

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

Evertan Antonio Rebelatto

EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO
DE CARBONO, ω -PENTADICALACTONA E COSSOLVENTES
EM ALTAS PRESSÕES: DADOS EXPERIMENTAIS E
MODELAGEM TERMODINÂMICA

FLORIANÓPOLIS - SC
2018

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

Evertan Antonio Rebelatto

**EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO
DE CARBONO, ω -PENTADECALACTONA E COSSOLVENTES
EM ALTAS PRESSÕES: DADOS EXPERIMENTAIS E
MODELAGEM TERMODINÂMICA**

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. Marcelo Lanza

Coorientadores: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Prof. Dr. João Paulo Bender

**FLORIANÓPOLIS - SC
2018**

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

Rebelatto, Evertan Antonio

Equilíbrio de Fases de Sistemas Contendo Dióxido de Carbono, ω -Pentadecalactona e Cossolventes em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica / Evertan Antonio Rebelatto ; orientador, Marcelo Lanza ; coorientador, José Vladimir de Oliveira ; coorientador, João Paulo Bender

167 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. comportamento de fases. 3. macrolactonas. 4. fluido supercrítico. 5. Cossolventes. I. Lanza, Marcelo. II. De Oliveira, José Vladimir. III. Bender, José Pedro. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO, ω -PENTADECALACTONA E COSSOLVENTES EM ALTAS PRESSÕES: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Por

Evertan Antonio Rebelatto

Tese julgada 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. Marcelo Lanza
Orientador

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Coorientador

Prof. Dr. João Paulo Bender
Coorientador

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi
Coordenador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza

Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Sayer

Prof. Dr. André Wüst Zibetti

Florianópolis, 18 de maio de 2018.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos L. Corazza pela paciência e parceria na realização desse trabalho.

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

Ao meus amigos André e Josamaique pela parceria nos experimentos.

Ao meu grande amor Kátia, agradeço pela ajuda na construção desse trabalho, pela compreensão nos diversos momentos de ansiedade. Obrigado por me incentivar em todos os momentos.

Aos meus colegas do LATESC pela amizade, em especial a Camila, Glaucia, Sara e Simone, por toda ajuda e momentos de descontração.

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

Agradeço a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

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

RESUMO

Em busca de produtos que proporcionem melhores condições ambientais, sustentabilidade e que substituam a enorme gama de polímeros produzidos a partir de combustíveis fósseis, tem aumentado a procura por materiais produzidos a partir de substâncias renováveis para a indústria. Nesse cenário, destaca-se uma nova gama de poliésteres, que são aqueles produzidos pela polimerização de macrolactonas. A poli(ω -pentadecalactona) é um polímero semicristalino obtido a partir do monômero ω -pentadecalactona, com propriedades semelhantes ao polietileno linear de alta densidade, porém com a vantagem de ser biodegradável. Entretanto, a maioria dos estudos reportados na literatura utiliza solventes tóxicos no seu processo de polimerização, como o tolueno. Por essa razão, o objetivo desse trabalho foi promover o estudo do equilíbrio de fases da ω -pentadecalactona com o dióxido de carbono como solvente em um processo a alta pressão, alternativo aos métodos convencionais. A partir dos dados obtidos para o sistema monômero + CO₂, propôs-se a utilização de cossolventes (clorofórmio e diclorometano) a fim de verificar uma possível redução das pressões necessárias para a homogeneização do sistema. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de volume variável pelo método estático-sintético, numa faixa de temperatura de 40 a 70 °C. Nos sistemas investigados foram observadas transições de fases do tipo líquido-vapor (ponto de bolha e de orvalho), líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Os sistemas com cossolventes (diclorometano e clorofórmio) foram avaliados nas razões mássicas de cossolvente/ ω -pentadecalactona de 0,5:1, 1:1 e 2:1. O comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) foi observado em todos os sistemas. O diclorometano e clorofórmio utilizados como cossolventes mostraram-se efetivos na redução da pressão de transição de fases com o aumento da sua concentração no sistema. Os dados experimentais reportados neste trabalho foram correlacionados por meio de modelos termodinâmicos utilizando a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) e descreveram o equilíbrio de fases dos sistemas avaliados de forma qualitativa. Os dados apresentados oferecem importantes informações para o desenvolvimento, simulação, otimização e condução da polimerização da ω -pentadecalactona utilizando dióxido de carbono, clorofórmio e diclorometano como solventes.

Palavras-chave: comportamento de fases; macrolactonas; fluido supercrítico; cossolventes; modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

In search of products that provide better environmental conditions, sustainability and replace the huge range of polymers produced from fossil fuels, the demand for materials produced from renewable substances for the industry has increased. In this scenario, a new range of polyesters is highlighted, which are those produced from the polymerization of macrolactones. Poly (ω -pentadecalactone) is a semicrystalline polymer obtained from the ω -pentadecalactone monomer, with properties similar to linear high density polyethylene, but with the advantage of being biodegradable. However, the majority of studies reported in the literature use toxic solvents in their polymerization process, such as toluene. For this reason, the aim of this work to study the high pressures phase behavior of ω -pentadecalactone with carbon dioxide as the solvent, which would be a high pressure process, alternative to conventional methods. From the data of the monomer + CO₂ system it was proposed the use of cosolvents in order to verify a possible reduction of the pressures necessary for the homogenization of the system, assisting in the solubilization of the different components. The cosolvents chosen were chloroform and dichloromethane. The experiments were conducted in a variable volume cell by the static-synthetic method, over a temperature range from 40 to 70 °C. Phase transitions of the type liquid-vapor (bubble and dew point), liquid-liquid and liquid-liquid-vapor phase transitions were observed. The systems with cosolvents (dichloromethane and chloroform) were evaluated in the cosolvent / ω -pentadecalactone mass ratios of 0.5: 1, 1: 1 and 2: 1. In all systems LCST behavior was observed. The dichloromethane and chloroform used as co-solvent were effective in reducing the phase transition pressure with increasing concentration in the system. The experimental data reported in this work were correlated using thermodynamic models using the Peng-Robinson equation with the Wong-Sandler mixing rule (PR-WS) and equation was able to describe the phase equilibrium in a qualitative manner. The data presented provide important information for the development, simulation, optimization and conduction of polymerization of ω -pentadecalactone using carbon dioxide, chloroform and dichloromethane as solvents.

Keywords: phase behaviour; macrolactones; supercritical fluid; cosolvents; thermodynamic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura molecular da ω -pentadecalactona	30
Figura 2.2 - Comparação de estruturas moleculares de polietileno de alta densidade (PEAD) e poli (ω -pentadecalactona) (PPDL).	32
Figura 2.3 - Estrutura dos poliésteres alifáticos, PGA, PLA, PCL e PHB.	34
Figura 2.4 - Principais vias de síntese de poliésteres alifáticos.....	36
Figura 2.5 - Representação esquemática da síntese de poli ω -pentadecalactona	37
Figura 2.6 - Diagrama P-T para componente puro.....	39
Figura 2.7 - Demonstração gráfica da variação da densidade do CO ₂ puro.	40
Figura 2.8 - Diagramas de fases de sistemas binários	47
Figura 2.9 – Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I.	48
Figura 2.10 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ dos diagramas de fases do Tipo II	50
Figura 2.11– Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ do diagrama de fases do Tipo III.	51
Figura 2.12- Possíveis formas das linhas críticas $l = g$ e $l = l$ do diagrama do Tipo III.	52
Figura 2.13 – Projeções $P-x$, $P-T$ e $T-x$ do diagrama de fases do Tipo V	54
Figura 2.14 – Comportamento de fases do sistema etileno/metanol	55
Figura 3.1 – Aparato experimental.....	72
Figura 3.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental.	72
Figura 3.3– Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida.....	76
Figura 3.4 – Visualização dos tipos de transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio. 1) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB; 2) Início da transição de fase líquido → vapor, ELV-PO; 3) Início da transição de fase líquido → líquido; 4) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV.	77

Figure 4.1- Comparison of molecular structures of high density polyethylene (HDPE) and poly(ω -pentadecalactone (reference (CAI et al., 2010b)).....	84
Figure 4.2 - Pressure-composition diagram for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.	93
Figure 4.3- Pressure-composition diagram for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) (monomer dried)}. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.....	94
Figure 4.4 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary systems {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the dry and non-dry monomer at temperature of 313 and 333 K.	95
Figure 4.5 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary systems {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the dry and non-dry monomer at temperature of 323 and 343 K.	95
Figure 4.6 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.....	97
Figure 4.7 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.	98
Figure 4.8 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.	99
Figure 4.9 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass	

ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters....	103
Figure 4.10 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.....	104
Figure 4.11 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.....	105
Figure 4.12 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at three different chloroform to ω -pentadecalactone mass ratios, 0.5:1, 1:1 and 2:1 at the temperature of 323 K.....	106
Figure A1. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 0.5:1 mass ratio).....	119
Figure A2. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 1:1 mass ratio).....	120
Figure A3. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 2:1 mass ratio).....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Lactonas e macrolactonas de diferentes tamanhos de anel...	30
Tabela 3.1 - Características do monômero ω -pentadecalactona.....	71
Tabela 3.2 - Propriedades críticas, fator acêntrico e massa molar dos componentes.....	81
Tabela 3.3 - Constantes da Equação de Antoine (Eq. 3.8) para ω -pentadecalactona.	82
Table 4.1 - Chemical name, molecular formula, provenance, purification method and purity of the materials used (purity provided by suppliers).....	87
Table 4.2 - Vapor-pressure Antoine's constants (Eq. 1) for ω -pentadecalactone.	90
Table 4.3 - Characteristic parameters of pure compounds.	91
Table 4.4 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.	101
Table A1 - Phase equilibrium results for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} ^a . VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 , denotes the mass fraction of carbon dioxide and w_2 denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) ^b . Data relating to Figures 4.2, 4.4, 4.5 and 4.12 of the manuscript.....	107
Table A2 - Phase equilibrium results for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} ^a . VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 , denotes the mass fraction of carbon dioxide and w_2 denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 0.56 ± 0.06 wt% of water) ^b . Data relating to Figures 4.3, 4.4 and 4.5 of the manuscript.	109
Table A3 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)} ^a , in chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-	

equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on an chloroform free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.6, 4.9 and 4.12 of the manuscript. 110

Table A4 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}^a, in chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on an chloroform free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.7, 4.10 and 4.12 of the manuscript. 112

Table A5 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}^a, in chloroform free-basis, at chloroform to (ω -pentadecalactone) mass ratio of 2:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on in chloroform free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.8, 4.11 and 4.12 of the manuscript. 113

Table A6 - Absolute values of composition for the pseudobinary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + water (3). Mass fractions related to the data presented in Table A1^{a,b}. 114

Table A7 - Absolute values of composition for the pseudobinary ^a system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + water (3). Mass fractions related to the data presented in Table A2 ^{a,b}	114
Table A8 - Absolute values of composition for the pseudoternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 0.5:1. Mass fractions related to the data presented in Table A3 ^{a,b}	115
Table A9 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 1:1. Mass fractions related to the data presented in Table A4 ^{a,b} .	116
Table A10 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 2:1. Mass fractions related to the data presented in Table A5 ^{a,b} .	117
Table A11 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.....	118
Table 5.1 - Chemical name, molecular formula, provenance, purification method and purity of the materials used (purity provided by suppliers).....	126
Table 5.2 - Vapor-pressure Antoine's constants (Eq. 1) for ω -pentadecalactone.	128
Table 5.3 - Characteristic parameters of pure compounds.	129
Table 5.4 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)} ^a , in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 ', denotes the mass fraction of carbon dioxide on an dichloromethane free-basis and w_2 ' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an dichloromethane free-basis ^b	131

Table 5.5 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)} ^a , in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on an dichloromethane free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an dichloromethane free-basis ^b	134
Table 5.6 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)} ^a , in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to (ω -pentadecalactone) mass ratio of 2:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on in dichloromethane free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an dichloromethane free-basis ^b	135
Table 5.7 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.....	141
Table B1 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone + water 0.5:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.4 ^a	145
Table B2 -Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone + water 1:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.5 ^a	146
Table B3 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)	

+ water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone	
+ water 2:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.6 ^a	147

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	23
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	26
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	26
2.1 MACROLACTONAS.....	29
2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	33
2.3 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL.....	35
2.4 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	39
2.5 COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES.....	42
2.5.1 <i>Classificação dos sistemas binários</i>	46
2.5.2 <i>Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases</i>	55
2.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA O EQUILÍBRIO DE FASES	57
2.6.1 <i>Equações de Estado Cúbicas</i>	58
2.6.2 <i>Regras de Misturas</i>	61
2.6.3 <i>Estimativa dos Parâmetros do Modelo PR (WS)</i>	65
2.6.4 <i>Formulação do problema de equilíbrio</i>	67
2.7 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE....	67
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 MATERIAIS.....	71
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	71
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	73
3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA	78
3.4.1 <i>Formulação do problema de equilíbrio</i>	78
3.4.2 <i>Estimativa dos Parâmetros do Modelo PR (WS)</i>	79
CAPÍTULO 4: DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTA PRESSÃO PARA SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO, ω-PENTADICALACTONA, CLOROFÓRMIO E ÁGUA.....	83
ABSTRACT	83
4.1 INTRODUCTION	83
4.2 EXPERIMENTAL	86

4.2.1. <i>Materials</i>	86
4.2.2. <i>Phase equilibrium apparatus and procedure</i>	88
4.3 THERMODYNAMIC MODELLING	89
4.4 RESULTS AND DISCUSSION	91
4.5 CONCLUSIONS	106
4.6 APPENDIX A	107
CAPÍTULO 5: COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA PSEUDOTERNÁRIO (DIÓXIDO DE CARBONO + ω- PENTADECALACTONA + DICLOROMETANO) EM DIFERENTES RAZÕES MÁSSICAS DE DICLOROMETANO PARA ω-PENTADECALACTONA	123
ABSTRACT.....	123
5.1 INTRODUCTION	124
5.2 EXPERIMENTAL.....	125
5.2.1. <i>Materials</i>	125
5.2.2. <i>Phase equilibrium apparatus and procedure</i>	127
5.3 THERMODYNAMIC MODELING	127
5.4 RESULTS AND DISCUSSION	129
5.5. CONCLUSIONS	145
5.6. APPENDIX B	145
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES.....	149
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS.....	155

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os polímeros desempenham um papel imprescindível na sociedade moderna e estão presentes em diferentes setores da economia. O avanço tecnológico permite que estes materiais possam ser aplicados em várias áreas como: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletrodomésticos, automotivo, etc. (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008).

Entretanto, a maioria dos plásticos convencionais como o polietileno, o polipropileno, o poli (cloreto de vinila) não são biodegradáveis e o acúmulo deste material no meio ambiente tem representado uma ameaça ao planeta. Para que esses problemas possam ser superados, se faz necessária a elaboração de novos materiais poliméricos (TOKIWA et al., 2009).

Devido à grande demanda de consumidores em busca de produtos que possibilitem melhores condições ambientais, além de saúde, segurança e sustentabilidade, e com o esgotamento dos recursos naturais, aumentou a procura por materiais renováveis para a indústria. Nesse contexto, os polímeros produzidos a partir de monômeros como lactonas e macrolactonas têm ganhado muito espaço na indústria, motivando o desenvolvimento de novos métodos e materiais para a produção de polímeros. Apesar das diversas alternativas existentes para a substituição de polímeros oriundos de fontes fósseis, existe muito trabalho a ser realizado para o desenvolvimento e aplicação dos polímeros de fontes renováveis (ATES; THORNTON; HEISE, 2011).

Poliésteres dispõem de repetidas ligações éster em suas cadeias, as quais são susceptíveis a degradação hidrolítica, classificando-os como polímeros biodegradáveis. Os poliésteres são muito utilizados na biomedicina, devido a sua elevada biocompatibilidade, além de biodegradabilidade e não toxicidade (SEYEDNEJAD et al., 2011).

Os poliésteres podem ser produzidos por meio da polimerização de lactonas ou macrolactonas. Uma das macrolactonas que tem sido estudada nos últimos anos é a ω -pentadecalactona, que é considerada atóxica e natural, sendo encontrada na natureza em grandes quantidades no óleo da raiz da planta *Angelica archangelica*. As suas principais utilizações dizem respeito a indústria de fragrâncias, xampus, cosméticos e produtos para limpeza. Ela pode ser considerada como um substituto de monômeros provenientes de fontes fósseis, sendo uma alternativa para as indústrias química e farmacêutica (GEUS et al., 2010; MCGINTY; LETIZIA; API, 2011).

A polimerização da ω -pentadecalactona tem se tornado alvo de muitos estudos na literatura, pois o polímero resultante, [poli(ω -pentadecalactona)] (PPDL), apresenta diversas propriedades físicas, mecânicas e de cristalização, semelhantes àquelas do polietileno linear de alta densidade (PEAD). Porém, a poli(ω -pentadecalactona) possui a vantagem de ser biodegradável, já que possui ligações éster, susceptíveis a hidrólise (CAI et al., 2010).

São vários os trabalhos na literatura que apresentam a polimerização e copolimerização da ω -pentadecalactona (BISHT et al., 1997; CAI et al., 2010a; KOBAYASHI et al., 2001; KUMAR et al., 2000a; VAN DER MEE et al., 2006; VAN DER MEULEN et al., 2008). Porém, esses trabalhos utilizam tolueno como solvente para reação, solvente esse que possui elevada toxicidade, podendo causar problemas no sistema nervoso central e disfunções cerebrais, além de que, em alguns processos, existe a dificuldade de remoção do produto final, já que sua temperatura de ebulição (110 °C) é elevada (DELEU, 2000; KISHI et al., 1993; WIN-SHWE; FUJIMAKI, 2010). Além disso, a enzima utilizada (Novozym 435) para realizar a polimerização pela abertura do anel (e-ROP) trabalha com temperaturas ótimas em torno de 60 a 80 °C, que são valores superiores a temperatura de ebulição da maioria dos solventes orgânicos (MEI; KUMAR; GROSS, 2003).

Por essas razões, desponta o interesse da utilização de solventes com uma menor toxicidade e/ou mais facilmente removíveis, que possam propiciar boas condições para a e-ROP da ω -pentadecalactona, visando futuras aplicações nas áreas alimentícia, farmacêutica e biomédica.

A necessidade de produtos com alta pureza e qualidade tem incentivado o emprego dos fluidos supercríticos (FSC) para a obtenção de ingredientes ativos, substituindo técnicas convencionais de separação. Os FSC representam também uma das alternativas promissoras na polimerização de macrolactonas, sendo utilizados na indústria farmacêutica, alimentícia e biomédica, destacando-se econômica e ecologicamente em vários processos. 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 (BERGEOT et al., 2004; XU; WAGNER; DAHMEN, 2003). Dentre esses FSC, o CO₂ é frequentemente utilizado por ser um solvente versátil, podendo promover a substituição dos solventes orgânicos tóxicos, devido a sua não toxicidade. Além disso, é um solvente que possui temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) amenas, é quimicamente inerte, não inflamável e barato (NALAWADE; PICCHIONI; JANSSEN, 2006).

A produção de polímeros biodegradáveis com elevada pureza é uma questão muito importante se levando em conta sua potencial aplicação na medicina e na indústria de alimentos. Por conta disso, o dióxido de carbono supercrítico é considerado uma boa escolha para solvente como meio de reação na produção de polímeros de alta pureza, sendo que a baixa solubilidade dos polímeros no dióxido de carbono não representa uma limitação para os processos. Polimerizações por precipitação, dispersão, suspensão e emulsão têm sido aplicadas com sucesso para a síntese de polímeros biodegradáveis em fluido supercríticos. (GREGOROWICZ, 2008).

Até o momento, apenas um trabalho envolvendo a polimerização de ω -pentadecalactona em dióxido de carbono supercrítico foi reportado na literatura (POLLONI et al., 2016). Entretanto, dados de equilíbrio de fases envolvendo esse monômero ainda não haviam sido determinados. O estudo desenvolvido por Polloni et al. (2016) verificou que a utilização de cossolventes (diclorometano e clorofórmio) junto ao dióxido de carbono supercrítico aumentou o rendimento da reação de polimerização e possibilitou a obtenção de um polímero com maior massa molar. A utilização de cossolventes foi proposta a fim de possibilitar a redução das pressões necessárias para a homogeneização do sistema, promovendo uma melhor solubilização. O clorofórmio é utilizado para a solubilização da PDDL para a determinação de massa molar do polímero (JIANG, 2011; PANLAWAN et al., 2013; SIMPSON; TAKWA; HULT, 2008) e o diclorometano já foi empregado com sucesso na polimerização de polímeros biodegradáveis (ELOMAA et al., 2011; XIE et al., 2009).

Além do diclorometano e do clorofórmio serem solventes mais voláteis do que o tolueno, a utilização do dióxido de carbono como solvente surge como alternativa para diminuir a massa de solvente dos solventes orgânicos empregados no processo. Nesse contexto, faz-se necessário o estudo do comportamento de fases dos componentes presentes no sistema de polimerização (fluido supercrítico, monômero, cossolventes, polímeros, etc). Conhecer o comportamento de fases do sistema é essencial para o entendimento dos aspectos reacionais. Para isso, pode-se variar a temperatura, pressão e composição global, observando o surgimento de diferentes fases em distintas faixas de composição do monômero em meio supercrítico.

A indústria de alimentos mantém interface tecnológica com diversas outras indústrias, estimulando inovações ao longo de toda a cadeia produtiva, desde a produção das matérias-primas no campo até às indústrias de beneficiamento, embalagens, química, etc. Dessa forma, os

biopolímeros podem ser utilizados em diferentes setores como: produção de micro e nanopartículas com aplicações variadas, desenvolvimento de embalagens bioativas; desenvolvimento de novos aditivos e aplicações em cosméticos e fármacos.

Portanto, a execução deste trabalho se justifica por conta da necessidade de obtenção de dados experimentais, indispensáveis para o planejamento, avaliação e interpretação das condições ideais para os processos de polimerização em meio supercrítico. A predição de dados de equilíbrio de fases a partir de modelos matemáticos é também uma importante ferramenta que contribui para a definição das operações unitárias apropriadas para o sistema em análise, permitindo a otimização do processo. A modelagem termodinâmica dos dados experimentais obtidos neste trabalho foi realizada utilizando a equação de Peng-Robinson, com a regra de mistura de Wong-Sandler.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em investigar o comportamento de fases do sistema pseudobinário {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água)} e dos sistemas pseudoternários {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água) + clorofórmio} e {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água) + diclorometano} a altas pressões, por meio da obtenção de dados experimentais e da modelagem termodinâmica do comportamento de fases dos referidos sistemas.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Determinar experimentalmente os dados de equilíbrio de fases para o sistema pseudobinário {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água)} em diferentes temperaturas;
- b) Comparar dados do sistema pseudobinário {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água)} com monômero seco e não seco;
- c) Determinar experimentalmente os dados de equilíbrio de fases do sistema pseudoternário {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona + água) + clorofórmio} nas seguintes razões mássicas clorofórmio/ ω -pentadecalactona: 0,5:1, 1:1 e 2:1.
- d) Determinar experimentalmente os dados de equilíbrio de fases do sistema pseudoternário {dióxido de carbono + (ω -pentadecalactona

- + água) + diclorometano} nas seguintes razões mássicas diclorometano/ ω -pentadecalactona: 0,5:1, 1:1 e 2:1.
- e) Avaliar o efeito da adição dos cossolventes no comportamento de fases dos sistemas em estudo nas diferentes razões mássicas aplicadas;
 - f) Modelar os dados experimentais utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler.

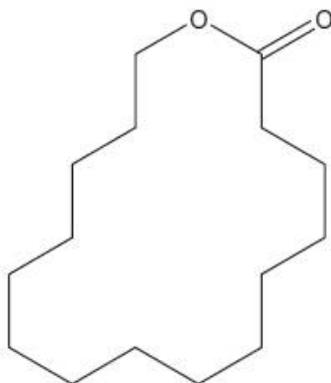
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MACROLACTONAS

Macrolactonas, com anéis de 12 a 17 membros, são normalmente utilizadas nas indústrias cosmética e farmacêutica, em produtos como desodorantes, aromatizantes, xampus, etc. Diferentemente de lactonas com anéis menores (3 a 8 membros), não mostram grande tensão no anel devido a conformação espacial do mesmo (ALBERTSSON; VARMA, 2003; MCGINTY; LETIZIA; API, 2011).

Grande parte das lactonas com anéis menores podem ser polimerizadas utilizando catalisadores metálicos, alcóxidos, ácidos e básicos. Todavia, a polimerização de macrolactonas por meio desses mesmos catalisadores usualmente produz materiais oligoméricos de baixos rendimento e massa molar (BISHT et al., 1997; COULEMBIER; DUBOIS, 2009).

Dentre essas macrolactonas, uma das mais investigadas nos últimos anos é a ω -pentadecalactona (PDL) ou 15-pentadecanolide, constituída por 15 carbonos distribuídos em uma cadeia alifática. (GEUS et al., 2010). A ω -pentadecalactona pode ser encontrada em fragrâncias usadas em cosméticos, fragrâncias finas, xampus, sabonetes, artigos de higiene pessoal e produtos não cosméticos, tais como produtos de limpeza e detergentes. A ocorrência de ω -pentadecalactona foi reportada na natureza, em quantidades significativas, no óleo de raiz de *Angelica archangelica*. A estrutura molecular da ω -pentadecalactona pode ser observada na Figura 2.1. O volume de utilização mundial dessa macrolactona está na faixa de 100 a 1000 ton. por ano. Este volume é o reportado para a ω -pentadecalactona como um ingrediente em óleos de fragrância em todas as categorias de produtos de consumo acabados (MCGINTY; LETIZIA; API, 2011a). Por ser considerada “*ecofriendly*” teve um grande aumento em sua demanda e no desenvolvimento de rotas sintéticas melhoradas, que fazem a PDL estar disponível comercialmente em grandes quantidades (PANTEN; SURBURG, 2008).

Figura 2.1 - Estrutura molecular da ω -pentadecalactona

Fonte: McGinty, Letizia e Api (2011).

São várias as macrolactonas encontradas na literatura, sendo as mesmas utilizadas geralmente na indústria farmacêutica como componentes de determinadas fragrâncias (almíscar). Na Tabela 2.1 tem-se a nomenclatura de várias lactonas e macrolactonas, dada em função do número de anéis.

Tabela 2.1 - Lactonas e macrolactonas de diferentes tamanhos de anel.

Nome do composto	Tamanho do anel (número de membros)
β -propiolactona (β -PL)	4
γ -Butirolactona (γ -BL)	5
δ -Valerolactona (δ -VL)	6
ϵ -Caprolactona (ϵ -CL)	7
Octanolide (OL)	9
Undecanolide (UDL)	12
Dodecanolide (DDL)	13
Pentadecanolide (PDL)	16
Hexadecanolide (HDL)	17

Fonte: Adaptado de Albertsson et al. (2009).

Nos anéis de lactonas que possuem 3 ou 4 membros, existem ângulos e deformações mais acentuados, resultando em maior tensão no anel. Em contrapartida, macrolactonas possuem baixa ou até nenhuma tensão do anel, acarretando em um aumento na entropia da reação (DUDA; KOWALSKI, 2009).

As lactonas cíclicas (4 a 7 membros) são facilmente polimerizadas por catalisadores organometálicos. Por outro lado, quando este mesmo tipo de catalisador é usado na polimerização de macrolactonas (12 ou mais membros) a reação pode ocorrer de forma mais lenta, com a formação de produtos de baixa massa molar, o que sugere que a polimerização enzimática seria mais indicada para esses casos (DUDA et al., 2002).

Poli (ω -pentadecalactona) (PPDL) é um novo tipo de termoplástico que pode ser sintetizado pela catálise de lipases. A estrutura química da PPDL, com 14 grupos metílenos e uma cadeia éster em cada unidade repetitiva, é muito similar à do polietileno linear de alta densidade (PEAD) como pode ser observado na Figura 2.2. O polietileno não pode ser facilmente degradado em moléculas menores após a sua utilização, sendo necessária a sua degradação extensiva com agentes oxidantes fortes, tais como ácido nítrico, ozônio e ácido permangânico, ou pirólise a altas temperaturas (superiores a 370 °C). Além disso, a poluição gerada por polietilenos não reciclados é um grande problema que o mundo tem que confrontar. Uma importante vantagem da PPDL em relação ao PE é a presença dos grupos éster na cadeia, os quais são susceptíveis a quebra da cadeia. Consequentemente, uma simples hidrólise enzimática pode ser utilizada para a decomposição da PPDL em menores blocos monoméricos (CAI et al., 2010).

disponíveis na literatura. Cai et al. (2010) concluíram que os poliésteres semelhantes a PPDL têm excelente potencial para funcionar de forma semelhante ao PE. Isso foi considerado um bom presságio para o potencial desenvolvimento de polímeros similares ou relacionados para uso comercial. As comparações gerais entre PPDL e polietileno de alta densidade (HDPE) mostraram propriedades mecânicas lineares com tendências similares no módulo de Young em relação a massa molar, mas tendências diferentes em relação ao alongamento e a tensão de ruptura em função da massa molar. As últimas diferenças podem ser explicadas pela presença de uma densidade baixa e das ligações C-O presentes em ligações éster na PPDL que não são encontradas no PE.

2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímero é uma macromolécula formada por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, que é uma molécula com apenas uma unidade de repetição. A polimerização é a reação ou conjunto de reações nas quais moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar. (CANEVAROLO, 2004).

De acordo com a *American Standard for Testing and Methods* (ASTM), os polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, bactérias, fungos e algas (ASTM STANDARD, 2011).

As principais utilizações dos polímeros biodegradáveis estão na área médica (engenharia de tecidos, implantes e regeneração de ossos) e na farmacêutica (como matriz para liberação controlada de fármacos) (NOZIROV et al., 2002).

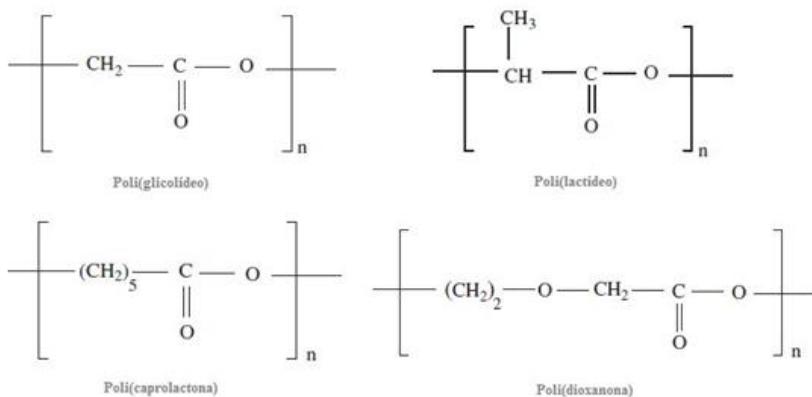
O conceito de poliéster biodegradável teve início a partir de 1930, com trabalhos relatando a síntese do poli (ácido láctico) (PLA), derivado do lactídeo. O PLA é um poliéster alifático produzido pela polimerização via condensação do ácido láctico. Para que o monômero derivado do ácido láctico se torne passível de polimerização, duas moléculas de ácido láctico são submetidas a uma esterificação, sendo ciclizadas, formando um éster cíclico. Esse éster ao ser polimerizado, forma produtos com altas massas molares, porém com a possibilidade de sofrerem degradação hidrolítica e enzimática (CAROTHERS; DOROUGH; VAN NATTA, 1932).

Poliésteres alifáticos como poli (lactídeo) – abreviado para PLA, poli (dioxanona) -PHB, poli (glicolídeo) - PGA e poli (caprolactona) - PCL podem ser sintetizados por duas rotas principais: por policondensação e por polimerização via abertura de anel (ROP) de ésteres cíclicos (lactonas). O mecanismo de abertura de anel é o mais utilizado, pois possibilita a produção de poliésteres com elevado grau de polimerização em condições de reação mais suaves. Além disso, na ROP não ocorre a formação de produtos secundários, fato que é comum na policondensação, podendo assim, levar a um aumento no grau de polimerização e conversão do monômero (ATES; THORNTON; HEISE, 2011).

São vários os poliésteres alifáticos com estruturas hidrolisáveis estudados, dentre os quais podemos destacar aqueles representados na Figura 2.3, que apresenta a estrutura química destes homopolímeros, sintetizados a partir de ésteres cíclicos (lactídeos, dioxanonas, glicolídeos e lactonas) (ULERY; NAIR; LAURENCIN, 2011).

A principal vantagem destes poliésteres é a entrada no ciclo natural, degradando-se em biomassa, dióxido de carbono e água, pela ação de micro-organismos. A utilização de biopolímeros contribui para a longevidade e estabilidade de aterros sanitários, reduzindo o volume do lixo que passará pela reciclagem (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010).

Figura 2.3 - Estrutura dos poliésteres alifáticos, PGA, PLA, PCL e PHB.



Fonte: Ulery, Nair e Laurencin (2011).

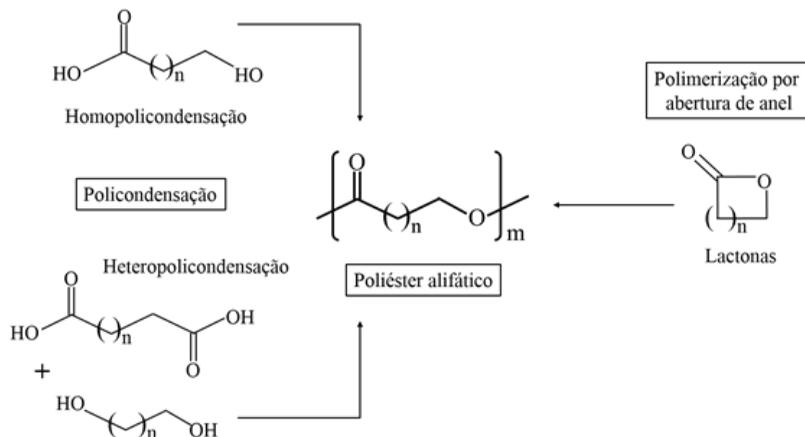
2.3 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL

Diversos mecanismos podem conduzir a síntese de poliésteres, dentre os quais pode-se destacar a polimerização de lactonas por abertura de anel (*ring opening-polymerization* - ROP) e a policondensação entre um grupo álcool e um grupo carboxílico (LECOOMTE; JÉRÔME, 2012).

A policondensação é baseada na homopolicondensação de ácido hidroxicarboxílico ou na heteropolicondensação de dióis com ácidos dicarboxílicos (Figura 2.4) (LECOOMTE; JÉRÔME, 2012). Apesar do baixo custo e da metodologia bem estabelecida, a policondensação possui como desvantagens longos tempos de reação, altas temperaturas e a remoção contínua de subprodutos, principalmente a água. Produz materiais com baixas massas molares, resultando em poliésteres com propriedades mecânicas pobres (RAQUEZ; COULEMBIER; BUBOIS, 2012).

Por outro lado, a polimerização por abertura de anel (ROP) pode produzir poliésteres alifáticos de altas massas molares em condições menos severas, polidispersão relativamente baixa, e propriedades interessantes para aplicações biomédicas e farmacêuticas. São vários os fatores que podem afetar a ROP de lactonas como o tipo de iniciador, catalisador, solvente, temperatura e concentração de monômero (COULEMBIER; DUBOIS, 2009). A ROP é um mecanismo de síntese que tem sido muito utilizado na indústria, sendo que diferentes técnicas como polimerização em massa, solução e emulsão, podem ser utilizados promovendo a obtenção de materiais com características controladas (MOHANTY; MISRA; HINRICHSSEN, 2000).

Figura 2. 4 - Principais vias de síntese de poliésteres alifáticos.



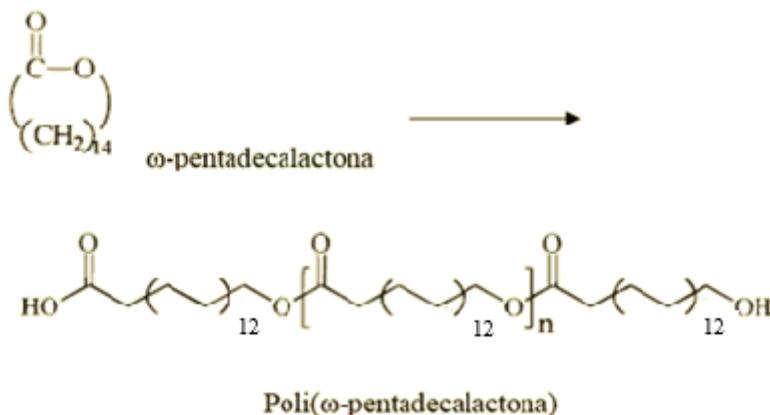
Fonte: Adaptado de Lecomte e Jérôme (2012).

A polimerização enzimática por abertura de anel (ROP), ao contrário da policondensação enzimática, não gera grupos adicionais como água ou álcool durante o processo. Assim, não há necessidade de remoção de subprodutos indesejáveis ao final da operação, evitando simultaneamente a limitação da conversão do monômero e das massas molares obtidas (ZHANG et al., 2014).

São vários os trabalhos relatando a polimerização por abertura de anel da ω -pentadecalactona, principalmente envolvendo polimerização em solução (BISHT et al., 1997; CAI et al., 2010; FOCARETE et al., 2001; GEUS et al., 2010; KORZHIKOV et al., 2013; SIMPSON; TAKWA; HULT, 2008; VAN DER MEE et al., 2006; VAN DER MEULEN et al., 2008).

Dentre eles, Bisht et al. (1997) realizaram a síntese de poli ω -pentadecalactona (PPDL) via abertura do anel utilizando diferentes lipases como catalisadores, das quais a *Pseudomonas sp.* levou a maiores rendimentos. A utilização de enzimas imobilizadas proporcionou maiores massas molares médias do que as enzimas livres. Um esquema da polimerização pode ser observado na Figura 2.5.

Figura 2. 5 - Representação esquemática da síntese de poli ω -pentadecalactona



Fonte: Adaptado de Bisht et al. (1997).

De acordo com Namekawa et al. (1998), as macrolactonas possuem uma tensão no anel menor do que as lactonas, possivelmente pelo favorecimento termodinâmico que o estado de transição do anel aberto possui em relação ao anel fechado. Os autores avaliaram a e-ROP de várias lactonas e macrolactonas em meio aquoso, incluindo a ω -pentadecalactona. A polimerização da ω -pentadecalactona não se mostrou eficiente após 72 h, gerando apenas oligômeros. Os autores mencionaram que esse fato ocorreu devido à preferência das enzimas utilizadas por reações de hidrólise ao invés da abertura do anel, em meio aquoso (NAMEKAWA; UYAMA; KOBAYASHI, 2001).

Na maioria dos trabalhos mencionados foi reportada a síntese da PDDL em solução, obtendo rendimentos superiores a 90%, entretanto, apesar da utilização de enzimas como catalisadores (não deixam resíduos), todos os estudos relatam a utilização de tolueno como solvente. A escolha do tolueno como solvente deve-se a sua temperatura de ebulição, em torno de 111 °C, diferentemente de outros solventes cuja temperatura de ebulição é mais amena, além da temperatura ótima da enzima ser em torno de 60 a 80 °C. Entretanto, os efeitos negativos provocados pela exposição ao tolueno, principalmente nas funções cerebrais (FILLEY; HALLIDAY; KLEINSCHMIDT-DEMASTERS, 2004; DELEU, 2000; MATTIA; LEBEL, 1991; WIN-SHWE; FUJIMAKI, 2010), e também a dificuldade de sua completa remoção,

sugerem a substituição do mesmo por solventes menos agressivos, visando a produção da PPDL e seu uso para fins biomédicos e farmacêuticos.

A e-ROP aniônica da ω -pentadecalactona foi avaliada por Jedlirski et al. (1996) utilizando alcóxido de potássio como iniciador em condições brandas de reação (35 °C). O maior problema relacionado ao uso de catalisadores químicos tóxicos é que eles podem tornar os produtos impróprios para usos biomédicos e farmacêuticos (JEDLIRSKI et al., 1996).

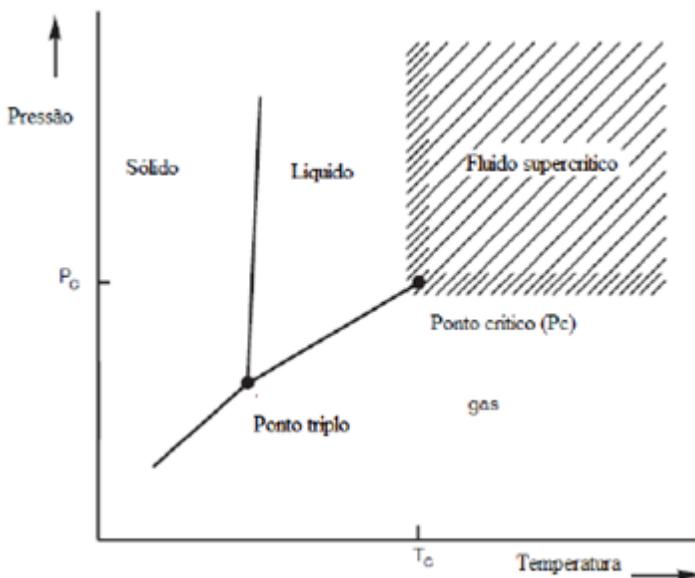
Rosso et al. (2013) investigaram a polimerização da poli-(ϵ -caprolactona) (PCL) via e-ROP com dióxido de carbono supercrítico como solvente. A influência da pressão, razão monômero/solvente, porcentagem da enzima em relação ao monômero, a massa molar média e o índice de polidispersão foram avaliados. Os resultados demonstraram que a porcentagem de enzima utilizada influencia todos os parâmetros avaliados. Maiores concentrações de enzima caracterizaram maiores rendimentos, massas molares e índices de polidispersão. A proporção solvente/monômero mostrou significativa influência na massa molar média. As reações indicaram um rendimento de 90%, massa molecular numérica média de 13700 Da, massa molecular ponderal média de 22200 Da e Índice de Polidispersão (IP) na faixa de 1,2 a 1,7. Não foram observadas diferenças significativas sobre os parâmetros nas diferentes pressões utilizadas.

A polimerização da ω -pentadecalactona em meio supercrítico foi reportada por Polloni et al. (2016) e, diferentemente dos trabalhos que utilizam tolueno no meio de reação, neste estudo a PPDL foi sintetizada pela primeira vez usando CO₂ supercrítico, além de clorofórmio e diclorometano como cossolventes. As reações conduzidas com CO₂ supercrítico, sem a presença de cossolvente no meio de reação, obtiveram rendimentos de 60% e massa molar entre 27000 e 33000 g.mol⁻¹. Os rendimentos das reações quando diferentes razões mássicas de cossolvente/monômero foram utilizadas mostraram-se superiores aos observados nos experimentos conduzidos apenas com CO₂. Esse fato pode ser explicado pela viscosidade do sistema, visivelmente menor, e a ausência de formação de um precipitado de enzima imobilizada e polímero, quando comparado com o sistema somente com o CO₂ (POLLONI et al., 2016).

2.4 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Um fluido supercrítico (FSC) pode ser considerado qualquer substância pura na qual a temperatura e a pressão estão acima de suas condições críticas (Figura 2.6). A temperatura crítica (T_c) é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser transformado em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica (P_c) é a pressão mais elevada na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da temperatura (TANIGUCHI et al., 1985). Entretanto essa definição não é a mais adequada, uma vez que não se tem nenhuma informação sobre a densidade da substância. Por essa razão surge uma definição menos limitada, na qual um fluido supercrítico é definido como qualquer substância na qual a temperatura e a pressão estão acima da coordenada (T_c e P_c), e a densidade está próxima ou acima dos valores críticos (DARR; POLIAKOFF, 1999).

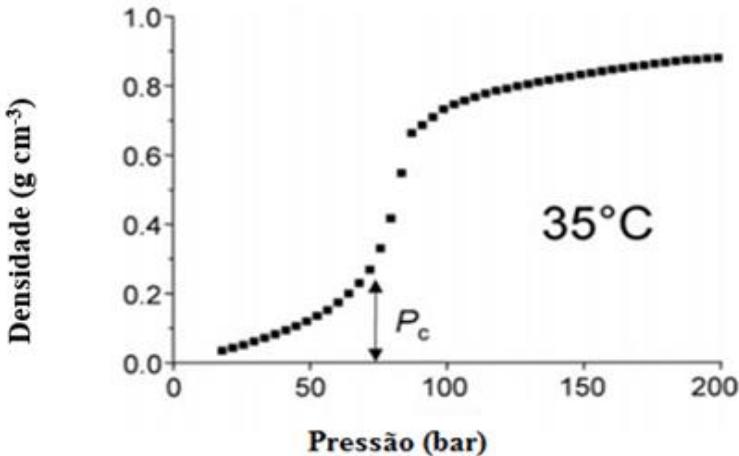
Figura 2. 6 - Diagrama P-T para componente puro.



Fonte: Adaptado de Mukhopadhyay, (2000).

Perto da densidade crítica, os FSC possuem propriedades intermediárias entre um gás e um líquido. Nessas condições ele pode ser relativamente denso, e possuir uma baixa viscosidade. Além disso, os FSC são altamente compressíveis e sua densidade pode ser alterada em uma ampla faixa de pressão, como visualizado na Figura 2.7. (COOPER, 2000).

Figura 2. 7 - Demonstração gráfica da variação da densidade do CO₂ puro.



Fonte: Adaptado de Cooper (2000).

Algumas propriedades do dióxido de carbono supercrítico são muito interessantes para a indústria. A temperatura crítica de 31,04 °C e a pressão crítica de 73,8 bar são facilmente obtidas em processos industriais. Como o CO₂ é um gás inerte, não fornece riscos de reações de oxidação, redução, hidrólise e degradação química. É um gás seguro, não explosivo, não poluente (MAUL, 1999).

Outras vantagens da utilização do dióxido de carbono em processos industriais estão relacionadas à facilidade de separação do solvente da amostra, às propriedades favoráveis de transporte que podem acelerar a transferência de massa em diferentes reações, à ausência de traços de solvente no produto final, além da possibilidade de reciclagem do solvente como efluente gasoso (LEITNER, 2000; SARRADE; RIOS; CARLE, 1998).

O dióxido de carbono supercrítico é um solvente viável comercialmente para a síntese de compostos orgânicos importantes para a indústria. Principalmente porque pode ser removido dos produtos da polimerização por simples despressurização, levando a obtenção de um produto limpo e seco, o que pode reduzir os custos para a recuperação do produto em escala industrial (LICENCE et al., 2003).

Uma das maiores vantagens citadas na utilização de fluidos supercríticos como solventes em reações químicas é o fato que os valores das propriedades físicas desses fluidos são favoráveis quando comparado com os valores típicos para um solvente líquido, sendo a baixa viscosidade e alta difusividade as maiores vantagens. Quando todos os reagentes estão na mesma fase, elimina-se a resistência ao transporte de massa entre a interface gás-líquido (ou sólido). Cabe salientar que tudo isso é válido apenas quando a reação ocorre em uma única fase (NUNES DA PONTE, 2009).

Destaca-se que dados de solubilidade de monômeros em solventes supercríticos não relatam toda a complexidade do comportamento de fases nesses sistemas. Com a variação da temperatura, pressão e composição global da mistura, podemos encontrar várias fases em equilíbrio, podendo a composição do monômero variar em uma ampla faixa na fase supercrítica (TU; DEGHANI; FOSTER, 2002).

Nos casos em que o dióxido de carbono supercrítico é usado como meio de reação, a solubilização dos reagentes na mistura e as condições de operação são os principais pré-requisitos para a reação ser realizada em uma única fase. Mas, enquanto a reação acontece, e ocorre a transformação de reagentes em produtos, as mudanças de composição e novas fases (líquidas ou sólidas) podem aparecer (NUNES DA PONTE, 2009).

Desta maneira, para o entendimento de certos aspectos reacionais, como transferência de massa, tamanho da macromolécula, índice de polidispersão, etc, se faz necessário o estudo do equilíbrio de fases para futura compreensão do comportamento dos reagentes envolvidos no sistema (fluido supercrítico, monômero, cossolventes, polímeros, entre outros), sendo esses fatores de fundamental importância para a análise e interpretação das reações de polimerização. Ainda, com a variação da pressão e a fixação da temperatura, numa dada composição, é possível observar se o sistema está em uma região trifásica, bifásica ou homogênea. Por exemplo, em uma catálise heterogênea, nas regiões bifásicas ou trifásicas, possivelmente a reação de polimerização terá uma conversão menor, ou o monômero levará muito tempo para reagir, em

comparação a reação em uma região monofásica, inviabilizando a reação nessas condições de composição, pressão e temperatura. Porém, estas informações acerca da viabilidade de reações só podem ser confirmadas por meio do estudo do comportamento de fases em questão (BENDER, 2014).

2.5 COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES

O estudo do comportamento de fases depende fortemente das interações energéticas e da diferença entre as moléculas envolvidas nos sistemas. Ambos os efeitos sempre estão presentes e o diagrama resultante depende do efeito predominante a uma determinada temperatura, pressão e composição do sistema. A obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases é de suma importância, mesmo quando da utilização de modelos termodinâmicos. Embora a modelagem matemática possa ajudar a reduzir o número de experimentos, a realização de ensaios experimentais usualmente é necessária para o ajuste dos parâmetros do modelo de interação (DOHRN; BRUNNER, 1995).

Os processos de polimerização e de produção de micropartículas poliméricas a altas pressões têm uma característica em comum, que é a necessidade do conhecimento do comportamento de fases do sistema em análise. Dados referentes à solubilidade do soluto, formação da fase sólida, supersaturação do sistema, informações para a simulação de análise do processo, além das condições de operação, podem ser determinadas a partir do estudo e obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases. O comportamento de fases do sistema envolvido possibilita o entendimento do mecanismo no qual ocorre a formação de partículas, para serem determinadas as melhores condições de operação durante a precipitação (DIEGO et al., 2005).

Os sistemas poliméricos exibem frequentemente a separação de fase do tipo líquido-líquido, e dependem significativamente da temperatura, pressão, massa molar e da distribuição da massa molar do polímero. Normalmente, quando acontece um aumento da temperatura, principalmente nas regiões próximas ao ponto crítico do solvente, as soluções poliméricas exibem imiscibilidade líquido-líquido pela diferença que existe de “volume livre” entre as moléculas de polímero e de solvente, sendo esse efeito causado pela maior expansividade do solvente em relação ao polímero (CHEN; RADOSZ, 1992; KONTOGEOGRIS; SARAIVA; FREDENSLUND, 1995).

Nas transições de fases nas quais um aumento da pressão de transição ocorre em função do aumento da temperatura se dá o nome de

Lower Critical Solution Temperature (LCST), isto é $(\partial P/\partial T)_x > 0$. Nesse tipo de transição, supõe-se que ocorra uma redução das diferenças entre o volume livre do soluto e do solvente com o aumento da pressão, fazendo com que os mesmos se tornem mais “compatíveis”. Já no caso em que ocorre um decréscimo na temperatura, tem-se o comportamento chamado de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) que é caracterizado pela diminuição da pressão de transição de fases com o aumento da temperatura, ou seja, $(\partial P/\partial T)_x < 0$. Nesse caso, as soluções poliméricas exibem uma região com solubilidade limitada, devido às diferenças entre as interações energéticas existentes entre o polímero e o solvente. Se as temperaturas estiverem entre UCST e LCST, o sistema será miscível para todas as composições (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999)

Até o momento, não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo o estudo do equilíbrio de fases da ω -pentadecalactona. Porém, são vários os estudos acerca de sistemas com monômeros, polímeros e fluidos pressurizados na literatura.

Gregorowicz e Benatowicz (2009) estudaram o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo o poli (ácido láctico) de baixa massa molar e o dióxido de carbono, em uma ampla faixa de temperaturas, pressão e composição. Os resultados obtidos mostram que os sistemas de polímeros de baixa massa molar a base de ácido láctico + dióxido de carbono tem um comportamento caracterizado por duas ramificações de equilíbrio sólido-líquido-vapor e sugerem que o dióxido de carbono pode ser eficientemente utilizado no processo de purificação do polímero (GREGOROWICZ; BERNATOWICZ, 2009).

Lee e Kuk (2002) estudaram o comportamento de fases do sistema poli (L-lactídeo) + diclorometano + dióxido de carbono. O objetivo do trabalho foi a obtenção de dados experimentais a fim de esclarecer as condições de operação para a formação de partículas de poli (L-lactídeo) pelo processo de precipitação em meio supercrítico, utilizando-se o diclorometano como solvente e o CO₂ como antissolvente. O sistema apresentou um comportamento LCST, e os autores constataram que a adição de diclorometano causou um aumento no poder de dissolução do meio devido ao aumento da polaridade (LEE; KUK, 2002).

Em relação ao estudo do equilíbrio de fases de monômeros em fluidos pressurizados, Xu et al. (2003) apresentaram dados de equilíbrio líquido-vapor de diferentes monômeros de lactonas, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, γ -decalactona e δ -lactona e dióxido de carbono. Os autores trabalharam em uma faixa de temperatura entre 40 a

90 °C e pressões de 90 a 270 bar. O objetivo do estudo foi o conhecimento do comportamento de fases dos diferentes sistemas para futuras reações de polimerização (XU; WAGNER; DAHMEN, 2003).

O estudo de equilíbrio de fases com lactonas em meio supercrítico também foi realizado por Bender et al. (2010). Nesse trabalho foi estudado o comportamento de fases de ϵ -caprolactona, δ -hexolactona e γ -caprolactona e dióxido de carbono pressurizado em uma faixa de temperatura de 30 a 70 °C e pressões até 210 bar. Os resultados obtidos mostraram transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Esses dados serviram de base para o estudo das condições ideais de reação de polimerização (BENDER et al., 2010a).

Na sequência do estudo, Bender et al. (2010) determinaram experimentalmente transições de fases do tipo ponto de bolha e ponto de orvalho do sistema envolvendo poli (ϵ -caprolactona) + diclorometano + CO₂. Constatou-se que as transições líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor são função da temperatura, concentração do polímero e da razão mássica CO₂/DCM. Um aumento na temperatura levou a um incremento nos valores de pressão de transição líquido-líquido, enquanto a elevação da polaridade do sistema, ocasionada pela adição do cossolvente, promoveu uma mudança das transições vapor-líquido e líquido-líquido para temperaturas mais elevadas e pressões mais baixas. Observou-se também que um aumento na fração mássica de polímero elevou as pressões de ponto de bolha e de orvalho (BENDER et al., 2010b).

Gregorowicz (2008) relatou o comportamento de fases para o sistema envolvendo L-lactídeo + CO₂, em uma faixa de temperatura entre -2 a 72 °C e pressão de 100 a 800 bar. Em baixas concentrações de L-lactídeo, o sistema se mostrou miscível em pressões moderadas. Com o aumento da concentração de L-lactídeo, houve dificuldade de solubilização e a formação de equilíbrio sólido-fluido, mesmo em pressões muito altas (GREGOROWICZ, 2008).

Com o intuito de reduzir as pressões necessárias para a solubilização do sistema envolvendo CO₂ + L-lactídeo, Rebelatto et al. (2015) propuseram a adição do etanol ao sistema, em diferentes razões molares. Observou-se que um aumento na concentração de etanol promoveu uma redução na pressão necessária para a obtenção de uma única fase no sistema. A faixa de temperatura avaliada variou de 50 a 80 °C e a pressão máxima foi de 250 bar. O uso de etanol como cossolvente se mostrou eficiente, possibilitando a solubilização dos sistemas avaliados em menores pressões.

Nesse mesmo contexto, Bender et al. (2014) optaram pela utilização de propano pressurizado como solvente, em substituição ao dióxido de carbono supercrítico. O sistema propano + etanol + L-lactídeo foi avaliado em diferentes razões molares etanol/L-lactídeo, para temperaturas entre 50 e 80 °C e pressões de até 32 bar. Para todas as isotermas estudadas foi observada a transição do tipo ponto de bolha. Um aumento na pressão de transição foi observado em função do aumento da temperatura e/ou aumento da fração de propano (BENDER et al., 2014).

Ainda em relação à utilização de cossolventes, Debien et al. (2013) avaliaram o 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, pressões de transição de fases entre 100 a 250 bar, com a composição do solvente na mistura variando de 93 a 99 %. No caso de uso do propano, o tipo de transição foi tipo UCST e com a utilização do dióxido de carbono o sistema apresentou comportamento LCST. O trabalho de Debien et al. (2013) 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.

Woo et al. (2012) determinaram dados para o diagrama de pressão *versus* composição para diferentes isotermas de misturas binárias de (CO₂ + lactato de propila) e (CO₂ + lactato de butila) utilizando um método sintético constituído por uma célula de visualização de volume variável, a temperaturas de 323,2 a 363,2 K e pressões de até 16 MPa. Os dados experimentais foram correlacionados com PR-EOS com a regra de mistura de *van der Waals* utilizando diferentes métodos para determinação dos parâmetros críticos. Os autores verificaram também que o lactato de propila apresenta maior solubilidade no CO₂ do que o lactato de butila (WOO et al., 2012).

2.5.1 Classificação dos sistemas binários

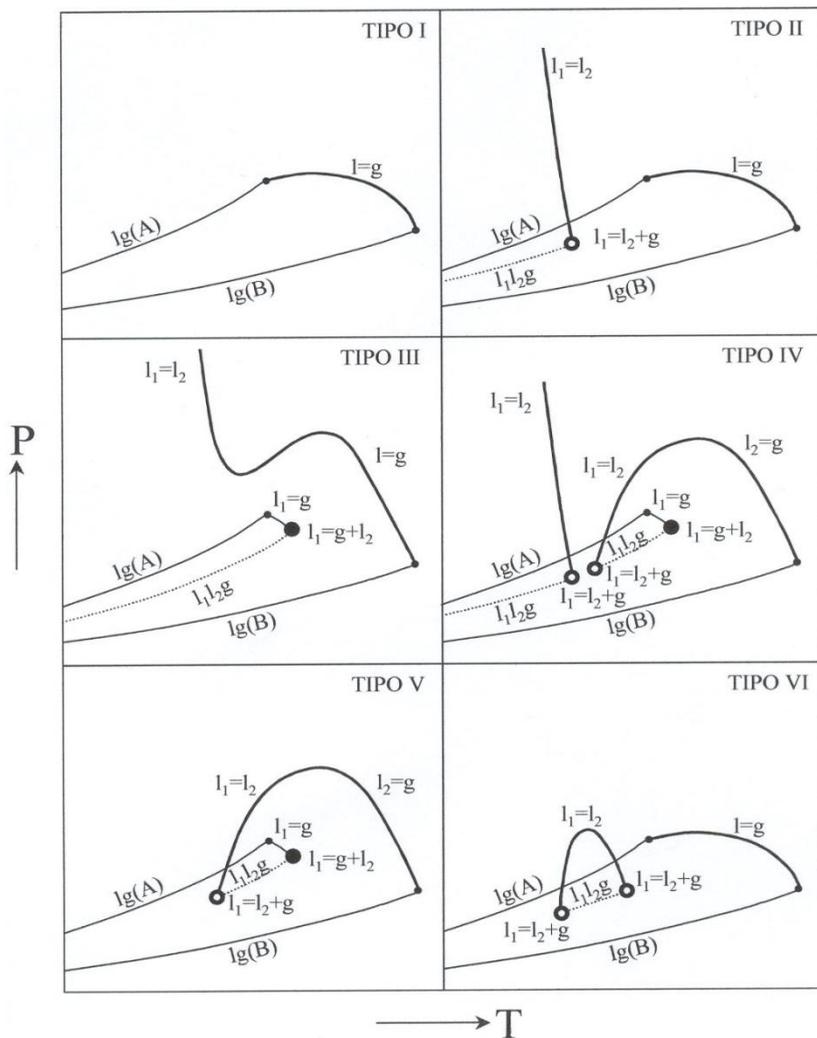
Devido à variedade de comportamentos de fases reportados na literatura, torna-se difícil discutir brevemente o assunto, a menos que diferentes tipos de diagramas de fases sejam classificados de alguma maneira. Scott e van Konynenburg (1970) mostraram que é possível classificá-los em cinco tipos básicos que podem ser descritos qualitativamente a partir da equação de van der Waals. O objetivo foi determinar as linhas críticas dos sistemas em coordenadas de pressão, temperatura e composição. As diferenças que ocorrem no comportamento de fases dessas misturas binárias podem ser relacionadas qualitativamente em termos de mudanças nas propriedades termodinâmicas próximas aos pontos críticos. Esses diagramas podem ser agrupados ou não pela presença ou não de linhas trifásicas, referentes ao equilíbrio líquido-líquido-vapor e pela forma pelas quais essas linhas críticas são conectadas (KONYNENBURG; SCOTT, 1980). Rowlinson e Swinton (1982) introduziram um sexto tipo encontrado normalmente em sistemas envolvendo água e que só pode ser descrito usando funções potenciais.

Os seis tipos de diagramas que podem ocorrer em função da assimetria molecular (diferença de tamanho, polaridade e funcionalidade molecular) entre os componentes são apresentados na Figura 2.8. Todos os diagramas exibem imiscibilidade líquido-líquido, com exceção do Tipo I.

Na Figura 2.8, as fases líquidas que apresentam composições diferentes foram identificadas como l_1 ou l_2 , sendo o equilíbrio trifásico indicado como l_1l_2g (líquido-líquido-vapor). Os pontos críticos da mistura ($l = g$) representam a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. A curva formada por duas fases líquidas é indicada por $l_1 = l_2$. Os pontos nos quais duas fases líquidas críticas (com a mesma composição) estão em equilíbrio com uma fase gasosa são identificados por $l_1 = l_2 + g$. Já quando ocorre a coexistência de uma fase líquida com uma fase gasosa (de igual composição) em equilíbrio com outra fase líquida temos $l_1 = g + l_2$. Nesses dois últimos casos ($l_1 = l_2 + g$ e $l_1 = g + l_2$), na pressão e na temperatura que representam esses pontos, temos o desaparecimento de uma fase líquida. Caso isso ocorra com o aumento da temperatura temos um ponto conhecido como Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP, do inglês *Upper Critical End Point*). Se ocorrer o desaparecimento por meio da redução da temperatura o ponto é conhecido como Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP, do inglês *Lower Critical End Point*). Esses pontos não devem ser confundidos com o ponto crítico da solução (UCST e LCST).

Os pontos UCEP e LCEP são relativos ao desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor devido a variações de temperatura.

Figura 2.8 - Diagramas de fases de sistemas binários



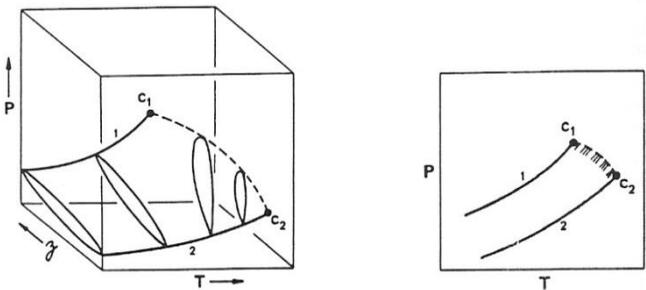
Fonte: Espinosa, (2001) apud Ndiaye, (2004).

2.5.1.1 Diagramas de Fases do Tipo I

Este tipo de diagrama ocorre quando os componentes da mistura binária possuem natureza química similar. Exemplos desse tipo de comportamento são observados em misturas de moléculas não polares como dióxido de carbono e oxigênio, metano e etano, metano e nitrogênio (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Poucos são os sistemas envolvendo substâncias polares que apresentam esse tipo de comportamento.

Um exemplo desse tipo de diagrama pode ser observado na Figura 2.9. A linha contínua que termina em C_1 representa a curva de pressão de vapor do componente puro 1. Da mesma maneira, a linha contínua que termina em C_2 , representa a curva de pressão do componente puro 2. C_1 e C_2 representam os pontos críticos de cada um dos componentes puros, sendo que a linha pontilhada refere-se aos pontos críticos da solução em diferentes composições fixadas da mistura envolvendo o componente 1 e 2 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 2.9 – Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I.



Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, (1999).

2.5.1.2 - Diagramas de Fases do Tipo II

Apresenta comportamento semelhante ao tipo I, porém, em temperaturas inferiores a temperatura crítica do composto mais volátil, ocorre a formação de uma imiscibilidade líquido líquido.

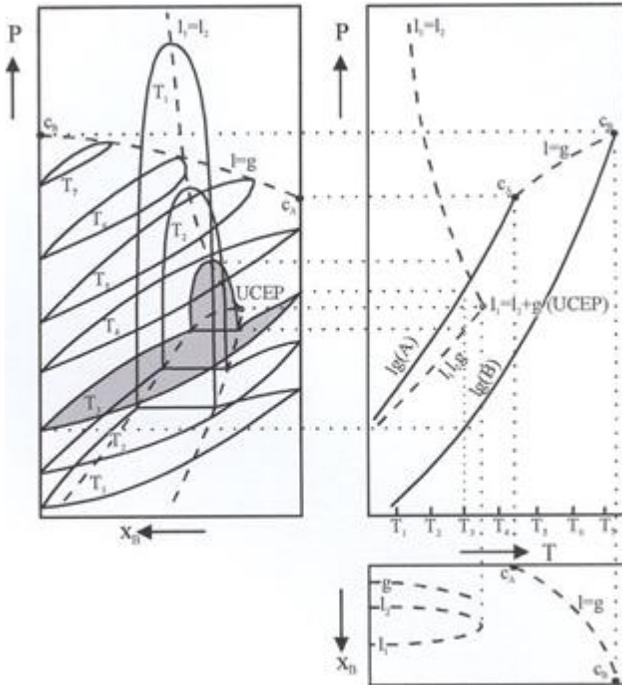
Na Figura 2.10, observa-se projeções $P-x$, $T-x$ e $P-T$ que demonstram esse tipo de comportamento. Estes diagramas estão relacionados entre si por meio de linhas pontilhadas. O diagrama $P-x$

mostra o comportamento de sete isotermas (aumentando de T_1 até T_7) sendo que T_1 , T_2 e T_3 além de equilíbrio líquido-vapor (ELV), exibem equilíbrio líquido-líquido (ELL), enquanto que as isotermas T_4 a T_7 exibem somente equilíbrio líquido-vapor.

As isotermas que se encontram abaixo das temperaturas críticas dos compostos A e B interceptam os eixos verticais nas pressões de vapor nos componentes puros. Em relação as isotermas que se apresentam acima do ponto crítico do componente A, têm-se um ponto crítico de mistura cada vez mais perto de B conforme aumenta-se a temperatura. A linha descontínua $l = g$ (apresentada nos três diagramas) que se estende de 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 PT, obtém-se a linha llg . O domínio característico do equilíbrio líquido-líquido vai diminuindo conforme a temperatura aumenta, até chegar ao ponto $l_1 = l_2 + g$ onde a segunda fase líquida desaparece, correspondendo á definição anteriormente dada ao ponto crítico terminal superior (UCEP) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004).

Figura 2.10 – 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 por meio 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).

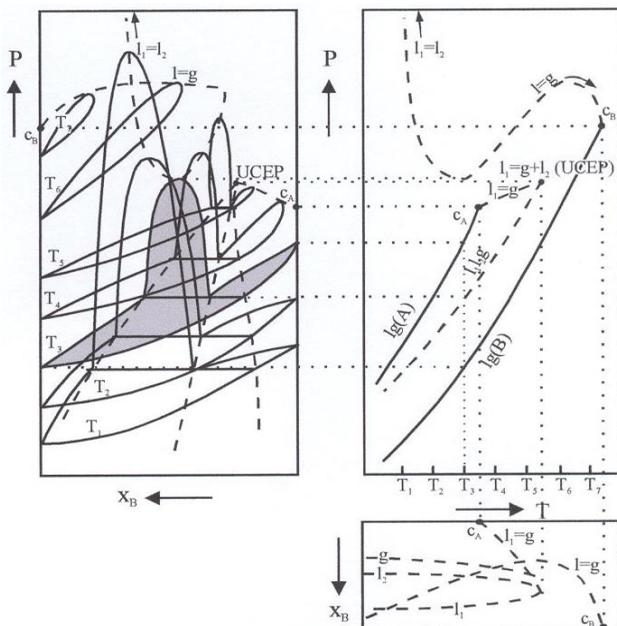
2.5.1.3 - Diagramas de Fases do Tipo III

Nos casos em que a imiscibilidade líquido-líquido da mistura é suficientemente grande, a região trifásica se apresenta em condições muito próximas às do ponto crítico do componente mais volátil. Nesses casos o eixo da linha crítica equilíbrio líquido-líquido é deslocado para temperaturas mais elevadas, podendo interceptar 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. Já o segundo ramo se inicia no ponto crítico do composto mais volátil interceptando a linha trifásica no ponto $l_1 = g + l_2$, que por definição corresponde a um ponto crítico superior terminal.

Os diagramas de tipo III caracterizam-se por resultarem da interseção de regiões de coexistência de fases, além de apresentarem uma linha divergente de pontos críticos. A figura 2.11 mostra a evolução da imiscibilidade líquido-líquido em diferentes temperaturas. Observa-se a partir do diagrama P - x 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 o ponto crítico do componente menos volátil (B) até a zona de alta pressão (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 2.11– Projeções P - x , P - T e T - x do diagrama de fases do Tipo III.

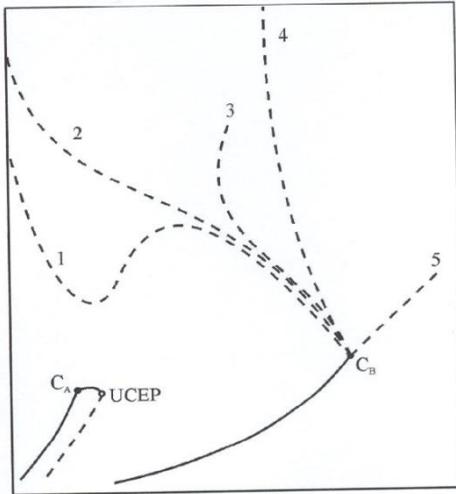


Fonte: Espinosa, (2001) apud Ndiaye, (2004).

Na figura 2.12 podemos observar como este locus pode variar bastante conforme aumenta as diferenças entre os componentes Estes

diagramas são típicos de misturas binárias envolvendo CO_2 com n-hexadecano, 2-5-hexanodiol e água.

Figura 2.12- Possíveis formas das linhas críticas $l = g$ e $l = l$ do diagrama do Tipo III.



Fonte: Ndiaye, (2004).

2.5.1.4 Diagramas de Fases do Tipo IV

Os diagramas do tipo IV são obtidos quando a linha dos pontos críticos dos diagramas de fases do tipo III se curvam interceptando a curva de equilíbrio trifásico l_1l_2g , obtendo-se então o diagrama de fase do tipo IV com três curvas críticas: $l_1 = g$, $l_2 = g$ e $l_1 = l_2$. Esse tipo de diagrama é similar ao do tipo V. Resultam 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, apresenta equilíbrio líquido-líquido, que desaparece no ponto $l_1 = l_2 + g$, correspondendo a um ponto crítico superior terminal (UCEP) ((BENDER, 2008; NDIAYE, 2004).

Na Figura 2.11 pode se observar que em altas temperaturas, ocorre outro ponto $l_1 = l_2 + g$, aparecendo no mesmo uma segunda fase líquida, o que caracteriza a presença de um ponto crítico inferior terminal (LCEP), o equilíbrio trifásico se estende até um terceiro ponto $l_1 = l_2 + g$ onde o desaparecimento de uma das fases líquida significa a presença de um

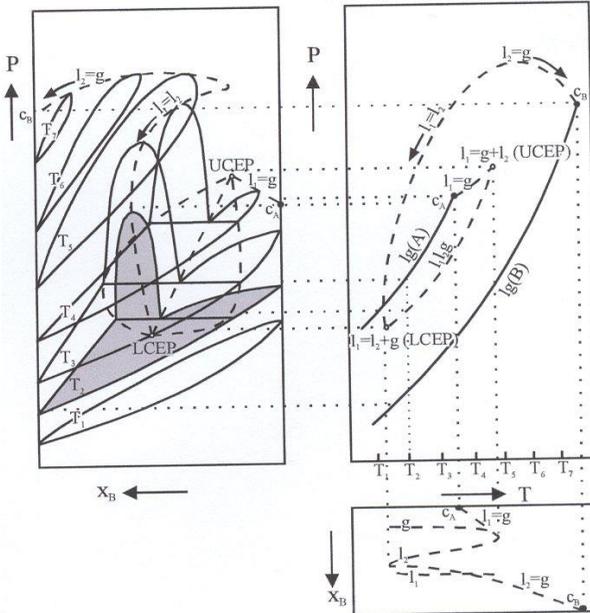
segundo ponto crítico superior terminal (UCEP). A parte da curva trifásica observada à baixa temperatura é semelhante ao comportamento dos diagramas do Tipo II (Figura 2.10), com a linha crítica $l_1 = l_2$ terminando em um UCEP, de modo que o comportamento da região de imiscibilidade l-l pode ser analisado a partir do diagrama P-x da Figura 2.10. O sistema CO_2 / n-tridecano exibe este tipo de comportamento (BENDER, 2008; NDIAYE, 2004).

2.5.1.5 - Diagramas de Fases do Tipo V

Diferentemente do tipo IV, nas misturas que apresentam comportamento tipo V, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP, apresentando o ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida. Nos diagramas do tipo V, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP.

Algumas misturas binárias de alcanos com grandes diferenças no tamanho da molécula exibem este tipo de comportamento. Como, por exemplo, 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. Na Figura 2.13 são demonstradas as projeções P-x, P-T e T-x para um sistema binário de comportamento pertencente ao Tipo V ((PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004).

Figura 2.13 – Projeções P - x , P - T e T - x do diagrama de fases do Tipo V

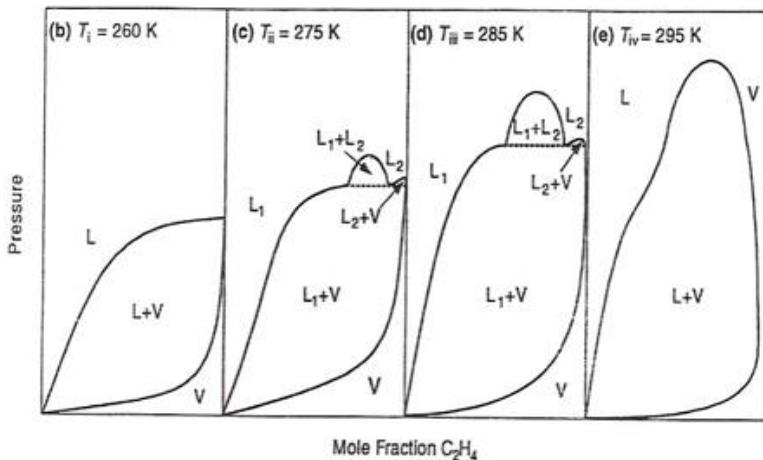


Fonte: Espinosa, (2001) apud Ndiaye, (2004).

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, Lichtenthaler e Azevedo, 1999), o qual pode ser visualizado na Figura 2.14, que a partir de diagramas P - x - y mostra que em temperaturas baixas ($T < T_c$ do etileno, $T_c = 9^\circ\text{C}$), observa-se comportamento de equilíbrio líquido-vapor. Porém, em temperaturas próximas à temperatura crítica do etileno, observa-se o aparecimento de transições líquido-líquido. A partir do aumento da temperatura a região de imiscibilidade líquido-líquido começa a diminuir até seu total desaparecimento.

Esse tipo de comportamento também foi observado por Bender (2008) no estudo do equilíbrio de fases envolvendo dióxido de carbono e o monômero ϵ -caprolactona. Próxima da temperatura crítica do CO_2 ($T_c = 31,04^\circ\text{C}$) foram encontrados transições de fases do tipo LL, e com o aumento da temperatura, essa região de imiscibilidade se reduz até o desaparecimento.

Figura 2.14 – Comportamento de fases do sistema etileno/metanol



Fonte: Praunzitz, Lichtenthaler e Azevedo, (1999).

2.5.1.6 - Diagramas de Fases do Tipo VI

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

Exemplos deste complexo tipo de comportamento são encontrados em misturas onde um (ou ambos) componente é auto-associado por ligações de hidrogênio. Um exemplo desse tipo é água/etanol. Nesse tipo de diagrama, a fase sólida ocorre a baixas temperaturas, não afetando o comportamento de fases. Nos diagramas nos quais ocorre uma região de imiscibilidade líquido-líquido, a linha trifásica “slg” pode interceptar a linha de equilíbrio “llg” causando modificações nos diagramas mostrados na Figura 2.8.

2.5.2 Métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases

O levantamento de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões pode ser obtido por diferentes métodos, sendo que a seleção da técnica mais adequada deve ser baseada em três principais fatores:

custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação. Essas medidas diretas de dados experimentais de equilíbrio de fases são uma importante fonte de informação, porém a obtenção desses dados experimentais é difícil (DOHRN; BRUNNER, 1995).

Dentre as técnicas utilizadas para a investigação do equilíbrio multifásico podemos destacar três categorias, de acordo com o método empregado para analisar a composição das fases ou a maneira que uma fase se desloca em relação a outra (DOHRN E BRUNNER, 1995; DARIVA, 2000).

- Métodos Dinâmicos: extrativo (saturação) e contínuo;
- Métodos Estáticos: sintéticos e analíticos;
- Métodos com recirculação.

Os métodos dinâmicos são aqueles nos quais ao menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os métodos dinâmicos são distinguidos quanto ao contato entre as fases envolvidas no sistema. No caso dos métodos estáticos, a principal característica é o sistema ser fechado. Quando temos o método estático analítico, a identificação da composição pode ser realizada pela retirada das amostras das fases em equilíbrio, já no método estático sintético, as análises são realizadas por técnicas não intrusivas (DARIVA, 2000).

Alguns autores classificam o método com recirculação como dinâmico, uma vez que ocorre escoamento de uma das fases, enquanto outros consideram o método como estático, devido às semelhanças na etapa em ocorre a retirada das amostras das fases em equilíbrio. O método com recirculação surgiu como uma melhoria aos métodos estáticos, porém, devido às semelhanças existentes com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem a classificação como tal (CORAZZA, 2002). O método com recirculação pode ser considerado como dinâmico, uma vez que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra, ou como estático pelas semelhanças na etapa em que ocorre a retirada das amostras das fases em equilíbrio (VIEIRA DE MELO, 1997).

As principais características do método estático sintético são que a célula de equilíbrio, uma vez carregada, permanece fechada até o equilíbrio ser atingido e as composições das fases em equilíbrio são determinadas indiretamente, sem a necessidade de amostragem. No início do experimento a composição global é conhecida, uma vez que são introduzidas na célula quantidades pré-determinadas de cada componente. Para que a solução fique homogênea, condições de temperatura e pressão são ajustadas. A célula é composta por uma janela de safira, que permite a visualização do seu interior, e um pistão que garante a variação do volume (de acordo com as condições de pressão).

O método consiste inicialmente do aumento da pressão do sistema até a formação de uma única fase, seguido da redução da mesma, até a formação de bolhas ou turvamento da solução (DEBIEN, 2014).

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

2.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA O EQUILÍBRIO DE FASES

Os cálculos referentes ao equilíbrio de fases consistem basicamente na determinação das condições de temperatura, pressão e composição nas quais ocorre o equilíbrio. Em um sistema multifásico e multicomponente, no qual se tem o equilíbrio mecânico e térmico, faz-se necessário o equilíbrio termodinâmico, ou seja, igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases. Os cálculos de fugacidade são feitos por meio de modelos termodinâmicos, sendo que 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; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A análise do comportamento de fases de misturas a altas pressões e a modelagem termodinâmica destes resultados vêm auxiliando na redução dos custos referentes a operação e projeto de plantas para separação e purificação, por meio da escolha de solventes, obtenção de uma sequência adequada de operações, além da otimização das dimensões das operações unitárias ligadas aos processos de separação, extração e reação com fluidos pressurizados. A assimetria molecular que existe 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 são as principais dificuldades encontradas para a representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições sub ou supercríticas (ORBAY; SANDLER, 1995).

Dentre os modelos termodinâmicos mais utilizados, podemos citar as equações de estado (EDE) cúbicas de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), que são provenientes da teoria de *van der Waals*. A utilização dessas equações de estado para a predição do comportamento

de fases é muito ampla, devido, em grande parte, a sua simplicidade matemática (MEDEIROS; TELLEZ-ARREDONDO, 2008).

2.6.1 Equações de Estado Cúbicas

São equações de estado cúbicas em volume, sendo obtidas a partir da função e partição generalizada de van der Waals usando as ferramentas da termodinâmica estatística, como apresentado por Sandler (1985). São modelos muito simples e eficientes para correlações de dados experimentais, destacando-se nesse grupo as equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PR) (PENG; ROBINSON, 1976). Essas equações integram o grupo dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões.

Atualmente, as equações SRK e PR são as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, por proporcionarem uma estrutura matemática relativamente simples, além de uma boa capacidade de predição para misturas compostas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. Por essa característica, a SRK e a PR se tornaram as equações preferidas para a modelagem de processos na indústria petroquímica, principalmente na descrição da fase orgânica das misturas.

É importante salientar que esses tipos de equações são baseados em modelos de natureza puramente empírica, sendo a adequação na descrição de sistemas, que se afastam da idealidade, por muitas vezes verificada na prática, por meio de tentativa e erro.

As equações de estado cúbicas tipo van der Waals podem ser representadas por meio da seguinte equação geral (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987)

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + qb^2} = 0 \quad (2.1)$$

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

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2.2)$$

onde P é a pressão absoluta do sistema, T a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases ideais e v o volume molar. Os coeficientes a e b da Equação 2.2, são definidos a partir de parâmetros de componentes puros. Para misturas, sistemas binários e multicomponentes, estes

parâmetros são combinados por meio de regras de misturas. Os parâmetros a e b para cada componente são calculados por meio da equação 2.3 e 2.4, respectivamente.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad (2.3)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.4)$$

Sendo ω o fator acêntrico, T_c a temperatura crítica e P_c , a pressão crítica

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. Uma das grandes contribuições de Soave foi deixar o parâmetro a dependente do fator acêntrico (ω), como pode ser visualizado na equação 2.3. De acordo com Elliot et al. (1999) a equação SRK tem a capacidade de prever, de forma satisfatória, propriedades críticas de misturas e o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo hidrocarbonetos, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

Peng e Robinson (1976) desenvolveram uma equação com o intuito de satisfazer as seguintes metas:

1. Os parâmetros devem ser expressáveis em termos de propriedades críticas e fator acêntrico;
2. O modelo deveria produzir razoável precisão próximo ao ponto crítico, particularmente para cálculos do fator de compressibilidade e densidade de líquidos;
3. As regras de mistura não devem empregar mais de um único parâmetro de interação binário, que deve ser independente da pressão, temperatura e composição;
4. A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural. (PENG; ROBINSON, 1976);

Fixados os valores de $u=2$ e $q=-1$, a Equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Equação 2.5) é obtida:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{[v(v+b) + b(v-b)]} \quad (2.5)$$

Onde P é a pressão absoluta do sistema; T é a temperatura absoluta; v é o volume molar, a é o chamado de parâmetro de energia, que fornece uma medida das forças de atração intermoleculares e b é chamado de parâmetro de covolume, uma medida do tamanho da molécula (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Para a equação de PR tem-se que:

$$a = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2) (1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (2.6)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

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

De acordo com Elliot e Lira (1999) a equação de PR é capaz de prever com precisão dados de equilíbrio líquido-vapor, já que a introdução do fator acêntrico ajuda a especificar a curva de pressão de vapor, visto que o mesmo é definido em função da pressão de vapor do composto em questão. O fator acêntrico é nulo para moléculas simetricamente esféricas, tais como argônio, xenônio. Valores diferentes de zero caracterizam moléculas que desviam da simetria esférica, portanto, 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 $T_r = 0,7$, conforme a Equação 2.8 (ELLIOT; LIRA, 1999).

$$\omega = -1,0 - \log_{10} P_r^{sat} |_{T_r=0,7} \quad (2.8)$$

Por essa razão, o fator acêntrico pode ser determinado para qualquer fluido a partir da T_c , P_c e uma única medida de pressão de vapor efetuada na $T_r = 0,7$. Os valores de T_c e P_c podem ser obtidos

experimentalmente ou por métodos de contribuição de grupo como os de Joback e Reid, (1987) e Constantinou e Gani, (1994).

Observando-se as Equações (2.1) a (2.8) podemos constatar que 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. Além disso é importante salientar que em uma mistura, parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}) para cada par de componentes presentes devem ser determinados.

A comparação entre as equações SRK e PR (Equações 2.2 e 2.5 respectivamente), mostra que ambas apresentam formas semelhantes, sendo as mesmas polinomiais cúbicas em relação ao volume do sistema. Por esse motivo, essas equações, juntamente com as EDEs precursoras de van der Waals e Redlich-Kwong, são comumente referidas como equações de estado cúbicas. Por apresentarem forma polinomial e serem cúbicas em relação ao volume, justificam a popularidade dessas equações, devido a sua relativa facilidade de resolução (BENDER, 2014).

Diversos são os trabalhos nos quais essas equações são utilizadas como, por exemplo, Gregorowicz (2008), que estudou o equilíbrio de fases do sistema L-lactídeo e dióxido de carbono a altas pressões. As transições observadas foram de equilíbrio líquido-vapor, sendo as mesmas modeladas utilizando a regra de mistura de van der Waals. Os resultados obtidos demonstraram que o modelo conseguiu prever satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor. Com a mesma regra de mistura e equação de PR, Bender et al. (2010) conseguiram representar de forma satisfatória o comportamento de fases de sistemas binários contendo lactonas (ϵ -caprolactona, γ -caprolactona e δ -caprolactona) em dióxido de carbono.

No trabalho de Bender (2014) foi possível observar que, para os sistemas propano + L-lactídeo + etanol e dióxido de carbono + L-lactídeo + etanol, a melhor abordagem foi aquela em que os dados foram modelados utilizando PR com as regras de mistura van der Waals biparamétrica e de Wong-Sandler. Nesse caso a regra de mistura de Wong-Sandler obteve resultados mais satisfatórios.

2.6.2 Regras de Misturas

O cálculo dos parâmetros de energia (a) e de correção do volume (b) das equações de estado cúbicas para os componentes puros pode ser realizado individualmente. Entretanto, em sistemas que possuem mais de um componente, se faz necessária a utilização de uma regra de mistura,

que são equações que relacionam os pares de componentes presentes na mistura (BENDER, 2014). Na sequência são apresentadas as regras de misturas utilizadas neste trabalho:

2.6.2.1 van der Waals (vdW2)

A regra de mistura de *van der Waals*, também conhecida como regra de mistura quadrática, pode ser apresentada como: uniparamétrica (vdW1), apresentando somente um parâmetro de interação binária (k_{ij}) para obtenção do parâmetro a ; ou biparamétrica (vdW2), onde dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) para a obtenção dos parâmetros a e b , respectivamente (BENDER, 2014).

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (2.9)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (2.10)$$

O termo encontrado na Equação 2.9 a_{ij} é conhecido como parâmetro atrativo entre as moléculas dos componentes i e j , e o termo encontrado na Equação 2.10, b_{ij} , representa o parâmetro de repulsão entre as moléculas do sistema. Para o cálculo de a_{ij} e b_{ij} , as seguintes regras de combinação são comumente utilizadas (ORBAY; SANDLER, 1998).

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.11)$$

$$b_{ij} = 0.5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (2.12)$$

onde a_{ii} , a_{jj} , b_{ii} e b_{jj} são parâmetros dos componentes puros, e k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. k_{ij} está relacionado a energia de atração entre as moléculas da

mistura, a_{ij} e l_{ij} é associado a energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}) (BENDER, 2014).

2.6.2.2 Wong-Sandler (WS)

Essa regra de mistura foi desenvolvida por Wong e Sandler (1992), sendo que combina uma equação de estado (EDE) cúbica com um modelo de energia em excesso (G^E). A regra de mistura de WS se encaixa na classe dos modelos denominados EDE/ G^E . Esses tipos de modelos incorporam na regra de mistura das EDE cúbicas modelos de coeficiente de atividade como Wilson, NRTL (*Non-Randon-Two-Liquid*), UNIQUAC (*Universal-Quase-Chemical*) e UNIFAC (UNIFAC-Functional-group-Activity-Coefficients). Por meio dessa combinação, tem-se a possibilidade de um aumento na aplicação em equações cúbicas de estado, sendo a utilização indicada para prever o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, incluindo fluidos que trabalham em condições supercríticas e sistemas muito complexos. Além do que, resultados para sistemas com baixas e altas densidades podem ser representados adequadamente, sem dependência da densidade do sistema (WONG; SANDLER, 1992).

Castier e Sandler (1997a), apresentaram a combinação da equação de estado de van der Waals com um modelo G^E (NRTL), sendo utilizada a regra de mistura Wong-Sandler, investigando-se a influência dos parâmetros do modelo sobre as formas dos diagramas de fases próximos da região crítica. Os mesmos autores, Castier e Sandler (1997b), compararam os dados obtidos no primeiro trabalho, apresentando a combinação da EDE de PR modificada com o modelo NRTL utilizando também a regra de mistura de Wong-Sandler. Com esses estudos, os autores conseguiram demonstrar que os modelos utilizados foram capazes de prever o comportamento crítico de sistemas não-ideais em altas pressões.

Na determinação dos parâmetros a e b , proposta por Wong e Sandler (1992), a regra de mistura foi derivada impondo que o cálculo da energia livre de Helmholtz em excesso na EDE à pressão infinita ($\alpha_{\infty}^{E,EDE}$), seja igual a mesma propriedade calculada a partir de um modelo de energia livre em excesso, assim como NRTL, isto é:

$$\alpha_{\infty}^{E,EDE} = \alpha_{\infty}^E \quad (2.13)$$

Os parâmetros a e b são dados a partir das seguintes equações apresentadas por Castier e Sandler, (1997b):

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1-D} = Db \quad (2.14)$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (2.15)$$

$$D = \frac{a_{\infty}^E}{cRT} + \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_{ii}}{RT b_i} \quad (2.16)$$

Para a EDE-PR a constante c é:

$$c = -\frac{1}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}) \quad (2.17)$$

$$a_{\infty}^E = \underline{G}^{Ex(T,P,X)} \quad (2.18)$$

$$Q = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (2.19)$$

A regra de mistura de WS utilizada neste trabalho foi a mesma utilizada no estudo proposto por (Bender, 2014), com o modelo NRTL para o cálculo da energia livre molar de Gibbs em excesso, de acordo com a Equação 2.20.

$$\left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = \frac{1}{2} (b_{ii} - b_{jj}) - \frac{\sqrt{a_{ii} a_{jj}}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (2.20)$$

O modelo NRTL foi proposto por Renon e Prausnitz (1968) e tem sua fundamentação no conceito de composição local possuindo três parâmetros ajustáveis (Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} e α_{ij}). A equação para o modelo NRTL é apresentada na equação 2.21.

$$\frac{G^{EX}}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{nc} G_{lj} x_l} \quad (2.21)$$

onde G_{ij} e G_{ji} são dados pelas Equações 2.22 e 2.23, e τ_{ij} e τ_{ji} são calculados pelas Equações 2.24 e 2.25, respectivamente.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.22)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (2.23)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (2.24)$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad (2.25)$$

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. 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. Quando o parâmetro α_{ij} é nulo a mistura é completamente randômica e o modelo NRTL se reduz ao modelo de Margules de dois sufixos. No entanto, para vários 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; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo NRTL é dado pela Equação 2.26.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{nc} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \right) \quad (2.26)$$

2.6.3 Estimativa dos Parâmetros do Modelo PR (WS)

A necessidade de representações precisas das propriedades físicas de substâncias envolvidas em processos químicos estimulou o desenvolvimento de novos modelos moleculares recentemente. Todavia, essas equações de estado requerem um número de parâmetros ajustáveis que são obtidos a partir de uma correlação com dados experimentais. Para isso, se faz necessário um método de otimização adequado para os cálculos de regressão utilizados na determinação desses parâmetros.

Entretanto, devido a não linearidade dos modelos termodinâmicos com relação aos parâmetros, torna-se fundamental a utilização de uma técnica eficiente para a otimização desses parâmetros. Essa otimização é alcançada pela minimização da função objetivo que, inicialmente, pode ser feita por qualquer método, sendo que seu resultado não deveria ser influenciado no processo de estimativa, já que o mínimo dessa função objetivo seria independente do método usado para a sua obtenção. Todavia, devido a fatores como o alto grau de não linearidade dos modelos e a presença de mínimos locais, a escolha do método pode ser determinante para a estimativa dos parâmetros.

Os métodos de otimização podem ser divididos em duas classes: métodos determinísticos e métodos estocásticos. Os métodos determinísticos utilizam derivadas da função, sendo muito dependentes da estimativa inicial. Portanto, podem convergir para mínimos locais. Esses métodos se destacam pelo alto grau de convergência e precisão.

Destacam-se dentro desta classe os chamados métodos de Newton. Dentre eles, o método de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963 apud SCHWAAB, 2005), que 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. Na estimativa dos parâmetros das equações de estado, a função objetivo é raramente convexa, apresentando normalmente múltiplos mínimos locais. Por essa razão, os métodos citados têm uma grande inclinação a encontrar um mínimo local, caso ocorra uma inicialização (*initial guess*) inapropriada.

Os métodos estocásticos têm como principal característica a independência de estimativas iniciais, tendo uma busca aleatória dentro de uma região definida para os parâmetros e a fácil implementação. Esse tipo de algoritmos também se caracteriza pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, aumentando-se a possibilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo. Os métodos estocásticos que apresentam maior destaque são: Simulated Annealing, PSO (Particle Swarm Optimization) e Algoritmo Genético (SCHWAAB, 2005).

Um dos maiores problemas da minimização de uma determinada função objetivo diz respeito a não convergência para o melhor ponto de mínimo local ou global. Nesses casos, o modelo não representaria a precisão desejada, já que o melhor conjunto de parâmetros não foi obtido. Além de que a utilização de parâmetros inadequados pode diminuir a capacidade de um modelo reproduzir condições específicas do equilíbrio de fases, como misturas não ideais, que sejam azeotrópicas ou que exibam equilíbrio líquido-líquido em sistemas parcialmente miscíveis (GAU; BRENNECKE; STADTHERR, 2000).

Consequentemente, o modelo poderia estar apresentando um resultado impreciso, além de poder reproduzir um resultado fisicamente incorreto. Devido a essas dificuldades, os métodos estocásticos surgem como uma alternativa promissora, já que são robustos e de simples implementação computacional (BEHZADI; GHOTBI; GALINDO, 2005; RANGAIAH, 2001).

2.6.4 Formulação do problema de equilíbrio

Para a solução de problemas de equilíbrio de fases o critério de equilíbrio se baseia na igualdade de potenciais químicos entre as fases que se encontram em equilíbrio. O critério de potencial químico pode ser observado na Equação 2.27, podendo ser expresso utilizando-se um função auxiliar, como a fugacidade (Equação 2.28).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.27)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.28)$$

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.

Portanto, diferentes fases α e β nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte tem o mesmo valor em todas as fases. Este é o critério de equilíbrio utilizado na solução de problemas envolvendo equilíbrio de fases. Para o caso específico do equilíbrio líquido-vapor multicomponente, a Equação 2.28 pode ser assim escrita:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (2.29)$$

As Equações 2.28 ou 2.29 podem ser expressas em termos de duas formulações: formulação gamma-phi (γ - ϕ) ou formulação phi-phi (ϕ - ϕ).

2.7 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE

De acordo com resultados promissores apresentados na literatura, a síntese de poliésteres alifáticos via e-ROP de lactonas e macrolactonas tem se apresentado como uma rota promissora, visto que gera produtos com propriedades para aplicação em diversos setores da indústria, principalmente nas áreas biomédica, farmacêutica e de alimentos. Esses poliésteres devem atender aos requisitos relacionados a cada setor, principalmente no que diz respeito à degradabilidade, resistência mecânica e maleabilidade.

Embora o objetivo da maioria dos processos de produção de polímeros, ou de qualquer outro segmento, seja a obtenção de um produto final com alta qualidade e aceitabilidade pela indústria, muitos processos

convencionais para o desenvolvimento de biomateriais utilizam solventes e catalisadores tóxicos, que acabam limitando a sua utilização.

Nesse contexto, a maioria dos trabalhos reportados na literatura sobre a polimerização do poliéster de poli (ω -pentadecalactona) utiliza o tolueno como solvente, que é altamente tóxico, e possui uma enorme dificuldade de ser eliminado do produto final devido ao seu alto ponto de ebulição (110 °C). Por essa razão, faz-se necessário a utilização de novos solventes que remetam a um processo *ecofriendly*. Com esse intuito, a utilização do dióxido de carbono como solvente tem recebido atenção em estudos relacionados à produção de polímeros biodegradáveis.

A poli (ω -pentadecalactona) pode ser considerada como um material com características semelhantes com o polietileno de baixa densidade, com a vantagem de possuir um grupo éster em sua cadeia principal, possibilitando a sua hidrólise e conseqüentemente aumentando a sua biodegradabilidade. A polimerização da poli (ω -pentadecalactona) em meio supercrítico foi reportada recentemente por Polloni et al. (2016), entretanto nenhum trabalho envolvendo o estudo de equilíbrio de fases da ω -pentadecalactona foi encontrado na literatura.

O conhecimento da fenomenologia envolvida nos processos que utilizam solventes e catalisadores não tóxicos é essencial para a compreensão do comportamento de fases de misturas em altas pressões, nos quais duas ou mais fases coexistem. Por essa razão, para o desenvolvimento e a conseqüente aplicação de novas técnicas de separação, o estudo do comportamento do equilíbrio de fases do sistema é essencial, além da predição do mesmo por meio de modelos matemáticos, que auxiliam na definição das operações unitárias mais vantajosas para um sistema.

Assim, com base no sucesso da utilização de fluidos pressurizados nas reações de polimerização, e visando a necessidade de produção de novos materiais poliméricos biodegradáveis, biocompatíveis, biorreabsorvíveis, justifica-se o estudo do equilíbrio de fases da ω -pentadecalactona em meio supercrítico utilizando dióxido de carbono como solvente.

A avaliação de dados de equilíbrio de fases envolvendo fluidos pressurizados (CO₂) com qualquer tipo de macrolactona ainda não foi reportada na literatura, o que caracteriza o caráter inovador desse trabalho. Outro fator que deve ser salientado é a utilização de cossolventes (diclorometano e clorofórmio) nas mesmas razões mássicas nas quais é conduzida a polimerização, buscando a compreensão da influência dos mesmos quanto às pressões de transição e manutenção de um sistema homogêneo.

Em grande parte dos estudos de sistemas compostos por CO₂ e monômeros, o teor de umidade deste não é contabilizado, nem na composição do sistema nem na modelagem termodinâmica. Entretanto, a depender do percentual de água contido no monômero, mudanças nas transições de fase do sistema podem ser observadas. Assim, buscando descrever os sistemas avaliados da melhor maneira possível, foi considerada a água como um componente, tanto na determinação da composição do sistema quanto na modelagem.

Nesse sentido, na próxima seção são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção dos dados experimentais do equilíbrio de fases dos sistemas avaliados nesse estudo.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O monômero ω -pentadecalactona, 1-oxa-2-ciclohexadecanona (n^o CAS 106-02-5) utilizado para obtenção dos dados de equilíbrio de fases a alta pressão foi adquirido de Sigma-Aldrich (EUA). O composto não sofreu nenhum tratamento antes dos experimentos e foi mantido sob refrigeração em atmosfera inerte, para que não sofresse qualquer tipo de alteração por consequência da luz ou calor. O conteúdo de água presente neste monômero foi determinado pelo método de Karl Fischer (Quimis) sendo de 2,1 %, em massa. Para comparação e avaliação da importância da água no sistema, alguns experimentos foram conduzidos com o monômero seco a 60 °C em uma estufa a vácuo (0,1 bar) por 72 h, resultando em um teor de água de 0,56 %, em massa. Antes de cada experimento, a quantidade de ω -pentadecalactona seca necessária para conduzir cada ensaio foi armazenada em um frasco selado sob atmosfera de nitrogênio. Na Tabela 3.1 são apresentadas as características do monômero utilizado neste trabalho.

Tabela 3.1 - Características do monômero ω -pentadecalactona.

Monômero	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Estrutura molecular	Pureza (%)
ω -pentadecalactona	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240,38		98,0

O dióxido de carbono (99,9% de pureza mínima, fase líquida) foi adquirido na White Martins S/A (Brasil) em cilindro de 25 kg. O diclorometano e clorofórmio (99,8 % de pureza mínima) foram adquiridos de Sigma-Aldrich (EUA).

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização através de uma janela de safira, baseada no método estático sintético, sendo que a unidade utilizada é similar àquelas apresentadas por Lanza

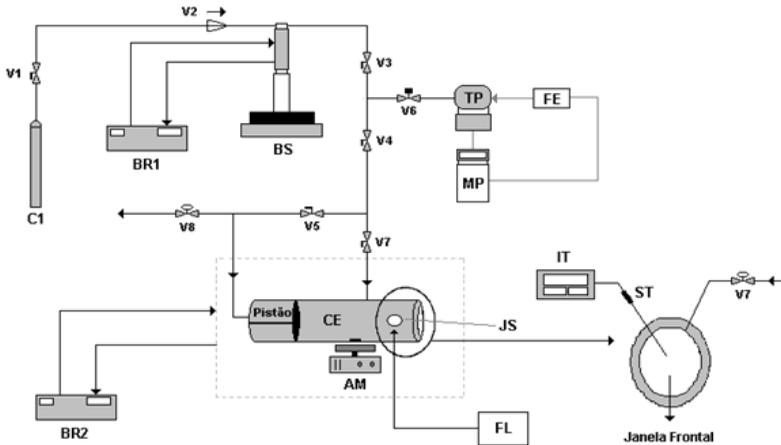
(2004), Bender (2014) e Rebelatto et al., (2015). As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam, respectivamente, o aparato experimental e o diagrama esquemático deste.

Figura 3.1 – Aparato experimental



Fonte: do Autor

Figura 3.2 – Diagrama esquemático do aparato experimental.



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

As siglas apresentadas na Figura 3.2 representam: **C1**: reservatório de solvente (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 seringa 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, posicionada 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

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento tem início com a carga da bomba com o solvente (dióxido de carbono) armazenado no cilindro. Ocorre então a transferência do solvente do cilindro (C1) para a câmara interna da bomba (BS). No interior da câmara da bomba é adicionado uma grande carga de solvente, que será utilizado como componente do sistema, além de atuar como fluido pressurizador.

A pressão da bomba é então ajustada em 150 bar, e a temperatura do banho de recirculação (BR1) mantida em 7 °C, pois nessas condições o valor da densidade do CO_2 é conhecido, já que a bomba controla apenas o volume adicionado, e não a massa. As válvulas V3 e V4 são abertas para que ocorra a pressurização de toda a linha.

Durante a estabilização do fluxo de CO_2 no sistema, inicia-se a montagem da célula de equilíbrio. Primeiramente, é realizado o ajuste do pistão, de forma que esse possa deslizar no interior da célula e ao mesmo tempo vedar a passagem de fluido da parte frontal para a parte traseira e vice-versa. No interior da célula é colocada a barra de agitação magnética para a posterior homogeneização do sistema, e então adiciona-se a massa de monômero desejada. Em seguida, é realizada a manipulação das roscas de fechamento e a célula é posicionada sobre o agitador magnético. Nos sistemas que envolvem a adição de cossolventes esses são medidos e

adicionados à célula com o auxílio de uma seringa, através do orifício onde posteriormente é conectado o termopar.

No método estático sintético devemos conhecer a composição global do sistema em estudo. Na medida gravimétrica do monômero e dos solventes diclorometano e clorofórmio foi utilizada uma balança analítica (Shimadzu, Modelo AY220) com precisão de 0,0001 g. A fim de obter a composição desejada do sistema é necessário conhecer o volume de solvente que é transferido. A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado, que permite determinar o volume de solvente que é transferido ao sistema, desde que as condições de pressão e temperatura sejam conhecidas. O volume de CO₂ que é transferido para a célula é calculado por meio do decréscimo do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V7. Nesse momento, a temperatura e a pressão do sistema são mantidas constantes durante a carga do CO₂, para que a massa do solvente adicionada possa ser computada com base em sua densidade. Antes da válvula V7 ser aberta, é importante que ocorra a estabilização do fluxo da bomba ($\pm 0,01 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Após esse período, a válvula de alimentação é aberta lentamente, promovendo a carga de solvente na célula, até que se atinja o valor desejado.

Posteriormente à carga de CO₂, a pressão da bomba é reduzida (55 bar) e a válvula V5 é aberta para que o fluido entre em contato com o fundo do pistão. Inicia-se então a agitação da mistura e o sistema de aquecimento por meio do banho com recirculação para aquecimento da célula (BR2) é acionado. O banho de recirculação é conectado à célula encamisada por meio de mangueiras de silicone, sendo que a água contida no BR2 é aquecida e bombeada por meio de uma bomba de recirculação até a camisa da célula, aquecendo-a até que se atinja o valor desejado para o experimento.

No interior da célula, a captação da temperatura ocorre por meio do termopar (ST), cujo valor é representado no indicador de temperatura (IT). O termopar e o indicador foram previamente calibrados de modo que a temperatura do sistema sempre fosse baseada no indicador (IT). As temperaturas variaram de 40 a 70 °C, sendo que as primeiras medidas são realizadas na temperatura de 40 °C, e as outras temperaturas são avaliadas na sequência (50, 60 e 70 °C).

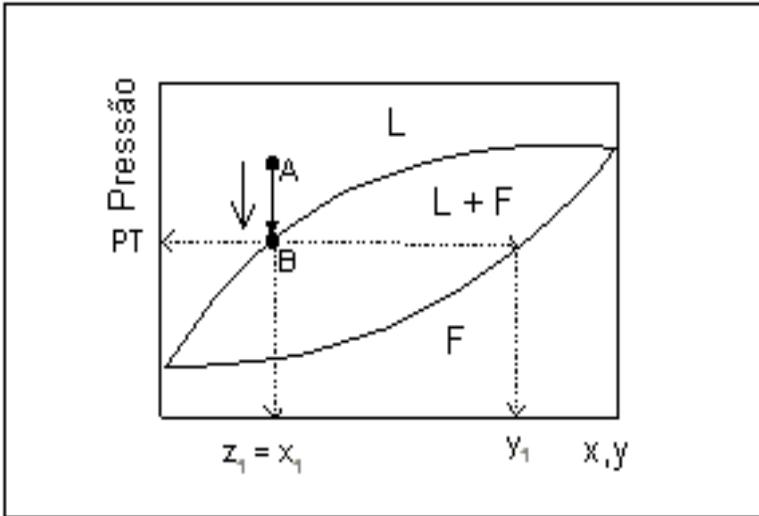
O experimento tem início com o aumento da pressão da bomba, deslocando o pistão até que a mistura se torne uma fase única. (ponto A na Figura 3.3). A temperatura é mantida constante e o sistema permanece sob constante agitação, e, posteriormente, inicia-se a depressurização do sistema até o surgimento de uma segunda fase (ponto B da Figura 3.3), sendo que ao menor sinal de mudança de fase a depressurização é

interrompida, aguardando-se alguns minutos até a estabilização do sistema e identificação do tipo de transição entre as fases segregadas. Anota-se o valor de pressão de transição e pressuriza-se o sistema novamente para a repetição do experimento. O processo de despressurização é realizado por um gradiente de pressão na ordem de $3 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo esse procedimento experimental repetido por, no mínimo, 3 vezes para a avaliação da reprodutibilidade da metodologia e a obtenção de um valor médio da pressão de transição à temperatura e composição global constantes.

Quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula, a transição é denominada ponto de bolha. Já quando uma fina névoa e/ou gotículas de líquido surgem dentro da célula a transição é denominada ponto de orvalho. Em ambos os casos, a composição da fase predominante é considerada igual à composição global da mistura, considerando-se a quantidade de massa na segunda fase desprezível.

Nos casos em que ocorre equilíbrio líquido-líquido (ELL) identifica-se o ponto de transição a partir do surgimento de uma nova fase, que se estende por todo o topo da célula, seguido do turvamento completo do sistema. A despressurização segue até o surgimento de uma terceira fase vapor no topo da célula caracterizando o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). A obtenção dos pontos de ELL e ELLV é bastante complicada devido ao prolongado tempo necessário para a segregação das fases. Em geral, aguarda-se cerca de 10 min com a pressão estagnada até o surgimento da fase líquida no topo da célula para a medida do ponto.

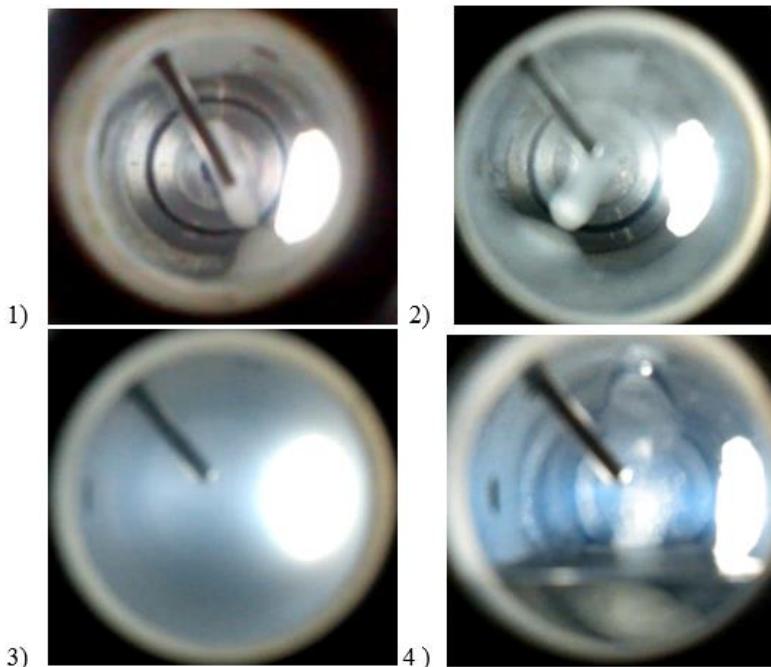
Figura 3.3– Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. PT = Pressão de Transição; z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida.



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

Na Figura 3.4 temos a vista interna frontal da célula de equilíbrio com as diferentes regiões no equilíbrio de fases. Nessa figura é possível observar as diferentes transições de fase: 1) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PB; 2) Início da transição de fase líquido \rightarrow vapor, ELV-PO; 3) Início da transição de fase líquido \rightarrow líquido, ELL; 4) Início da transição de fase líquido-líquido \rightarrow líquido-líquido-vapor, ELLV.

Figura 3.4 – Visualização dos tipos de transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio. 1) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB; 2) Início da transição de fase líquido → vapor, ELV-PO; 3) Início da transição de fase líquido → líquido; 4) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV.



Fonte: do Autor.

No término da medida de cada ponto experimental, repete-se o procedimento aumentando-se a temperatura, conforme indicado anteriormente. Assim, com uma composição global constante, é possível obter uma curva P-T para o sistema em estudo.

No final dos experimentos é realizada a descarga da unidade experimental. Esse procedimento é realizado porque não é aconselhável manter o solvente na câmara da bomba, pois com o aumento da temperatura logo após o desligamento do banho (BR1) ocorre a expansão do CO₂, levando a problemas na vedação da bomba. Após a descarga do solvente, a célula de equilíbrio é desconectada da unidade e inicia-se o processo de limpeza, normalmente com água quente e detergente, removendo os resíduos do seu interior e das conexões. Para facilitar a higienização, a célula é submetida a uma segunda lavagem com álcool

efílico e posteriormente submetida à secagem com o auxílio de ar comprimido.

O desvio padrão experimental da pressão média (σ) que representa a dispersão dos resultados é dado pela Equação 3.1.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n-1}} \quad (3.1)$$

Onde, n representa o número de pontos experimentais 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.

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

3.4.1 Formulação do problema de equilíbrio

Como descrito na seção 2.6.5, são duas as formulações possíveis para a resolução de problema do equilíbrio de fases. Neste trabalho, a formulação utilizada foi a phi-phi (φ - φ), já que em testes preliminares a formulação gamma-phi (γ - φ) não demonstrou resultados satisfatórios. A fim de facilitar a compreensão e justificar o uso da abordagem escolhida as duas formulações são detalhadas a seguir.

Formulação gamma-phi (γ - φ)

Os modelos utilizados para a as fases líquidas e vapor são diferentes. Dessa maneira a equação 3.3 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 (Equação 3.2).

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i \quad (3.2)$$

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 3.2 é calculado a partir de modelos de G^E como aqueles apresentados na seção 2.5.3. 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. A abordagem gamma-phi é apropriada para pressões baixas a moderadas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Formulação phi-phi (φ - φ)

Esse tipo de formulação permite que ambas as fases sejam modeladas pela mesma equação de estado, já que a formulação gamma-phi é indiferente à pressão na fase líquida. O critério de isofugacidade conduz às formulações phi-phi (φ - φ), ou configuração simétrica, sendo que a Equação 3.3 pode ser escrita como

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad \text{ou} \quad y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, \underline{y}) = x_i \hat{\phi}_i^l(T, P, \underline{x}) \quad (3.3)$$

Por estas razões, a abordagem phi-phi é preferencialmente empregada para cálculos de ELV a altas pressões (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

3.4.2 Estimativa dos Parâmetros do Modelo PR (WS)

Testes preliminares demonstraram que a Equação de estado de PR apresentou resultados satisfatórios em comparação com a equação de estado de SRK, sendo por esta razão, selecionada para a realização da modelagem. Primeiramente, a equação de Peng Robinson foi testada com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2) não apresentando uma predição satisfatória ao sistema; então, posteriormente, foi investigada a capacidade da predição do modelo PR empregando a regra de mistura de Wong-Sandler.

Da mesma forma, testes preliminares em relação aos coeficientes de atividade para o cálculo da energia molar de Gibbs em excesso ($G^E(T,P,x)$), utilizando os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, demonstraram uma melhor predição dos dados quando empregado o modelo NRTL. Quando utilizado o modelo PR com a regra de mistura de WS – empregando o modelo de NRTL para o cálculo de G^E - os seguintes parâmetros de interação binária precisam ser ajustados aos dados experimentais: Δg_{ij} , Δg_{ji} , K_{ij} e α_{ij} .

Esses parâmetros de interação binária foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran apresentado por Ferrari et al. (2009)

e Bender (2008). No programa, a função objetivo (FO) é convergida por meio de dois algoritmos numéricos de otimização. Inicialmente, o algoritmo realiza uma busca inicial para os valores dos parâmetros com o método estocástico enxame de partículas (PSO, do inglês, *Particle Swarm Optimization*), e posteriormente o algoritmo aprimora a busca por meio do algoritmo de otimização Simplex. O programa utilizado na estimativa permite a opção de operar com apenas um deles ou ambos em sequência, que foi a opção adotada nesse trabalho. Quando os dois são utilizados em sequência, inicia-se sempre pelo PSO seguido do Simplex. Primeiramente, os valores obtidos pelo método PSO são fornecidos como estimativas iniciais para o método determinístico Simplex. Dessa maneira, essa segunda etapa teve como objetivo refinar a busca encontrada inicialmente pelo método PSO, com o intuito de reduzir a possibilidade da convergência para um mínimo local.

A qualidade dos parâmetros obtidos foi avaliada pelo valor final da função objetivo que é apresentada na equação 3.4.

$$FO = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2 \quad (3.4)$$

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

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as pressões calculadas e as experimentais foram feitas por meio do desvio quadrado médio, *rmsd*, do inglês *root mean square deviation*, e desvio absoluto, *AD*, do inglês *absolute deviation*, os quais foram calculados pelas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente.

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{Calc} - P_i^{Exp})^2}{nobs}} \quad (3.5)$$

$$AD = \sum_i^{nobs} \frac{|P_i^{Calc} - P_i^{Exp}|}{nobs} \quad (3.6)$$

Na modelagem dos sistemas avaliados, a água foi considerada um componente já que o valor de 2,1% em massa no monômero, correspondia a um valor de aproximadamente 22% em base molar. Com o monômero seco, o teor de água correspondeu a 0,56% em massa, ou 7% em base molar. Portanto, no processo de modelagem, o sistema

pseudobinário foi considerado ternário e o sistema pseudoternário foi considerado quaternário.

Para os sistemas ternários o caminho empregado foi o ajuste de todos os parâmetros de interação utilizando os dados experimentais.

Devido às dificuldades encontradas na modelagem dos sistemas quaternários, os parâmetros previamente obtidos do sistema CO₂ + ω-pentadecalactona + água (sem secagem) foram mantidos. Portanto, para os sistemas quaternários não foi realizado o ajuste entre os parâmetros binários CO₂ - ω-pentadecalactona, CO₂ - água e ω-pentadecalactona - água, sendo ajustados os parâmetros CO₂ - clorofórmio, ω-pentadecalactona - clorofórmio e água - clorofórmio para o quaternário com clorofórmio. Da mesma maneira, no quaternário com diclorometano como cossolvente foram mantidos os parâmetros obtidos do sistema ternário e foram ajustados CO₂ - diclorometano, ω-pentadecalactona - diclorometano e água - diclorometano. Adotou-se ainda um parâmetro de dependência da temperatura (k_{ij}) que pode ser observado na Equação 3.7:

$$K_{ij} = \beta_{ij} + \theta_{ij} \cdot 10^3 / T \quad (3.7)$$

As propriedades críticas (T_c e P_c), o fator acêntrico (ω) e a massa molar das substâncias utilizadas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades críticas, fator acêntrico e massa molar dos componentes

Substância	T_c /K	P_c /bar	ω	M_w /g·mol ⁻¹
Dióxido de Carbono ^a	304,10	73,80	0,2390	44,010
Clorofórmio ^a	536,40	53,7	0,218	119,38
Diclorometano ^a	510,0	60,8	0,1990	84,93
ω-pentadecalactona ^{b,c}	551,6 ^b	23,3 ^b	3,5186 ^c	240,38
Água ^a	647,3	221,2	0,344	18,015

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

^a Poling et al. (2001).

^b Lyndersen, (1955).

^c Calculado a partir da definição do fator acêntrico do Pitzer usando dados experimentais de pressão de saturação (Emel'yanenko et al., 2011).

Cabe salientar que o cálculo do fator acêntrico (ω) da ω-pentadecalactona também foi estimado pelos métodos de contribuição de grupos de Constantinou e Gani (1994) e Joback e Reid (1987), e por meio da definição do próprio fator acêntrico (Equação 2.8). Para a obtenção dos

valores de ω , a partir da equação (2.8) 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. (2011). Nesse trabalho, as pressões de vapor foram medidas até a temperatura de 378 K, porém, na T_r de 0,7 ($T_r = T/T_c$), temos: $T = 551,6K \cdot 0,7 = 386 K$, sendo 551,6 K a temperatura crítica. Por essa razão, a Equação de Antoine foi empregada para correlacionar os valores medidos. Com os valores das constantes de Antoine (A, B e C) (Equação 3.8) foi possível encontrar a pressão de vapor à temperatura de 386 K. Esses valores podem ser observados na tabela 3.3.

$$\ln (P^{sat})= A-B/(T+C) \quad (3.8)$$

Sendo a P^{sat} em Pa e a T em K.

Tabela 3.3 - Constantes da Equação de Antoine (Eq. 3.8) para ω -pentadecalactona.

A^b	B^b	C^b	R^a
16,85246	-3063,95	-142,864	0,999

^a Coeficiente de correlação;

^b Calculado a partir dos dados experimentais da pressão de saturação (Emel'yanenko et al., 2011)

Comparando a capacidade de predição da EDE-PR empregando as três alternativas para o cálculo do fator acêntrico, observou-se que a estimativa calculada pela definição da equação 2.8 apresentou a melhor previsão do sistema ternário dióxido de carbono + ω -pentadecalactona + água. Assim, o valor do fator acêntrico para a ω -pentadecalactona utilizado neste trabalho foi aquele obtido por meio da equação 2.8 e pode ser observado na Tabela 3.2.

CAPÍTULO 4: DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTA PRESSÃO PARA SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO, ω -PENTADECALACTONA, CLOROFÓRMIO E ÁGUA

High-pressure phase equilibrium data for systems containing carbon dioxide, ω -pentadecalactone, chloroform and water

ABSTRACT

Experimental phase equilibrium data for the pseudobinary system involving carbon dioxide + ω -pentadecalactone and for the pseudoternary system involving carbon dioxide + ω -pentadecalactone + chloroform have been measured in order to provide fundamental information 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 313 to 343 K, system pressure between 5.4 and 26.1 MPa and different mass ratios of chloroform to (ω -pentadecalactone) (0.5:1, 1:1 and 2:1). Phase transitions of vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-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.

Keywords: Lactones; 1-oxa-2-cyclohexadecanone; phase behaviour; monomers; biopolymer

4.1 INTRODUCTION

During the past years, aliphatic polyesters have received an increasing attention due to their physical properties, biocompatibility, and biodegradability, which makes them very suitable for biomedical and pharmaceutical applications (BOUYAHYI et al., 2012). Biodegradable polymers are important materials which found applications in various areas ranging from biomedical to packaging. Polyesters represents a large proportion of these materials with the poly (lactide) (PLA) being the most common (GUPTA; KUMAR, 2007).

ω -Pentadecalactone is an ingredient used in many fragrance compounds. It is used in decorative cosmetics, fine fragrances, shampoos, soaps, and other non-cosmetic products such as detergent cleaning products. The occurrence of this material in nature was reported and large

industry. The supercritical CO₂ is widely believed to be a good choice for being solvent and reaction medium for the production of high-quality polymers. Polymerization by precipitation, dispersion, suspension and emulsion has been applied successfully by methods of synthesis in supercritical fluids. In all these methods the solubility of the monomer in the supercritical fluid is of crucial importance in the design and optimization of the polymerization process (GREGOROWICZ, 2008).

Knowledge of the phase equilibrium of the reaction system, which is composed by the monomer, the biodegradable polymer and the supercritical/compressed solvent, as well as the possible presence of a co-solvent, plays a crucial role in the development and optimization of the polymerization reaction because the location of the phase boundary of the system is important for the establishment of appropriate reaction conditions (BENDER et al., 2010a, 2010b; DEBIEN et al., 2013).

The application of thermodynamic models is important to represent the phase behavior of the mixtures and can elucidate the phenomenology involved in the polymerization reaction, as well as fractionation/separation of the products obtained (CHARIN et al., 2011). There are many equations of states proposed in the literature over the years (PENG; ROBINSON, 1976; SOAVE, 1972), but undoubtedly the cubic Peng and Robinson equation of state (PR-EoS) (PENG; ROBINSON, 1976) with several mixing rules has been one of the most successful models used to predict and correlate the phase equilibrium data of a large variety of systems reported in the literature (BENDER et al., 2010a; PINTO et al., 2012; VALDERRAMA, 2003). Some works in the literature describe the polymerization and copolymerization of ω -pentadecalactone to obtain PPDL and other copolymers (BISHT et al., 1997; CECCORULLI et al., 2005; JIANG et al., 2007; KORZHIKOV et al., 2013; KUMAR et al., 2000b; MAHAPATRO; NEGRÓN, 2013; MAZZOCCHETTI; SCANDOLA; JIANG, 2009; MEI; KUMAR; GROSS, 2003), but these works use bulk polymerization or organic solvents like toluene as the reaction media.

In this context, this work investigates the phase behaviour of the system carbon dioxide + ω -pentadecalactone and carbon dioxide + ω -pentadecalactone + chloroform at different chloroform to monomer ratios (0.5:1; 1:1 and 2:1 mass ratio). In order to evaluate the influence of water on the pseudobinary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone) drying of the monomer was promoted. The use of a co-solvent may be relevant in order to decrease the phase transition pressure values and enhance the mass transfer of the system, while reducing bulk reaction

medium viscosity, which may be crucial for practical purposes. Chloroform was chosen in this work as a co-solvent because it is usually adopted as solvent to carry out the determination of the molar mass of the polymer PPDL (JIANG, 2011; PANLAWAN et al., 2013; SIMPSON; TAKWA; HULT, 2008). In addition, the PR-EoS with Wong-Sandler (PR-WS) mixing rule was employed to represent the experimental phase equilibrium data.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1. Materials

The solvent carbon dioxide (99.9 wt% in the liquid phase) was purchased from White Martins S.A. (Brazil) and chloroform was used as co-solvent (Sigma-Aldrich, USA, 99.8 wt% purity). The monomer ω -pentadecalactone, (1-oxa-2-cyclohexadecanone, (CAS number 106-02-5) was purchased from Sigma-Aldrich (USA, minimum fraction purity of 98.0 wt%), used without further purification and stored under nitrogen atmosphere. The water content was measured by the Karl Fischer titration method (Mettler Toledo, model DL 50) resulting in 2.1 ± 0.1 wt% for the ω -pentadecalactone. For comparison and evaluation of the importance of water in the system, some experiments were conducted with the monomer dried at 60 °C in a vacuum oven (0.1 bar) for 72 h, resulting in a water content of 0.56 ± 0.06 wt%, measured by Karl-Fischer titration method (Mettler Toledo, model DL 50). Before each experiment, dried ω -pentadecalactone (the necessary amount to conduct each assay) was stored into a sealed vial under nitrogen atmosphere. Table 4.1 presents the molecular formula and purity of all components used in this work.

Table 4.1 - Chemical name, molecular formula, provenance, purification method and purity of the materials used (purity provided by suppliers).

Chemical Name	Molecular formula	Provenance	Purification method	Minimum mass fraction purity
ω -pentadecalactone ^a	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	Sigma-Aldrich	None	0.980
Chloroform	CHCl ₃	Sigma-Aldrich	None	0.998
Carbon dioxide	CO ₂	White Martins S.A.	None	0.999

^a1-oxa-2-cyclohexadecanone

4.2.2. Phase equilibrium apparatus and procedure

The experiments were performed using the synthetic static method in a high-pressure variable-volume view cell. The experimental apparatus and procedure have been used in several works (NDIAYE et al., 2006; REBELATTO et al., 2015) and was widely validated (BORGES et al., 2007; STUART; DARIVA; OLIVEIRA, 2000). Briefly, the experimental setup consists of a variable-volume view cell with two sapphire windows (one for light input and one for visualization), an absolute pressure transducer (Smar, model LD 301), a portable programmer (Smar, model HT 201) for obtaining pressure data, and a syringe pump (ISCO, model 260D). There is a movable piston inside the cell, which permits control of the system pressure. The phase transitions were identified visually through manipulation of the pressure using the syringe pump and the solvent (carbon dioxide) as the pneumatic fluid. Initially, an amount of ω -pentadecalactone (for the pseudobinary system) or ω -pentadecalactone and chloroform (at fixed chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio for the pseudoternary system) was loaded with into the equilibrium cell, which was measured on a precision scale balance (Shimadzu, Model AY220 with 0.0001 g accuracy). The cell was then flushed with low pressure CO₂ to remove any residual air. Then, a known amount of CO₂ was added with the aid of the syringe pump. The syringe pump was maintained at 15 MPa and 280 K. Therefore, for a known density value, a certain volume of CO₂ was added, and thus the mass of solvent was determined. The cell content was then continuously stirred with a magnetic stirrer and a Teflon-coated stirring bar. A metallic jacket surrounded the cell and water from a thermostatic bath (0.5 K accuracy) was used as the heating/cooling fluid, which flowed through the jacket, so that the cell was kept at the desired temperature. The system was kept at this point for at least 30 min to allow stabilization. Then, the pressure was slowly decreased until the incipient formation of a new phase was observed, hence indicating the pressure transition point. This procedure was repeated at least three times at each temperature and global composition. After completion of the measurement at a given temperature, the cell temperature was established at a new value and the experimental procedure was repeated.

To facilitate the understanding of the effect of chloroform on the phase behaviour of the system investigated, the pseudoternary system {(carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform) (3)} was treated as a pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, i.e., in chloroform free-basis, at three different

mass ratios of chloroform to ω -pentadecalactone. The experimental phase equilibrium data were obtained in the temperature range of 313 to 343 K and pressures up to 26.1 MPa; the investigated mass ratio of chloroform to ω -pentadecalactone was kept constant at 0.5:1, 1:1 and 2:1, corresponding to the following mole ratios: 1.01:1, 2.01:1 and 4.03:1, respectively. The overall mass fraction (w_1) of the pseudobinary system was varied from 0.1829 to 0.9731 (monomer without drying) and 0.1851 to 0.9730 (monomer with drying). For the pseudoternary system (w_1') {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, in chloroform free-basis, was varied from 0.3575 to 0.9477; 0.3551 to 0.9735 and 0.3566 to 0.9114 for the mass ratios of chloroform: ω -pentadecalactone of 0.5:1, 1:1, 2:1, respectively.

The uncertainty in pressure measurements was approximately 0.10 MPa, whereas the uncertainty in temperature of the mixture inside the cell was 0.6 K. Based on the uncertainty associated with carbon dioxide loadings and charge of the other compounds, the uncertainties associated with the global compositions of the mixtures were estimated to be lower than 0.8% on a mass basis.

4.3 THERMODYNAMIC MODELLING

The thermodynamic model used to represent the experimental data obtained in this work was previously reported (BENDER et al., 2010a; CEZARO et al., 2015; PINTO et al., 2012). Thermodynamic modelling was performed with the Peng-Robinson equation of state (PR-EoS) using the Wong-Sandler (WS) mixing rule (ORBEY; SANDLER, 1995). For the calculation of mole excess Gibbs energy [$g^E = f(T, P, x)$] in the PR-WS model, it was adopted the NRTL activity coefficient model (ORBEY; SANDLER, 1995), fitting the following binary interaction parameters to the experimental data: Δg_{ij} , Δg_{ji} , α_{ij} and k_{ij} in the PR-WS model. Due to the considerable water content in the PDL - about 2.1 wt% or 22.25% on molar basis, (being 0.56 wt% or 7.0 % on molar basis when the monomer was dried), it was chosen to consider the water present in the ω -pentadecalactone taking it into account as a component of the system in the modelling approach. Thus, in the modelling step, the pseudobinary systems were considered ternary, and the pseudoternary systems were considered quaternaries.

Binary interaction parameters were estimated for the ternary and quaternaries systems throughout minimizing a least square objective function (Eq. 1) of experimental and calculated pressures using the

Nelder-Mead Simplex method (PRESS et al., 1992). Lyndersen method (LYNDERSEN, 1955) was used to calculate the critical properties of ω -pentadecalactone, and the acentric factor was estimated by the definition using recent experimental vapor pressure data reported in the literature (EMEL'YANENKO et al., 2011). In addition to vapor pressure experimental data, the Antoine equation was employed to correlate the measured values,

$$\ln(P^{sat} / Pa) = A - B / (T / K + C) \quad (1)$$

where P^{sat} is the saturation pressure (Pa) at the temperature T (K), and A, B, and C are adjustable parameters (values given in Table 4.2). In this table is also reported the correlation coefficient, R, obtained by fitting equation (1) to the experimental data, through the minimization of the following objective function (OF):

$$OF = \sum_i \left[\ln(P^{exp}) - \ln(P^{calcd}) \right]_i^2 \quad (2)$$

Table 4.2 - Vapor-pressure Antoine's constants (Eq. 1) for ω -pentadecalactone.

A^b	B^b	C^b	R^a
16,852	3063,95	-142,864	0,999

^a Correlation coefficient.

^b Calculated from the experimental vapor pressure data (EMEL'YANENKO et al., 2011).

Pure component properties for carbon dioxide, chloroform, ω -pentadecalactone and water are presented in Table 4.3. In order to calculate the saturation pressure of vapor-liquid (bubble or dew points) and liquid-liquid equilibrium, a FORTRAN computation code was implemented as presented by Ferrari et al., (2009),

$$OF = \sum_{i=1}^{Nobs} (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2 \quad (3)$$

where $Nobs$ denotes the number of observations, P^{cal} and P^{exp} represent the calculated and experimental pressure values, respectively.

Table 4.3 - Characteristic parameters of pure compounds.

Compound	T_c/K	P_c/MPa	ω	$M/g \cdot mol^{-1}$
CO ₂	304.21 ^a	7.38 ^a	0.2236 ^a	44.01
Chloroform	536.40 ^a	5.37 ^a	0.218 ^a	119.38
ω - pentadecalactone	551.6 ^b	2.33 ^b	3.5186 ^c	240.38
Water	647.3 ^a	22.12 ^a	0.344 ^a	18.015

T_c , critical temperature; P_c , critical pressure; ω , acentric factor;

^a Reference (POLING, 2001).

^b Reference (LYNDERSEN, 1955).

^c Calculated from the Pitzer's acentric factor definition using experimental saturation pressure data (EMEL'YANENKO et al., 2011).

Thermodynamic modeling of quaternary systems were performed fixing the previous binary parameters obtained from the ternary system CO₂ + ω -pentadecalactone + water (without drying) (i.e., binary parameters: CO₂ - ω -pentadecalactone, CO₂ - water and ω -pentadecalactone - water), having being CO₂ - chloroform, ω -pentadecalactone - chloroform and water - chloroform adjusted using quaternary experimental data. In this work, it was adopted a temperature-dependence for the K_{ij} parameter (see equation in the footnote of Table 4.4).

4.4 RESULTS AND DISCUSSION

Figs. 4.2 to 4.5 shows the experimental phase transition data for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} while the figs. 4.6 to 4.11 present the experimental phase transition data measured for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, in chloroform free-basis, at three different chloroform to ω -pentadecalactone mass ratios, 0.5:1, 1:1 and 2:1, respectively. The systems were given the "pseudo" nomenclature because water was not deliberately added in the experiments but was present in the monomer. As previously mentioned, the water present in the monomer was considered as a component of the system in the modelling. Thus, in modelling, the pseudobinary systems were considered ternary, and the pseudoternary systems were considered quaternaries.

The values of global compositions for the ternary and quaternaries systems (considering water as a component of the system) are presented

in Appendix A, available as supplementary material. In Appendix A, Tables A1 to A5 presented in supplementary material, depict the equilibrium results in terms of pressure, experimental error for each condition, represented by the standard deviation of replicate pressure measurements (σ), and the phase transition type of phase equilibrium: vapor-liquid equilibrium (VLE) with bubble point transition (BP) or dew point (DP) type, liquid-liquid equilibrium (LLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE). Tables A6 to A10 show absolute values of composition for the pseudobinary and pseudoternary systems, considering the water as a component, which means that the systems are presented as ternary and quaternary, respectively.

Although the water content in the original monomer was considered relatively high, no attempt was made in the work of Bender et al., (2014) and Rebelatto et al. (2015) to remove it from the monomer prior to determining the phase behavior in the pseudoternary systems with cosolvent, because those authors argued that for scale up purposes some additional steps would be involved in the process, which may increase the end price of polymer production. For this reason, it was decided to use the non-dry monomer to acquire the data of the pseudoternary systems.

The upper limit of experimental pressure measurements was defined based on the maximum working pressure of the present apparatus, which is about 27 MPa. In one case, at the pseudobinary system (monomer without drying), in the mass fraction of 0.6937 and isotherm at 343 K, it was not possible to reach complete solubilization of the system within the working pressure limit of the equipment, thus hindering additional phase transition measurements.

From Fig. 4.2, composition range of carbon dioxide (1) studied varied from 0.1829 to 0.9731. It can be seen that for carbon dioxide mass fractions of up to 0.6221 it was observed VLE-BP transition, characterized by the formation of bubbles at the top of the cell during the depressurization of the system. For carbon dioxide mass fractions investigated above 0.6937, VLE-DP was observed, which is characterized by appearance of a fine mist and/or liquid droplets at the top of the equilibrium cell. A similar behaviour was observed in the work of Bender et al. (2010) in which the phase equilibrium with several lactones was measured.

With the purpose of evaluating the influence of water on the pseudobinary system of Fig. 4.2, drying of the monomer was promoted. In Fig. 4.3, for mass fractions of CO₂ up to 0.6933 it was observed VLE-BP transition, and for fractions investigated above 0.7765 onwards VLE-DP was observed.

Figure 4.2 - Pressure-composition diagram for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

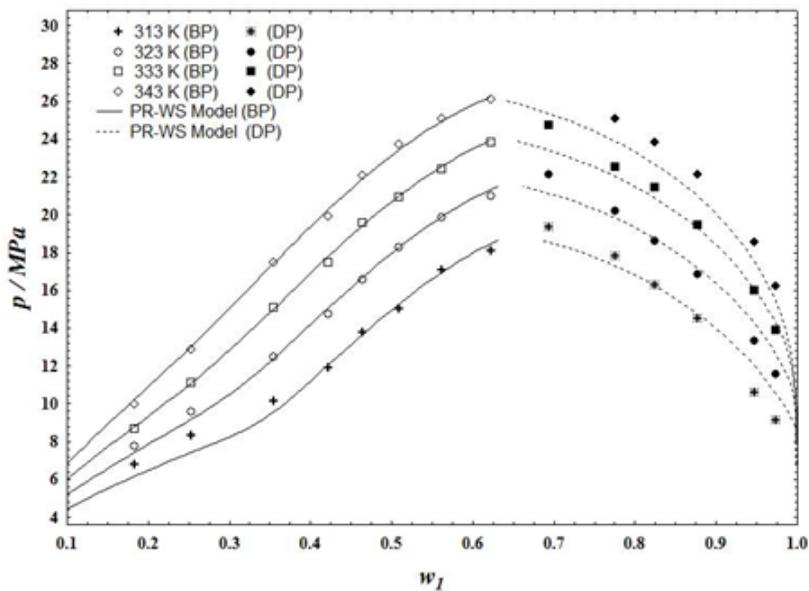
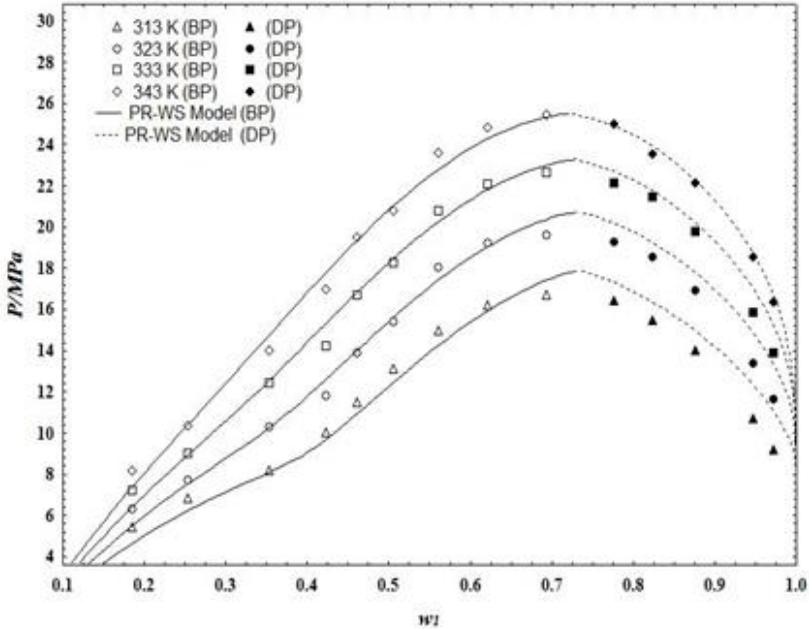


Figure 4.3- Pressure-composition diagram for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) (monomer dried)}. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



Figs. 4.4 and 4.5 present a comparison between the systems with and without drying the monomer. As can be observed, there is a reduction in system pressure needed to reach a single phase for the system in which the monomer was dried, especially mainly at VLE - BP transitions.

Figure 4.4 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary systems {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the dry and non-dry monomer at temperature of 313 and 333 K.

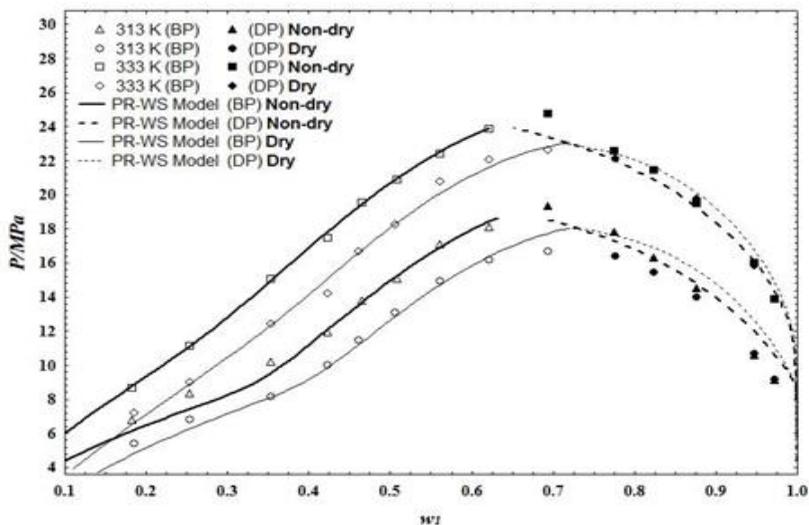
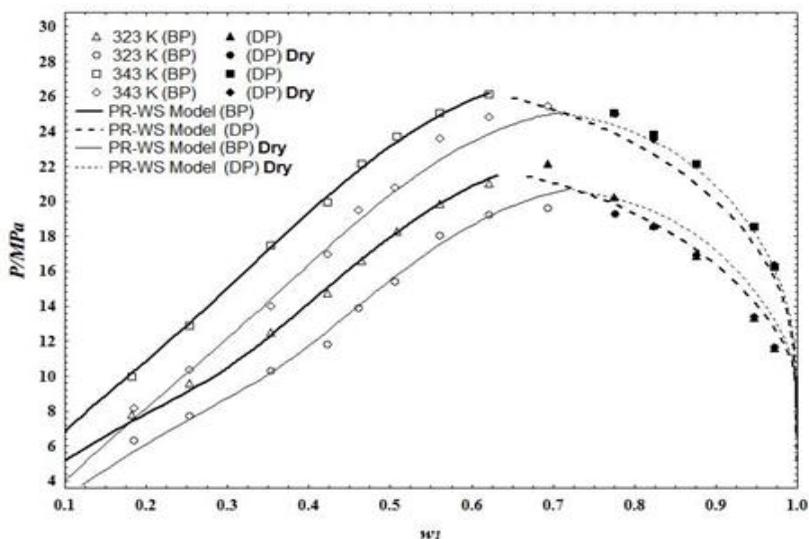


Figure 4.5 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary systems {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the dry and non-dry monomer at temperature of 323 and 343 K.



To improve visualization and interpretation of the phase behavior in the pseudoternary systems, Figs. 4.6 to 4.8 present the experimental data and calculated phase equilibrium values in form of P- w diagrams at different chloroform to ω -pentadecalactone mass ratios (0.5:1, 1:1 and 2:1) and temperatures studied, 313, 323, 333 and 343 K and Figs. 4.9 to 4.11 in P-T projection diagrams at the same mass ratios and temperatures.

Table 4.4 presents the parameters obtained from modeling of pseudobinary systems with and without monomer drying and also the set of global adjusted parameters for the pseudoternary system, i.e., the parameters fitted using all mass ratio of the quaternary system. Results of such global parameter fitting are shown in Figs. 4.6 to 4.11. Appendix A presents the parameter adjustments for each mass ratio (Table A11), with results shown in Figs. A1 to A3.

For the experimental data at 0.5:1 chloroform to monomer mass ratio (Fig. 4.6), the mass fraction (w_1') range investigated was 0.3575 to 0.9477. With the addition of chloroform to the system, a reduction in pressure required for homogenization of the system can be observed, besides the appearance of a liquid-liquid immiscibility at a temperature of 313 K. Where the liquid-liquid equilibrium (LLE) appeared, the transition point was identified from the appearance of a new phase which stretched across the top of the cell, followed by the complete system clouding. The depressurization was followed by the appearance of a third vapor phase at the top of the cell characterizing the vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE).

Fig. 4.7 presents the equilibrium data for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, in chloroform free-basis, for chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. For this system, due to the increase in chloroform concentration, as compared to 0.5:1 mass ratio, the solubilization of the system was more efficient, probably due to the lower viscosity of the solution. As a result, there was a reduction in phase transition value. The liquid-liquid equilibrium (LLE) was observed between the mass fractions of 0.6949 to 0.9477 (Fig. 4.6) and 0.8253 to 0.9474 (Fig. 4.7).

Figure 4.6 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

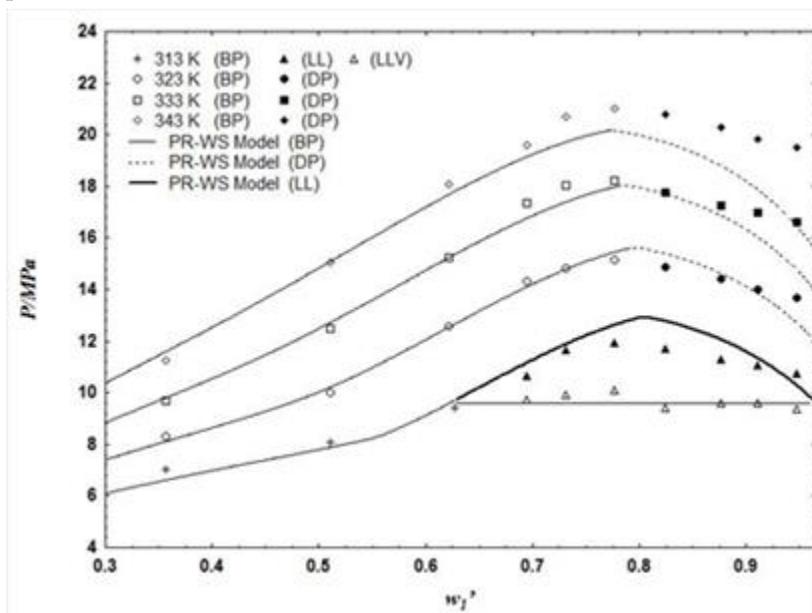
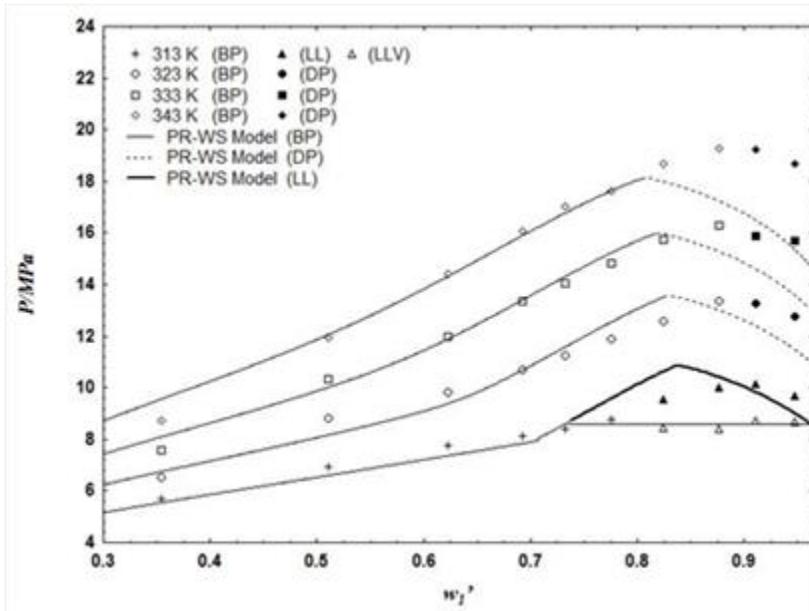


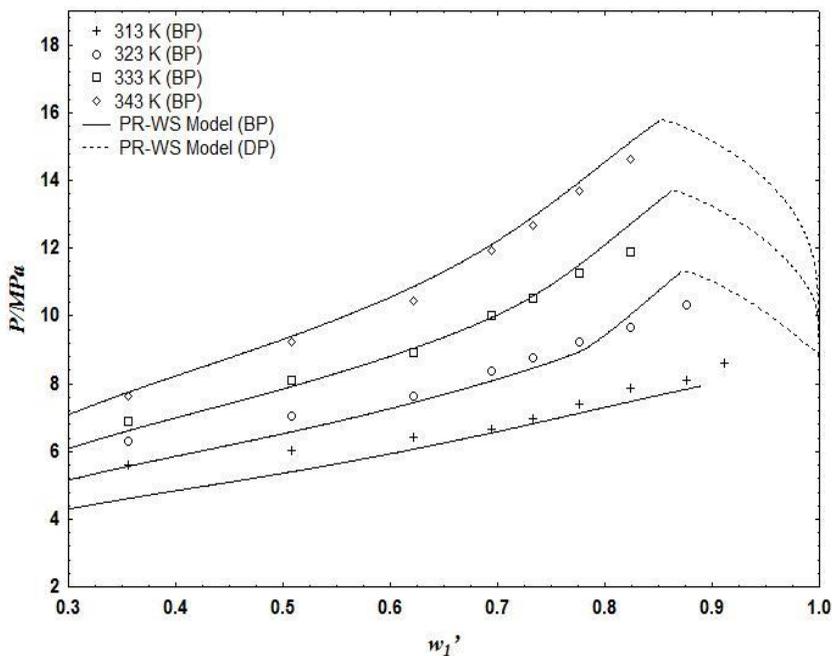
Figure 4.7 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



In Fig. 4.8, the phase behaviour for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, in chloroform free-basis, for the chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1, was investigated at pressures up to approximately 14.6 MPa. Composition range of carbon dioxide (1) studied varied from 0.3566 to 0.9418. As can be observed, an increase in temperature resulted in an increase in system pressure. For this system, it was not observed the formation of liquid-liquid equilibrium, which was observed for chloroform to monomer mass fractions of 0.5:1 and 1:1. This can be explained because with increasing chloroform concentration in the medium, the system resembles more like the binary system {carbon dioxide (1) + chloroform (2)}, as seen in the work of Peters and Florusse (PETERS; FLORUSSE, 1995) than the pseudobinary {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} studied in this work.

From Figs. 4.6 to 4.8 it is clear that critical pressure increases with increasing temperature and the critical phase becomes poorer in ω -pentadecalactone, i.e. rich in carbon dioxide and chloroform.

Figure 4.8 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



The PR-WS modelling was performed using a global temperature fitting approach. The interaction parameters (Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} and α_{ij}) for the pseudobinary and pseudoternary systems were adjusted using experimental phase equilibrium data obtained in this work. Such interaction parameters together with the root mean square deviation (*rmsd*) and the absolute deviation (*AD*) values are shown in Table 4.4. As the water content in the monomer is considerable, it was chosen to consider it as a component of the system in the modelling. Therefore, the systems are considered as ternary (pseudobinary) and quaternaries

(pseudoternary). Modeling of the quaternary system was performed fixing the previous binary parameters obtained from the ternary system $\text{CO}_2 + \omega$ -pentadecalactone (without monomer drying) + water, since the monomer in the quaternary (pseudoternary) system was not dried.

A comparison between experimental and calculated phase equilibrium values can be observed in Fig. 4.2 for the pseudobinary system and in Figs. 4.6 to 4.8 for the different chloroform to monomer mass ratios studied (0.5:1, 1:1 and 2:1). Modelling results of PR-WS can be observed in these figures as continuous lines, while the symbols represent the experimental data for the different isotherms studied. Results demonstrate that the model was able to represent adequately the experimental data, which can be confirmed through the *rmsd* and the *AD* values, presented in Table 4.4.

Table 4.4 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.

T [K]	$i-j$	Δg_{ij} [K]	Δg_{ji} [K]	α_{ij}	β_{ij}	θ_{ij} [K]	$rmsd$ [MPa]	AD [MPa]
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + water(4) (without monomer drying)								
313-343	1-2	-982.38	770.18	0.2	1.7974x10 ⁻²	0	0.35	0.24
	1-4	-1661.72	1135.24	0.2	-0.5441	0		
	2-4	-1363.11	-1520.23	0.2	-0.1379	0		
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + water(4) (with monomer drying)								
313-343	1-2	-659.81	-74.37	0.2	2.5466x10 ⁻²	0	0.49	0.38
	1-4	-1707.75	2824.96	0.2	-0.1419	0		
	2-4	-3025.81	-2166.95	0.2	-0.2125	0		
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water(4) (without monomer drying) (Parameters fitted using all mass ratio of the quaternary system) ^{***}								
313-343	1-3	311.56	676.13	0.5	1.1062	-0.3441	0.42	0.33
	2-3	576.35	-1365.34	0.5	1.7873	-0.7728		
	3-4	2493.45	3786.26	0.5	-0.4037	-0.4742		

Fitted parameters were $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) / R$

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

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nobs} (P_i^{Calc} - P_i^{Exp})^2}{nobs}} \quad (\text{root mean square deviation})$$

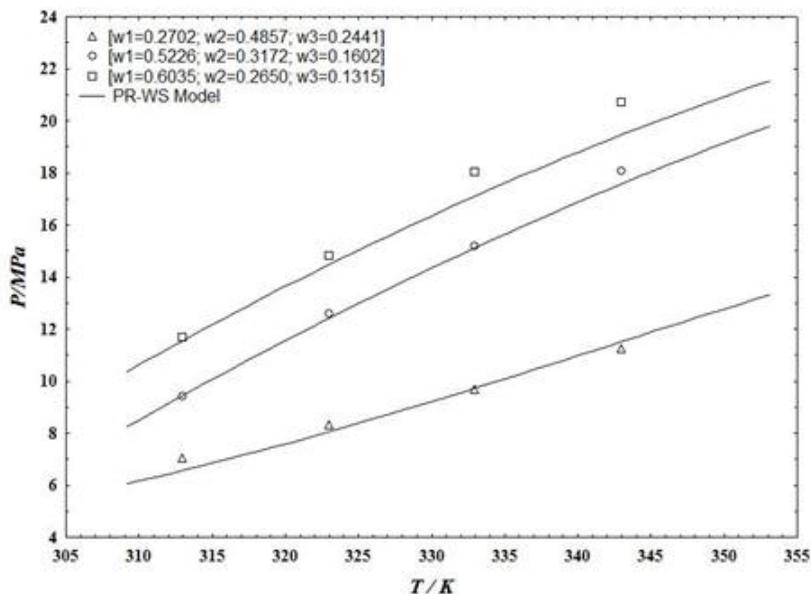
$$K_{ij} = \beta_{ij} + \theta_{ij} \cdot 10^3 / T$$

** Binary parameters of CO₂(1) + ω-pentadecalactone (2) + water (4) (Without dry) were fixed for all quaternary modelling systems.

A discontinuity in the modelling curves was observed in one diagram (Fig. 4.2), which is due to the proximity to the mixture critical point, hindering the equation of state to reach convergence in those values.

Figs. 4.9 to 4.11 illustrate the pressure temperature diagrams for the different mass ratios of chloroform to (ω-pentadecalactone + water) of (0.5:1, 1:1 and 2:1), respectively. In these diagrams, each point corresponds to a specific composition for these pseudoternary systems. Also, these figures, show a comparison between experimental and calculated phase equilibrium data.

Figure 4.9 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



In these figures, modelling results of PR-WS are presented as continuous lines, while the symbols represent the experimental data for the different compositions studied. It can be observed that at a given composition, as temperature increases, a corresponding increase in phase transition pressure along the vapour-liquid coexistence curve is observed.

Such behavior that can be seen from Figs. 4.2 to 4.11 is characteristic of a LCST (Lower Critical Solution Temperature), an increase in temperature results in the expansion of the system. In simple terms, the anti-solvent action (carbon dioxide) tends to swell and dissolve the organic solvent (chloroform), thereby reducing its solvent strength.

Figure 4.10 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

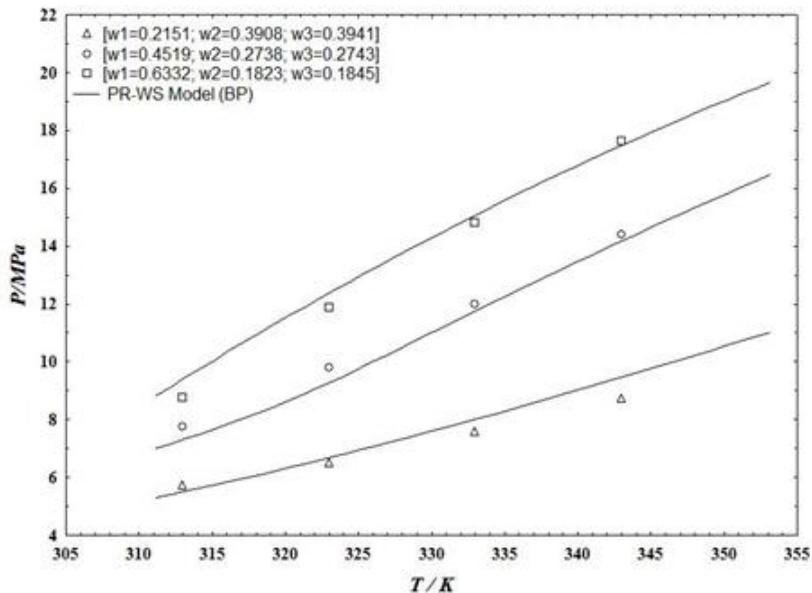
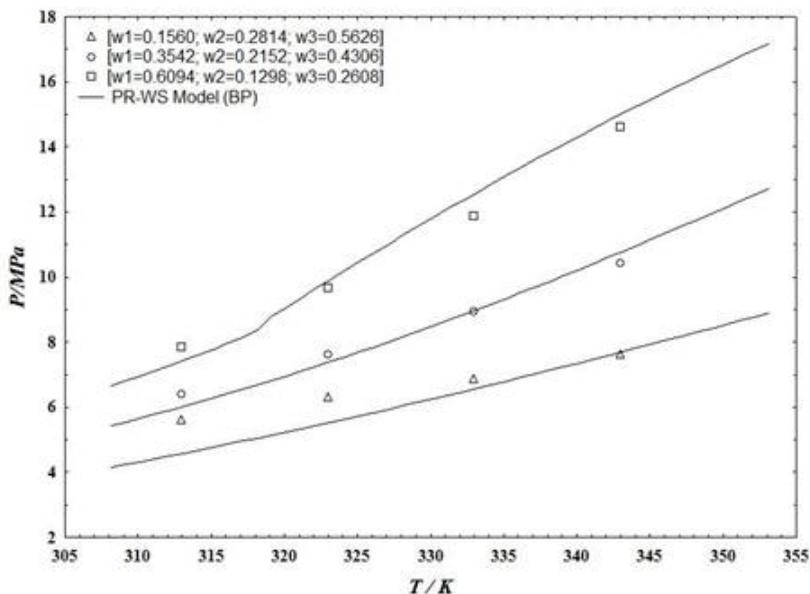


Figure 4.11 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

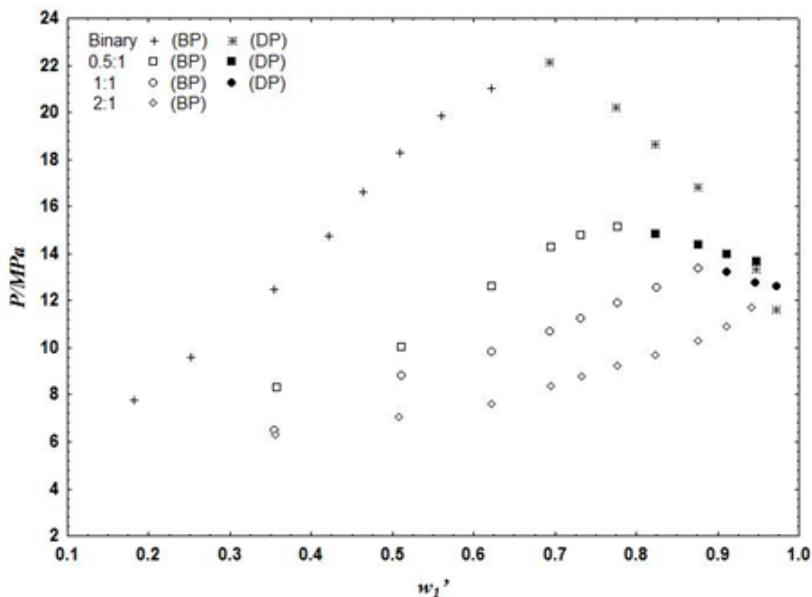


Consequently, higher pressures are necessary to attain a one-phase system region. For systems where the LCST behaviour is observed, the interaction forces between the mixture components, which interfere in the expansion and exclusion of compounds, increasing solution volume, which in turn depend on the nature of the molecules and molecular forces existing among them, are the main characteristics that define this type of behaviour. With increasing temperature, there is a greater expansion of carbon dioxide than the ω -pentadecalactone and chloroform.

Fig. 4.12 presents the experimental data obtained in this work at 323 K for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, in chloroform free-basis, for the mass ratios of chloroform to ω -pentadecalactone 0.5:1, 1:1 and 2:1. Such experimental data are compared with those reported for the pseudobinary system of {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} at the same temperature. It is clear from this figure that an increase in chloroform concentration results in reduction of the phase transition pressures, when compared with the pseudobinary system (carbon dioxide + ω -

pentadecalactone). This fact elucidates the effect of chloroform on the system phase behavior, showing that it can be advantageously used as a co-solvent to improve solubilization of the whole system.

Figure 4.12 - Comparison between experimental data obtained for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, with the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at three different chloroform to ω -pentadecalactone mass ratios, 0.5:1, 1:1 and 2:1 at the temperature of 323 K.



The presence of chloroform can be highlighted in terms of its polar characteristic, differently from carbon dioxide, a nonpolar solvent. As the monomer used in this work is also polar, a decrease in chloroform content caused a corresponding decrease in the system polarity, reducing the solvating power of the whole solvent medium (CO_2 + chloroform) in the mixture, hence requiring higher pressures to reach a homogeneous, one phase, system. Moreover, several works are found in the literature suggesting the use of chloroform as solvent for PPDL to aid the polymerization reaction, maintaining the viscosity of the system and improving the agitation of reaction médium

4.5 CONCLUSIONS

Phase behaviour of the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)} (with dry and non-dry monomer) and for the pseudoternary systems {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)} at different chloroform to ω -pentadecalactone mass ratios (0.5:1, 1:1 and 2:1) was experimentally investigated in this work over the temperature range of (313 to 343 K) in a wide overall composition range of the lightest compound, resulting in phase transition pressures up to 27 MPa. Experimental observations show that for all cases investigated an increase in chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio resulted in a decrease in pressure necessary to achieve a single phase system. The use of chloroform as co-solvent proved to be efficient in solubilizing the system carbon dioxide + ω -pentadecalactone, enabling the solubilization of the system at lower pressures, compared to the data obtained for the pseudoternary system without the organic solvent. The PR-EoS using the WS mixing rule provided a satisfactory representation of the experimental phase equilibrium data obtained. Experimental results obtained here may be of value for conducting the polymerization reactions of ω -pentadecalactone in compressed carbon dioxide or carbon dioxide + chloroform medium.

4.6 APPENDIX A

Table A1 - Phase equilibrium results for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}^a. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 , denotes the mass fraction of carbon dioxide and w_2 denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water)^b. Data relating to

Figures 4.2, 4.4, 4.5 and 4.12 of the manuscript.

T/K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type	T/K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type
$w_1 = 0.1829$ ($w_2 = 0.8171$)				$w_1 = 0.6221$ ($w_2 = 0.3779$)			
313	6.77	0.02	VLE-BP	313	18.10	0.04	VLE-BP
323	7.73	0.02	VLE-BP		20.98	0.06	VLE-BP
				323			
333	8.66	0.03	VLE-BP	333	23.95	0.06	VLE-BP
343	9.94	0.02	VLE-BP	343	26.10	0.08	VLE-BP
$w_1 = 0.2532$ ($w_2 = 0.7468$)				$w_1 = 0.6937$ ($w_2 = 0.3063$)			
313	8.30	0.02	VLE-BP	313	19.33	0.05	VLE-DP
323	9.57	0.02	VLE-BP		22.10	0.06	VLE-DP
				323			
333	11.13	0.03	VLE-BP	333	24.73	0.07	VLE-DP
343	12.86	0.04	VLE-BP	$w_1 = 0.7756$ ($w_2 = 0.2244$)			
$w_1 = 0.3542$ ($w_2 = 0.6458$)					17.80	0.04	VLE-DP
313	10.14	0.02	VLE-BP	313	19.86	0.05	VLE-DP
323	12.46	0.02	VLE-BP	323	22.54	0.04	VLE-DP
333	15.05	0.05	VLE-BP	333	25.05	0.02	VLE-DP
343	17.47	0.04	VLE-BP	343			
$w_1 = 0.4226$ ($w_2 = 0.5774$)				$w_1 = 0.8241$ ($w_2 = 0.1759$)			
313	11.88	0.02	VLE-BP	313	16.30	0.04	VLE-DP
					18.60	0.05	VLE-DP
323	14.72	0.03	VLE-BP	323	21.45	0.05	VLE-DP
333	17.44	0.05	VLE-BP	333			
343	19.91	0.06	VLE-BP	343	23.81	0.06	VLE-DP
$w_1 = 0.4647$ ($w_2 = 0.5353$)				$w_1 = 0.8769$ ($w_2 = 0.1231$)			
313	13.76	0.04	VLE-BP	313	14.49	0.04	VLE-DP
					16.82	0.05	VLE-DP
323	16.58	0.03	VLE-BP	323			
333	19.54	0.02	VLE-BP	333	19.48	0.05	VLE-DP
343	22.09	0.05	VLE-BP	343	22.11	0.07	VLE-DP
$w_1 = 0.5091$ ($w_2 = 0.4909$)				$w_1 = 0.9477$ ($w_2 = 0.0523$)			
313	15.03	0.03	VLE-BP	313	10.58	0.05	VLE-DP
323	18.26	0.03	VLE-BP	323	13.33	0.06	VLE-DP
333	20.90	0.05	VLE-BP	333	15.99	0.07	VLE-DP
343	23.69	0.05	VLE-BP	343	18.55	0.09	VLE-DP
$w_1 = 0.5614$ ($w_2 = 0.4386$)				$w_1 = 0.9731$ ($w_2 = 0.0269$)			
313	17.08	0.04	VLE-BP	313	9.10	0.06	VLE-DP
				323	11.58	0.08	VLE-DP

323	20.21	0.06	VLE-BP	333	13.88	0.07	VLE-DP
333	22.42	0.07	VLE-BP	343	16.22	0.06	VLE-DP
343	25.05	0.07	VLE-BP				

^a Actual composition (see Table A6, Appendix A). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1 : and w_2 : ± 0.0010 .

Table A2 - Phase equilibrium results for the pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}^a. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 , denotes the mass fraction of carbon dioxide and w_2 denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 0.56 ± 0.06 wt% of water)^b. Data relating to

Figures 4.3, 4.4 and 4.5 of the manuscript.

$T/$ K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type	$T/$ K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type
$w_1 = 0.1851$ ($w_2 = 0.8149$)				$w_1 = 0.6221$ ($w_2 = 0.3779$)			
313	5.40	0.03	VLE-BP	313	16.15	0.02	VLE-BP
323	6.27	0.02	VLE-BP	323	19.21	0.03	VLE-BP
333	7.18	0.01	VLE-BP	333	22.06	0.04	VLE-BP
343	8.16	0.01	VLE-BP	343	24.82	0.07	VLE-BP
$w_1 = 0.2540$ ($w_2 = 0.7460$)				$w_1 = 0.6933$ ($w_2 = 0.3067$)			
313	6.78	0.03	VLE-BP	313	16.65	0.03	VLE-BP
323	7.69	0.02	VLE-BP		19.60	0.03	VLE-BP
				323			
333	8.97	0.02	VLE-BP	333	22.63	0.04	VLE-BP
343	10.32	0.03	VLE-BP	343	25.43	0.05	VLE-BP
$w_1 = 0.3538$ ($w_2 = 0.6462$)				$w_1 = 0.7765$ ($w_2 = 0.2235$)			
313	8.17	0.01	VLE-BP	313	16.38	0.01	VLE-DP
323	10.27	0.01	VLE-BP	323	19.25	0.03	VLE-DP
333	12.39	0.04	VLE-BP	333	22.10	0.04	VLE-DP
343	13.98	0.03	VLE-BP	343	24.97	0.05	VLE-DP
$w_1 = 0.4229$ ($w_2 = 0.5771$)				$w_1 = 0.8243$ ($w_2 = 0.1757$)			
313	10.00	0.01	VLE-BP	313	15.42	0.03	VLE-DP
323	11.80	0.02	VLE-BP	323	18.52	0.02	VLE-DP
333	14.23	0.02	VLE-BP	333	21.45	0.04	VLE-DP
343	16.95	0.05	VLE-BP	343	23.49	0.05	VLE-DP
$w_1 = 0.4610$ ($w_2 = 0.5390$)				$w_1 = 0.8767$ ($w_2 = 0.1233$)			
313	11.43	0.02	VLE-BP	313	13.96	0.03	VLE-DP

323	13.86	0.03	VLE-BP	323	16.91	0.04	VLE-DP
333	16.65	0.03	VLE-BP	333	19.73	0.07	VLE-DP
343	19.50	0.04	VLE-BP	343	22.11	0.07	VLE-DP
$w_1 = 0.5058$ ($w_2 = 0.4942$)				$w_1 = 0.9474$ ($w_2 = 0.0526$)			
313	13.09	0.02	VLE-BP	313	10.70	0.06	VLE-DP
323	15.36	0.02	VLE-BP	323	13.39	0.07	VLE-DP
333	18.26	0.04	VLE-BP	333	15.86	0.09	VLE-DP
343	20.75	0.06	VLE-BP	343	18.50	0.07	VLE-DP
$w_1 = 0.5616$ ($w_2 = 0.4384$)				$w_1 = 0.9730$ ($w_2 = 0.0270$)			
313	14.91	0.01	VLE-BP	313	9.10	0.06	VLE-DP
323	18.00	0.02	VLE-BP	323	11.58	0.06	VLE-DP
333	20.76	0.03	VLE-BP	333	13.88	0.06	VLE-DP
343	23.56	0.05	VLE-BP	343	16.32	0.07	VLE-DP

^a Actual composition (see Table A7, Appendix A). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1 : and w_2 : ± 0.0010 .

Table A3 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}^a, in chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1 ' denotes the mass fraction of carbon dioxide on an chloroform free-basis and w_2 ' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.6, 4.9 and 4.12 of the manuscript.

$T/$ K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type	T/K	P/MP a	σ/MP a	Transitio n type
$w_1' = 0.3575$ ($w_2' = 0.6425$)				$w_1' = 0.8243$ ($w_2' = 0.1757$)			
31 3	7.01	0.02	VLE-BP	313	11.70	0.05	LLE
32 3	8.29	0.02	VLE-BP	313	9.39	0.04	VLLE
33 3	9.65	0.03	VLE-BP	323	14.84	0.04	VLE-DP
34 3	11.24	0.04	VLE-BP	333	17.73	0.03	VLE-DP
$w_1' = 0.5107$ ($w_2' = 0.4893$)				$w_1' = 0.8772$ ($w_2' = 0.1228$)			
31 3	8.05	0.02	VLE-BP	343	20.76	0.05	VLE-DP
32 3	10.01	0.03	VLE-BP	313	11.39	0.04	LLE

33	12.47	0.03	VLE-BP	313	9.60	0.05	VLLE
3							
34	15.04	0.02	VLE-BP	323	14.39	0.04	VLE-DP
3							
<hr/>				<hr/>			
$w_1' = 0.6223$ ($w_2' = 0.3777$)				333	17.24	0.03	VLE-DP
31	9.41	0.05	VLE-BP	343	20.25	0.02	VLE-DP
3							
32	12.58	0.03	VLE-BP	<hr/>			
3				$w_1' = 0.9110$ ($w_2' = 0.0890$)			
33	15.20	0.02	VLE-BP	313	11.07	0.08	LLE
3							
34	18.05	0.04	VLE-BP	313	9.59	0.07	VLLE
3							
<hr/>				<hr/>			
$w_1' = 0.6949$ ($w_2' = 0.3051$)				323	13.99	0.03	VLE-DP
31	10.65	0.06	LLE	333	16.96	0.04	VLE-DP
3							
31	9.71	0.05	VLLE	343	19.79	0.07	VLE-DP
3							
32	14.29	0.02	VLE-BP	<hr/>			
3				$w_1' = 0.9477$ ($w_2' = 0.0523$)			
33	17.31	0.03	VLE-BP	313	10.73	0.04	LLE
3							
34	19.58	0.03	VLE-BP	313	9.35	0.05	VLLE
3							
<hr/>				<hr/>			
$w_1' = 0.7322$ ($w_2' = 0.2678$)				323	13.66	0.03	VLE-DP
31	11.66	0.05	LLE	333	16.60	0.03	VLE-DP
3							
31	9.90	0.04	VLLE	343	19.48	0.06	VLE-DP
3							
32	14.80	0.03	VLE-BP	<hr/>			
3				<hr/>			
33	18.03	0.02	VLE-BP				
3							
34	20.69	0.04	VLE-BP				
3							
<hr/>				<hr/>			
$w_1' = 0.7768$ ($w_2' = 0.2232$)							
31	11.94	0.06	LLE				
3							
31	10.10	0.06	VLLE				
3							
32	15.12	0.03	VLE-BP				
3							
33	18.22	0.02	VLE-BP				
3							

34 21.02 0.04 VLE-BP

3

^a Actual composition (see Table A8, Appendix A). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; chloroform to (monomer + water) mass ratio: ± 0.0311 .

Table A4 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}^a, in chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point (BP) or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on an chloroform free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.7, 4.10 and 4.12 of the manuscript.

T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type	T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type
$w_1' = 0.3551$ ($w_2' = 0.6449$)				$w_1' = 0.8253$ ($w_2' = 0.1747$)			
313	5.70	0.03	VLE-BP	313	9.53	0.06	LLE
323	6.49	0.03	VLE-BP	313	8.43	0.07	VLLE
333	7.57	0.04	VLE-BP	323	12.57	0.04	VLE-BP
343	8.72	0.05	VLE-BP	333	15.73	0.03	VLE-BP
$w_1' = 0.5112$ ($w_2' = 0.4888$)				343	18.66	0.05	VLE-BP
$w_1' = 0.6227$ ($w_2' = 0.3773$)				$w_1' = 0.8771$ ($w_2' = 0.1229$)			
313	6.93	0.03	VLE-BP	313	9.99	0.06	LLE
323	8.80	0.04	VLE-BP	313	8.39	0.06	VLLE
333	10.32	0.05	VLE-BP	323	13.35	0.03	VLE-BP
343	11.94	0.05	VLE-BP	333	16.27	0.03	VLE-BP
$w_1' = 0.6933$ ($w_2' = 0.3067$)				343	19.25	0.03	VLE-BP
313	8.12	0.02	VLE-BP	$w_1' = 0.9112$ ($w_2' = 0.0888$)			
313	10.70	0.02	VLE-BP	313	10.12	0.06	LLE
323	13.34	0.05	VLE-BP	313	8.70	0.07	VLLE
333	16.06	0.04	VLE-BP	323	13.23	0.05	VLE-DP
$w_1' = 0.7325$ ($w_2' = 0.2675$)				333	15.87	0.05	VLE-DP
313	8.39	0.02	VLE-BP	343	19.19	0.06	VLE-DP
313	11.22	0.01	VLE-BP	$w_1' = 0.9474$ ($w_2' = 0.0526$)			
323	14.01	0.03	VLE-BP	313	9.68	0.07	LLE
333	17.03	0.04	VLE-BP	313	8.67	0.07	VLLE
				323	12.76	0.08	VLE-DP
				333	15.66	0.06	VLE-DP
				343	18.66	0.08	VLE-DP

$w_1' = 0.7765$ ($w_2' = 0.2235$)			
313	8.75	0.06	VLE-BP
313	11.87	0.06	VLE-BP
323	14.79	0.03	VLE-BP
333	17.61	0.02	VLE-BP

^a Actual composition (see Table A9, Appendix A). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence $T: \pm 0.98$ K; $P: \pm 0.10$ MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; chloroform to (monomer + water) mass ratio: ± 0.0321 .

Table A5 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3)}^a, in chloroform free-basis, at chloroform to (ω -pentadecalactone) mass ratio of 2:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on in chloroform free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an chloroform free-basis^b. Data relating to Figures 4.8, 4.11 and 4.12 of the manuscript.

T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type	T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type
$w_1' = 0.3566$ ($w_2' = 0.6434$)				$w_1' = 0.7340$ ($w_2' = 0.2660$)			
313	5.60	0.01	VLE-BP	313	6.93	0.01	VLE-BP
323	6.30	0.01	VLE-BP	323	8.75	0.01	VLE-BP
333	6.86	0.01	VLE-BP	333	10.52	0.01	VLE-BP
343	7.61	0.02	VLE-BP	343	12.64	0.01	VLE-BP
$w_1' = 0.5089$ ($w_2' = 0.4911$)				$w_1' = 0.7771$ ($w_2' = 0.2229$)			
313	6.00	0.01	VLE-BP	313	7.39	0.07	VLE-BP
323	7.03	0.02	VLE-BP	323	9.23	0.03	VLE-BP
333	8.10	0.02	VLE-BP	333	11.23	0.01	VLE-BP
343	9.20	0.02	VLE-BP	343	13.66	0.08	VLE-BP
$w_1' = 0.6220$ ($w_2' = 0.3780$)				$w_1' = 0.8244$ ($w_2' = 0.1756$)			
313	6.39	0.01	VLE-BP	313	7.83	0.01	VLE-BP
323	7.60	0.02	VLE-BP	323	9.65	0.01	VLE-BP
333	8.92	0.02	VLE-BP	333	11.87	0.05	VLE-BP
343	10.41	0.05	VLE-BP	343	14.61	0.04	VLE-BP
$w_1' = 0.6948$ ($w_2' = 0.3052$)				$w_1' = 0.8772$ ($w_2' = 0.1228$)			
313	6.62	0.01	VLE-BP	313	8.10	0.01	VLE-BP
323	8.37	0.02	VLE-BP	323	10.30	0.08	VLE-BP
333	9.98	0.03	VLE-BP	$w_1' = 0.9114$ ($w_2' = 0.0886$)			
343	11.92	0.05	VLE-BP	313	8.59	0.04	VLE-BP

^a Actual composition (see Table A10, Appendix A). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence $T: \pm 0.98$ K; $P: \pm 0.10$ MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; chloroform to (monomer + water) mass ratio: ± 0.0602 .

Table A6 - Absolute values of composition for the pseudobinary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + water (3). Mass fractions related to the data presented in Table A1^{a,b}.

w_1	w_2	w_3
0.1829	0.7999	0.0172
0.2532	0.7311	0.0157
0.3542	0.6322	0.0136
0.4226	0.5653	0.0121
0.4647	0.5241	0.0112
0.5091	0.4806	0.0103
0.5614	0.4294	0.0092
0.6221	0.3700	0.0079
0.6937	0.2999	0.0064
0.7756	0.2197	0.0047
0.8241	0.1722	0.0037
0.8769	0.1205	0.0026
0.9477	0.0512	0.0011
0.9731	0.0263	0.0006

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence, w_1 w_2 and w_3 : ± 0.0010

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the water.

^b The data of this table were determined experimentally considering that only two compounds were included synthetically in the experiment (pseudobinary), but the water contained in the monomer was considered as component in the modeling. In this case, the system was considered as ternary. Water content in the monomer was 2.1 (wt%) and 22% in molar basis.

Table A7 - Absolute values of composition for the pseudobinary^a system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + water (3). Mass fractions related to the data presented in Table A2^{a,b}.

w_1	w_2	w_3
0.1851	0.8104	0.0045
0.2540	0.7418	0.0042
0.3538	0.6426	0.0036
0.4229	0.5739	0.0032
0.4610	0.5360	0.0030
0.5058	0.4914	0.0028

0.5616	0.4359	0.0025
0.6221	0.3758	0.0021
0.6933	0.3050	0.0017
0.7765	0.2222	0.0013
0.8243	0.1747	0.0010
0.8767	0.1226	0.0007
0.9474	0.0523	0.0003
0.9730	0.0268	0.0002

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence, w_1 , w_2 and w_3 : ± 0.0010

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the water.

^b The data of this table were determined experimentally considering that only two compounds were included synthetically in the experiment (pseudobinary), but the water contained in the monomer was considered as component in the modeling. In this case, the system was considered as ternary. Water content in the monomer was 0.56 (wt%) and 7% in molar basis.

Table A8 - Absolute values of composition for the pseudoternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 0.5:1. Mass fractions related to the data presented in Table A3^{a,b}.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3575	0.2702	0.4755	0.2441	0.0102
0.5107	0.4083	0.3830	0.2005	0.0082
0.6223	0.5226	0.3105	0.1602	0.0067
0.6949	0.6035	0.2594	0.1315	0.0056
0.7322	0.6411	0.2295	0.1245	0.0049
0.7768	0.6987	0.1966	0.1005	0.0042
0.8243	0.7567	0.1579	0.0820	0.0034
0.8772	0.8257	0.1132	0.0587	0.0024
0.9110	0.8717	0.0834	0.0431	0.0018
0.9477	0.9237	0.0499	0.0253	0.0011

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the pseudoternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the chloroform.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

^b The data of this table were determined experimentally considering that only three compounds were included synthetically in the experiment (pseudoternary), but the water contained in the monomer was considered as component in the modeling. In this case, the system was considered as quaternary. Water content in the monomer was 2.1 (wt%) and 22% in molar basis.

Table A9 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 1:1. Mass fractions related to the data presented in Table A4^{a,b}.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3551	0.2151	0.3826	0.3941	0.0082
0.5112	0.3436	0.3217	0.3278	0.0069
0.6227	0.4519	0.2681	0.2743	0.0057
0.6933	0.5308	0.2299	0.2344	0.0049
0.7325	0.5781	0.2067	0.2108	0.0044
0.7765	0.6332	0.1785	0.1845	0.0038
0.8253	0.7026	0.1456	0.1486	0.0032
0.8771	0.7785	0.1067	0.1125	0.0023
0.9112	0.8370	0.0799	0.0814	0.0017
0.9474	0.9000	0.0490	0.0500	0.0010

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the pseudoternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the chloroform.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

^b The data of this table were determined experimentally considering that only three compounds were included synthetically in the experiment (pseudoternary), but the water contained in the monomer was considered as component in the modeling. In this case, the system was considered as quaternary. Water content in the monomer was 2.1 (wt%) and 22% in molar basis.

Table A10 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water (4) for the mass ratio chloroform/ ω -pentadecalactone + water 2:1. Mass fractions related to the data presented in Table A5^{a,b}.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3566	0.1560	0.2755	0.5626	0.0059
0.5089	0.2569	0.2427	0.4952	0.0052
0.6220	0.3542	0.2107	0.4306	0.0045
0.6948	0.4308	0.1853	0.3799	0.0040
0.7340	0.4793	0.1701	0.3470	0.0036
0.7771	0.5373	0.1509	0.3086	0.0032
0.8244	0.6094	0.1271	0.2608	0.0027
0.8772	0.7001	0.0959	0.2019	0.0021
0.9114	0.7737	0.0736	0.1511	0.0016

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the pseudoternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + chloroform (3) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the chloroform.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

^b The data of this table were determined experimentally considering that only three compounds were included synthetically in the experiment (pseudoternary), but the water contained in the monomer was considered as component in the modeling. In this case, the system was considered as quaternary. Water content in the monomer was 2.1 (wt%) and 22% in molar basis.

Table A11 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.

System: CO ₂ (1) + ω-pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water(4) (without monomer drying)						
Parameters fitted using the mass ratio of 0.5:1**						
313-343	1-3	179.89	443.89	0.5	1.5713	0.28
	2-3	-59.79	-1037.77	0.5	1.4388	-0.5274
	3-4	2145.57	2809.29	0.5	-0.3530	-0.7333
System: CO ₂ (1) + ω-pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water(4) (without monomer drying)						
Parameters fitted using the mass ratio of 1:1**						
313-343	1-3	571.76	133.09	0.5	1.4420	-0.4023
	2-3	1149.98	-577.62	0.5	1.5661	-0.4611
	3-4	3263.15	1057.78	0.5	-0.8252	-0.7789
System: CO ₂ (1) + ω-pentadecalactone (2) + chloroform (3) + water(4) (without monomer dry)						
Parameters fitted using the mass ratio of 2:1**						
313-343	1-3	223.11	996.13	0.5	0.1026	0.0424
	2-3	1170.17	-930.45	0.5	1.4030	-0.3278
	3-4	-1259.45	151.30	0.5	-0.6600	-0.4714

Fitted parameters were $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/R$

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

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nobs} (P_i^{Calc} - P_i^{Exp})^2}{nobs}} \quad (\text{root mean square deviation})$$

$$K_{ij} = \beta_{ij} + \theta_{ij} \cdot 10^3 / T$$

** Binary parameters of CO₂(1) + ω-pentadecalactone (2) + water (4) (Without dry) were fixed for all quaternary modelling systems.

Figure A1. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 0.5:1 mass ratio).

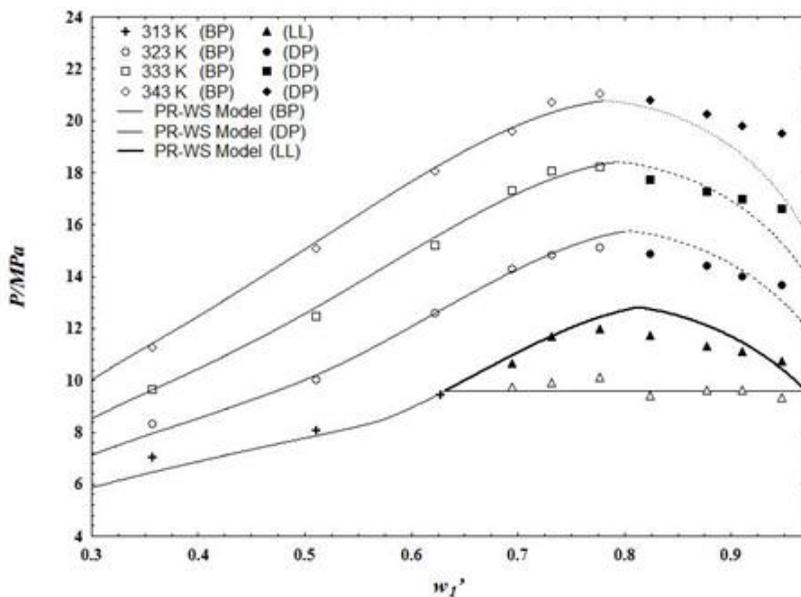


Figure A2. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 1:1 mass ratio).

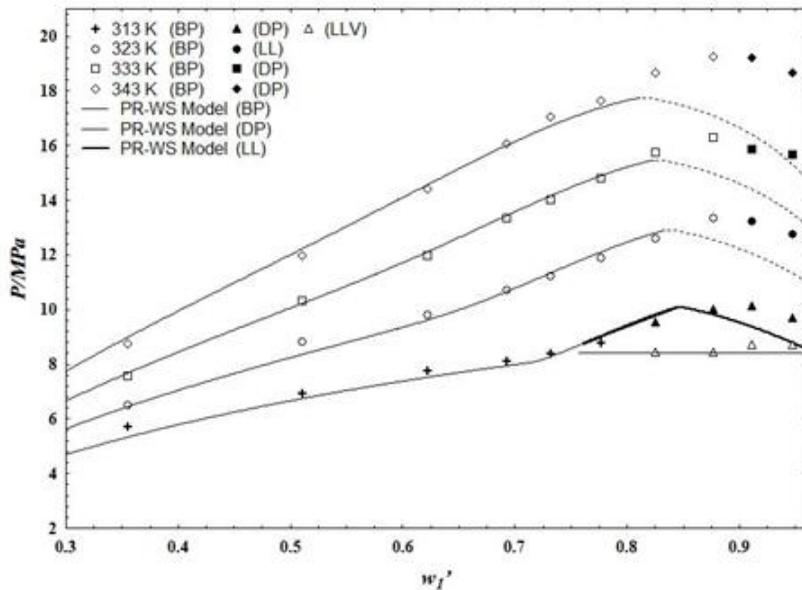
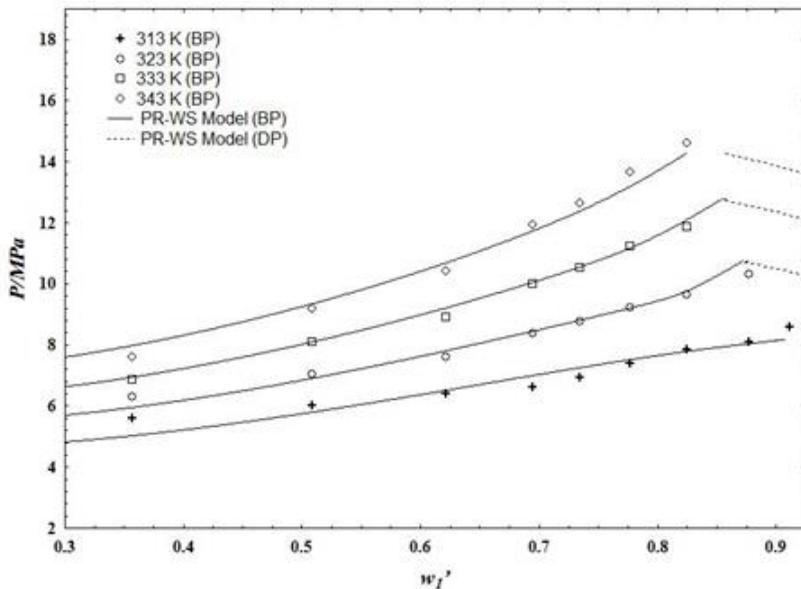


Figure A3. Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + chloroform (3)}, chloroform free-basis, at chloroform to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters (adjustments were made using the parameter setting of 2:1 mass ratio).



CAPÍTULO 5: COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA PSEUDOTERNÁRIO (DIÓXIDO DE CARBONO + ω -PENTADECALACTONA + DICLOROMETANO) EM DIFERENTES RAZÕES MÁSSICAS DE DICLOROMETANO PARA ω -PENTADECALACTONA

Phase behavior of pseudoternary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone + dichloromethane) at different dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratios

ABSTRACT

Experimental phase equilibrium data for the pseudoternary system involving carbon dioxide + ω -pentadecalactone + dichloromethane have been measured in order to provide fundamental information 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 313 to 343 K, system pressure between 3.6 and 19.4 MPa and different mass ratios of dichloromethane to ω -pentadecalactone (0.5:1, 1:1 and 2:1). Phase transitions of vapor-liquid (bubble and dew point), liquid-liquid and vapor-liquid-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.

Keywords: Lactones; 1-oxa-2-cyclohexadecanone; phase equilibria; supercritical fluids; monomers.

5.1 INTRODUCTION

Recently, the polymerization of macrolactones has been studied as an alternative for the synthesis of biodegradable polyesters (BOUYAHYI et al., 2012; GUPTA; KUMAR, 2007; MCGINTY; LETIZIA; API, 2011b). Polyesters produced from macrolactones find useful applications in the biomedical area due to its good mechanical and biocompatible properties (ALBERTSSON; VARMA, 2003; SEYEDNEJAD et al., 2011). Among these polyesters, poly (ω -pentadecalactone) is a semicrystalline polymer obtained from monomers as pentadecanolide or ω -pentadecalactone (ω -PDL) (CAI et al., 2010b).

The ω -pentadecalactone is a fragrance ingredient that can be used in many compounds. It can be found in large amounts in nature in *Angelica archangelica L.* root oil. The worldwide volume of use for ω -pentadecalactone is around 100-1000 metric tons per year (MCGINTY; LETIZIA; API, 2011a; NIVINSKIENE; BUTKIENE; MOCKUTE, 2003). The poly(ω -pentadecalactone) (PPDL) is a highly crystalline polyester having a melting point around 100 °C, and a long string of methylene groups, and therefore, showing similar structure to polyethylene (CECCORULLI et al., 2005). Crystallization behavior and mechanical properties of poly(ω -pentadecalactone) are similar to that of linear high density polyethylene (HDPE), with the advantage of being degradable due to the presence of hydrolysable ester bonds in the polymer backbone (PANLAWAN et al., 2013).

Several studies in the literature use toxic solvents for the reaction polymerization medium (CECCORULLI et al., 2005; JIANG et al., 2007; KORZHIKOV et al., 2013; KUMAR et al., 2000b). A good candidate for replacing these toxic solvent can be supercritical carbon dioxide (scCO₂), a low cost, non-toxic and non-flammable solvent (COMIM ROSSO et al., 2013). ScCO₂ presents transport properties that can accelerate the mass transfer in enzymatic reactions and some studies show that the use of supercritical fluids can improve the stability and enzymatic activity after a pre-treatment prior the organic reaction (MANERA et al., 2011; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000). In fact, the high pressure technology has gained much attention in the production process of biodegradable polymers such as polyesters catalyzed by enzymes (COMIM ROSSO et al., 2013; GARCÍA-ARRAZOLA et al., 2009; GUZMÁN-LAGUNES et al., 2012; LOEKER et al., 2004).

In this context, the knowledge of phase behavior involving the components (supercritical fluid, monomers, co-solvents, polymers) is very important in order to better understand the several aspects (mass

transfer, particle size, polydispersity index, etc.) and for the analysis and proper interpretation of the polymerization reaction (BENDER et al., 2010b; DEBIEN et al., 2013). Very recently, high pressure phase equilibrium data of ω -pentadecalactone in supercritical carbon dioxide using chloroform as co-solvent have been reported by Rebelatto et al., (2018) and Polloni et al., (2016) investigated the enzyme-ring opening polymerization (e-ROP) of ω -pentadecalactone using supercritical carbon dioxide as solvent and dichloromethane and chloroform as cossolvents in the reaction media. Such authors observed that polymerization using dichloromethane as co-solvent showed higher reaction yields compared to those found when only scCO₂ was employed as solvent. Furthermore, dichloromethane has already been used successfully in the production of biodegradable materials (ELOMAA et al., 2011; XIE et al., 2009).

In order to evaluate the system behavior with the addition of another cossolvent, the objective of this work was to investigate the use of dichloromethane as co-solvent to the system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone) at different dichloromethane to monomer mass ratios (0.5:1; 1:1 and 2:1). In addition, the PR-EoS with Wong-Sandler (PR-WS) mixing rule was employed to represent the experimental phase equilibrium data.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1. Materials

The solvent carbon dioxide (99.9 wt% in the liquid phase) was purchased from White Martins S.A. (Brazil) and dichloromethane was used as a co-solvent (Sigma-Aldrich, United States of America, 99.8 wt% purity). The monomer ω -pentadecalactone, (1-oxa-2-cyclohexadecanone, (CAS number 106-02-5) was purchased from Sigma-Aldrich (United States of America, minimum fraction purity of 0.980), used without further purification and stored under nitrogen atmosphere. The water content was measured by the Karl Fischer titration method (Mettler Toledo, model DL 50) resulting in 2.1 wt% for the ω -pentadecalactone. Table 5.1 contains the molecular formula, provenance, purification method and purity of all components used in this work.

Table 5.1 - Chemical name, molecular formula, provenance, purification method and purity of the materials used (purity provided by suppliers).

Chemical Name	Molecular formula	Provenance	Purification method	Minimum mass fraction purity
^a ω-pentadecalactone	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	Sigma-Aldrich	None	0.980
Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich	None	0.998
Carbon dioxide	CO ₂	White Martins S.A.	None	0.999

^a1-oxa-2-cyclohexadecanone.

5.2.2. Phase equilibrium apparatus and procedure

Phase equilibrium experiments were conducted employing the static-synthetic method in a high-pressure variable-volume view cell. The experimental apparatus and procedure have been described in detail in a variety of studies (NDIAYE et al., 2006; REBELATTO et al., 2015, 2018) and was extensively validated (BORGES et al., 2007; STUART; DARIVA; OLIVEIRA, 2000).

For evaluation of the effect of dichloromethane on the phase behavior of the system investigated, the pseudoternary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone + dichloromethane) was treated as a pseudobinary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2)}, i.e., in dichloromethane free-basis, at three different mass ratios of dichloromethane to ω -pentadecalactone. The experimental phase equilibrium data were obtained in the temperature range of 313 K to 343 K and pressures up to 19.4 MPa; the investigated mass ratio of dichloromethane to ω -pentadecalactone was kept constant at 0.5:1, 1:1 and 2:1, corresponding to the following mole ratios: 1.42:1, 2.83:1 and 5.66:1, respectively. The overall mass fraction (w'_1) of the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}, in dichloromethane free-basis, was varied from 0.3524 to 0.9733; 0.3551 to 0.9735 and 0.3827 to 0.9478 for the mass ratios of dichloromethane to ω -pentadecalactone of 0.5:1, 1:1, 2:1, respectively.

5.3 THERMODYNAMIC MODELING

The thermodynamic model used to represent the experimental data obtained in this work was previously reported (ARAÚJO et al., 2012; BENDER et al., 2014; REBELATTO et al., 2015). Thermodynamic modeling was performed with the Peng-Robinson equation of state (PR-EoS) using the Wong-Sandler (WS) mixing rule (ORBEY; SANDLER, 1995). For the calculation of mole excess Gibbs energy [$g^E = f(T, P, x)$] in the PR-WS model, it was adopted the NRTL activity coefficient model (ORBEY; SANDLER, 1995), fitting the following binary interaction parameters to the experimental data: Δg_{ij} , Δg_{ji} , a_{ij} and k_{ij} in the PR-WS model. Due to the considerable water content in the PDL - about 2.1 wt% or 22.25% on molar basis, it was chosen to consider the water present in the ω -pentadecalactone taking it into account as a component of the system in the modeling. Thus, the pseudoternary systems were considered quaternaries.

Binary interaction parameters were estimated for the quaternaries systems throughout minimizing a least square objective function (Eq. 1) of experimental and calculated pressures using the Nelder-Mead Simplex method (PRESS et al., 1992). In order to calculate the saturation pressure of vapor-liquid (bubble or dew points) and liquid-liquid equilibrium, a FORTRAN computation code was implemented as presented by Ferrari et al. (FERRARI et al., 2009),

$$OF = \sum_{i=1}^{Nobs} (P_i^{exp} - P_i^{cal})^2 \quad (1)$$

where *Nobs* denotes the number of observations, P^{cal} and P^{exp} represent the calculated and experimental pressure values, respectively.

The Lyndersen method (LYNDERSEN, 1955) was used to calculate the critical properties of ω -pentadecalactone, and the acentric factor was estimated by the definition using recent experimental vapor pressure reported in the literature (EMEL'YANENKO et al., 2011). In addition to vapor pressure experimental data, the Antoine equation was employed to correlate the measured values,

$$\ln(P^{sat} / Pa) = A - B / (T / K + C) \quad (2)$$

where P^{sat} is the saturation pressure (Pa) at the temperature T (K), and A, B, and C are adjustable parameters (values given in Table 5.2). In this table is also reported the correlation coefficient, R, obtained by fitting equation (2) to the experimental data, through the minimization of the following objective function (OF):

$$OF = \sum_i \left[\ln(P^{exp}) - \ln(P^{cal}) \right]^2 \quad (3)$$

Table 5.2 - Vapor-pressure Antoine's constants (Eq. 1) for ω -pentadecalactone.

A^b	B^b	C^b	R^a
16.85246	3063.95	-142.864	0.999

^a Correlation coefficient.

^b Calculated from the experimental saturation pressure data (EMEL'YANENKO et al., 2011).

Pure component properties for carbon dioxide, dichloromethane, ω -pentadecalactone and water are presented in Table 5.3.

Table 5.3 - Characteristic parameters of pure compounds.

Compound	T_c /K	P_c /MPa	ω	M/g·mol ⁻¹
CO ₂	304.21 ^a	7.38 ^a	0.2236 ^a	44.01
Dichloromethane	510.0 ^a	6.08 ^a	0.1990 ^a	84,93
ω -pentadecalactone	551.6 ^b	2.33 ^b	3.5186 ^c	240.38
Water	647.3 ^a	22.1 ^a	0.344 ^a	18.015

T_c , critical temperature; P_c , critical pressure; ω , acentric factor;

^a Reference (POLING, 2001).

^b Reference (LYNDERSEN, 1955).

^c Calculated from the Pitzer's acentric factor definition using experimental saturation pressure data (EMEL'YANENKO et al., 2011).

Thermodynamic modeling of quaternaries systems were performed fixing the previous binary parameters obtained from the ternary system CO₂ + ω -pentadecalactone + water (i.e., binary parameters: CO₂ - ω -pentadecalactone, CO₂ - water and ω -pentadecalactone - water), obtained from the work of Rebelatto et al. (2018), having being CO₂ - dichloromethane, ω -pentadecalactone - dichloromethane and water - dichloromethane adjusted using quaternary experimental data. In this work, it was adopted a temperature-dependence for the k_{ij} parameter (see equation in the footnote of Table 5.7).

5.4 RESULTS AND DISCUSSION

Tables 5.4 to 5.6 show the experimental phase transition data measured for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}, in dichloromethane free-basis, at three different dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratios, 0.5:1, 1:1 and 2:1, respectively. The nomenclature “pseudo” was given because water was not deliberately added in the experiments but was present in the monomer. As previously mentioned, the water present in the monomer was considered as a component of the system in the modeling. Thus, in modeling, the pseudoternary systems were considered quaternaries.

The values of global compositions for the pseudoternary systems are presented in Appendix A, available as supplementary material. In the systems studied, water was not considered in the global composition, but in Appendix A, it is possible to observe the real composition of the mixture, taking into account the water content present.

Although the water content may be considered relatively high, no attempt was made to remove it from the monomer prior to the phase

behavior determination because, for scale up purpose, it would involve additional processing steps, which may severely increase the final price of the polymer production. For example, in the work conducted by Cai and co-workers (CAI et al., 2010b), authors inform that to obtain poly(ω -pentadecalactone) with different molecular weight Novozym 435 enzyme was dried, but authors do not inform the amount of water or whether the monomer had been dried. In the work of Bisht and co-workers (BISHT et al., 1997) the authors used different enzymes and evaluate the influence of water content on enzyme in the properties of the materials obtained. In that article authors say that the monomer was also used without drying. In the work of de Geus et al. (GEUS et al., 2010) authors proposed a scale up trial for ω -pentadecalactone polymerization and for all reactions conducted the monomer was used without previous purification, i.e., no water removal. Polymerization reactions using immobilized enzymes such as lipases usually need some water content to maintain acceptable levels of activity to ensure synthesis of polymers of high molar mass and polydispersity. Therefore, in the vast majority of works carried out regarding the ring-opening polymerization (e-ROP) of ω -pentadecalactone, the monomer was not dried. Monomer is always used with a constant water level (the same amount of water in all reactions) and the enzyme is dried. As in this work phase equilibrium measurements were performed without the presence of an enzyme, then it was decided not to dry the monomer. Thus, it is clear that the presence of water is essential for the beginning of the reaction, since in the e-ROP water act as the initiator, and the hydroxyl group of water is used by the enzyme during the ring opening process (JOHNSON; KUNDU; BEERS, 2011).

Tables 5.4 to 5.6 represent the equilibrium results in terms of pressure, experimental error for each condition represented by the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values (σ), and the phase transition type of phase equilibrium: vapor-liquid equilibrium (VLE) with bubble point transition (BP) or dew point (DP), type liquid-liquid equilibrium (LLE) and vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE).

To improve visualization and interpretation of the phase behavior, Figs. 5.1 to 5.3 presents the experimental data and calculated phase equilibrium values in the form of P-w diagrams for the different dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratios and temperatures studied, 313, 323, 333 and 343 K.

From Table 5.4 it can be seen that for mass fractions of up to 0.7764 of carbon dioxide it was observed VLE-BP transition, characterized by the formation of bubbles at the top of the cell during system

depressurization. For mass fractions investigated above 0.8246, VLE-DP was observed, which is characterized by appearance of a fine mist and/or liquid droplets at the top of the equilibrium cell. Besides, for mass fractions between 0.7317 and 0.9733 at temperature of 313 K, a liquid-liquid (LL) transition was observed, hence characterizing the occurrence of liquid-liquid equilibrium (LLE), as identified by appearance of a new phase which stretched across the top of the cell, followed by the complete system clouding. The depressurization followed by the appearance of a third vapor phase at the top of the cell characterizes the three-phase vapor-liquid-liquid equilibrium (VLLE).

In Figs. 5.1 to 5.3 symbols represent the isotherms 313, 323, 333 and 343K, respectively, with open ones (+, ○, □ and ◇) for liquid + vapor → liquid phase transitions of the bubble point type (VLE-BP) while ●, ■ and ◆ represent dew point type, liquid + vapor → vapor, (VLE-DP) and ▲ represent liquid-liquid type, liquid + liquid → liquid, (LLE) and Δ represent liquid-liquid-vapor type, vapor + liquid + liquid → liquid + liquid (VLLE).

For the experimental data at 0.5:1 dichloromethane to monomer mass ratio (Table 5.4 and Fig. 5.1), temperature and mass fraction (w_1') ranges investigated were 313 to 343 K and 0.3524 to 0.9733, respectively. Due to lower dichloromethane concentration this mass ratio of 0.5:1 showed the highest transition pressures (19.6 MPa) and greatest difficulty to reach a complete solubility of the system.

Table 5. 4 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω-pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}^a, in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω-pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by sqrt(n-1)) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on a dichloromethane free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω-pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on a dichloromethane free-basis^b.

T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type	T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type
$w_1' = 0.3524$ ($w_2' = 0.6476$)				$w_1' = 0.8246$ ($w_2' = 0.1754$)			
313	6.60	0.01	VLE-BP	313	10.18	0.05	LLE
323	7.39	0.01	VLE-BP	313	8.83	0.04	VLLE
333	8.60	0.03	VLE-BP	323	13.27	0.01	VLE-DP
343	9.78	0.04	VLE-BP	333	16.39	0.03	VLE-DP

$w_1' = 0.5093$ ($w_2' = 0.4907$)				343	19.36	0.05	VLE-DP
313	7.77	0.01	VLE-BP	$w_1' = 0.8784$ ($w_2' = 0.1216$)			
323	9.40	0.01	VLE-BP	313	10.42	0.04	LLE
333	11.34	0.03	VLE-BP	313	8.95	0.05	VLLE
343	13.65	0.02	VLE-BP	323	13.61	0.02	VLE-DP
$w_1' = 0.6219$ ($w_2' = 0.3781$)				333	16.67	0.03	VLE-DP
313	8.39	0.01	VLE-BP	343	19.46	0.02	VLE-DP
323	10.93	0.03	VLE-BP	$w_1' = 0.9110$ ($w_2' = 0.0890$)			
333	13.79	0.02	VLE-BP	313	10.12	0.08	LLE
343	16.83	0.04	VLE-BP	313	8.73	0.07	VLLE
$w_1' = 0.6921$ ($w_2' = 0.3079$)				323	13.18	0.03	VLE-DP
313	9.04	0.01	VLE-BP	333	15.98	0.04	VLE-DP
323	12.23	0.02	VLE-BP	343	19.00	0.03	VLE-DP
333	15.32	0.03	VLE-BP	$w_1' = 0.9477$ ($w_2' = 0.0523$)			
343	18.53	0.05	VLE-BP	313	9.69	0.05	LLE
$w_1' = 0.7317$ ($w_2' = 0.2683$)				313	8.77	0.06	VLLE
313	9.62	0.03	LLE	323	12.68	0.03	VLE-DP
313	8.70	0.04	VLLE	333	15.50	0.06	VLE-DP
323	12.89	0.03	VLE-BP	343	18.39	0.04	VLE-DP
333	15.75	0.02	VLE-BP	$w_1' = 0.9733$ ($w_2' = 0.0267$)			
343	18.81	0.04	VLE-BP	313	9.28	0.05	LLE
$w_1' = 0.7764$ ($w_2' = 0.2236$)				313	8.39	0.04	VLLE
313	9.92	0.06	LLE	323	12.01	0.05	VLE-DP
313	8.92	0.06	VLLE	333	14.92	0.06	VLE-DP
323	13.02	0.01	VLE-BP	343	17.86	0.07	VLE-DP
333	16.22	0.02	VLE-BP				
343	19.24	0.04	VLE-BP				

^a In this system water was not considered (See Table B1, Appendix B). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; dichloromethane to monomer mass ratio: ± 0.0085 .

Figure 5.1 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

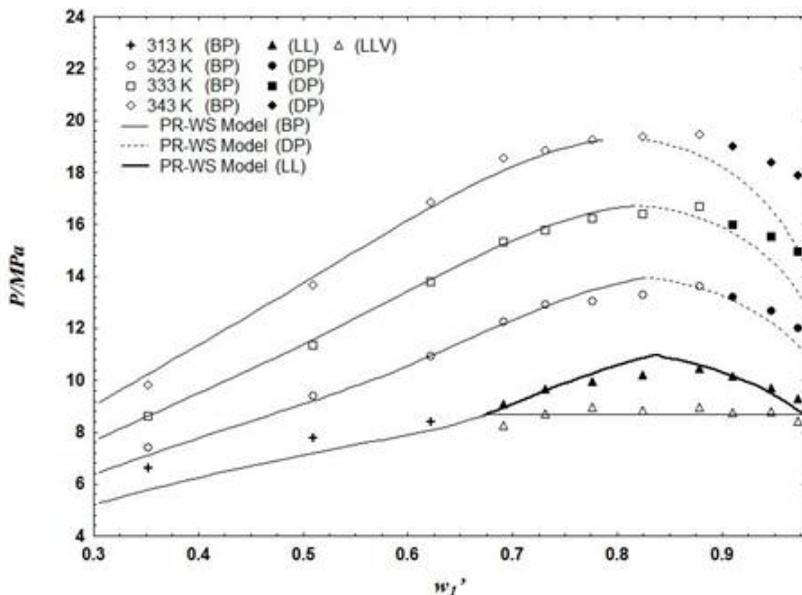


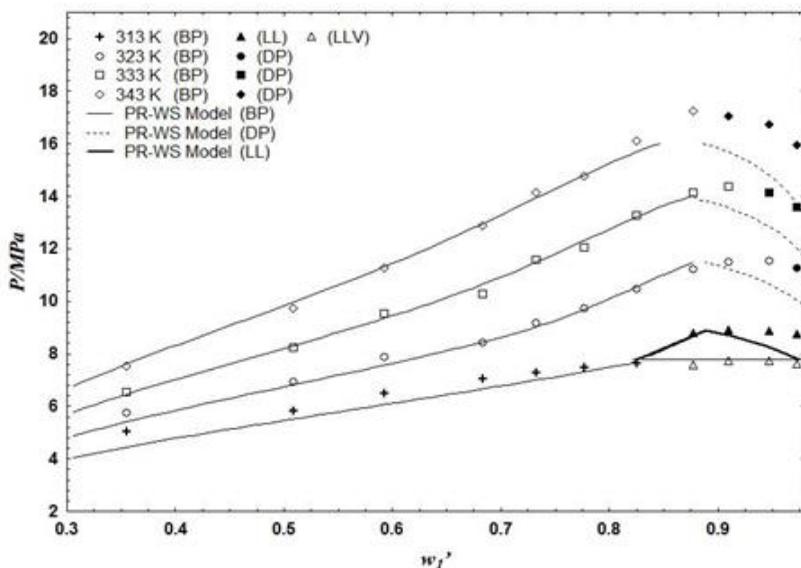
Fig. 5.2 and Table 5.5 present the equilibrium data for the system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3), in dichloromethane free-basis, for dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. For this system, due to the increase in dichloromethane concentration, as compared to 0.5:1 mass ratio, the solubilization of the system was more efficient, probably due to the reduction in solution viscosity. The temperature and mass fraction (w_1') ranges investigated were 313 to 343 K and 0.3551 to 0.9735, respectively. From Fig. 5.2 it is clear that the critical pressure increases with increasing temperature and the critical phase becomes poorer in ω -pentadecalactone, i.e. rich in carbon dioxide and dichloromethane. The liquid-liquid equilibrium (LLE) was observed between mass fractions of 0.8771 to 0.9735 and temperature of 313 K.

Table 5.5 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}^a, in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point or dew point (DP); LLE denotes liquid-liquid-equilibrium; VLLE denotes vapour-liquid-liquid equilibrium, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on an dichloromethane free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an dichloromethane free-basis^b.

T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type	T/K	P/MPa	σ/MPa	Transition type
$w_1' = 0.3551$ ($w_2' = 0.6449$)				$w_1' = 0.8251$ ($w_2' = 0.1749$)			
313	5.03	0.01	VLE-BP	313	7.64	0.01	VLE-BP
323	5.76	0.01	VLE-BP	323	10.48	0.02	VLE-BP
333	6.53	0.03	VLE-BP	333	13.25	0.03	VLE-BP
343	7.53	0.04	VLE-BP	343	16.01	0.02	VLE-BP
$w_1' = 0.5093$ ($w_2' = 0.4907$)				$w_1' = 0.8771$ ($w_2' = 0.1229$)			
313	5.82	0.01	VLE-BP	313	8.75	0.06	LLE
323	6.92	0.02	VLE-BP	313	7.57	0.05	VLLE
333	8.23	0.03	VLE-BP	323	11.20	0.03	VLE-BP
343	9.73	0.03	VLE-BP	333	14.12	0.04	VLE-BP
$w_1' = 0.5923$ ($w_2' = 0.4077$)				343 17.22 0.03 VLE-BP			
313	6.47	0.01	VLE-BP	$w_1' = 0.9104$ ($w_2' = 0.0896$)			
323	7.87	0.02	VLE-BP	313	8.89	0.07	LLE
333	9.50	0.04	VLE-BP	313	7.72	0.05	VLLE
343	11.27	0.04	VLE-BP	323	11.47	0.03	VLE-BP
$w_1' = 0.6830$ ($w_2' = 0.3170$)				333 14.35 0.02 VLE-BP			
313	7.04	0.01	VLE-BP	343 17.02 0.07 VLE-DP			
323	8.41	0.02	VLE-BP	$w_1' = 0.9474$ ($w_2' = 0.0526$)			
333	10.26	0.04	VLE-BP	313	8.85	0.05	LLE
343	12.85	0.05	VLE-BP	313	7.71	0.07	VLLE
$w_1' = 0.7323$ ($w_2' = 0.2677$)				323 11.53 0.03 VLE-BP			
313	7.27	0.02	VLE-BP	333 14.13 0.04 VLE-DP			
323	9.16	0.02	VLE-BP	343 16.70 0.03 VLE-DP			
333	11.55	0.05	VLE-BP	$w_1' = 0.9735$ ($w_2' = 0.0265$)			
343	14.14	0.05	VLE-BP	313	8.72	0.05	LLE
$w_1' = 0.7774$ ($w_2' = 0.2226$)				313 7.60 0.05 VLLE			
313	7.46	0.01	VLE-BP	323 11.25 0.06 VLE-DP			
323	9.70	0.03	VLE-BP	333 13.56 0.06 VLE-DP			
333	12.04	0.04	VLE-BP	343 15.93 0.07 VLE-DP			
343	14.77	0.03	VLE-BP				

^a In this system water was not considered (See Table B2, Appendix B). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; dichloromethane to monomer mass ratio: ± 0.0115 .

Figure 5.2- Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



As shown in Fig. 5.3 (and Table 5.6), the phase behavior for the system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3), in dichloromethane free-basis, for dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1 was investigated at pressures up to approximately 13.1 MPa. As previously mentioned, symbols follow the same meaning regarding temperature and phase equilibrium type. Composition range of carbon dioxide (w_1') studied varied from 0.3827 to 0.9478. As can be observed, an increase in temperature resulted in an increase in system pressure.

Table 5.6 - Phase equilibrium results for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}^a, in dichloromethane free-basis, at dichloromethane to (ω -pentadecalactone) mass ratio of 2:1. VLE-BP denotes vapour-liquid-equilibrium, type bubble point, T , system temperature, P , system pressure, σ is the standard deviation of the of

triplicate measurements of phase transition pressure values in a individual experiment (i.e., divided by $\sqrt{n-1}$) and w_1' , denotes the mass fraction of carbon dioxide on in dichloromethane free-basis and w_2' denotes mass fraction of ω -pentadecalactone (with 2.1 ± 0.1 wt% of water) on an dichloromethane free-basis^b.

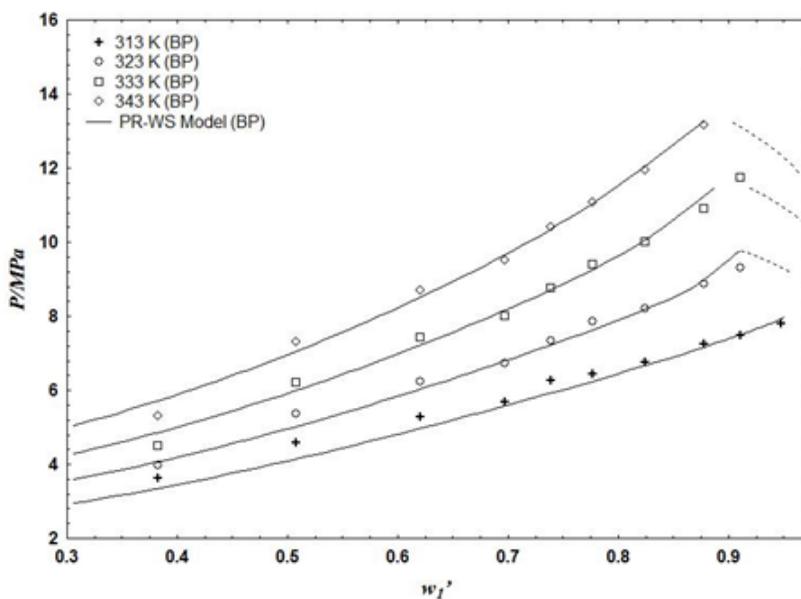
T/ K	P/MP a	σ /MP a	Transitio n type	T/ K	P/MP a	σ /MP a	Transitio n type
$w_1' = 0.3827$ ($w_2' = 0.6173$)				$w_1' = 0.7773$ ($w_2' = 0.2227$)			
313	3.62	0.06	VLE-BP	313	6.44	0.01	VLE-BP
323	3.98	0.05	VLE-BP	323	7.85	0.02	VLE-BP
333	4.49	0.03	VLE-BP	333	9.39	0.02	VLE-BP
343	5.30	0.02	VLE-BP	343	11.08	0.01	VLE-BP
$w_1' = 0.5076$ ($w_2' = 0.4924$)				$w_1' = 0.8245$ ($w_2' = 0.1755$)			
313	4.58	0.03	VLE-BP	313	6.77	0.01	VLE-BP
323	5.38	0.02	VLE-BP	323	8.20	0.03	VLE-BP
333	6.20	0.01	VLE-BP	333	10.01	0.01	VLE-BP
343	7.31	0.01	VLE-BP	343	11.96	0.03	VLE-BP
$w_1' = 0.6204$ ($w_2' = 0.3796$)				$w_1' = 0.8773$ ($w_2' = 0.1227$)			
313	5.27	0.04	VLE-BP	313	7.24	0.01	VLE-BP
323	6.24	0.02	VLE-BP	323	8.86	0.01	VLE-BP
333	7.43	0.02	VLE-BP	333	10.91	0.02	VLE-BP
343	8.70	0.02	VLE-BP	343	13.15	0.03	VLE-BP
$w_1' = 0.6968$ ($w_2' = 0.3032$)				$w_1' = 0.9110$ ($w_2' = 0.0890$)			
313	5.63	0.03	VLE-BP	313	7.47	0.03	VLE-BP
323	6.74	0.02	VLE-BP	323	9.31	0.02	VLE-BP
333	7.99	0.02	VLE-BP	333	11.73	0.02	VLE-BP
343	9.50	0.02	VLE-BP	$w_1' = 0.9478$ ($w_2' = 0.0522$)			
$w_1' = 0.7387$ ($w_2' = 0.2613$)				313	7.81	0.04	VLE-BP
313	6.26	0.01	VLE-BP				
323	7.35	0.01	VLE-BP				
333	8.76	0.01	VLE-BP				
343	10.42	0.01	VLE-BP				

^a In this system water was not considered (See Table B3, Appendix B). ^b Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence T : ± 0.98 K; P : ± 0.10 MPa; w_1' and w_2' : ± 0.0010 ; dichloromethane to monomer mass ratio: ± 0.0363 .

For this system, it was not observed the formation of liquid-liquid equilibrium, which was observed for dichloromethane to monomer mass fractions of 0.5:1 and 1:1. This can be explained because with increasing dichloromethane concentration in the medium, the system resembles more like the binary system {carbon dioxide (1) + dichloromethane (2)}, as seen in the work of Tsivintzelis et al. (TSIVINTZELIS et al., 2004). In

this mass ratio of 2: 1, at mass fraction of 0.9110 and temperature of 343 K, it was not possible to observe any kind of transition, due to the proximity to the critical point of the mixture, the same occurred in the mass fraction of 0.9478 and temperatures of 323, 333 and 343 K. From Figs. 5.1 to 5.3 it is clear that critical pressure increases with increasing temperature and the critical phase becomes poorer in ω -pentadecalactone, i.e. rich in carbon dioxide and dichloromethane.

Figure 5.3 - Pressure-composition diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

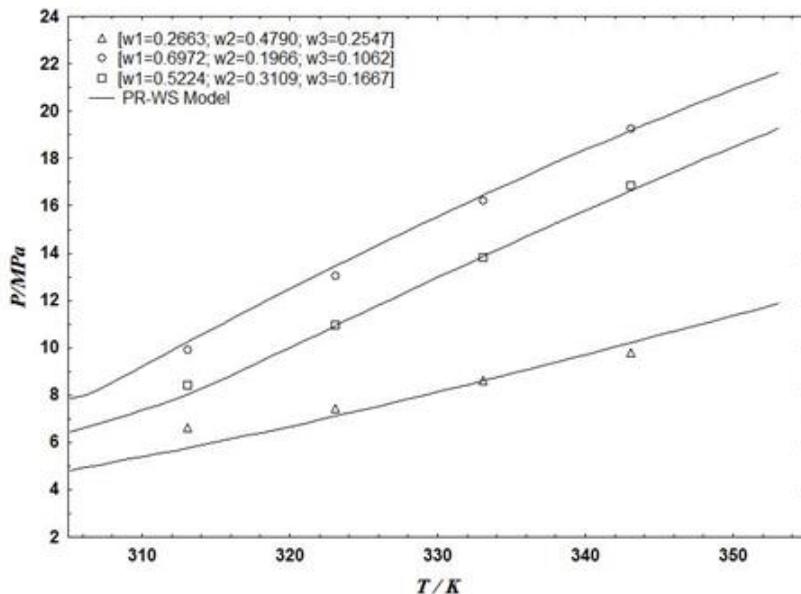


For this system, it was not observed the formation of liquid-liquid equilibrium, which was observed for dichloromethane to monomer mass fractions of 0.5:1 and 1:1. This can be explained because with increasing dichloromethane concentration in the medium, the system resembles more like the binary system {carbon dioxide (1) + dichloromethane (2)}, as seen in the work of Tsivintzelis et al. (TSIVINTZELIS et al., 2004). In this mass ratio of 2: 1, at mass fraction of 0.9110 and temperature of 343 K, it was not possible to observe any kind of transition, due to the proximity to the critical point of the mixture, the same occurred in the

mass fraction of 0.9478 and temperatures of 323, 333 and 343 K. From Figs. 5.1 to 5.3 it is clear that critical pressure increases with increasing temperature and the critical phase becomes poorer in ω -pentadecalactone, i.e. rich in carbon dioxide and dichloromethane.

Figs. 5.4 to 5.6 illustrate the pressure temperature diagrams for the different mass ratios of dichloromethane to ω -pentadecalactone of (0.5:1, 1:1 and 2:1), respectively. In these diagrams, each point corresponds to a specific composition for these pseudoternary systems. Also, these figures, show a comparison between experimental and calculated phase equilibrium data.

Figure 5.4- Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 0.5:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



In these figures, it can be observed that with increasing temperature, there is an increase in system pressure. This behavior is characteristic of LCST (Lower Critical Solution Temperature) in which the system increases the temperature, the more volatile compound (carbon dioxide) tends to expand much more than when compared to the monomer

and the cosolvent, a fact that increases the volume of the solution and a greater pressure is necessary for the homogenization of the system.

This type of behavior has also been found in other works involving lactones such as the work of Bender et al. (BENDER et al., 2010a) and that of Rebelatto et al. (2015). The behavior shown using dichloromethane was very similar to that presented with chloroform recently by Rebelatto et al. (2018), but with slightly lower transition pressures, for the same mass ratios.

Figure 5.5 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 1:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.

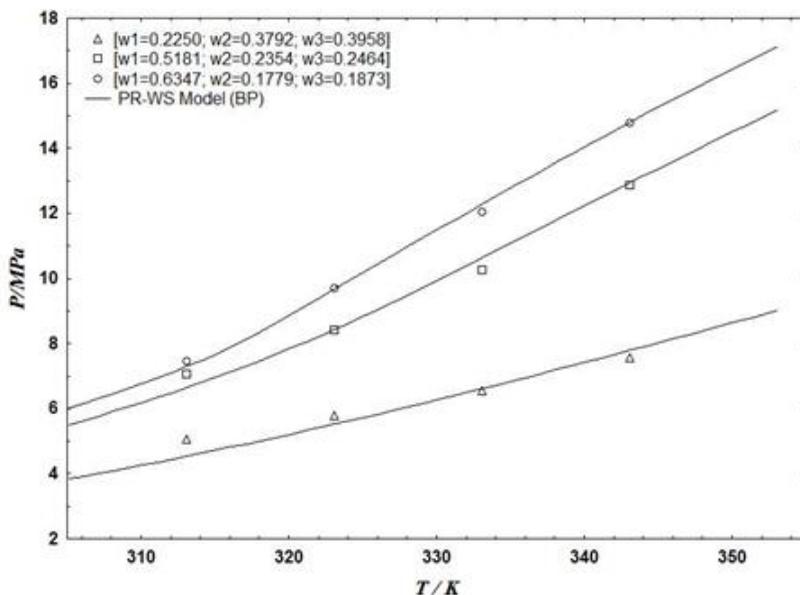
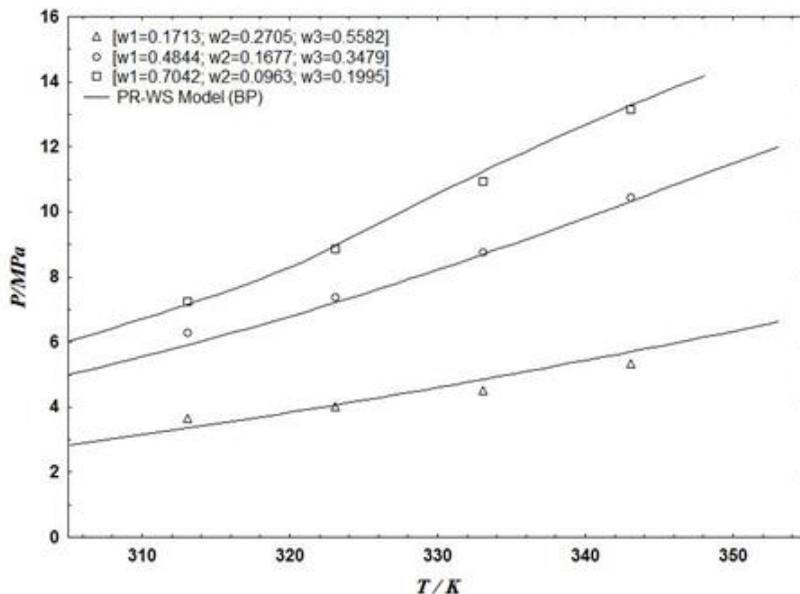


Figure 5.6 - Pressure-temperature diagram for the pseudoternary system {carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3)}, dichloromethane free-basis, at dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio of 2:1. Continuous lines denote calculated values applying the PR-WS model with global temperature fitted parameters.



The PR-WS modeling was performed using a global temperature fitting approach. The interaction parameters (Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} and α_{ij}) for the pseudoternary system were adjusted using experimental phase equilibrium data obtained in this work. Such interaction parameters together with the root mean square deviation (*rmsd*) and the absolute deviation (*AD*) values are shown in Table 5.7.

Table 5.7 - Fitted interaction parameters of the PR-WS model used in this work.

T [K]	$i-j$	Δg_{ij} [K]	Δg_{ji} [K]	α_{ij}	β_{ij}	θ_{ij} [K]	$rmsd$ [MPa]	AD [MPa]
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + water(4) (Rebelatto et al., 2018)								
313-343	1-2	-982.38	770.18	0.2	1.7974x10 ⁻²	0	0.35	0.24
	1-4	-1661.72	1135.24	0.2	-0.5441	0		
	2-4	-1363.11	-1520.23	0.2	-0.1379	0		
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water(4)								
Parameters fitted using the mass ratio of 0.5:1**								
313-343	1-3	891.19	2142.43	0.5	3.3626	-1.0459	0.31	0.23
	2-3	1615.49	-970.66	0.5	1.1632	-0.5304		
	3-4	1144.79	1557.84	0.5	0.6193	-1.3285		
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water(4)								
Parameters fitted using the mass ratio of 1:1**								
313-343	1-3	788.12	355.75	0.5	2.9336	-0.9781	0.22	0.19
	2-3	1504.54	-846.27	0.5	1.2729	-0.8246		
	3-4	1270.37	680.11	0.5	0.5671	-1.2629		
System: CO ₂ (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water(4)								
Parameters fitted using the mass ratio of 2:1**								
313-343	1-3	581.27	1198.88	0.5	1.4037	-0.4472	0.23	0.19
	2-3	829.36	-152.92	0.5	2.3168	-0.7479		
	3-4	-960.51	780.521	0.5	-5.5368	-0.7986		

Fitted parameters were $\Delta g_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ji})/R$

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

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{Calc} - P_i^{Exp})^2}{nobs}} \quad (\text{root mean square deviation})$$

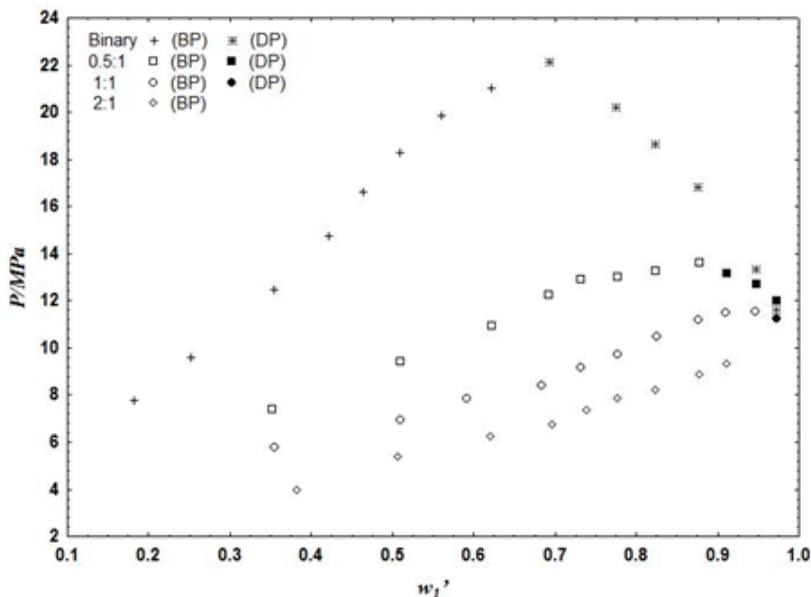
$$K_{ij} = \beta_{ij} + \theta_{ij} \cdot 10^3 / T$$

*Binary parameters of CO₂(1) + ω-pentadecalactone (2) + water(4) were fixed for all quaternary systems (taken from the previous work of Rebelatto et al. (2018)).

A comparison between experimental and calculated phase equilibrium values can be observed in Figs. 5.1 to 5.6 for the different dichloromethane to monomer mass ratios studied (0.5:1, 1:1 and 2:1). Modeling results of PR-WS can be observed in these figures as continuous lines, while the symbols represent the experimental data for the different isotherms studied. Results demonstrate that the model was able to represent adequately the experimental data, which can be confirmed through the *rmsd* and the *AD* values, presented in Table 5.7. A discontinuity in the modeling curves was observed in Fig. 5.2, which is due to the vicinity to the mixture critical point, as the equation of state does not achieve convergence in those values.

Fig. 5.7 presents the experimental data obtained in this work at 323 K for the pseudoternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3), in dichloromethane free-basis, for the mass ratios of dichloromethane to ω -pentadecalactone 0.5:1, 1:1 and 2:1. These data are compared with experimental data reported by Rebelatto et al. (2018) for the pseudobinary system of carbon dioxide + ω -pentadecalactone at 323 K. It can be clearly seen from this figure that an increase in dichloromethane concentration results in a reduction of phase transition pressures when compared with the pseudobinary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone).

Figure 5.7 - Comparison between experimental data obtained in this work for the pseudoternary system $\{\{\text{carbon dioxide (1)} + \omega\text{-pentadecalactone} + \text{dichloromethane (3)}\}$, dichloromethane free-basis, at three different dichloromethane to $\omega\text{-pentadecalactone}$ mass ratios, 0.5:1, 1:1 and 2:1 at the temperature of 323 K with literature ((Rebelatto et al., 2018)) for the pseudobinary system $\{\text{carbon dioxide (1)} + \omega\text{-pentadecalactone (2)}\}$ at the same temperature.



This fact elucidates the effect of dichloromethane on the system phase behavior, showing that it can be advantageously used as a co-solvent to solubilize the system investigated. As dichloromethane acts as a cosolvent to poly($\omega\text{-pentadecalactone}$) polymer, it can help in conducting the polymerization process as shown in the work of Polloni et al., (2016), which reported increased yields compared to the system without the addition of dichloromethane.

5.5. CONCLUSIONS

The experimental observations show that for all cases investigated an increase in dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratio resulted in a decrease in pressure necessary to reach a single phase system. The use of dichloromethane as co-solvent proved to be efficient in solubilizing the system carbon dioxide + ω -pentadecalactone, enabling the solubilization of the system at lower pressures, compared to the data obtained for the pseudobinary system without the organic solvent, and the system with dichloromethane as a cosolvent. Besides, the (vapor + liquid) equilibrium was observed for all systems, while the liquid–liquid immiscibility and a three-phase vapor–liquid–liquid transition were verified to occur for the systems when the mass ratio of dichloromethane to ω -pentadecalactone was of 0.5:1 and 1:1. The PR-EoS using the WS mixing rule provided a satisfactory representation of the experimental phase equilibrium data obtained. Experimental results obtained here may be of value for conducting the polymerization reactions of ω -pentadecalactone in carbon dioxide + dichloromethane medium.

5.6. APPENDIX B

Table B1 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone + water 0.5:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.4^a.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3524	0.2663	0.4790	0.2444	0.0103
0.5093	0.4076	0.3845	0.1997	0.0082
0.6219	0.5224	0.3109	0.1600	0.0067
0.6921	0.6007	0.2617	0.1320	0.0056
0.7317	0.6439	0.2311	0.1200	0.0050
0.7764	0.6972	0.1966	0.1020	0.0042
0.8246	0.7578	0.1578	0.0810	0.0034
0.8784	0.8285	0.1123	0.0568	0.0024
0.9110	0.8727	0.0834	0.0420	0.0019
0.9477	0.9237	0.0499	0.0253	0.0011
0.9733	0.9606	0.0257	0.0131	0.0006

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the quaternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the dichloromethane.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

Table B2 -Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone + water 1:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.5^a.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3551	0.2250	0.3792	0.3877	0.0081
0.5093	0.3418	0.3224	0.3289	0.0069
0.5923	0.4218	0.2841	0.2880	0.0061
0.6830	0.5181	0.2355	0.2414	0.0050
0.7323	0.5777	0.2068	0.2111	0.0044
0.7774	0.6347	0.1780	0.1835	0.0038
0.8251	0.7032	0.1459	0.1478	0.0031
0.8771	0.7786	0.1088	0.1103	0.0023
0.9104	0.8356	0.0805	0.0822	0.0017
0.9474	0.9001	0.0489	0.0500	0.0010
0.9735	0.9483	0.0255	0.0257	0.0005

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the quaternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the dichloromethane.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

Table B3 - Absolute values of composition for the quaternary system carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) for the mass ratio dichloromethane/ ω -pentadecalactone + water 2:1. Mass fractions related to the data presented in Table 5.6^a.

w_1'	w_1	w_2	w_3	w_4
0.3827	0.1713	0.2705	0.5524	0.0058
0.5076	0.2554	0.2425	0.4969	0.0052
0.6204	0.3528	0.2114	0.4313	0.0045
0.6968	0.4316	0.1839	0.3806	0.0039
0.7387	0.4844	0.1677	0.3443	0.0036
0.7773	0.5361	0.1504	0.3103	0.0032
0.8245	0.6074	0.1266	0.2633	0.0027
0.8773	0.7042	0.0963	0.1974	0.0021
0.9110	0.7733	0.0739	0.1512	0.0016
0.9478	0.8581	0.0462	0.0946	0.0011

^a Variable expanded uncertainties with 95% of level of confidence w_1' , w_1 , w_2 , w_3 and w_4 : ± 0.0010

w_1' = mass fraction of carbon dioxide to the ternary carbon dioxide (1) + ω -pentadecalactone (2) + dichloromethane (3) + water (4) in chloroform free basis.

w_1 = absolute mass fraction for the carbon dioxide.

w_2 = absolute mass fraction for the ω -pentadecalactone.

w_3 = absolute mass fraction for the dichloromethane.

w_4 = absolute mass fraction for the water.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o comportamento de fases do sistema pseudobinário {dióxido de carbono (1) + ω -pentadecalactona (2)}, além dos sistemas pseudoternários compostos por {dióxido de carbono (1) + ω -pentadecalactona (2) + clorofórmio (3)} e {dióxido de carbono (1) + ω -pentadecalactona (2) + diclorometano (3)}, nas razões mássicas de cossolvente/monômero de 0,5:1, 1:1 e 2:1 para ambos os sistemas ternários. Todas essas medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram realizadas em uma célula de volume variável com visualização baseada no método estático sintético.

Inicialmente, avaliou-se o sistema binário {dióxido de carbono (1) + ω -pentadecalactona (2)}, com as frações mássicas de dióxido de carbono variando de 0,1829 a 0,9731, temperaturas de 40 a 70 °C e pressões de até 260 bar. Devido ao considerável conteúdo de água optou-se pela secagem do monômero para a realização de experimentos e posterior comparação do efeito da água no sistema. Como pode ser observado, ocorreu uma redução na pressão do sistema necessária para atingir uma fase única para o sistema no qual o monômero foi seco, especialmente nas transições ELV - PB, sendo essa redução menos acentuada quando comparado as transições ELV - PO.

A partir das isotermas obtidas optou-se pela adição dos cossolventes clorofórmio e diclorometano para aumentar a solubilidade do monômero no CO₂. Nos sistemas pseudoternários estudados, os cossolventes mostraram-se eficientes na solubilização do sistema já que a adição dos mesmos ao sistema {dióxido de carbono (1) + ω -pentadecalactona (2)}, permitiu que valores menores de pressão fossem necessários para atingir a completa solubilização do sistema.

Em relação à modelagem termodinâmica, observou-se que a abordagem empregando dois algoritmos de otimização mostrou-se eficaz na estimação dos parâmetros utilizando-se a equação de estado de Peng Robinson com a regra de mistura de Wong Sandler.

Todos os sistemas estudados apresentaram o tipo de comportamento LCST, caracterizado pelo aumento da pressão de transição de fases com o aumento da temperatura. Esse tipo de comportamento pode ser explicado em termos da diferença existente entre a expansão do monômero e do solvente, neste caso entre o dióxido de carbono e a ω -pentadecalactona.

Os dados reportados até o momento fornecem informações imprescindíveis para o entendimento das reações de polimerização da ω -

pentadecalactona em dióxido de carbono e cossolventes (clorofórmio e diclorometano). O conhecimento das condições de temperatura, pressão e composição da mistura, permite a definição e a compreensão dos aspectos reacionais, bem como os efeitos decorrentes das alterações do sistema em função da formação do polímero durante a síntese em meio supercrítico.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de fases de monômeros cujos dados ainda não estão disponíveis na literatura e que apresentam interesse para reações de polimerização;
- Estudar o comportamento de fases da poli(ω -pentadecalactona) de diferentes massas molares em dióxido de carbono na presença de diclorometano e clorofórmio.
- Investigação do comportamento de fases da poli(ω -pentadecalactona) e monômero ω -pentadecalactona, na presença de dióxido de carbono variando a razão mássica entre polímero e monômero, promovendo a adição de solventes orgânicos (diclorometano e clorofórmio) para ajudar a solubilização do sistema.
- Realizar a modelagem termodinâmica dos sistemas contendo polímeros.
- Estudar os fenômenos envolvidos no processo de polimerização do ω -pentadecalactona em fluidos pressurizados.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, A. C.; VARMA, I. K. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1466–1486, 2003.

ARAÚJO, O. A. S. et al. Phase behaviour measurements for the system (carbon dioxide + biodiesel + ethanol) at high pressures. **Thermodynamics, J Chem**, v. 47, p. 412–419, 2012.

ASTM STANDARD, D-11. Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics. (**Withdrawn 2011**), v. 96, 2011.

ATES, Z.; THORNTON, D.; HEISE, A. Polymer Chemistry Side-chain functionalisation of unsaturated polyesters from ring-opening polymerisation of macrolactones by thiol – ene click chemistry. **Polymer Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 309–312, 2011.

BEHZADI, B.; GHOTBI, C.; GALINDO, A. Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state. v. 60, p. 6607–6621, 2005.

BENDER, J. P. **EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS E MONÔMEROS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS E MONÔMEROS: [s.l.] URI - CAMPUS ERECHIM, 2008.**

BENDER, J. P. et al. Phase behaviour of binary systems of lactones in carbon dioxide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 1, p. 48–53, 2010a.

BENDER, J. P. et al. Phase behaviour of the ternary system {poly(ϵ -caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane}. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 2, p. 229–233, 2010b.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de fases do monômero l,l-lactídeo em altas pressões: dados experimentais e modelagem.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BENDER, J. P. et al. Phase behaviour of pseudo-binary systems of

pressurized ((propane + 1,l-lactide)) at different ethanol to 1,l-lactide mole ratios. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 78, p. 120–127, 2014.

BERGEOT, V. et al. Anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide : parameters influencing the reactivity. v. 28, p. 249–261, 2004.

BISHT, K. S. et al. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of. **Macromolecules**, v. 30, n. 96, p. 2705–2711, 1997.

BORGES, G. R. et al. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Systems Involving Carbon Dioxide + Organic Solvent + β -Carotene. **J. Chem. Eng. Data**, v. 52, p. 1437–1441, 2007.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 256–261, 2008.

BOUYAHYI, M. et al. ω -Pentadecalactone Polymerization and ω -Pentadecalactone/ ϵ -Caprolactone Copolymerization Reactions Using Organic Catalysts. **Macromolecules**, v. 45, n. 8, p. 3356–3366, 2012.

CAI, J. et al. Effects of molecular weight on poly(ω -pentadecalactone) mechanical and thermal properties. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1088–1099, 2010a.

CANEVAROLO, S. **Ciência dos Polímeros**. 2° ed. São Carlos - SP: 2004.

CAROTHERS, W.; DOROUGH, G.; VAN NATTA, F. J. Studies of Polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 761–772, 1932.

CASTIER, M.; SANDIER, S. I. Critical points with the Wong-Sandler mixing rule-I . Calculations with the van der Waals equation of state. v. 52, n. 19, 1997a.

CASTIER, M.; SANDIER, S. I. Critical points with the Wong-Sandler mixing rule II . Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state. v. 5, n. 97, 1997b.

CECCORULLI, G. et al. Cocrystallization of random copolymers of omega-pentadecalactone and epsilon-caprolactone synthesized by lipase catalysis. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 902–907, 2005.

CEZARO, A. M. et al. Phase equilibrium data for ternary (carbon dioxide+dichloromethane+eugenol) and quaternary systems (carbon dioxide+dichloromethane+eugenol+poly-ε-caprolactone). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 336–345, 2015.

CHARIN, R. M. et al. Phase equilibrium data and thermodynamic modelling of the system (propane+DMF+methanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 3, p. 413–419, 2011.

CHEN, S.; RADOSZ, M. Density-Tuned Polyolefin Phase Equilibria. 1. Binary Solutions of Alternating Poly(ethylene-propylene) in Subcritical and Supercritical Propylene, 1-Butene, and 1-Hexene. Experiment and Flory-Patterson Model. p. 3089–3096, 1992.

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

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.

COOPER, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. p. 207–234, 2000.

CORAZZA, M. L. **Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO₂-SC**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2002.

COULEMBIER, O.; DUBOIS, P. Polyesters from β-Lactones. **Handbook of Ring-Opening Polymerization**, p. 227–254, 2009a.

DARIVA, C. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Prolipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. *New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids*. 1999.

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

DEBIEN, I. C. N. **Estudo de processos de extração e equilíbrio de fases a altas pressões: obtenção de beta-ecdisona do ginseng brasileiro (pfaffia glomerata) e equilíbrio de fases de sistemas contendo ácido láctico, CO₂, propano e etanol**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2014.

DELEU D, H. Y. Cerebellar dysfunction in chronic toluene abuse: beneficial response to amantadine hydrochloride. **Journal of Clinical Toxicology**, v. 31, n. 1, p. 37–41, 2000.

DIEGO, D. et al. Measurements of the phase behaviour of the system dextran / DMSO / CO₂ at high pressures. v. 35, p. 1–9, 2005.

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

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**, v. 35, n. 11, p. 4266–4270, 2002.

DUDA, A.; KOWALSKI, A. Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization. In: DUBOIS, P.; COULEMBIER, O.; RAQUEZ, J.-M. (Eds.). **Handbook of Ring-Opening Polymerization**. Weinheim: Wiley e Sons, 2009. p. 1–51.

ELLIOT, J.; LIRA, C. **Introductory chemical engineering Thermodynamics**. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

ELOMAA, L. et al. Acta Biomaterialia Preparation of poly (e - caprolactone) -based tissue engineering scaffolds by stereolithography. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 11, p. 3850–3856, 2011.

EMEL'YANENKO, V. N. et al. The thermodynamic characteristics of 15-pentadecanolide and 16-hexadecanolide. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, n. 3, p. 348–356, 2011.

FERRARI, J. C. et al. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1–2, p. 110–119, 2009.

FILLEY, C. M.; HALLIDAY, W.; KLEINSCHMIDT-DEMASTERS B. K. The Effects of Toluene on the Central Nervous System. v. 63, n. 1, p. 1–12, 2004.

FOCARETE, M. L. et al. Physical Characterization of Poly (-pentadecalactone) Synthesized by Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, v. 39, p. 1721–1729, 2001.

FORNARI, R. E.; ALESSI, P. Review High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). v. 57, p. 1–33, 1990.

GARCÍA-ARRAZOLA, R. et al. Lipase-catalyzed synthesis of poly-l-lactide using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 2, p. 197–201, 2009.

GAU, C.; BRENNECKE, J. F.; STADTHER, M. A. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. n. August 1999, p. 1–18, 2000.

GEUS, M. DE et al. Performance polymers from renewable monomers : high molecular weight poly (pentadecalactone) for fiber applications. **Polymer Chemistry**, v. 1, p. 525–533, 2010.

GREGOROWICZ, J. Phase behaviour of l-lactide in supercritical carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 2, p. 105–111, 2008.

GREGOROWICZ, J.; BERNATOWICZ, P. Phase behaviour of l-lactic acid based polymers of low molecular weight in supercritical carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, p. 270–277, 2009.

GRUJI, R.; VUJADINOVI, D.; SAVANOVI, D. Biopolymers as Food

Packaging Materials. In: **Advances in Applications of Industrial Biomaterials**. [s.l: s.n.]. p. 139–160.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, 2007.

GUZMÁN-LAGUNES, F. et al. The Journal of Supercritical Fluids Enzymatic synthesis of poly- ϵ -lactide in supercritical R134a. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 186–190, 2012.

JEDLIRISKI, Z. et al. a potentially biodegradable aliphatic polyester. v. 2929, p. 2923–2929, 1996.

JIANG, Z. et al. Lipase-catalyzed copolymerization of ω -pentadecalactone with p-dioxanone and characterization of copolymer thermal and crystalline properties. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 7, p. 2262–2269, 2007.

JIANG, Z. Lipase-catalyzed copolymerization of dialkyl carbonate with 1,4-butanediol and ω -pentadecalactone: Synthesis of poly(ω -pentadecalactone-co-butylene-co-carbonate). **Biomacromolecules**, v. 12, n. 5, p. 1912–1919, 2011.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of Pure-Component Properties From Group-Contributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1–6, p. 233–243, 1987.

JOHANNES PANTEN, HORST SURBURG, B. H. New Oxa-Bridged Macrocycles. **Chemistry & biodiversity**, v. 5, p. 1011–1022, 2008.

JOHNSON, P. M.; KUNDU, S.; BEERS, K. L. Modeling Enzymatic Kinetic Pathways for Ring-Opening Lactone Polymerization. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 3337–3343, 2011.

KISHI, R. et al. Neurobehavioral Effects of Chronic Occupational Exposure to Organic Solvents Among Japanese Industrial Painters. **Environmental research**, v. 62, n. 2, p. 303–313, 1993.

KOBAYASHI, S. et al. Enzymatic Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 12, p. 3793–3818, 2001.

KONTOGEOGRIS, G. M.; SARAIVA, A.; FREDENSLUND, A. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Binary Polymer Solutions with Simple Activity Coefficient Models. n. 19800, p. 1823–1834, 1995.

KONYNENBURG, P. H. VAN; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series**, v. 298, n. 1442, p. 495–540, 1980.

KORZHIKOV, V. A. et al. Enzyme-mediated ring-opening polymerization of pentadecalactone to obtain biodegradable polymer for fabrication of scaffolds for bone tissue engineering. **International Journal of Polymer Science**, v., 2013.

KUMAR, A. et al. Efficient ROP and copolymerization of ϵ -CL and ω -pentadecalactone catalyzed by candida antarctica Lipase B. **Macromolecules**, v. 33, p. 6303–6309, 2000.

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.

LECOOMTE, P.; JÉRÔME, C. Recent developments in ring-opening polymerization of lactones. **Advances in Polymer Science**, v. 245, p. 173–218, 2012.

LEE, B.; KUK, Y. Phase Behavior of Poly (L -lactide) in Supercritical Mixtures of Dichloromethane and Carbon Dioxide. p. 367–370, 2002.

LEITNER, W. Homogeneous catalysts for application in supercritical carbon dioxide as a “ green ” solvent. v. 3, p. 595–600, 2000.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. v. 19, n. 2, p. 255–266, 2010.

LICENCE, P. et al. Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant This work was presented at the Green Solvents for Catalysis Meeting held in Bruchsal, Germany, 13–16th October 2002. **Green Chemistry**, v. 5, n. October 2002, p. 99–104, 2003.

LOEKER, F. C. et al. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization

of ϵ -Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide. p. 2450–2453, 2004.

LYDERSEN A. L. Estimation of critical properties of organic compounds. University of Wisconsin College Engineering Eng. Exp. Stn. Rept. 3, Madison, WI, April 1955.

MAHAPATRO, A.; NEGRÓN, T. D. M. Biodegradable Poly-pentadecalactone (PDL) Synthesis via Synergistic Lipase and Microwave Catalysis. **Am. J. Biomed. Eng.**, v. 3, n. 1, p. 9–13, 2013.

MANERA, A. P. et al. Effect of compressed fluids treatment on the activity, stability and enzymatic reaction performance of beta-galactosidase. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p. 1235–1240, 2011.

MATTIA, C. J.; LEBEL, C. P. Effects of toluene and its metabolites on cerebral reactive oxygen species generation. v. 42, n. 4, p. 879–882, 1991.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos, situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 2, p. 42–46, 1999.

MAZZOCCHETTI, L.; SCANDOLA, M.; JIANG, Z. Enzymatic Synthesis and Structural and Thermal Properties of Poly(ω -pentadecalactone- co -butylene- co -succinate). **Macromolecules**, v. 42, n. 20, p. 7811–7819, 2009.

MCGINTY, D.; LETIZIA, C. S.; API, A. M. Fragrance material review on ??-pentadecalactone. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. SUPPL. 2, p. S193–S201, 2011a.

MEDEIROS, M.; TELLEZ-ARREDONDO. Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. p. 5723–5733, 2008.

MEI, Y.; KUMAR, A.; GROSS, R. Kinetics and Mechanism of *Candida antarctica* Lipase B Catalyzed Solution Polymerization of ϵ -Caprolactone. v. 36, p. 5530–5536, 2003.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, p. 1–24, 2000.

MUKHOPADHYAY, M. Spice Extracts. In: Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide. **CRC Press**, p. 177–200, 2000.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts : Processing aspects and applications. v. 31, p. 19–43, 2006.

NAMEKAWA, S.; UYAMA, H.; KOBAYASHI, S. **Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactones in Water** *Polymer Journal*, 1998.

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

NDIAYE, P. M. et al. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 405–415, 2006.

NIVINSKIENE, O.; BUTKIENE, R.; MOCKUTE, D. Changes in the chemical composition of essential oil of *Angelica archangelica* L. roots during storage. **Chemija**, v. 14, n. 1, p. 52–56, 2003.

NOZIROV, F. et al. ¹H and ¹³C NMR studies of molecular dynamics in the biocopolymer of glycolide and epsilon-caprolactone. **Solid state nuclear magnetic resonance**, v. 22, n. 1, p. 19–28, 2002.

NUNES DA PONTE, M. Phase equilibrium-controlled chemical reaction kinetics in high pressure carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 344–350, 2009.

OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D. Kinetics of the Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in Supercritical CO₂. p. 4450–4454, 2000.

ORBAY, H.; SANDLER, S. **Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules**. Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press, 1998.

ORBAY, H.; SANDLER, S. I. Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, v. 41, n. 3, p. 683–690, 1995.

PANLAWAN, P. et al. Lipase-catalyzed interfacial polymerization of ω -pentadecalactone in aqueous biphasic medium: A mechanistic study. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 88, p. 69–76, 2013.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PETERS, C. J.; FLORUSSE, L. J. Experimental Determination of Vapor-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + Chloroform. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, n. 4, p. 948–949, 1995.

PINTO, L. F. et al. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂+biodiesel+methanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 44, n. 1, p. 57–65, 2012.

POLING, B. E. . The Properties Of Gases And Liquids. p. 2001.

POLLONI, A. E. et al. Enzymatic ring opening polymerization of ω -pentadecalactone using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2016.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamic Fluid-Phase Equilibria(3^{ed}).pdf**. Third Edit ed. New Jersey: Prentice Hall: Upper Saddle River, 1999.

PRESS, W. H. et al. **Numerical recipes in Fortran (The art of scientific computing)**. Second ed ed. Cambridge: 1992.

RANGAIAH, G. P. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. v. 188, p. 83–109, 2001.

RAQUEZ;, J.-M.; COULEMBIER;, O.; BUBOIS, P. **Polymer Science: A comprehensive reference, volume 4**. [s.l.] Elsevier B.V., 2012.

REBELATTO, E. A. et al. High-pressure phase equilibrium data for the (carbon dioxide+l-lactide+ethanol) system. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 86, p. 37–42, 2015.

REBELATTO, E. A. et al. High-pressure phase equilibrium data for systems containing carbon dioxide, ω -pentadecalactone, chloroform and

water. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 122, p. 125–132, 2018.

REID, R C.; PRAUSNITZ, J. M. POLING, B. E. **CHAPTER ONE THE ESTIMATION OF PHYSICAL**. 4ed. ed. Singapura: 1987.

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

SARRADE, S. J.; RIOS, G. M.; CARLE, M. Supercritical CO extraction coupled with nanofiltration separation Applications to natural products. v. 14, p. 19–25, 1998.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. [s.l.] UFRJ – Rio de Janeiro, RJ., 2005.

SEYEDNEJAD, H. et al. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. **Journal of Controlled Release**, v. 152, n. 1, p. 168–176, 2011.

SIMPSON, N.; TAKWA, M.; HULT, K. Thiol-Functionalized Poly (ω -pentadecalactone) Telechelics for Semicrystalline Polymer Networks. **Macromolecular Symposia**, v. 41, n. Figure 1, p. 3613–3619, 2008.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.

STUART, G. R.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-orange peel oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 181–189, jun. 2000.

TANIGUCHI, M. et al. Extraction of Oils from Wheat Germ with Supercritical Carbon Dioxide. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 49, p. 2367–2372, 1985.

TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of Plastics Bio-plastics. p. 3722–3742, 2009.

TSIVINTZELIS, I. et al. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane.

v. 224, p. 89–96, 2004.

TU, L. S.; DEGHANI, F.; FOSTER, N. R. Micronisation and microencapsulation of pharmaceuticals using a carbon dioxide antisolvent. v. 126, p. 134–149, 2002.

ULERY, B. D.; NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biomedical applications of biodegradable polymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 12, p. 832–864, 2011.

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

VAN DER MEE, L. et al. Investigation of lipase-catalyzed ring-opening polymerizations of lactones with various ring sizes: Kinetic evaluation. **Macromolecules**, v. 39, n. 15, p. 5021–5027, 2006.

VAN DER MEULEN, I. et al. Polymers from functional macrolactones as potential biomaterials: Enzymatic ring opening polymerization, biodegradation, and biocompatibility. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 12, p. 3404–3410, 2008.

VIEIRA DE MELO, S. A. . **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO₂ Supercrítico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

WILSON, J. A. et al. Synthesis and Postpolymerization Modification of One-Pot Pentadecalactone Block-like Copolymers. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 10, p. 3191–3200, 2015.

WIN-SHWE, T. T.; FUJIMAKI, H. Neurotoxicity of toluene. **Toxicology Letters**, v. 198, n. 2, p. 93–99, 2010.

WONG, D.; SANDLER, S. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 671–680, 1992.

WOO, D. et al. High-pressure phase behavior of propyl lactate and butyl lactate in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 177–182, 2012.

XIE, J. et al. Biomaterials The differentiation of embryonic stem cells

seeded on electrospun nanofibers into neural lineages. **Biomaterials**, v. 30, n. 3, p. 354–362, 2009.

XU, Q.; WAGNER, K. D.; DAHMEN, N. Vapor-liquid equilibria of different lactones in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 26, n. 2, p. 83–93, 2003.

ZHANG, J. et al. Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polymeric materials. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 5, p. 797–806, 2014.