :	Wednesday 13/03/13 06:35:24		
Baseline from :	20.035 min	Baseline to :	21.954 min
Integration from :	20.981 min	Integration to :	21.375 min
MHK - A (Cal.):	0.000000E+0	MHK - K (Cal.):	1.000000E+0 ml/g
Eluent :	thf(50:50)	Flowrate :	0.300 ml/min
Concentration :	1.000 q/l	Inject volume :	20.000 ul
Detector 1 :	RID A, Refractive Index Signal	Delay volume :	0.000 ml
Operator :	Anderson	Acquisition interval :	0.430 sec



rid1A

Mn :	2.9905e2	g/mol
Mw :	3.0212e2	g/mol
Mz :	3.0525e2	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.0102e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	6.4108e0	ml
Mp :	2.5574e2	g/mol
A :	2.6855e2	ml*V
10% :	2.6264e2	g/mol
30% :	2.8031e2	g/mol
50% :	2.9895e2	g/mol
70% :	3.1980e2	g/mol
90% :	3.4761e2	g/mol

APÊNDICE C – ARTIGO APROVADO NO COBEQ 2014**High-pressure phase equilibrium data for the pseudo-binary system: propane + L-lactide at different ethanol to L-lactide molar ratios**

J. P. BENDER¹, D. Z. FLORES², M. V. TRÊS², J. V. OLIVEIRA³ e S. R. FERREIRA³

¹Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim, Departamento Engenharia Ambiental

²Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – *Campus* Erechim, Departamento de Engenharia de Alimentos

³Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: joao.bender@uffs.edu.br

ABSTRACT – The biopolymer poly(L,L-lactide) (PLLA) have received increased attention due to their potential application in the medicine and food industries. The PLLA have very promising properties - bioresorbable and biocompatible properties in the human body - and are easily synthesized from components available from renewable sources. This polymer can be manufactured by different polymerization routes, among which we highlight the enzyme-catalyzed ring-opening polymerization of L,L-lactide in compressed fluid. The aim of this work was to report the phase equilibrium data of the pressurized propane(1) + L,L-lactide(2) at two ethanol to monomer molar ratios (9:1 and 7:1). The phase equilibrium experiments were conducted in a high pressure variable-volume view cell employing the static synthetic method. The liquid-vapor equilibrium for the pseudo-binary systems was determined in the temperature range 323-353K and pressure up to 3.04MPa. For the systems investigated the liquid-vapor equilibrium (VLE) were visually recorded. It was observed that an increase in temperature or in propane concentration led to pronounced raise in transition pressure values. While an increase in the ethanol to L,L-lactide molar ratio leads to a reduction in the pressure transition. In addition, a reduction in the concentration of ethanol in the system complicates the solubility of the system.

APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS

J. Chem. Thermodynamics 78 (2014) 120–127



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct



Phase behaviour of pseudo-binary systems of pressurized ((propane + α -lactide)) at different ethanol to α -lactide mole ratios



João P. Bender^a, Marcus V. Tres^b, Marcos L. Corazza^c, Sandra R.S. Ferreira^d, J. Vladimir Oliveira^{d,*}

^aFederal University of Fronteira Sul, Erechim, Av. Dom João Hoffmann, Erechim 99700-000, Brazil

^bDepartment of Food Engineering, URI – Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Erechim, RS 99700-000, Brazil

^cDepartment of Chemical Engineering, Federal University of Paraná (UFPR), Polytechnic Center, Jardim das Américas, Curitiba, 82530-990 PR, Brazil

^dEQA/UFSC, Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, C.P. 476, CEP 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2014

Received in revised form 4 June 2014

Accepted 7 June 2014

Available online 16 June 2014

Keywords:

α -Lactide

Phase equilibria

Biopolymer

Thermodynamic modelling

ABSTRACT

This work reports phase equilibrium data of pressurized (propane+ α -lactide) system at different ethanol to monomer mole ratios (9:1; 7:1; 5:1). Phase equilibrium experiments were accomplished in a high-pressure variable-volume view cell employing the static synthetic method. (Vapour + liquid) equilibrium data for the pseudo-binary systems were determined within the temperature range from (323 to 353) K and pressures up to 3.3 MPa. For the systems investigated, (vapour + liquid) equilibrium (VLE) was visually recorded. It was observed that an increase in temperature or in propane concentration led to a pronounced rise in pressure transition values. On the other hand, an increase in the ethanol to α -lactide mole ratio led to a reduction in pressure transitions, whereas a reduction in ethanol concentration complicates the achievement of one-phase homogeneous system. Thus, rapid complete miscibility of the system can be controlled by the amount of ethanol added as a co-solvent. The experimental results were modelled using the Peng–Robinson (PR) equation of state with the Wong–Sandler (PR–WS) mixing rule, providing a good representation of the experimental phase transition points.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

APÊNDICE E – ARTIGO ACEITO NA JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS

High-pressure phase equilibrium data for carbon dioxide + L-lactide + ethanol system

Evertan A. Rebelatto^a, João P. Bender^b, Marcos L. Corazza^c,

Sandra R. S. Ferreira^a, J. Vladimir Oliveira^a, Marcelo Lanza^{a,*}

^a*Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, P.O. Box 476, 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil.*

^b*Federal University of Fronteira Sul, Erechim, Av. Dom João Hoffmann, Erechim, 99700-000, Brazil.*

^c*Department of Chemical Engineering, Federal University of Paraná (UFPR), Polytechnic Center, Jardim das Américas, Curitiba, 82530-990 PR, Brazil.*

Abstract

Experimental phase equilibrium data (cloud points) for the ternary system involving carbon dioxide, L-lactide and ethanol have been measured in order to provide fundamental data to conduct the polymerization reaction in supercritical carbon dioxide medium. The experiments were performed using a variable-volume view cell over the temperature range from 323 to 353 K, system pressure between 9 and 25.0 MPa and different molar ratios of ethanol to L-lactide (0.5:1, 1:1 and 1.5:1). Phase transitions of vapor-liquid and fluid-liquid types were observed. The experimental results were modeled using the Peng-Robinson (PR) equation of state with the Wong-Sandler (PR-WS) mixing rule, providing a good representation of the experimental phase equilibrium data.