



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

Sabrina de Quadros

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA CONTENDO
DIÓXIDO DE CARBONO, GLOBALIDE E DICLOROMETANO**

Florianópolis - SC
2022

Sabrina de Quadros

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA CONTENDO
DIÓXIDO DE CARBONO, GLOBALIDE E DICLOROMETANO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Coorientadores: Dr. Evertan Antonio Rebelatto

Florianópolis – SC

2022

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

Quadros, Sabrina de
Equilíbrio de fases a altas pressões do sistema contendo dióxido de carbono, globalide e diclorometano / Sabrina de Quadros ; orientador, José Vladimir de Oliveira, coorientador, Evertan Antonio Rebelatto, 2022.
114 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Equilíbrio de fases. 3. Globalide. 4. Dióxido de carbono supercrítico. 5. Diclorometano. I. Oliveira, José Vladimir de. II. Rebelatto, Evertan Antonio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Sabrina de Quadros

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA CONTENDO
DIÓXIDO DE CARBONO, GLOBALIDE E DICLOROMETANO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Evertan Antonio Rebelatto - presidente – UFSC (videoconferência)

Profa. Dra. Irede Angela Lucini Dalmolin - membro externo – UTFPR
(videoconferência)

Profa. Dra. Claudia Sayer - membro interno – UFSC (videoconferência)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em engenharia química.

Profa., Dra. Débora de Oliveira

Coordenadora do programa

Prof., Dr. José Vladimir de Oliveira

Orientador

Florianópolis, 2022.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a minha família pelo apoio e força. Em especial gostaria de agradecer a minha irmã Samara por todo carinho e por todo auxílio emocional nessa jornada e em toda a minha vida. Obrigada mãe por todos os conselhos e por me ensinar a nunca desistir e correr atrás dos meus objetivos e a dar valor para tudo que conquistei.

A todos os amigos que fiz durante a pós-graduação. Sentirei falta dos dias de conversas no RU e no EQA. Dividimos muitas histórias de viagens, de sonecas no estacionamento antes da aula iniciar e até mesmo um pneu furado. Muito obrigada por tornar o caminho mais leve.

Gostaria de agradecer aos amigos do LATESC que acompanharam a coleta de dados deste trabalho. Só alguns loucos trabalhando em janeiro, obrigada pelos cafês e risadas.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira, obrigada pela confiança e por todos os ensinamentos e ao meu coorientador Dr. Evertan Antonio Rebelatto por toda a contribuição para a realização deste trabalho.

Em especial gostaria de agradecer ao Dr. Evertan, carinhosamente Eto. Você me deu a força que precisava para levar o mestrado para frente! Sem você esse sonho não seria possível. Obrigada por todo auxílio durante os experimentos, elaboração deste trabalho e pelos dias de testes divertidíssimos com várias músicas e conversas sobre os mais diferentes assuntos.

Muito obrigada a todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui!

“Don’t ever make decisions based on fear. Make decisions based on hope and possibility. Make decisions based on what should happen, not what shouldn’t.”

Michelle Obama

RESUMO

Globalide é uma macrolactona insaturada com 15 carbonos. É uma mistura de dois isômeros constitucionais que se diferenciam pela posição da dupla ligação (carbono 11 ou 12). A partir do globalide é possível sintetizar o poliglobalide, um polímero biocompatível e atóxico de interesse da indústria farmacêutica. A polimerização do globalide à homopolímeros e copolímeros pode ser conduzida através da reação de abertura de anel catalisada por enzimas (e-ROP). O processo de polimerização pode ser conduzido utilizando-se enzimas como catalizadores e fluidos supercríticos como solventes substituindo-se as vias tradicionais, resultando em polímeros com alto grau de pureza. Para conduzir o processo de polimerização a altas pressões faz-se necessário conhecer o equilíbrio de fases do sistema reacional, assim é possível definir os parâmetros ótimos do processo. Dessa maneira o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de fases a altas pressões do sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3). Conduziu-se medidas experimentais do equilíbrio de fases do sistema nas seguintes razões mássicas diclorometano/globalide: 0,5:1, 1:1 e 2:1. Avaliou-se o efeito da adição de diclorometano no comportamento de fases do sistema. Realizou-se a modelagem termodinâmica dos dados experimentais utilizando a equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura quadrática biparamétrica de Van der Waals (PR-vdW2). Os experimentos foram conduzidos por meio do método estático-sintético em uma célula de volume variável, onde conhecia-se a composição do sistema, a temperatura se mantinha constante e a pressão era alterada até o ponto de equilíbrio. A tomada de dados foi feita entre as temperaturas de 313 a 343 K. Foram observadas transições de fases equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). O sistema apresentou comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*), cujo aumento de temperatura resulta em maiores pressões necessárias para completa solubilização do sistema. Em contrapartida, foi possível constatar a eficácia do uso do diclorometano como cossolvente, por meio da redução na pressão necessária para a solubilização do sistema. Verificou-se que o modelo PR-vdW2 representou satisfatoriamente o sistema com desvios aceitáveis nas condições estudadas.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases. Globalide. Dióxido de carbono supercrítico. Diclorometano.

ABSTRACT

Globalide is a 15-carbon unsaturated macrolactone. It is a mixture of two constitutional isomers that differ by the position of the double bond (carbon 11 or 12). From the globalide it's possible to synthesize polyglobalide, a biocompatible and non-toxic polymer of interest to the pharmaceutical industry. The polymerization of globalide to homopolymers and copolymers can be performed by the ring-opening enzymatic polymerization reaction (e-ROP). The polymerization process can be conducted with enzymes as catalysts and supercritical fluids as solvents, replacing the traditional ways, producing polymers with a high degree of purification. To conduct the polymerization process at high pressures it is necessary to know the phase equilibrium of the reaction system, thus it is possible to define the optimal parameters of the process. The objective of this work was to evaluate the behavior of the phases at high pressures of the ternary system carbon dioxide (1) + globalide (2) + dichloromethane (3). Experimental measurements of the phase equilibrium of the system were carried out at the following dichloromethane/globalide mass ratios: 0.5:1, 1:1 and 2:1. The effect of dichloromethane addition on the phase behavior of the system was evaluated. Thermodynamic modeling of the experimental data was performed using Peng Robinson's equation of state with Van der Waals' biparametric quadratic mixing rule (PR-vdW2). The experiment was conducted through the static-synthetic method in a cell of variable volume, where the composition of the system was known, the temperature was kept constant and the pressure was changed until the equilibrium point. Data collection was performed between the temperatures of 313 to 343 K. Phase transitions of bubble point, liquid-vapor equilibrium, liquid-liquid equilibrium and liquid-liquid-vapor equilibrium were observed. The system showed LCST behavior (Lower Critical Solution Temperature), whose temperature increase results in higher pressures necessary for complete solubilization of the system. On the other hand, it was possible to verify the effectiveness of the use of dichloromethane as a co-solvent, through the reduction in pressure required for the solubilization of the system. It was verified that the PR-vdW2 model satisfactorily represented the system with acceptable deviations under the conditions studied.

Keywords: Phase equilibrium. Globalide. Supercritical carbon dioxide. Dichloromethane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do Globalide, uma mistura de dois isômeros constitucionais com a dupla ligação localizada no carbono 11 ou no carbono 12	22
Figura 2 – Representação da estrutura química do poliglobalide.....	22
Figura 3 – Diagrama de fases temperatura-pressão de um componente puro	25
Figura 4 – Diagramas de fases de sistemas binários	34
Figura 5 - Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I	36
Figura 6 - Projeção P-T dos subtipos dos sistemas Tipo I.....	37
Figura 7 - Projeção P-T do sistema Tipo II	38
Figura 8 - Projeção P-T das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema Tipo II.....	39
Figura 9 - Projeções P-x, P-T e T-x dos diagramas de fases do Tipo II.....	40
Figura 10 - Projeção P-T do sistema Tipo III.....	41
Figura 11 - Projeção P-T do sistema Tipo III apresentando as quatro possibilidades para a linha crítica	42
Figura 12 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo III.....	43
Figura 13 - Projeção P-T dos sistemas Tipo IV.....	44
Figura 14 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo V.....	45
Figura 15 - Comportamento de fases de etileno/metanol: Isotermas P-x na temperatura indicada	46
Figura 16 – Projeção PT do sistema VI.....	47
Figura 17 - Projeção P-T dos sistemas tipo VI-b.....	48
Figura 18 - Projeção P-T do sistema Tipo VI-c.....	48
Figura 19 - Projeção P-T do sistema Tipo VI-d	49
Figura 20 – Esquema do aparato experimental para o método estático-sintético	51
Figura 21 – Esquema do aparato experimental do método de fluxo contínuo	52
Figura 22 - Esquema do aparato experimental do método dinâmico de saturação a gás	53
Figura 23 – Esquema do aparato experimental para o método com recirculação de fases	54
Figura 24 – Aparato experimental de equilíbrio de fases a alta pressão	66
Figura 25 – Vista geral da unidade de equilíbrio de fases.....	67
Figura 26 – Esquema da célula de equilíbrio variável.....	68

Figura 27 – Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida; y_1 = composição do componente 1 na fase fluida	70
Figura 28 – Visualização das diferentes transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB – (caracterizado pelo aparecimento de uma pequena bolha); c) Início da transição de fase líquido → líquido, ELL (caracterizada pelo aparecimento de uma névoa); d) Transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV; e) equilíbrio líquido-líquido-vapor, ELLV	82
Figura 29 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 0,5:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2.....	83
Figura 30 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 1:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2.....	84
Figura 31 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 2:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2.....	85
Figura 32 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 0,5:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2.....	86
Figura 33 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 1:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2.....	87
Figura 34 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 2:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW	88
Figura 35 – Diagrama P – w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto <i>et al.</i> (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 313 K	90
Figura 36 – Diagrama P – w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em	

comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto <i>et al.</i> (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 323 K	91
Figura 37 – Diagrama P – w ₁ ' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto <i>et al.</i> (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 333 K	92
Figura 38 – Diagrama P – w ₁ ' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto <i>et al.</i> (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 343 K	93
Figura 39 – Diagrama P-x ₁ para o sistema dióxido de carbono (1) + diclorometano (2). ●, PB a 343 K; ○, PO a 343 K; ▲, PB a 333 K; △, PO a 333 K; ■, PB a 323 K; □, PO a 323 K; ◆, PB a 313 K; ◇, PO a 313 K. Linhas, equação de estado PR com regra de mistura clássica de Van der Waals	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos ...	26
Tabela 2 – Características do diclorometano e do globalide	65
Tabela 3 – Parâmetros característicos para os componentes puros	73
Tabela 4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1	75
Tabela 5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 1:1	77
Tabela 6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1	79
Tabela 7 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO ₂ (1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1	80
Tabela 8 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO ₂ (1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 1:181	81
Tabela 9 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO ₂ (1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 2:181	81
Tabela 10 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4	104
Tabela 11 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5	105
Tabela 12 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 6	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases	55
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AD – Absolute deviation
- CHO – Cicloexeno
- CO₂ – Dióxido de carbono
- CO₂-FSC – Dióxido de Carbono Supercrítico
- EDE – Equação de estado
- ELL – Equilíbrio Líquido-Líquido
- ELLV – Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
- ELV – Equilíbrio líquido-vapor
- ELV – Equilíbrio Líquido-Vapor
- ELV – PB – Equilíbrio Líquido Vapor do Tipo Ponto de Bolha
- ELV – PO – Equilíbrio Líquido Vapor do Tipo Ponto de Orvalho
- e-ROP – *Ring Opening Enzymatic Polymerization*
- FO – Função objetivo
- FSC – Fluido supercrítico
- G – Fase gasosa
- G – G – gás-gás
- G1 – Globalide
- HDFDA – Heptadecafluorodecil acrilato
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- K – Kelvin
- LCEP – Lower Critical End Point
- LCST – Lower Critical Solution Temperature
- LL – Líquido-Líquido
- MPa – Mega Pascal
- NAC N – acetilcisteína
- Nobs – Número de observações
- PA – Para Análise
- PB – Ponto de bolha
- PCHC – Poli(carbonato de cicloexeno)
- PC-SAFT – *Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid*
- PG1 – Poliglobalide
- PG1CL – Poliglobalide-Co-ε-Caprolactona

PGI₂-NAC – Poliglobalide-Co-ε-Caprolactona – N-acetilcisteína

pH – Potencial Hidrogeniônico

P_i – Pressão Experimental Medida em Uma Certa Temperatura

PO – Ponto de orvalho

Poli(HDFDA) – Poli(Heptadecafluorodecil Acrilato)

PR – Peng-Robinson

PR – vdW2 – Peng Robinson com regra de mistura biparamétrica de Van der Waals

PR – WS – Peng Robinson com Wong-Sandler

P-T – Pressão versus Temperatura

QCN – Quercetina

rmsd – *Root mean square deviation*

ROP – *Ring Opening Polymerization*

SC-CO₂ – Dióxido de carbono supercrítico

SRK – Soave-Redlich-Kwong

UCEP – *Upper critical ending point*

UCST – *Upper critical solution temperature*

vdW2 – Regra de mistura de Van der Waals biparamétrica

WS – Wong-Sandler

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{h}_i – Entalpia Parcial Molar de i

h_i^+ – Entalpia Parcial Molar de i no Estado de Gás Ideal

\bar{v}_i – Volume Parcial Molar de i

\bar{P} – Pressão média

f_i – Fugacidade para qualquer componente i

°C – Graus Celsius

a – Constante que Representa Atração Entre as Moléculas em Uma Mistura

b – Constante que Representa o Volume Molecular em Uma Mistura

g – Energia Livre de Gibbs

k_{ij} – Parâmetro ajustável da regra de mistura quadrática para o cálculo de a_{ij}

l_{ij} – Parâmetro ajustável da regra de mistura quadrática para o cálculo de b_{ij}

n_i – Número de Mols do Componente i

n_T – Número de Mols Total do Sistema.

P – Pressão

P_c – Pressão crítica

P_i – Pressão Experimental Medida em Uma Certa Temperatura

R – Constante Universal dos Gases Ideais

T – Temperatura

T_c – Temperatura crítica

w_1 – Fração Mássica Absoluta de Dióxido de Carbono

w_1' – Fração Mássica de Dióxido de Carbono em Base Livre de Diclorometano

w_2 – Fração Mássica Absoluta de Globalide;

w_3 – Fração Mássica Absoluta de Diclorometano

a – Constante que Representa Atração Entre as Moléculas em Uma Mistura

a_{ij} – Parâmetro de interação binária entre os componentes i e j

b – Constante que Representa o Volume Molecular em Uma Mistura

x – Fração Molar

σ – Desvio Padrão

φ – Coeficiente de Fugacidade

ω – Fator acêntrico

Subscritos

1, 2 – Componente 1 ou 2

C – Propriedade crítica

i, j – Componente i ou j da mistura

Sobrescritos

calc – Valor calculado

exp – Valor obtido experimentalmente

L – Fase líquida

V – Fase vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	ReVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	POLÍMEROS.....	18
2.1.1	Polímeros biodegradáveis	20
2.1.2	Globalide (GI) e Poliglobalide (PGI)	21
2.2	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	24
2.2.1	Dióxido de Carbono Supercrítico.....	26
2.3	COMPORTAMENTO DE FASES EM FLUIDOS PRESSURIZADOS.....	27
2.3.1	Equilíbrio de fases em sistemas binários	33
2.3.1.1	<i>Diagramas de fases do tipo I.....</i>	35
2.3.1.2	<i>Diagramas de fases do tipo II.....</i>	37
2.3.1.3	<i>Diagramas de fases do tipo III</i>	40
2.3.1.4	<i>Diagramas de fases do tipo IV.....</i>	43
2.3.1.5	<i>Diagramas de fases do tipo V.....</i>	44
2.3.1.6	<i>Diagrama de fases do tipo VI.....</i>	46
2.3.2	Métodos Experimentais Para a Determinação do Equilíbrio de Fases	49
2.4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	56
2.4.1	Equações de Estado Cúbicas	56
2.4.2	Regras de mistura do tipo van der Waals	61
2.4.3	Estimação dos parâmetros de interação	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	Materiais	64
3.2	Aparato experimental.....	65

3.3	Procedimento Experimental.....	68
3.4	Modelagem termodinâmica	72
4	Resultados e discussões	74
5	CONCLUSÃO.....	95
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	95
	REFERÊNCIAS.....	97
	APÊNDICE A – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3).....	104
	ANEXO A – Especificação Técnica Habanolide.....	107
	ANEXO B – Especificação Técnica Diclorometano	108

1 INTRODUÇÃO

O estudo do equilíbrio de fases a altas pressões tem extrema importância na determinação de parâmetros ótimos de processos envolvendo fluidos supercríticos (FSCs). Pequenas mudanças na temperatura e na pressão podem acarretar efeitos específicos em condições supercríticas, conduzindo a comportamentos de equilíbrio de fases distintos. Assim o conhecimento do comportamento de fases de sistemas com FSCs é um dos primeiros passos no *design* de processos nestas condições (RAD; SABET; VARAMINIAN, *et al*, 2019).

Existem diversos métodos de se obter informações sobre o comportamento de fases de misturas de fluidos, seja através da medição direta de dados por investigações experimentais ou pelo uso de modelos termodinâmicos que se adequem ao comportamento de fases (DOHRN; BRUNNER, 1995). As equações de estado cúbicas estão entre os modelos termodinâmicos mais utilizados para a realização dos cálculos de equilíbrio de fases, especialmente as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). As equações de estados cúbicas representam substâncias puras, para o caso de sistemas multicomponentes aplicam-se regras de mistura que consideram as interações entre os componentes do sistema (BENDER, 2014, BALBINOT FILHO, 2020; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O dióxido de carbono em seu estado supercrítico tem demonstrado potencial significativo para o desenvolvimento de uma série de processos de maneira sustentável, podendo eliminar em até 100% o uso dos solventes orgânicos tradicionais. Isto devido apresentar condições críticas de temperatura brandas, facilmente obtidas em processos industriais. Além disso, o dióxido de carbono é um composto atóxico, não inflamável, reciclável, relativamente barato e geralmente considerado seguro (SUBRAMANIAM, *et al*, 1997).

Globalide (G1) é uma macrolactona insaturada com 15 carbonos de fórmula molecular $C_{15}H_{26}O_2$. É uma mistura de dois isômeros constitucionais que se diferenciam pela posição da dupla ligação (carbono 11 ou 12). A partir do globalide pode-se sintetizar o poliglobalide (PG1), um polímero biocompatível e atóxico que possui insaturação presente na cadeia, o que o torna bastante versátil permitindo que os polímeros produzidos sofram processo de ligações cruzadas ou, ainda, que recebam a anexação de grupamentos que o tornem mais hidrofílico, mais amorfo ou que possua especial afinidade com algum tecido do corpo humano (CLAUDINO, *et al.*, 2012).

Encontram-se poucos estudos acerca da polimerização do globalide à poliglobalide na literatura. Entretanto, pesquisas recentes obtiveram bons resultados polimerizando o G1 à

homopolímeros e copolímeros através da reação de abertura de anel catalisada por enzimas, do inglês *ring opening enzymatic polymerization* (e-ROP). (REBELATTO, *et al.*, 2020). O uso de enzimas em meio supercrítico para a condução de processos de polimerização substitui as vias tradicionais e resulta em polímeros com alto grau de pureza. Rebelatto *et al.* (2020), avaliaram o comportamento de fases de sistemas contendo globalide, dióxido de carbono a altas pressões com o objetivo de determinar as condições ótimas para reações de polimerização em meio supercrítico.

Dados de equilíbrio de fases a altas pressões são importantes para estimar condições ótimas para a operação de reações de polimerização em meio supercrítico tais como: temperatura, pressão, razão molar solvente/monômero e cossolvente/monômero avaliando-se o sistema em diferentes regiões do diagrama de fases. Através destes estudos torna-se possível determinar as melhores condições para a condução de processos em meio supercríticos, assim como a polimerização do globalide a poliglobalide utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o comportamento de fases a altas pressões do sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3).

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar medidas experimentais de equilíbrio de fases do sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3) nas seguintes razões mássicas de diclorometano/globalide: 0,5:1, 1:1 e 2:1;
- ✓ Avaliar o efeito da adição de diclorometano no comportamento de fases do sistema em estudo nas diferentes razões mássicas aplicadas;
- ✓ Investigar o comportamento do sistema na faixa de temperatura entre 313 a 343 K.

- ✓ Realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais utilizando a equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura quadrática biparamétrica de Van der Waals (PR-vdW2).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Polímero é uma macromolécula de alta massa molar formada por unidades de repetição chamadas de meros geralmente unidas por ligações covalentes. A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Um monômero trata-se de uma molécula com apenas um mero (unidade de repetição) (CANEVAROLO, 2004). Segundo Odian (2004), polímeros são macromoléculas construídas pela ligação em conjunto de várias moléculas muito menores. Pode haver centenas, milhares, dezenas de milhares ou mais moléculas de monômero ligados em uma molécula de polímero (ODIAN, 2004).

Polímeros podem ocorrer naturalmente, sendo derivados de plantas e animais, assim como a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Muitos deles desempenham papéis fundamentais em processos biológicos e fisiológicos, alguns exemplos são as enzimas, as proteínas, os amidos e a celulose (CALLISTER, 2000).

Com o advento da pesquisa científica foi possível desenvolver-se novos polímeros com funcionalidades específicas, como muitos dos plásticos, borrachas e materiais fibrosos utilizados na produção de embalagens e utensílios que facilitam o dia a dia do ser humano hoje (CALLISTER, 2000).

Muitos dos polímeros possuem origem orgânica e diferem-se entre si nas propriedades físicas e químicas, métodos de obtenção e aplicações. As propriedades físicas dos polímeros são dependentes da sua massa molar que é diretamente ligada ao comprimento da molécula. Como há grande variação entre os tamanhos dos polímeros espera-se grandes mudanças em suas propriedades (CANEVAROLO, 2004).

As propriedades dos polímeros também dependem da maneira como as cadeias poliméricas são formadas e as forças intermoleculares entre elas. Os polímeros podem ser formados por um único mero que se repete ao longo da cadeia polimérica, nesse caso são chamados de homopolímeros ou então, podem ser formados por dois ou mais meros diferentes que se distribuem na cadeia polimérica e esta distribuição interfere nas características físicas, químicas e termodinâmicas do polímero (CALLISTER, 2000; CANEVAROLO, 2004).

Os polímeros são obtidos através de reações chamadas de polimerização. Segundo Odian (2004) os polímeros podem ser classificados de acordo com o mecanismo de reação,

dividindo-se em polímeros obtidos em reações de polimerização por estágios e em reações de polimerização em cadeia.

A polimerização em estágios ocorre passo a passo entre os grupos funcionais dos reagentes. O tamanho das moléculas de polímero aumenta em um ritmo relativamente lento em tais polimerizações. Procedendo de monômero para dímero, trímero, tetrâmero, pentâmero, e assim por diante, até que eventualmente formem-se grandes moléculas de polímeros. A característica que diferencia a reação em estágios da reação em cadeia é que na polimerização em estágio as reações ocorrem entre qualquer uma das espécies de tamanhos diferentes presentes no sistema de reação (ODIAN, 2004).

Na polimerização em cadeia usa-se um iniciador para produzir uma espécie iniciadora com um centro reativo. O centro reativo pode ser um radical livre, cátion ou ânion. A polimerização ocorre pela propagação do centro reativo por adições sucessivas de um grande número de moléculas de monômero em uma reação em cadeia. No caso da polimerização em cadeia, o crescimento do polímero ocorre pelo monômero reagindo apenas com o centro reativo. O monômero não reage com o monômero e as espécies de tamanhos diferentes, como dímero, trímero, tetrâmero e n-âmero e os n-âmeros também não reagem entre si. Cada molécula de monômero que se adiciona a um centro reativo regenera o centro reativo. O crescimento do polímero ocorre por adições sucessivas de centenas ou milhares ou mais de monômeros. O crescimento da cadeia polimérica cessa quando o centro reativo é destruído por uma ou mais de uma série de reações de terminação possíveis (ODIAN, 2004).

Em 1929 Carothers classificou os polímeros em polímeros de condensação e em polímeros de adição, baseando-se na diferença de composição entre o polímero e o(s) monômero(s) a partir do qual foi sintetizado. Polímeros de condensação são aqueles polímeros que são formados a partir de monômeros polifuncionais, através de várias reações de condensação com a eliminação de alguma molécula pequena, assim como a água (ODIAN, 2004). Polímeros de adição foram classificados por Carothers como aqueles formados a partir de monômeros sem a perda de uma pequena molécula. Ao contrário dos polímeros de condensação, a unidade de repetição de um polímero de adição tem a mesma composição que o monômero. A maioria dos polímeros de adição possuem uma ligação dupla carbono-carbono na composição do monômero (ODIAN, 2004).

Segundo Odian (2004) a classificação de polímeros baseados apenas na estrutura do polímero ou apenas no mecanismo de polimerização é muitas vezes uma simplificação

excessiva que leva à ambiguidade e ao erro. Tanto a estrutura quanto o mecanismo são necessários para classificar claramente um polímero.

A grande maioria dos processos de polimerização envolvendo lactonas, macrolactonas e lactídeos tradicionais utilizam catalisadores metálicos e solventes orgânicos. Para a obtenção de um polímero com alto grau de pureza através das vias tradicionais é necessário a aplicação de diversos processos de purificação que podem elevar o custo da fabricação do polímero, além de gerarem efluentes tóxicos. Polímeros com alto grau de pureza e livres de resíduos tóxicos são de especial interesse do setor farmacêutico, médico e alimentício (AZEMI; KONDAVESTI; BISHT, 2002; GROSS; GANESH; LU, 2010).

A utilização de enzimas como catalisadores e o uso de solventes não tóxicos, como o dióxido de carbono supercrítico vem sendo largamente estudados para aprimorar os processos de polimerização tornando-os mais sustentáveis.

2.1.1 Polímeros biodegradáveis

Compostos orgânicos com metais como alumínio, zinco, estanho e germânio são comumente utilizados como catalisadores nos processos de polimerização. Muitas vezes a purificação dos polímeros obtidos pelas vias tradicionais é complexa, assim o polímero obtido pode apresentar resquícios dos catalisadores utilizados, o que é preocupante em aplicações biomédicas devido ao grau de toxicidade dos metais aos organismos (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008).

A rota mais comum para a polimerização de lactonas, macrolactonas e lactídeos é a polimerização por abertura de anel, do inglês “*ring-opening polymerization*” (ROP), pois resulta na obtenção de polímeros com alto peso molecular e baixa dispersão (CLAUDINO *et al.*, 2012; THURECHT *et al.*, 2006; VAN DER MEULEN *et al.*, 2008, 2011; GUINDANI, 2018). A polimerização por abertura de anel pode ser conduzida utilizando-se catalisadores metálicos como zinco, estanho e alumínio. Este processo pode resultar em polímeros com resíduos metálicos, não tolerados em aplicações biomédicas (LI *et al.*, 2011 apud GUINDANI 2018). Dessa maneira o uso de catalisadores biológicos, assim como enzimas, é uma alternativa eficiente para evitar o problema da toxicidade. (VENERAL, 2014; GUINDANI, 2018).

As principais vantagens do uso de enzimas na síntese de polímeros estão relacionadas principalmente as condições amenas de reação (temperatura, pressão, pH, etc.) e a sua alta seletividade, resultando em poucos subprodutos. As enzimas, quando imobilizadas, podem ser

separadas do meio reacional podendo ser recicladas (ALBERTSSON; SRIVASTASA, 2008; HEVILLA *et al.*, 2021).

Através da catálise enzimática, podem obter-se polímeros com estruturas bem definidas. O uso de lipases não requer a retirada da água e do ar do meio para a síntese de poliéster, assim como nos processos tradicionais catalisados por metais, onde essa precaução deve ser tomada de maneira rigorosa. Lactonas cíclicas com poucos membros (4-7) são facilmente polimerizadas por catalisadores organometálicos, mas a polimerização de lactonas de anel grande (macrolídeos) é lenta e apenas produtos de baixa massa molar são obtidos. As enzimas têm mostrado a capacidade de polimerizar macrolídeos sob condições normais de polimerização (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008).

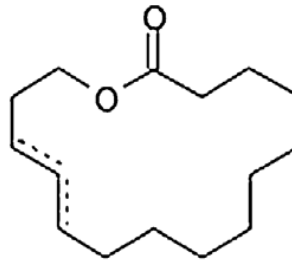
Apesar do uso de enzimas possibilitar conduzir os processos de polimerização de lactonas, macrolactonas e lactídeos na presença de água, há uma interferência no peso molecular dos polímeros obtidos. O conteúdo de água no meio interfere nos mecanismos de reação podendo causar um efeito deletério, resultando em moléculas com baixo peso molecular. Neste caso há uma relação inversa entre o peso molecular e a concentração do iniciador no meio reacional. Portanto é necessário um equilíbrio na concentração de água do meio reacional visando uma maior taxa de conversão e aumento do peso molecular dos polímeros obtidos (THURECHT *et al.*, 2006; SANTOS, 2011).

Alinhado ao uso de enzimas na catálise de reações de polimerização encontram-se na literatura estudos do uso de solventes verdes, assim como o dióxido de carbono supercrítico e os líquidos iônicos (HEVILLA *et al.*, 2021).

2.1.2 Globalide (GI) e Poliglobalide (PGI)

Globalide (GI) é uma macrolactona insaturada com 15 carbonos de fórmula molecular $C_{15}H_{26}O_2$, é uma mistura de dois isômeros constitucionais que se diferenciam pela posição da dupla ligação (carbono 11 ou 12), representada na Figura 1 pela linha pontilhada. A nomenclatura segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para o Globalide é (E)-oxaciclohexadec-13-en-2-ona (VAN DER MEULEN *et al.*, 2008; CLAUDINO *et al.*, 2012; GUINDANI, *et al.*, 2017; AZEVEDO, 2016).

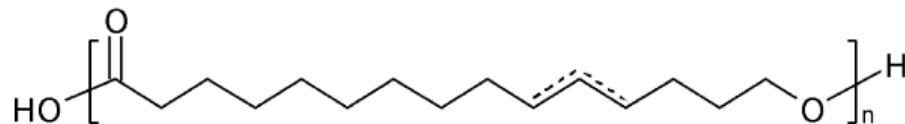
Figura 1 – Estrutura química do Globalide, uma mistura de dois isômeros constitucionais com a dupla ligação localizada no carbono 11 ou no carbono 12



Fonte: GUINDANI, *et al.*, 2017, p. 2

O globalide é muito utilizado na indústria de perfumes como fragrância, devido ao seu odor almiscarado, estabilidade e perda lenta de aroma. Ele é o monômero utilizado na síntese do poliglobalide (PGI), um polímero biocompatível e atóxico. A estrutura química do poliglobalide está representada na Figura 2 (VAN DER MEULEN, 2008).

Figura 2 – Representação da estrutura química do poliglobalide



Fonte: VAN DER MEULEN, 2008, p. 3405

A insaturação presente na cadeia do globalide fornece caráter bastante versátil permitindo que os polímeros produzidos sofram processo de ligações cruzadas ou, ainda, que recebam a anexação de grupamentos que os tornem mais hidrofílicos, mais amorfo ou que possua especial afinidade com algum tecido do corpo humano, ou seja, a dupla ligação possibilita a transformação do polímero em biorreabsorvível (CLAUDINO, *et al.*, 2012).

O PGI é um polímero hidrofóbico e apresenta uma estrutura semicristalina, essas características são requeridas em diversas aplicações, entretanto podem dificultar o uso deste polímero em aplicações biomédicas, onde a bioabsorção é desejável (ATES; HEISE, 2014). Essas limitações podem ser superadas pela funcionalização e / ou reticulação das ligações duplas presentes no PGI. A funcionalização permite a introdução de uma ampla gama de grupos químicos, alterando as características do polímero conforme desejado (ATES *et al.*, 2014; ATES; HEISE, 2014; ATES; THORNTON; HEISE, 2011; CLAUDINO *et al.*, 2012; VAN

DER MEULEN *et al.*, 2011; GUINDANI, 2018). Dessa maneira, polímeros e copolímeros utilizando o monômero globalide têm sido largamente investigados em aplicações na área médica e farmacêutica, pois através da funcionalização das ligações duplas resultam em polímeros biodegradáveis e bioabsorvíveis.

Encontram-se poucos estudos acerca da polimerização do globalide à poliglobalide na literatura. Entretanto pesquisas recentes obtiveram bons resultados polimerizando o GI à homopolímeros e copolímeros através da reação de abertura de anel catalisada por enzimas, do inglês *ring opening enzymatic polymerization* (e-ROP) (REBELATTO, *et al.*, 2020).

A polimerização em meio supercrítico utilizando enzimas como catalisadores substitui as vias tradicionais, resultando em polímeros com alto grau de pureza. As vias tradicionais de condução de reações de polimerização muitas vezes utilizam metais como catalisadores e solventes tóxicos ao organismo, difíceis de separação do material polimerizado o que impede a sua utilização em aplicações nas áreas da saúde ou podem levar a altos custos em processos de purificação do polímero.

Guindani *et al.* (2017) analisaram a obtenção de copolímeros de globalide e ϵ -caprolactona através da reação de copolimerização da abertura de anel catalisada por enzimas em meio supercrítico utilizando dióxido de carbono como solvente e a mistura dióxido de carbono e diclorometano como solvente. O polímero poliglobalide-co- ϵ -caprolactona (PGICL) obtido foi avaliado em termos de massa molar, propriedades térmicas, taxa de unidades repetidas e produção de oligômeros cíclicos. PGICL sintetizado em dióxido de carbono supercrítico mostrou os maiores valores de massa molar enquanto a utilização do cossolvente resultou em um decréscimo desse valor. Em ambos os sistemas de solubilização o aumento na quantidade de globalide em relação a quantidade total de monômeros demonstrou um aumento nos valores de massa molar. Análises térmicas indicaram um comportamento não isomórfico característico de copolímeros semicristalinos aleatórios. O PGICL sintetizado na mistura de dióxido de carbono e diclorometano apresentou ponto de fusão duplo, o que é relacionado a maior presença de oligômeros cíclicos em comparação ao PGICL obtido apenas em dióxido de carbono supercrítico.

Amaral *et al.* (2021) estudaram o uso de poliglobalide e nanofibras de células de celulose regenerada para a produção de filmes bicamada em aplicações na engenharia de tecidos. O poliglobalide foi obtido via polimerização através da reação de abertura de anel catalisada por enzimas. Os filmes bicamadas foram sintetizados camada por camada e mostraram uma interface bem definida entre poliglobalide e celulose e atividade celular

metabólica. Ilustrando a possibilidade da utilização de filmes bicamada de poliglobalide e nanofibras de células de celulose regenerada em aplicações na engenharia de tecidos.

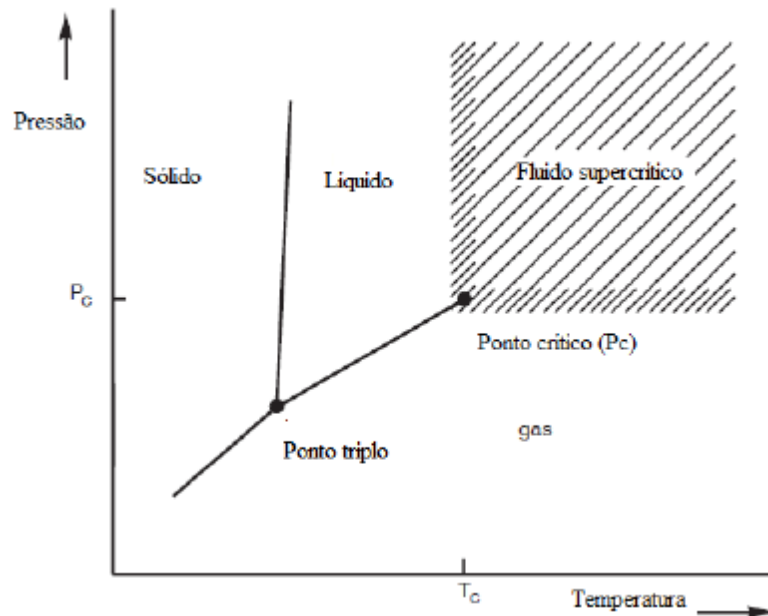
Guindani *et al.* (2018) avaliaram a conjugação de N-acetilcisteína (NAC) com duplas ligações na cadeia do copolímero PGICL. NAC é uma droga muito conhecida pela sua ação antimucolítica, atividade antioxidante e proteção das células contra *stress*. O material polimérico PGICL-NAC foi avaliado em termos de funcionalização das duplas ligações, propriedades térmicas, afinidade com água e potencial antioxidante. PGICL-NAC contendo maior quantidade de unidades repetidas de globalide levou a um maior grau de funcionalização. A cadeia de PGICL com conteúdo alto de globalide resultou em PGICL-NAC com estrutura amorfa com características hidrofílicas superiores, que deve aprimorar a bioabsorção e características de adesão as células. A funcionalização PGICL-NAC também conferiu características antioxidantes importantes para aplicações biomédicas, onde o material possa combater *stress* oxidativo celular.

Guindani *et al.* (2019) também estudaram a ligação covalente entre nanopartículas do copolímero PGICL com albumina de sêrum bovino. A conjugação entre proteínas e nanopartículas pode ser usada para promover interações específicas entre sistemas vivos e *nanocarriers*. O conjugado formado mostrou-se estável e resistente a dissociação.

2.2 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Fluido supercrítico (FSC) são substâncias que estão acima do seu ponto crítico termodinâmico, neste ponto o calor de vaporização da substância é zero, portanto não há distinção entre a fase líquida e a fase gasosa (MENDIOLA *et al.*, 2013). O ponto crítico termodinâmico é o encontro da temperatura crítica (T_c) (temperatura mais alta na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão) e pela pressão crítica (P_c), (pressão mais elevada na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura) (IUPAC, 1997). A Figura 3 apresenta o diagrama de fases de um componente puro, destacando a região do fluido supercrítico.

Figura 3 – Diagrama de fases temperatura-pressão de um componente puro



Fonte: Adaptado de Mukhopadhyay (2000), apud Rebelatto, 2014, p. 40

As propriedades físicas dos fluidos supercríticos estão entre as de um gás e de um líquido. [...] A densidade de um fluido supercrítico é similar à de um líquido enquanto a sua viscosidade é similar à de um gás e a sua difusividade está entre gás e líquido. A condutividade térmica é relativamente alta em fluidos supercríticos e possui valores altos próximo ao ponto crítico. A tensão superficial é próxima de zero no ponto crítico, sendo similar a dos gases e muito menor que a de um líquido. Muitas outras propriedades físicas, como a permissividade relativa, força do solvente, etc., altamente relacionadas à densidade, demonstram grandes gradientes com a pressão acima do ponto crítico (MENDIOLA *et al.*, 2013, p. 198).

A Tabela 1 traz alguns dados médios de propriedades físicas de FSCs:

Tabela 1 – Comparação das propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos

Propriedade Física	Gases ^a	Fluidos Supercríticos	Líquidos ^a
Densidade (kg m ⁻³)	0,6 – 2	200 – 900	600 – 1000
Viscosidade dinâmica (mPa s)	0,01 – 0,3	0,1 – 0,3	0,2 – 3
Condutividade térmica (W/mK)	0,01 – 0,25	Max. ^b	0,1 – 0,2
Coefficiente de difusividade (10 ⁶ m ² s ⁻¹)	10 - 40	0,07	20 – 40
Tensão superficial (dyn cm ²)	-	-	20 – 40

Fonte: MENDIOLA, 2013, p. 198

^a A temperatura ambiente

^b Condutividade térmica apresenta valores máximos próximo a região crítico, altamente dependente da temperatura

Métodos convencionais de produção de remédios geralmente utilizam solventes orgânicos para extrair compostos de interesse, para a recristalização de drogas de soluções, como meio reacional e na própria síntese. Alguns desses solventes trazem preocupações em relação a saúde, seja pela contaminação das drogas por traços destes solventes ou por emissões de poluentes. Dessa maneira têm-se direcionado esforços para a substituição dos solventes orgânicos por solventes ambientalmente amigáveis assim como muitos fluidos supercríticos (SUBRAMANIAM, *et al.*, 1997).

2.2.1 Dióxido de Carbono Supercrítico

Dióxido de carbono em seu estado supercrítico tem demonstrado potencial significativo para o desenvolvimento de uma série de processos de maneira sustentável, podendo eliminar em até 100% o uso dos solventes orgânicos tradicionais. Associado a baixa viscosidade do dióxido de carbono supercrítico (CO₂-FSC) estão as rápidas propriedades de transferência de massa, que podem impactar na redução do tempo de diversos processos. Na literatura encontram-se estudos sobre o uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente em extração supercrítica, em reações orgânicas sintéticas, em reações de polimerização enzimática, o uso de CO₂-FSC como catalisador em catalise homogênea; entre outros (RAMSEY, 2009).

Além das possíveis aplicações do CO₂-FSC já citadas, vários esforços têm-se voltado para o estudo do uso deste solvente em processos farmacêuticos, tanto como meio reacional na síntese de drogas como na extração de compostos de interesse (SUBRAMANIAM, *et al.*, 1997).

O CO₂-FSC apresenta condições críticas de temperatura brandas. Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), a temperatura crítica e a pressão crítica do dióxido de carbono são respectivamente 304,1 K e 7,38 MPa (73,8 bar). As condições críticas do dióxido de carbono são facilmente obtidas em processos industriais. Além disso, o dióxido de carbono é um composto atóxico, não inflamável, reciclável, relativamente barato e geralmente considerado seguro (SUBRAMANIAM, *et al.*, 1997).

2.3 COMPORTAMENTO DE FASES EM FLUIDOS PRESSURIZADOS

O conhecimento sobre o comportamento de fases em fluidos pressurizados possibilita entender e modelar processos que ocorram nestas condições, assim como reações químicas e processos de separação. Dessa maneira se torna possível conduzi-los ao ponto ótimo de operação. Existem diversos métodos de se obter informações sobre o comportamento de fases de misturas de fluidos, seja através da medição direta de dados por investigações experimentais ou pelo uso de modelos termodinâmicos que se adequem ao comportamento de fases (DOHRN; BRUNNER, 1995). No caso do uso de modelos termodinâmicos, é necessário obter-se dados experimentais de equilíbrio para provar o bom ajuste do modelo ao comportamento da mistura estudada, sendo que muitas vezes é preciso estimar-se os parâmetros de interação através de dados experimentais.

Muitos polímeros são produzidos em soluções com solventes e muitas vezes com substâncias de baixa massa molar. A purificação dos polímeros do sistema reacional envolve a resolução de problemas de equilíbrio de fases geralmente líquido-líquido (ELL) e em alguns casos líquido-vapor (ELV). É necessário o conhecimento de coeficientes de atividade dos solventes (em condições frequentemente próximas à diluição infinita). A separação de fases líquido-líquido depende significativamente da temperatura, pressão, massa molar e distribuição da massa molar do polímero (KONTOGEOGRIS, *et al.*, 1995).

A separação de fases em soluções poliméricas pode ocorrer tanto com a diminuição da temperatura do sistema quanto com a sua elevação. Quando a transição de fases ocorre por meio da redução da pressão de transição com o aumento da temperatura chamamos de *upper critical solution temperature* (UCST), isto é $(\partial P / \partial T)_x < 0$; e quando ocorre o aumento da pressão de transição por meio do aumento da temperatura chamamos de *lower critical solution temperature*, (LCST), isto é $(\partial P / \partial T)_x > 0$. Quando as temperaturas estão entre UCST e LCST o sistema é miscível para todas as composições. Supõe-se que LCST ocorra pela redução das

diferenças entre o volume livre do polímero e do solvente com o aumento da pressão, fazendo que os mesmos se tornem mais “compatíveis”. Já o comportamento UCST ocorre quando as soluções poliméricas exibem uma região com solubilidade limitada pelas diferenças entre as interações energéticas existentes entre o polímero e o solvente (KONTOGEORGIS *et al.*, 1995; REBELATTO, 2014).

O conhecimento do comportamento de fases a altas pressões é essencial para o desenvolvimento e avanço de processos com FSCs. As mudanças na temperatura e na pressão podem acarretar efeitos específicos em condições supercríticas, conduzindo a comportamentos de equilíbrio de fases distintos, assim o conhecimento do comportamento de fases de sistemas com FSCs é um dos primeiros passos no *design* de processos químicos nestas condições (RAD; SABET; VARAMINIAN, 2019).

Geralmente, com um incremento da temperatura, principalmente próximo ao ponto crítico do solvente, as soluções poliméricas exibem imiscibilidade líquido-líquido por existir uma diferença de “volume livre” entre as moléculas do polímero e do solvente. Esse efeito é ocasionado pela maior expansividade do solvente, em relação ao polímero (REBELATTO, 2014).

Até o momento, apenas um trabalho foi encontrado na literatura envolvendo o estudo do equilíbrio de fases do globalide. Rebelatto *et al.* (2020) avaliaram o comportamento de fases de sistemas contendo globalide, dióxido de carbono a altas pressões com o objetivo de determinar as condições ótimas para reações de polimerização em meio supercrítico. O sistema foi avaliado através do método estático sintético com frações mássicas de CO₂ variando de 0,3542 a 0,9480 e a temperatura variando de 313 K a 343 K. O ponto crítico da mistura aproximou-se da fração mássica 0,74 de CO₂. Foram observadas transições de fases do tipo líquido-vapor ponto de bolha e ponto de orvalho. Os resultados experimentais foram satisfatoriamente representados pela equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Van der Waals (PR-vdW). O monômero globalide utilizado neste estudo possuía 0,51% ou 6,35% em base mássica e molar respectivamente de água em sua composição, devido a esta questão foi necessário considerar a água como um componente da mistura e utilizou-se a nomenclatura “pseudo” para designar o sistema. Nesse mesmo trabalho, Rebelatto *et al.* (2020), compararam os resultados obtidos entre o sistema pseudo binário composto por globalide e dióxido de carbono supercrítico com os resultados de equilíbrio de fases do sistema contendo ω -pentadecalactona e dióxido de carbono supercrítico. Globalide e ω -pentadecalactona são macrolactonas com estruturas químicas similares, ambas possuem a mesma quantidade de

átomos de carbono em sua estrutura, diferenciam-se apenas pela presença de uma dupla ligação na estrutura do globalide. A transição de fases ocorre em pressões mais altas para o sistema contendo ω -pentadecalactona em comparação ao sistema com globalide, especialmente nas transições do tipo equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB). A presença da dupla ligação na estrutura do globalide parece aumentar sutilmente a interação entre o monômero e o CO₂ supercrítico, o que resulta em pressões mais baixas para a completa solubilização do sistema. Esta característica é muito importante pois pode levar a um processamento mais fácil do globalide em operações pressurizadas em comparação com a ω -pentadecalactona. Para as transições do tipo equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de orvalho (ELV-PO) a pressão de transição de ambos os sistemas é muito similar. Para composições onde os sistemas possuíam pouca quantidade dos monômeros também não foi possível observar diferenças significativas dos dados de equilíbrio de fases.

Por outro lado, são vários os estudos acerca de sistemas com monômeros, polímeros e fluidos pressurizados na literatura.

Rebelatto *et al.* (2018) estudaram o equilíbrio de fases a altas pressões de um sistema pseudobinário contendo dióxido de carbono e ω -pentadecalactona e o sistema pseudoternário contendo dióxido de carbono, ω -pentadecalactona e clorofórmio, com o objetivo de fornecer dados de equilíbrio para a condução de reações de polimerização em dióxido de carbono supercrítico. Neste caso a nomenclatura “pseudo” também foi utilizada devido a presença de água no monômero em uma composição de $0,56 \pm 0,06\%$ em base mássica ou 7,0 % em base molar. Os experimentos também foram conduzidos em uma célula de volume variável através do método sintético estático. Os dados foram modelados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS). Através das observações experimentais concluiu-se que em todos os casos investigados um aumento na razão mássica de clorofórmio para ω -pentadecalactona resultou em um decréscimo na pressão necessária para atingir a região de uma única fase. Verificou-se que o uso de clorofórmio como cossolvente do sistema dióxido de carbono e ω -pentadecalactona possibilitando a solubilização do sistema em pressões mais baixas das que necessárias no sistema sem o cossolvente. O sistema foi satisfatoriamente representado pela equação de estado de Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS).

Mayer *et al.* (2020) estudaram comportamento de fases de um sistema composto por dióxido de carbono, diclorometano, ϵ -caprolactona e poly(ϵ -caprolactona) com o objetivo de obter informações fundamentais para a condução da reação de polimerização em sistemas a

altas pressões. Investigou-se a influência de diferentes massas molares e dispersão de poli(ϵ -caprolactona) no sistema. Os experimentos foram executados em uma célula de visualização de volume variável na faixa de temperatura de 323,15 a 353,15 K, nas proporções mássicas de dióxido de carbono: diclorometano: [ϵ -caprolactona + poli(ϵ -caprolactona)] (1:0,5:1, 1:1:1, e 1:2:1), diferentes massas molares médias de poli(ϵ -caprolactona) (14.000 e 138.840 g·mol⁻¹), e diferentes frações mássicas de poli(ϵ -caprolactona) (conversão de reação) de 0,0 a 15,0%. Foram observadas transições de fase vapor-líquido do tipo ponto de bolha, pressões de transição de fase entre 4,94 e 13,51 MPa e comportamento LCST. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de equação de estado PC-SAFT (do inglês “*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*”) que forneceu uma boa representação do sistema (MAYER *et al.*, 2020).

Nascimento *et al.* (2020) analisaram o sistema quaternário contendo dióxido de carbono, clorofórmio, ω -pentadecalactona e poli(ω -pentadecalactona) em meio supercrítico, com o objetivo de determinar o equilíbrio de fases do sistema em vários estágios da reação de polimerização. Foram avaliadas as proporções mássicas de dióxido de carbono: clorofórmio: [ω -pentadecalactona + poli(ω -pentadecalactona)] (1:0.25:1, 1:0.5:1, 1:1:1, 1:2:1 e 1:3:1) e conversão da reação de até 10% em massa na faixa de temperatura de 323,15 K a 353,15 K. Foram observadas transições de fase líquido-vapor do tipo ponto de bolha. Um aumento na concentração de clorofórmio resultou em uma redução nas pressões de transição de fases do sistema, facilitando a sua solubilização. Entretanto para frações mássicas reduzidas de clorofórmio houve um aumento na concentração do polímero e as pressões de transição aumentaram. Os resultados experimentais obtidos assim como no trabalho de Mayer *et al.* (2020) também foram ajustados ao modelo de equação de estado PC-SAFT, fornecendo uma representação confiável dos dados experimentais de equilíbrio de fases (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Girardi *et al.* (2021) examinaram o comportamento de fases a altas pressões do sistema ternário composto por dióxido de carbono, clorofórmio e ϵ -caprolactona. Com o objetivo de coletar dados de equilíbrio de fases da reação de polimerização da ϵ -caprolactona em meio supercrítico em seu estágio inicial. Os experimentos foram conduzidos a faixa de temperatura de 323 K a 353 K, pressão entre 4,68 a 21,85 MPa e proporções mássicas de clorofórmio: ϵ -caprolactona de 0,5:1, 1:1 e 2:1. Foram observadas transições de fase líquido-vapor do tipo ponto de bolha e do tipo ponto de orvalho. Além disso, os dados experimentais foram ajustados a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS), que

foi capaz de correlacionar adequadamente a transição de equilíbrio de fases do sistema estudado. Foi observado comportamento LCST que ocorre, pois com o aumento da temperatura, o dióxido de carbono (componente mais volátil do sistema) tende a expandir muito mais do que o clorofórmio e a ϵ -caprolactona, o que promove um aumento no volume da solução e assim são necessárias pressões maiores para a homogeneização do sistema (GIRARDI *et al.*, 2021).

Mayer *et al.* (2019) estudaram o comportamento de fases a altas pressões do sistema ternário composto por dióxido de carbono, diclorometano e ϵ -caprolactona para coletar dados importantes para a condução da reação de polimerização da ϵ -caprolactona em meio supercrítico. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de volume variável, no range de temperatura entre 323,15 K a 353,15 K, proporções mássicas de diclorometano: ϵ -caprolactona de 0,5:1, 1:1, 2:1. Foram observadas transições de fases líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB), líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Os resultados experimentais foram modelados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura biparamétrica de Van der Waals (PR-VdW2), que forneceu um bom ajuste aos dados experimentais. O aumento na fração mássica de dióxido de carbono perturbou as interações entre ϵ -caprolactona (soluto) e diclorometano (cossolvente), devido às fortes interações entre dióxido de carbono e diclorometano, assim o dióxido de carbono agiu como um antissolvente, devido a afinidade do cossolvente com a fase mais leve rica em CO₂, resultando em pressões mais elevadas para a solubilização do sistema alcançar a região de uma única fase. Um aumento na fração mássica de diclorometano resultou em pressões menores de solubilização do sistema (MAYER *et al.*, 2019)

Rebelatto *et al.* (2015) analisaram o comportamento de fases a altas pressões do sistema composto por dióxido de carbono, l-lactídeo e etanol com o objetivo de coletar dados fundamentais para a condução de reações de polimerização do monômero l-lactídeo em meio supercrítico. Foi avaliado o comportamento da adição do etanol como cossolvente ao sistema com o intuito de verificar a sua influência sobre as pressões de solubilização do sistema. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de volume variável, entre as temperaturas de 233 K a 353 K, pressões entre 9 Mpa a 25 Mpa, nas proporções molares de etanol:l-lactídeo de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. Foram observadas transições de fases líquido-vapor e comportamento LCST, ou seja, um aumento na temperatura resultou em uma expansão do sistema. A adição de etanol ao sistema reduziu as pressões de solubilização do sistema, auxiliando a alcançar-se a região de uma única fase. O aumento na concentração de dióxido de carbono aumentou, também, as pressões de solubilização do sistema, devido ao seu comportamento como antissolvente. Em

termos simples, o dióxido de carbono “absorveu” o etanol do sistema, reduzindo a força do solvente e aumentando as pressões de solubilização. Em adição, os dados experimentais foram ajustados a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS), que promoveu uma boa representação dos resultados experimentais (REBELATTO *et al.*, 2015).

Rebelatto *et al.* (2018) examinaram o comportamento de fases do sistema pseudoternário composto por dióxido de carbono, ω -pentadecalactona e diclorometano a altas pressões com o objetivo de coletar dados fundamentais para a condução da polimerização da ω -pentadecalactona em meio supercrítico. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição do diclorometano como cossolvente ao sistema. Os experimentos foram conduzidos em uma célula de volume variável na faixa de temperatura de 313 K a 343 K, pressões entre 3,6 MPa a 19,4 MPa, em diferentes proporções mássicas de diclorometano: ω -pentadecalactona (0,5:1, 1:1 e 2:1). Foram observadas transições de fases líquido-vapor do tipo ponto de bolha e do tipo ponto de orvalho e equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) nos sistemas diclorometano: ω -pentadecalactona de 0,5:1 e 1:1. Os dados experimentais foram modelados utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS), fornecendo uma boa representação dos dados experimentais. Em todos os casos investigados um aumento na concentração de diclorometano resultou em uma diminuição na pressão necessária para atingir-se sistema monofásico. Assim o uso de diclorometano como cossolvente provou-se eficiente para a solubilização do sistema formado por dióxido de carbono, ω -pentadecalactona, reduzindo as pressões para atingir-se a região de uma única fase (REBELATTO *et al.*, 2018).

Schilt *et al.* (2005) investigaram o equilíbrio de fases a altas pressões do sistema composto por dióxido de carbono, óxido de cicloexeno (CHO) e poli(carbonato de cicloexeno) (PCHC). Com o intuito de determinar dados de termodinâmicos importantes para o desenvolvimento de uma alternativa para a produção do policarbonato sem o uso de solventes. Para isto, conduziu a copolimerização do dióxido de carbono com CHO em um meio com excesso de CO₂ a altas pressões em uma célula de volume variável. São necessárias pressões extremamente altas para a solubilização do PCHC em CO₂. Entretanto, a adição de CHO ao sistema reduziu significativamente a pressão do ponto de nuvem do sistema (pressão e temperatura onde ocorre a precipitação do polímero sólido). Tipicamente as pressões e temperaturas da reação de obtenção do policarbonato não são tão elevadas quanto as do ponto de nuvem medidas por Schilt *et al.* (2005), nestas condições a reação só pode ser conduzida

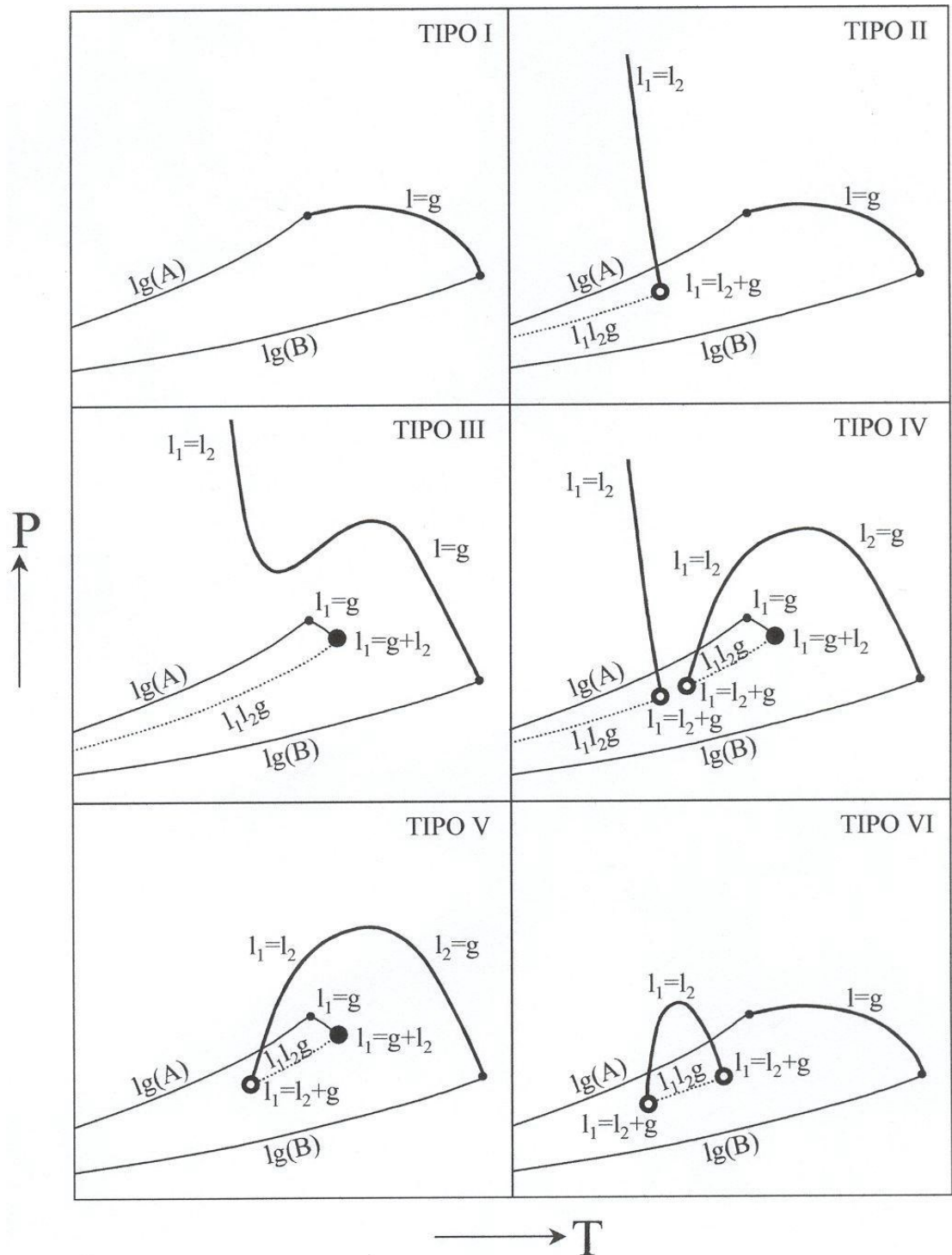
como uma polimerização por precipitação do PCHC em dióxido de carbono. Os resultados obtidos foram ajustados utilizando o modelo de equação de estado PC-SAFT, a altas temperaturas o modelo PC-SAFT demonstrou um bom ajuste aos dados experimentais enquanto a temperaturas mais baixas tendeu a super estimar os valores de pressão do ponto de nuvem. (SCHILT *et al.*, 2005).

Shin, Lee e Kim (2006) investigaram o comportamento de fases a altas pressões do sistema composto por dióxido de carbono, heptadecafluorodecil acrilato (HDFDA) e poli(Heptadecafluorodecil Acrilato) (poli(HDFDA)). Foram medidos os pontos de nuvem e de bolha para o sistema utilizando uma célula de volume variável como uma função das condições de polimerização, concentração de HDFDA e temperatura. Foram observados pontos nuvem para o sistema binário dióxido de carbono e poli(HDFDA) com uma fração mássica do polímero de 10%, temperaturas entre 303 K a 363 K e pressão acima de 30 MPa. Em adição as pressões de ponto de nuvem e ponto de bolha foram medidas para o sistema ternário dióxido de carbono, HDFDA e poli(HDFDA) nas mesmas condições de temperatura e pressão mencionadas. O sistema apresentou comportamento LCST na concentração mássica crítica de 7 e 8% de poli(HDFDA). A medida em que a fração mássica de HDFDA aumentou, a pressão do ponto de nuvem caiu drasticamente e transições de fases líquido-líquido-vapor foram observadas a fração mássica de monômero de 30%. (SHIN; LEE; KIM, 2006).

2.3.1 Equilíbrio de fases em sistemas binários

Na literatura são encontrados diversos comportamentos de equilíbrio de fases já reportados. Scott e Van Konynenburg, *et al.* (1970) classificaram o comportamento de fases qualitativamente a partir da equação de Van der Waals em cinco tipos básicos. Rowlinson e Swinton (1982) introduziram um sexto comportamento comumente encontrado em sistemas envolvendo água e que só pode ser descrito usando funções potenciais. A Figura 4 demonstra estes comportamentos através de diagramas. Estes tipos de comportamento podem ocorrer em função da assimetria molecular (diferença de tamanho, polaridade e funcionalidade molecular) entre os componentes. À exceção do Tipo I, todos os diagramas apresentam a ocorrência de imiscibilidade líquido-líquido.

Figura 4 – Diagramas de fases de sistemas binários



Fonte: ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004

Na Figura 4 cada fase líquida é identificada pela letra l com um subíndice numérico, que diferencia a presença de mais e uma fase líquida, a letra g representa a existência de uma fase gasosa. O equilíbrio trifásico é nomeado por l_1l_2g . Os pontos críticos $l = g$ representam a

curva formada onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa na mesma composição. Os pontos indicados com $l_1 = l_2$ representam a curva formada por duas fases líquidas. Os pontos que indicam $l_1 = l_2 + g$ são pontos onde existem duas fases líquidas críticas, com a mesma composição em equilíbrio com uma fase gasosa. No caso distinguido com $l_1 = g + l_2$ indica-se todos os pontos nos quais uma fase líquida e uma fase gasosa de mesma composição estão em equilíbrio com outra fase líquida.

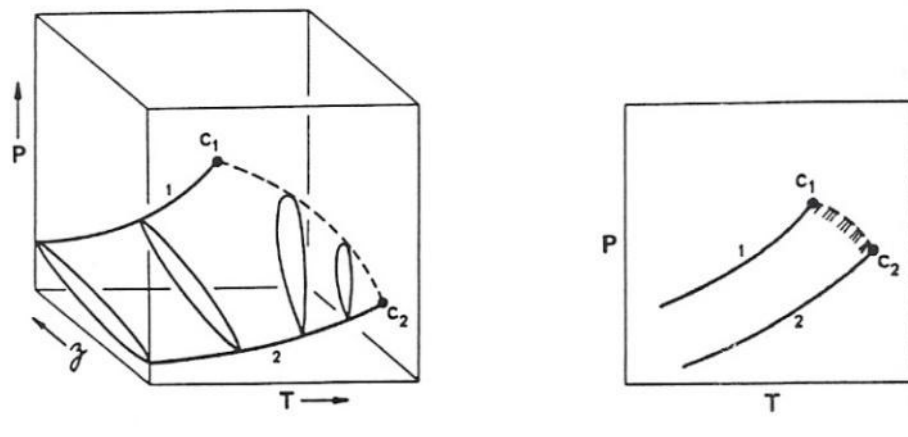
Na pressão e temperatura correspondentes aos pontos $l_1 = l_2 + g$ e $l_1 = g + l_2$, uma fase líquida desaparece. Quando isso ocorre com o aumento da temperatura o ponto correspondente é UCEP (*Upper Critical End Point*) ou Ponto Crítico Terminal Superior. Caso ocorra de uma das fases líquidas desaparecer com a diminuição da temperatura, o ponto correspondente é LCEP (*Lower Critical End Point*) ou Ponto Crítico Terminal Inferior. Não se deve confundir a definição do ponto crítico terminal com o ponto crítico de solução. Os pontos UCEP e LCEP estão relacionados com o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor devido a variações de temperatura.

Além dos diagramas demonstrados na Figura 4 existem outros reportados na literatura (BENDER 2014). Entretanto, os diagramas do tipo I ao VI são comumente observados (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

2.3.1.1 Diagramas de fases do tipo I

A Figura 5 representa um diagrama de fases do tipo 1 clássico. A curva de pressão vapor do componente 1 puro é representada pela linha que termina em C1, enquanto que a curva de pressão de vapor do componente 2 puro refere-se a linha que termina em C2. Sendo que C1 e C2 são respectivamente os pontos críticos dos componentes 1 e 2. A linha pontilhada diz respeito à curva que representa os pontos críticos da solução. Cada ponto sobre a linha representa o ponto crítico para uma mistura de composição fixa (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 5 - Superfície P-T-z e projeção P-T para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária do Tipo I



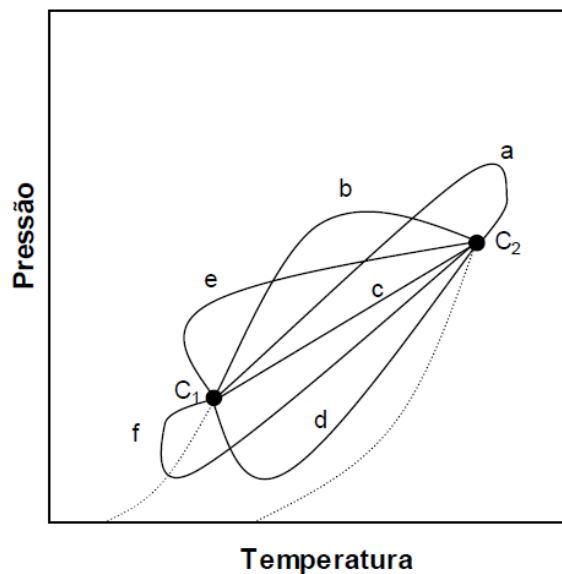
Fonte: Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999)

Este tipo de comportamento pode ser observado em misturas binárias com fluidos de natureza química similar e/ou que não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos incluem metano/etano, dióxido de carbono/n-butano e benzeno/tolueno. Poucos sistemas com substâncias polares são conhecidos por exibirem este tipo de comportamento (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Ainda é possível classificar os diagramas de fase do tipo 1 de acordo com a forma da linha crítica que conecta os pontos críticos dos componentes puros (ROWLINSON; SWINTON, 1982). A Figura 6 apresenta os seis tipos de curvas críticas contínuas possíveis para as misturas binárias do tipo I. Sistemas cujas linhas críticas são do subtipo a são tipicamente azeotrópicos. Este tipo de comportamento é chamado de imiscibilidade gás-gás (G-G) do terceiro tipo; o sistema ciclopentano + tetraetilsilano é um exemplo deste comportamento (ROWLINSON e SWINTON, 1982). Sistemas do subtipo b correspondem a misturas cujos componentes puros não diferem muito em temperatura ou volume crítico; frequentemente este tipo de comportamento é observado em misturas de moléculas simples, como argônio + metano e argônio + criptônio, entre outros. No subtipo c, a curva crítica é quase linear no plano P-T, sistemas com este comportamento geralmente corresponde a misturas de compostos cujas propriedades críticas são bem parecidas, assim como a mistura dióxido de carbono + óxido nítrico. Linhas críticas como o subtipo d são características de sistemas com divergência positiva forte com respeito à lei de Raoult; exemplos típicos são: metanol + benzeno e n-hexeno + benzeno, entre outros (ROWLINSON; SWINTON, 1982). A projeção no plano P-T do

subtipo e estende-se para abaixo da temperatura crítica do componente menos volátil, este tipo de comportamento é geralmente observado em misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica; por exemplo os sistemas binários acetona + n-pentano e acetona + n-hexano, entre outros (ROWLINSON; SWINTON, 1982). Finalmente, os sistemas que apresentam uma linha crítica como o subtipo f têm um mínimo na temperatura no plano P-T; sistemas que apresentam este comportamento são, por exemplo n-alcano + n-alcanol (ROWLINSON; SWINTON, 1982).

Figura 6 - Projeção P-T dos subtipos dos sistemas Tipo I



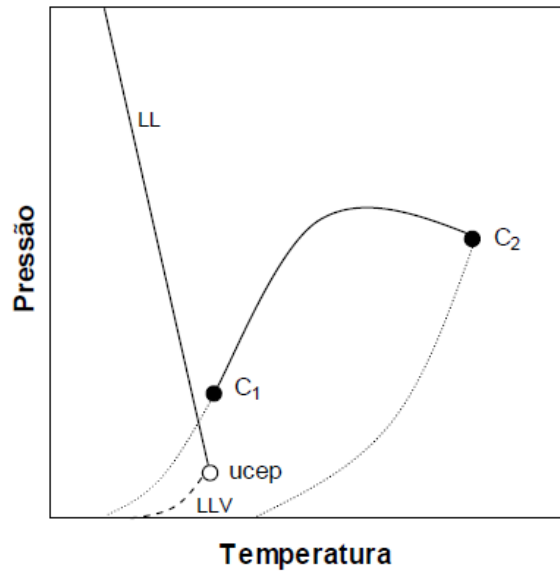
Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 35

2.3.1.2 Diagramas de fases do tipo II

O comportamento do tipo II é similar ao encontrado nos sistemas do tipo I, exceto que, em temperaturas inferiores a temperatura crítica do composto mais volátil há a presença de uma imiscibilidade líquido-líquido dos componentes 1 e 2 em todas as proporções (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Assim existe uma linha crítica adicional. A primeira linha, idêntica à do tipo I, conecta C1 e C2 e a segunda linha crítica de baixa temperatura conecta uma linha de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) (heteroazeótropo) com um ponto superior crítico final UCEP. Neste ponto, as duas fases líquidas são indistinguíveis. Do UCEP, a segunda linha crítica avança ao intervalo de altas pressões, conforme representado na Figura

7. A linha UCEP não é muito sensível à pressão, o que permite relacioná-la com um lugar geométrico de pontos críticos de fases pouco compressíveis (ponto crítico de equilíbrio líquido + líquido, ELL) (ROWLINSON; SWINTON, 1982; ARCE-CASTILLO, 2005).

Figura 7 - Projeção P-T do sistema Tipo II



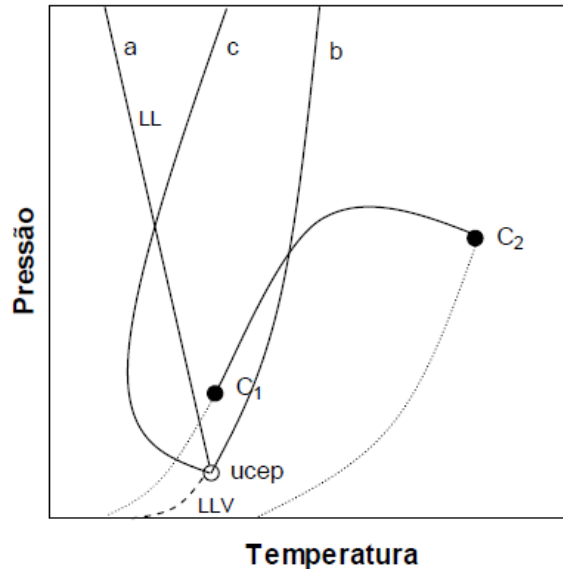
Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 36

Existem 3 possibilidades de inclinação para o equilíbrio líquido-líquido deste tipo de sistema, conforme representado na Figura 8 (BRUNNER, 1994).

- a) Inclinação negativa no plano P-T, $(\partial P/\partial T)_C < 0,00$;
- b) inclinação positiva no plano P-T, $(\partial P/\partial T)_C > 0,00$;
- c) linha crítica de ELL apresenta uma inclinação negativa no UCEP, então muda para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura, c.

Figura 8 - Projeção P-T das três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema

Tipo II

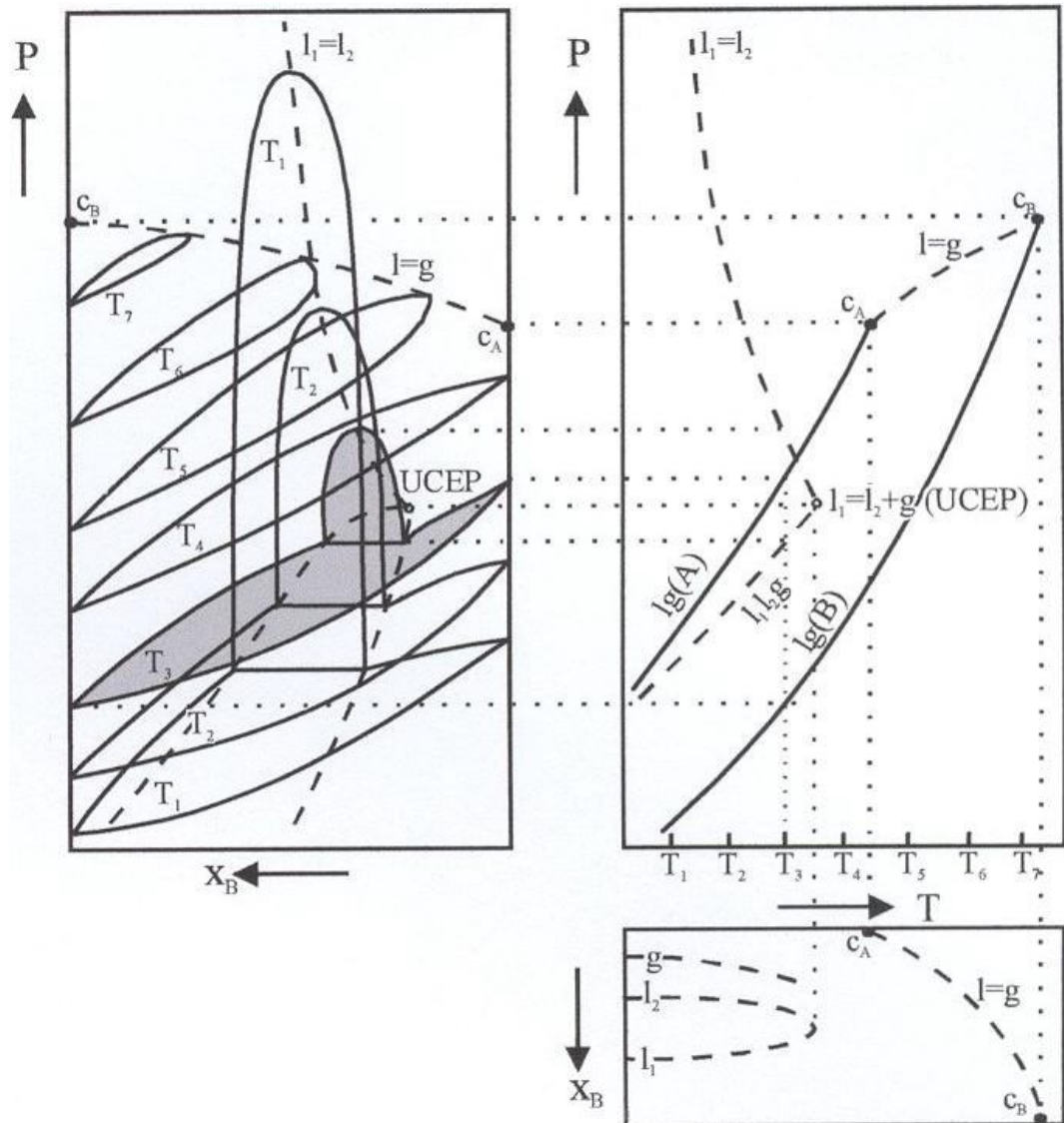


Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 36

A Figura 9 representa o diagrama P-x do comportamento de sete isotermas (aumentando de T_1 até T_7). T_1 , T_2 e T_3 exibem um equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL); as isotermas T_4 a T_7 exibem apenas equilíbrio líquido-vapor. Abaixo da temperatura crítica dos componentes A e B as isotermas interceptam os eixos verticais nas pressões de vapor dos componentes puros. Para as isotermas que se encontram acima do ponto crítico do componente A, existe um ponto crítico de mistura cada vez mais perto de B conforme a temperatura aumenta. A linha descontínua $l = g$ que se estende desde C_A até C_B une todos os pontos críticos da mistura binária nos três diagramas. 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. A linha $l_1 l_2 g$ une todos os pontos de equilíbrio trifásico projetados sobre o plano P-T. O domínio característico do equilíbrio líquido-líquido vai diminuindo conforme a temperatura aumenta, até chegar no ponto $l_1 = l_2 + g$ onde a segunda fase líquida desaparece, correspondendo ao ponto crítico terminal superior (UCEP). Os máximos da zona de imiscibilidade líquido-líquido estão unidos através da linha descontínua $l_1 = l_2$. A linha $l_1 = l_2$ corresponde aos pontos críticos de solução. 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) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004).

Figura 9 - Projeções P-x, P-T e T-x dos diagramas de fases do Tipo II



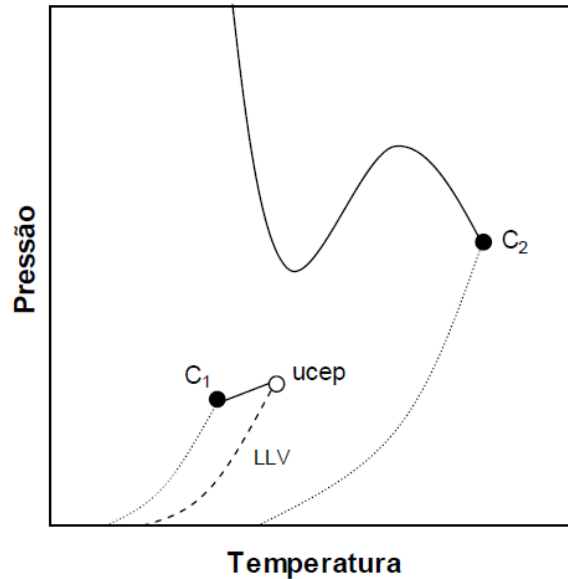
Fonte: ESPINOSA, 2001 apud NDIAYE, 2004

2.3.1.3 Diagramas de fases do tipo III

Este comportamento é encontrado em misturas que possuem grande imiscibilidade, um exemplo é o sistema formado por água + n-alcano. Ele é caracterizado por duas linhas que não se conectam. A primeira emerge de C_1 até o UCEP de ELLV e a segunda emerge de C_2 e

avança para a região de altas pressões (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). A Figura 10 representa o diagrama de fases do tipo III.

Figura 10 - Projeção P-T do sistema Tipo III



Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 37

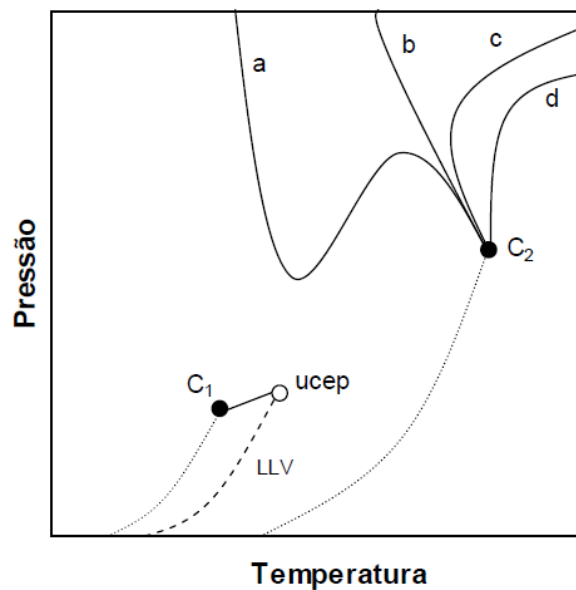
Sistemas que apresentam o comportamento do tipo III podem ser divididos em 4 subgrupos, ilustrados na Figura 11.

- Apresenta um mínimo e um máximo de pressão, indo para altas pressões. Este tipo de comportamento também é chamado III_m, onde o subscrito m representa o mínimo na pressão. Um exemplo típico deste comportamento é a mistura: etano + metanol (BRUNNER, 1985; ARCE-CASTILLO, 2005);
- Não apresenta mínimo ou máximo em pressão um sistema que apresenta este tipo de comportamento é o formado por etano + nitrometano (SCHNEIDER, 1994; ARCE-CASTILLO, 2005).
- Caracterizada por começar no ponto crítico do componente menos volátil com inclinação negativa, ao aumentar-se a pressão, passa por um mínimo de temperatura, mudando logo de inclinação. Este comportamento é denominado

equilíbrio G-G do segundo tipo. Uma mistura binária que apresenta este comportamento é nitrogênio + amônia (ARCE-CASTILLO, 2005).

- d) Esta curva possui inclinação negativa com o aumento da pressão, comportamento denominado de equilíbrio G-G do primeiro tipo e o sistema hélio + xenônio é um exemplo típico deste comportamento (ARCE-CASTILLO, 2005).

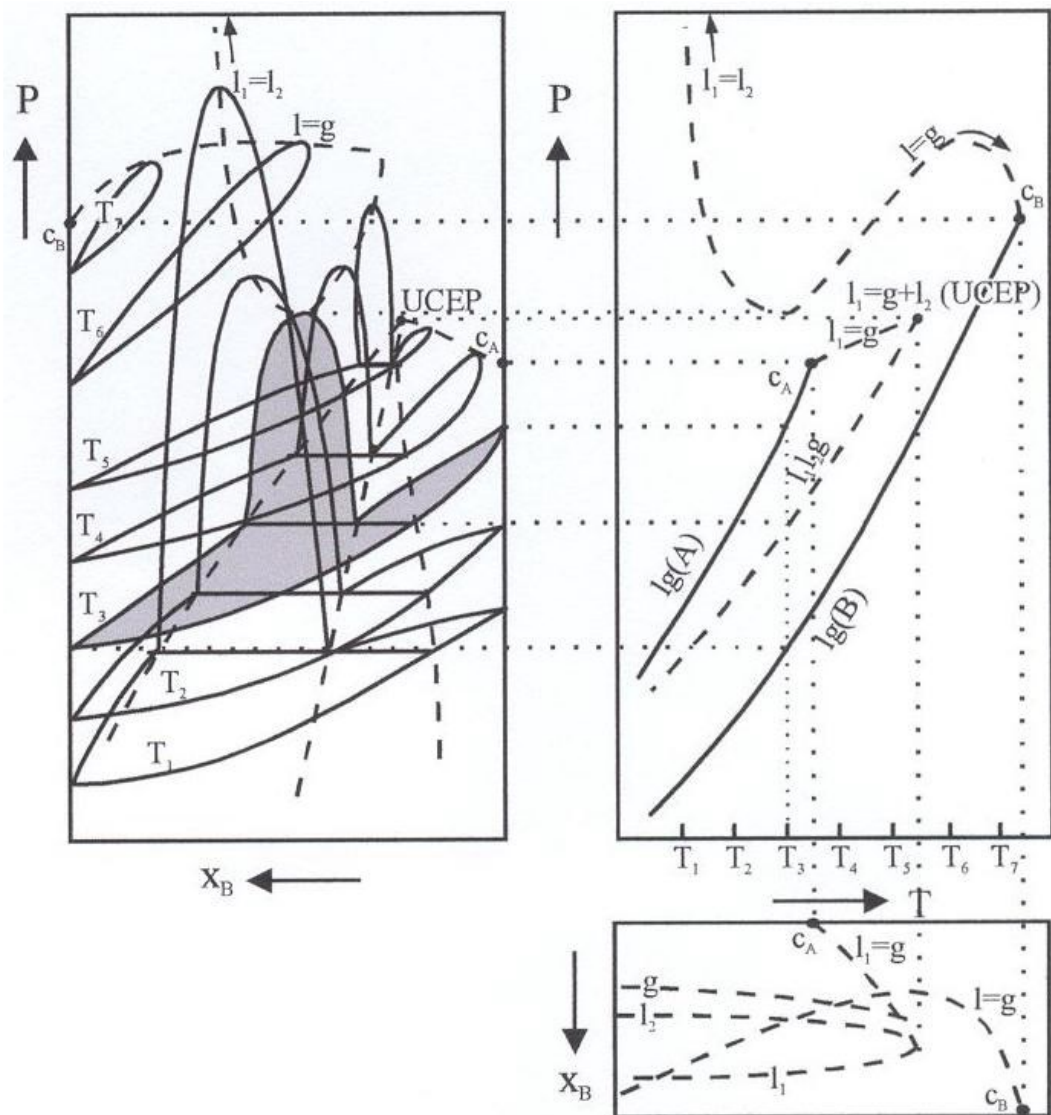
Figura 11 - Projeção P-T do sistema Tipo III apresentando as quatro possibilidades para a linha crítica



Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 37

A Figura 12 mostra a evolução da zona de imiscibilidade líquido-líquido a diferentes temperaturas em projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo III (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Pode-se observar através da Figura 12 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 12 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo III



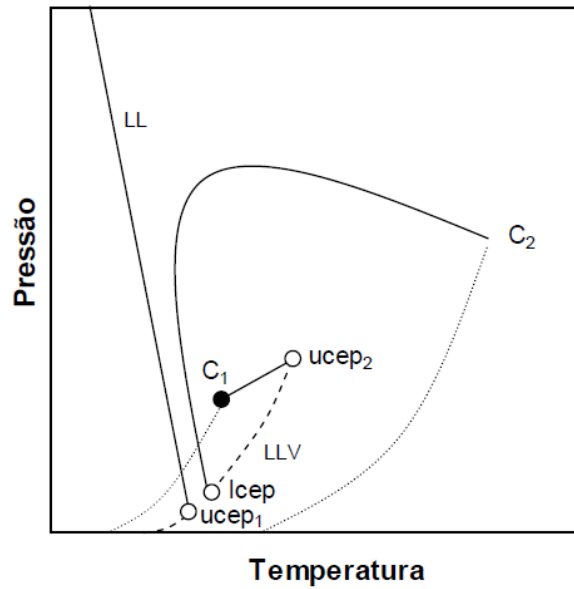
Fonte: ESPINOSA, 2001 *apud* NDIAYE, 2004

2.3.1.4 Diagramas de fases do tipo IV

A principal característica deste tipo de diagrama é a presença de três linhas críticas. A primeira emerge do UCEP de um ELLV e avança para o intervalo de altas pressões, em forma semelhante ao comportamento do tipo II. Uma segunda linha crítica surge em C₂ e conecta o ponto inferior crítico final (*Lower Critical End Point*, LCEP) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo maior de temperatura. A terceira linha crítica emerge de C₁ até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade que

conecta as linhas críticas emergentes de C_1 e C_2 . Os sistemas formados por metano + 1-hexeno e n-tridecano + CO_2 são exemplos de comportamentos do tipo IV (BRUNNER, 1994; ARCE-CASTILLO, 2005). A Figura 13 representa a projeção P-T dos sistemas tipo IV.

Figura 13 - Projeção P-T dos sistemas Tipo IV

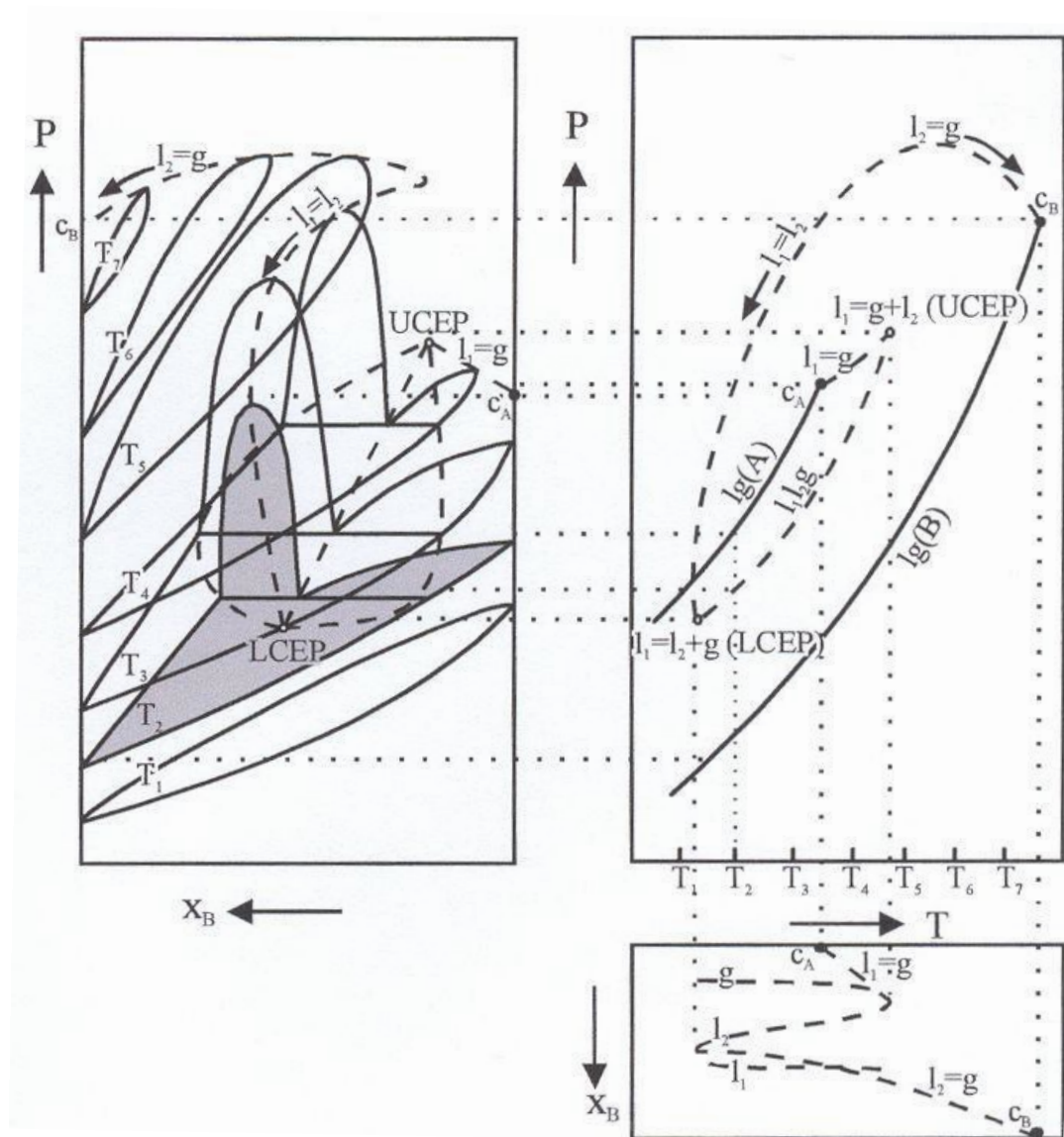


Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 38

2.3.1.5 Diagramas de fases do tipo V

Os diagramas de fases do Tipo V, são, na verdade, diagramas do Tipo IV com o ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida, dificilmente obtidos experimentalmente. Diferente dos sistemas do tipo IV, misturas que apresentam o comportamento tipo V possuem fases líquidas completamente miscíveis abaixo do LCEP. Na Figura 14 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).

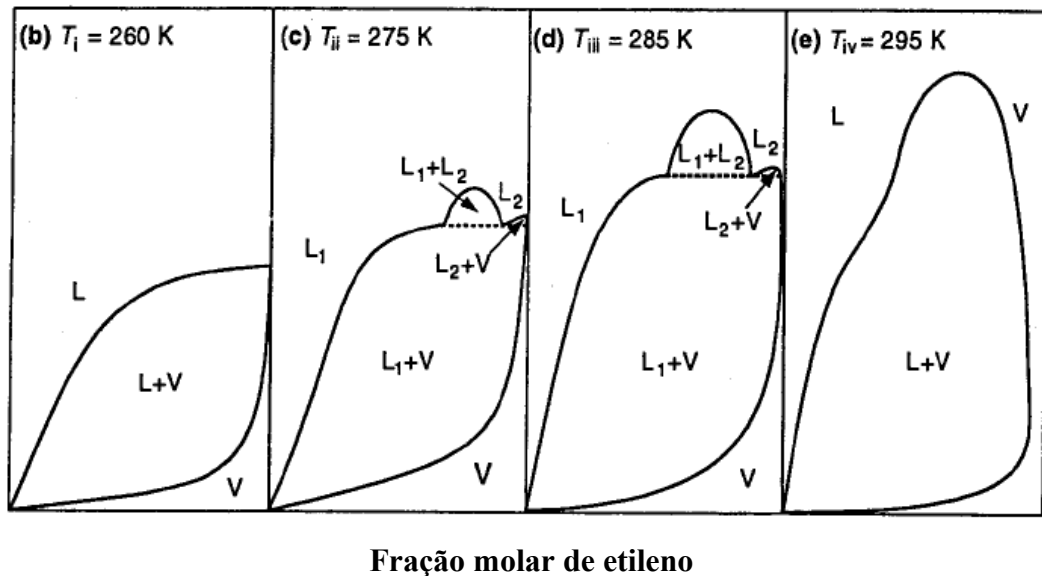
Figura 14 - Projeções P-x, P-T e T-x do diagrama de fases do Tipo V



Fonte: ESPINOSA, 2001 *apud* NDIAYE, 2004

Geralmente misturas binárias de alcanos com grandes diferenças no tamanho das moléculas exibem este tipo de comportamento. Os sistemas propano/tripalmitina (COORENS *et al.*, 1988) propano/óleo de girassol (DE LA FUENTE *et al.*, 1994; BENDER, 2014) e propano/óleo de palmito (ESPINOSA *et al.*, 2002; BENDER, 2014) exibem este tipo de comportamento. Sistemas binários contendo álcoois comumente apresentam comportamentos do tipo V, o sistema etileno/metanol apresentado na Figura 15 é um exemplo (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 15 - Comportamento de fases de etileno/metanol: Isotermas P-x na temperatura indicada



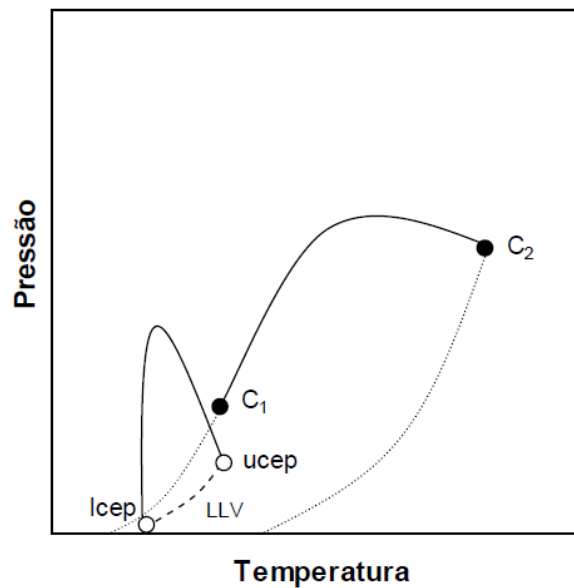
Fonte: PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999

2.3.1.6 Diagrama de fases do tipo VI

Esse tipo de comportamento é normalmente observado em sistemas com compostos que possuem algum grau de associação. Há neste caso, uma região de imiscibilidade líquido-líquido com uma linha crítica que começa em um ponto crítico inferior terminal e converge para um ponto crítico superior terminal. A linha crítica $l = g$ é semelhante a que foi exibida no diagrama do tipo I. Misturas onde um ou ambos os componentes são auto associados por ligações de hidrogênio são exemplos de comportamentos do tipo VI, o sistema formado por água + etanol pode ser citado (REBELATTO, 2014).

A Figura 16 representa um diagrama do tipo VI segundo Arce-Castillo (2005). A primeira linha crítica conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola côncava; a segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros como no diagrama do tipo I. A região de equilíbrio definida pela parábola côncava dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde são apreciados sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução.

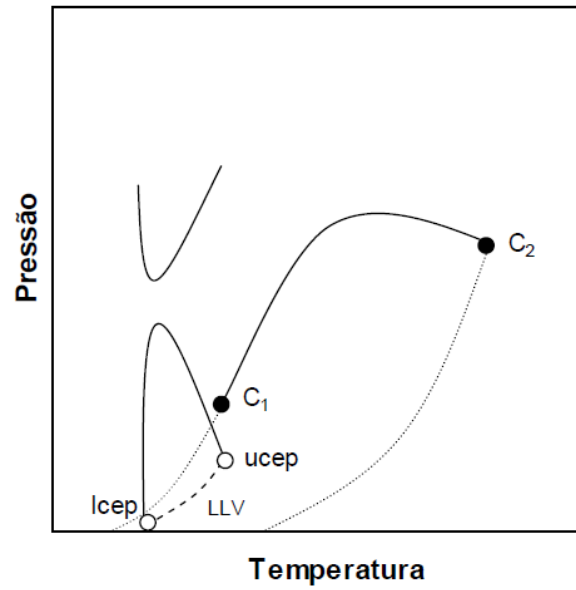
Figura 16 – Projeção PT do sistema VI



Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 39

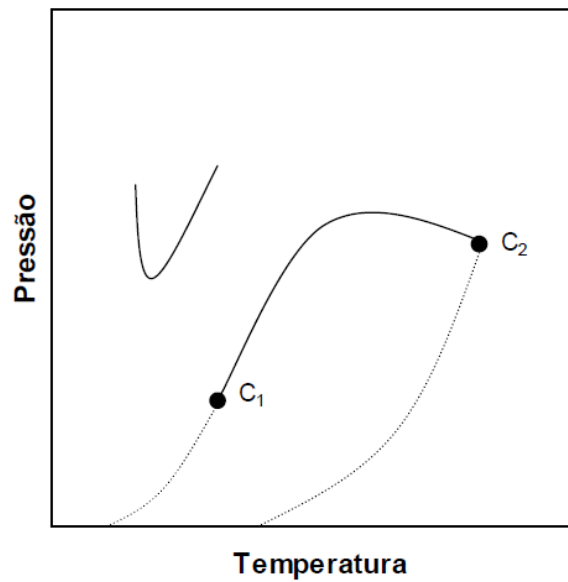
A conexão da linha crítica pode se dar de três formas, assim podem ser geradas lacunas de imiscibilidade distintas, as Figuras 17 e 18 representam estas possibilidades (ARCE-CASTILLO, 2005). O sistema b (Figura 17) pode acontecer em misturas como água pesada (os átomos de hidrogênio da molécula são substituídos pelo isótopo deutério, cujo núcleo atômico contém um nêutron além do próton presente no hidrogênio) de + 2-metilpiridina. O sistema c (Figura 18), é similar aos sistemas do tipo I, com uma área de imiscibilidade de alta pressão. O sistema d apresenta uma curva de imiscibilidade de alta pressão que intercepta a de baixa pressão (Figura 19), gerando um tubo de imiscibilidade, um exemplo é o comportamento observado na mistura água + metilpiridina (SCHNEIDER, 1970; ARCE-CASTILLO, 2005).

Figura 17 - Projeção P-T dos sistemas tipo VI-b



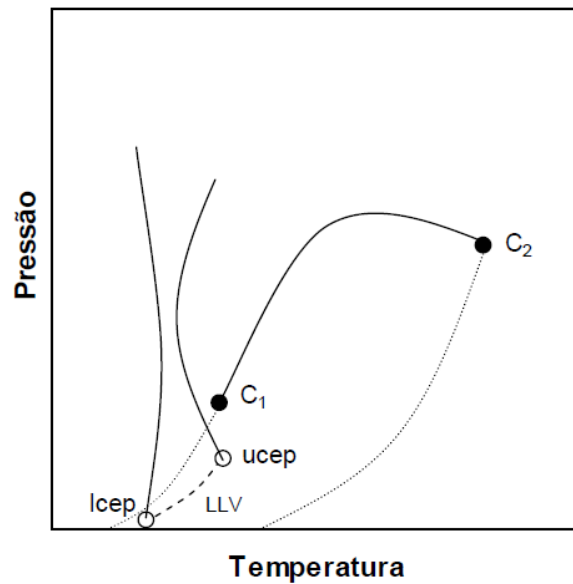
Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 39

Figura 18 - Projeção P-T do sistema Tipo VI-c



Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 40

Figura 19 - Projeção P-T do sistema Tipo VI-d



Fonte: ARCE-CASTILLO, 2005, p. 40

Segundo Arce – Castillo (2005) apenas os comportamentos dos tipos I ao V correspondem às topologias previstas pela equação de Van der Waals (com regras de misturas clássicas e parâmetros de interação binária independentes da temperatura).

2.3.2 Métodos Experimentais Para a Determinação do Equilíbrio de Fases

Na literatura são reportados variados métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases a altas pressões (CHIAVONE FILHO, 2016; DOHR e BRUNNER, 1995; FORNARI *et al.*, 1990; PEPER, 2001; REBELATTO, 2014).

Segundo Dohrn e Brunner (1995) podem-se classificar os métodos experimentais em analíticos (ou métodos de amostragem direta) e em sintéticos (ou métodos indiretos). Os métodos de investigação analíticos envolvem a determinação da composição das fases coexistentes. Isto pode ser feito através da retirada de amostras de cada fase e analisando-as fora da célula de equilíbrio em pressão normal ou analisando-as por metodologias físico-químicas dentro da célula de equilíbrio sobre pressão. No primeiro caso, deve-se considerar o tamanho da amostra a ser retirada, pois amostras muito grandes podem perturbar o equilíbrio entre as fases (DOHRN; BRUNNER, 1995). Métodos analíticos podem ser classificados conforme o equilíbrio entre as fases é obtido em:

- ✓ Métodos de temperatura constante

- ✓ Métodos de pressão constante

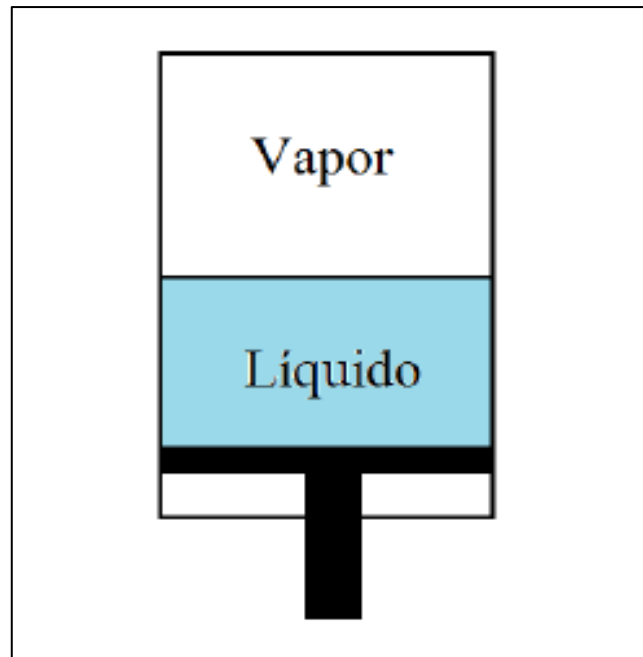
- ✓ Métodos de temperatura e pressão constantes.

- ✓ Métodos sintéticos visuais: a mudança de fase é detectada visualmente através da observação da formação de turbidez ou menisco em uma célula de visualização. Este método pode ser utilizado para estudar desde equilíbrios líquido-vapor simples à comportamentos complicados de equilíbrio multifásico para medir a solubilidade de gases em soluções eletrolíticas e para equilíbrio sólido-líquido ou sólido-fluido. Já para sistemas isotrópicos onde as fases coexistentes possuem aproximadamente o mesmo índice de refração os métodos sintéticos visuais são impossíveis (DOHR; BRUNNER, 1995). A Figura 20 ilustra o aparato experimental utilizado nos métodos sintético estático visual.

- ✓ Métodos sintéticos não visuais: a transição de fases é detectada através do monitoramento de propriedades físicas. Se for possível medir precisamente o volume total de uma célula de equilíbrio de volume variável, o aparecimento de uma nova fase pode ser observado pela mudança abrupta na inclinação da curva do diagrama pressão-volume, com maior precisão que em métodos visuais (DOHR; BRUNNER, 1995). Fogh *et al.*, citados por Dohr e Brunner (1995), utilizaram uma técnica de micro-ondas para detectar a transição de fases.

- ✓ Métodos sintéticos utilizando balanço material: em sistemas com dois graus de liberdade (sistemas binários com duas fases de equilíbrio e sistemas ternários com três fases de equilíbrio) as composições são fixadas quando a temperatura e a pressão são dadas. Tanaka *et al.* (1993) citados por Dohr e Brunner (1995) mediram a densidade das fases e o volume total para cargas diferentes na célula para calcular a composição das fases utilizando balanço material.

Figura 20 – Esquema do aparato experimental para o método estático-sintético

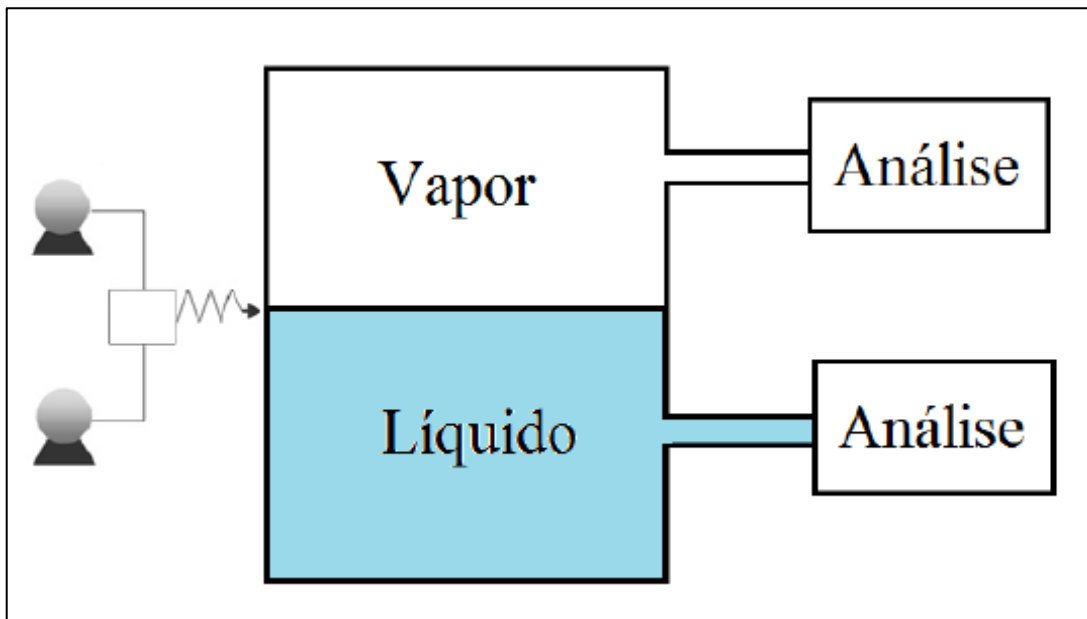


Fonte: NETO, 2016

Ainda são reportados na literatura outros métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas. Um exemplo seria a técnica cromatográfica utilizada por Bartle *et al.*, (1990) para medir a solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em dióxido de carbono (DOHR; BRUNNER, 1995).

A Figura 21 ilustra o método de fluxo contínuo. De acordo com Neto (2016), este método consiste na alimentação por bombas dosadoras a alta pressão dos componentes pré-aquecidos em um misturador cuja temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente passa numa célula de equilíbrio ocorrendo a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas e analisadas. Normalmente, após o experimento, a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor. Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (CHRISTOV; DOHRN, 2002).

Figura 21 – Esquema do aparato experimental do método de fluxo contínuo



Fonte: NETO, 2016

No caso de métodos sintéticos observa-se o comportamento das fases de uma mistura com composição conhecida em uma célula de equilíbrio. Não é necessário a retirada de amostras. São colocados na célula de equilíbrio quantidades conhecidas dos componentes a serem estudados, posteriormente a temperatura e a pressão do sistema são ajustadas para que se obtenha uma mistura homogênea. Então a temperatura ou a pressão são variadas até que a formação de uma nova fase seja observada. (DOHR; BRUNNER, 1995).

Vieira de Melo (1997) dividiu os métodos experimentais em três categorias:

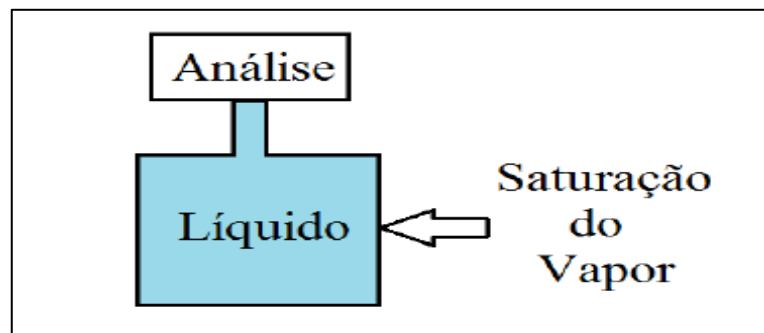
- ✓ Métodos Dinâmicos: incluem extrativos (saturação) e contínuos;
- ✓ Métodos Estáticos: incluem métodos sintéticos e analíticos;
- ✓ Métodos com recirculação.

Os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato de o sistema ser

fechado. Neste caso, as composições das fases coexistentes podem ser determinadas indiretamente (sintético) ou diretamente, com a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico). Já o método com recirculação pode ser considerado como dinâmico, uma vez que ocorre um fluxo de uma fase em relação à outra, ou como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio (BENDER, 2014).

No método extrativo por saturação de gás, também chamado de fluxo de passagem única, semi-fluxo ou método de circulação de gás puro, uma fase é escoada enquanto a outra fase permanece na célula de equilíbrio. Conforme representado na Figura 22, passa-se uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas (NETO, 2016; CHRISTOV; DOHRN, 2002; SANTOS, 2021).

Figura 22 - Esquema do aparato experimental do método dinâmico de saturação a gás



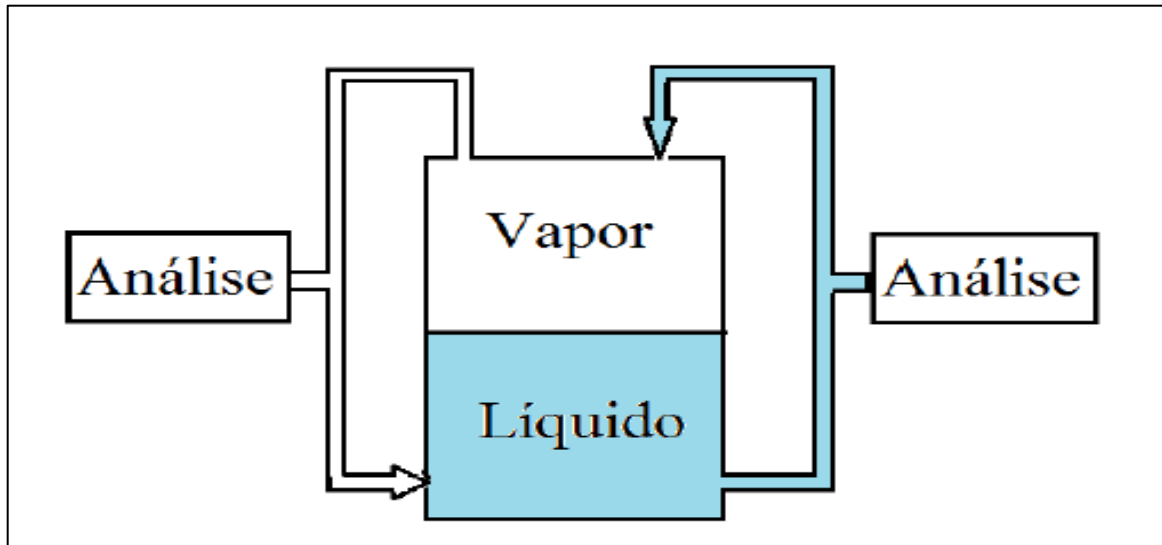
Fonte: NETO, 2016

No método com recirculação de fases, uma ou mais fase líquida ou vapor do sistema são recirculadas através da célula de equilíbrio. O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e a pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto ocorre a recirculação de qualquer uma das fases. Neste método atinge-se rapidamente o equilíbrio entre as fases (NETO, 2016). A Figura 23 representa o esquema do aparato experimental desse método.

Pode haver problemas na utilização de métodos com recirculação devido à dificuldade de manter-se temperaturas uniformes ao longo da linha de recirculação afim de evitar-se vaporização e/ou condensação dos componentes. Portanto métodos com recirculação não são

adequados na região próxima do ponto crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão têm uma forte influência no comportamento de fases (SANTOS, 2021).

Figura 23 – Esquema do aparato experimental para o método com recirculação de fases



Fonte: NETO, 2016

O Quadro 1 elenca as principais aplicações, vantagens e desvantagens dos métodos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases segundo a classificação de Vieira de Melo (1997).

Quadro 1 – Métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases

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

Fonte: Dariva (2000) adaptado por Lanza (2004); Rebelatto (2014)

2.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A modelagem termodinâmica é fundamental na determinação dos parâmetros ótimos de processos de separação, extração e reação com fluidos pressurizados. Podendo auxiliar na redução de custos e aumento da eficiência de operação. Dentre as dificuldades encontradas para a representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições sub ou supercríticas destacam-se a assimetria molecular entre os componentes, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições do processo e a sensibilidade das variáveis envolvidas na região próxima ao ponto crítico (ORBEY; SANDLER, 1995; BENDER 2014).

A relação fundamental de equilíbrio para sistemas multicomponentes e multifásicos é convenientemente expressa em termos da fugacidade (função auxiliar desenvolvida por Lewis que expressa o potencial químico): para qualquer componente i , a fugacidade de i deve ser a mesma em todas as fases equilibradas. Entretanto esta relação de equilíbrio não tem uso até que a fugacidade do componente possa ser relacionada a propriedades mensuráveis assim como a temperatura e a pressão. Portanto a tarefa da termodinâmica do equilíbrio de fases é descrever os efeitos da temperatura, pressão e composição do sistema sobre a fugacidade de cada componente em cada fase do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Os cálculos de fugacidades são feitos através de modelos termodinâmicos. Estes podem ser totalmente empíricos, ou baseados em modelos moleculares simplificados como, por exemplo, a família das equações de estado de Van der Waals e os modelos de coeficientes de atividade, ou então em equações com origem na termodinâmica estatística como as equações de estado do virial ou da teoria de perturbação (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; BENDER 2014).

As equações de estado cúbicas estão entre os modelos termodinâmicos mais utilizados para a realização dos cálculos de equilíbrio de fases, especialmente as equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), provenientes da teoria de Van der Waals (MEDEIROS; ARREDONDO, 2008; BENDER 2014).

2.4.1 Equações de Estado Cúbicas

Equações de estado cúbicas representam todas as fases fluidas de um sistema através de uma única equação. Para cada componente i na fase vapor, segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999).

$$\ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{v^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad (1)$$

Semelhante a equação número 1, para cada componente i na fase líquida segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999).

$$\ln \varphi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{v^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT} \quad (2)$$

Onde φ é o coeficiente de fugacidade; P representa a pressão; T a temperatura; V o volume; R é a constante universal dos gases ideais; o expoente V indica a fase vapor e o expoente L a fase líquida; n_i é o número de mols do componente i e n_T o número de mols total do sistema.

Conforme Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) a maneira mais simples para utilizar-se as equações 1 e 2 é através de uma equação de estado adequada que represente toda a faixa de possibilidades de frações molares na temperatura do sistema e na densidade entre 0 e $(n_T/V)^L$. A última condição é necessária, pois a integral da Equação 2 vai do estado de gás ideal (volume infinito) a densidade do líquido saturado. Atualmente não há uma equação de estado satisfatória que atenda a todas estas condições. Entretanto para muitas misturas existem equações de estado que representam os sistemas de maneira razoável (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

As equações de Van der Waals, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) e Sandler, são algumas das equações utilizadas para o cálculo do equilíbrio. Sendo que cada uma delas possui suas limitações.

A equação de Van der Waals baseia-se na contribuição de duas forças moleculares, uma repulsiva, relacionada ao tamanho das moléculas e outra atrativa, causada pela interação entre as moléculas (STAUDT, 2010). A Equação 3 representa equação de Van der Waals explicita na pressão.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3)$$

Onde a e b são constantes empíricas que variam para cada tipo de substância, sendo a relacionado as forças de atração intermoleculares e b relacionada ao volume molecular e a repulsão entre as moléculas; v representa o volume molar. As constantes a e b são calculadas por meio das propriedades críticas (T_C , P_C) da substância em questão, cada modelo apresenta suas próprias equações para estimar estes dois parâmetros.

Em 1949 Redlich e Kwong propuseram uma dependência do termo atrativo a com a temperatura, sem alterações no parâmetro de co-volume b (STAUDT, 2010) ao modelo de Van der Waals, tornando-o mais preciso. Em 1972 Soave introduziu a dependência individual da temperatura para cada componente, surgindo o modelo de Soave-Redlich-Kowng (SRK), representado na Equação 4, conforme apresentado por Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (4)$$

$a(T)$ depende da temperatura de acordo com as Equações 5 e 6.

$$a = a(T_C) + \alpha(T) \quad (5)$$

$$a(T_C) = 0,42748 \frac{(R T_C)^2}{P_C} \quad (6)$$

Para fluidos normais:

$$\alpha(T) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_C})]^2 \quad (7)$$

Para fatores acêntricos $0 < \omega < 0,5$, b pode ser calculado da seguinte maneira:

$$b = 0,08664 \frac{R T_C}{P_C} \quad (8)$$

A inclusão da dependência do fator acêntrico (ω) aos modelos auxilia na especificação da curva de vapor, uma vez que ω está associado com a pressão de vapor (P_{sat}) da substância,

e à aproximação da simetria molecular com a de uma esfera, onde valores diferentes de zero para ω indicam desvio da simetria esférica. Dessa maneira o modelo torna-se mais eficaz (REBELATTO, 2018).

Soave, em 1993, propôs outra alteração para a dependência do parâmetro a com a temperatura. Esta função é uma extensão de dois parâmetros da forma original e pode ser aplicada a fluidos polares e apolares com $\omega = 0,5$. A nova expressão está representada na Equação 9 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T/T_c) + n(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (9)$$

Para fluidos apolares ou pouco polares:

$$m = 0,484 + 1,51\omega - 0,044\omega^2 \quad (10)$$

$$n = 2,756m - 0,700 \quad (11)$$

Para fluidos muito polares, m e n devem ser determinados experimentalmente.

Em 1976 Peng e Robinson propuseram uma nova equação, tomando como base o método de Soave e observando as deficiências da equação RK. A equação de Peng-Robinson (PR) é escrita conforme Equação 12 (STAUDT, 2010).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (12)$$

$a(T)$ e b podem ser estimados conforme Equações 13 e 14.

$$a(T) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T/T_c}) \right]^2 \quad (13)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (14)$$

Segundo Staudt (2010), as modificações permitiram uma melhor estimativa do volume molar das substâncias puras e uma melhor representação do equilíbrio líquido-vapor para muitas misturas.

As equações de estado representam substâncias puras. Para misturas de substâncias estende-se o uso das equações de estado para o cálculo do equilíbrio de misturas assumindo-se uma teoria de mistura de fluido único, ou seja, assume-se que a equação de estado para a mistura é a mesma que para um fluido hipotético puro cujas constantes $a(T)$ e b dependem da influência da interação entre os componentes das misturas na forma de parâmetros binários (a_{ij} e b_{ij}). Assim aplicam-se regras de mistura para a representação de sistemas multicomponentes (BENDER, 2014, BALBINOT FILHO, 2020; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Poling, Prausnitz e O'Connell (2000) classificaram as regras de mistura em três classes: do tipo Van der Waals, também conhecidas como regras de mistura clássicas (parâmetros de interação são estimados diretamente), regras de mistura dependentes da densidade ou regras de mistura que incorporam modelos de energia de Gibbs em excesso (GE) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000; BALBINOT FILHO, 2020).

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o objetivo das regras de mistura é especificar como $a(T)$ e b dependem da composição do sistema. O procedimento mais comum é escrever regras de mistura que são quadráticas na fração molar. Para uma mistura binária escrevem-se as Equações 15 e 16.

$$b = z_1^2 b_{11} + 2z_1 z_2 b_{12} + z_2^2 b_{22} \quad (15)$$

$$a(T) = z_1^2 a_{11}(T) + 2z_1 z_2 a_{12}(T) + z_2^2 a_{22}(T) \quad (16)$$

Onde z pode representar tanto a fração molar da fase gasosa quanto a fração molar da fase líquida. As constantes b_{ii} e $a_{ii}(T)$ referem-se aos valores dos componentes puros e as constantes b_{ij} e $a_{ij}(T)$ com $i \neq j$ geram um par de parâmetros combinados. Para uma mistura binária expressam-se na forma das Equações 17 e 18 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22})(1 - c_{12}) \quad (17)$$

$$a_{12}(T) = [a_{11}(T) + a_{22}(T)]^{1/2}(1 - k_{12}) \quad (18)$$

Para misturas simples de componentes não polares geralmente assume-se $c_{12} = 0$ e ajusta-se k_{12} através de dados de composição de equilíbrio líquido-vapor. Já para misturas que possuem tamanhos altamente assimétricos, muitas vezes torna-se mais simples assumir $k_{12} = 0$ e ajustar c_{12} através de dados experimentais. Para sistemas simples, muitas vezes, pode-se assumir k_{12} independente da temperatura. Enquanto k_{12} e c_{12} podem depender da temperatura, eles não podem depender da pressão ou da densidade, sem aumentar substancialmente a complexidade da equação resultante para o cálculo do coeficiente de fugacidade (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

2.4.2 Regras de mistura do tipo van der Waals

Através da abordagem de fluido único estima-se a dependência da composição do sistema multicomponente através de regras de mistura e de combinação. (BENDER, 2014; BALBINOT FILHO, 2020; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL 2000). O ponto chave para representar-se adequadamente o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes é a escolha de uma regra de mistura que represente adequadamente o sistema estudado, sendo que a regra de mistura de van der Waals tem sido largamente utilizada para representar sistemas multicomponentes a altas pressões com componentes assimétricos (RATNAWATI, 2006).

Na abordagem de van der Waals cada par de componentes ($i \neq j$), gera um par de parâmetros a e b combinados b_{ij} e $a_{ij}(T)$. As Equações 19 e 20 trazem as regras de mistura para o cálculo dos parâmetros a e b das EDEs cúbicas, respectivamente, para misturas, levando em conta a dependência da composição global da mistura (x_i e x_j).

$$a(T) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}(T) \quad (19)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (20)$$

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são ajustados através de regras de combinação, conforme Equações 21 e 22.

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (21)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad (22)$$

O parâmetro a_{ij} representa a atração entre as moléculas de i e j , enquanto b_{ij} é o parâmetro de repulsão entre os componentes i e j . Esses dois parâmetros são obtidos a partir dos respectivos parâmetros a e b dos componentes puros, a_{ii} , a_{jj} , b_{ii} e b_{jj} . Já os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} representam as energias de atração e repulsão, respectivamente (BENDER, 2014; BALBINOT FILHO, 2020).

Esta regra inclui dois parâmetros de interação e é chamada de regra de mistura biparamétrica de van der Waals (VdW2). Quando l_{ij} é ajustado em zero, e apenas o parâmetro k_{ij} é determinado, a regra de mistura é nomeada uniparamétrica (VdW1). A complexidade do sistema irá determinar o uso da forma biparamétrica ou uniparamétrica. Nos casos em que k_{ij} e l_{ij} não são conhecidos da literatura, utilizam-se os modelos termodinâmicos para ajustar os dados experimentais de equilíbrio de fases (BENDER, 2014; BALBINOT FILHO, 2020).

2.4.3 Estimação dos parâmetros de interação

É necessário determinar-se os parâmetros intermoleculares dos modelos baseados em EDEs para a representação do equilíbrio termodinâmico entre as fases. Estes parâmetros são ajustados por meio de cálculos de regressão de dados experimentais, utilizando um método de otimização adequado (BENDER, 2014; BALBINOT FILHO, 2020).

A otimização no processo de modelagem termodinâmica consiste em achar valores por sucessivos cálculos iterativos para os parâmetros de interação k_{ij} e l_{ij} (quando utilizando os modelos de PR e SRK, por exemplo) que satisfaçam (minimizem) a função objetivo (FO), que pode ser expressa em termos da pressão (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000; BALBINOT FILHO, 2020). O procedimento consiste em ajustar os valores de k_{ij} e l_{ij} para um determinado par de componentes do sistema ao que fornece o menor desvio na predição da

pressão calculada pelo modelo (P^{calc}) comparada à pressão obtida experimentalmente (P^{exp}), através da Equação 23 (BALBINOT FILHO, 2020).

$$FO = \sum_i^{Nobs} (P_i^{exp} - P_i^{calc})^2 \quad (23)$$

Onde Nobs denota o número de observações realizadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização do estudo do equilíbrio de fases a altas pressões da mistura de dióxido de carbono, globalide e diclorometano. Será elencado o procedimento experimental utilizado para a coleta de dados, apresentando o aparato experimental utilizado e os cálculos para ajuste dos parâmetros da equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura quadrática biparamétrica de van der Waals (PR-vdW2) aos dados experimentais.

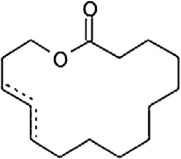
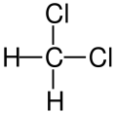
3.1 MATERIAIS

O monômero globalide ((E)-oxaciclohexadec-13-en-2-ona, número CAS 111879-80-2), utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases a altas pressões, foi adquirido da empresa Ginger Fragrances, sobre o nome comercial Habanolide. A especificação técnica deste material encontra-se no anexo A. O monômero foi seco sobre vácuo (0,1 bar), 100°C, durante 48 h e armazenado em dessecador com peneira molecular e sílica, a temperatura ambiente ao abrigo de luz para evitar foto-oxidação. O conteúdo de água do globalide foi determinado por titulador coulométrico Karl Fischer (HI-904 – HANNA *instruments*), resultando em $0,0032 \pm 0,0001\%$.

O diclorometano utilizado como cossolvente foi adquirido da empresa Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda na forma PA (número CAS 75-09-02). A especificação técnica deste material encontra-se no Anexo B.

A Tabela 2 elenca algumas informações relevantes sobre o monômero e o cossolvente utilizados neste trabalho.

Tabela 2 – Características do diclorometano e do globalide

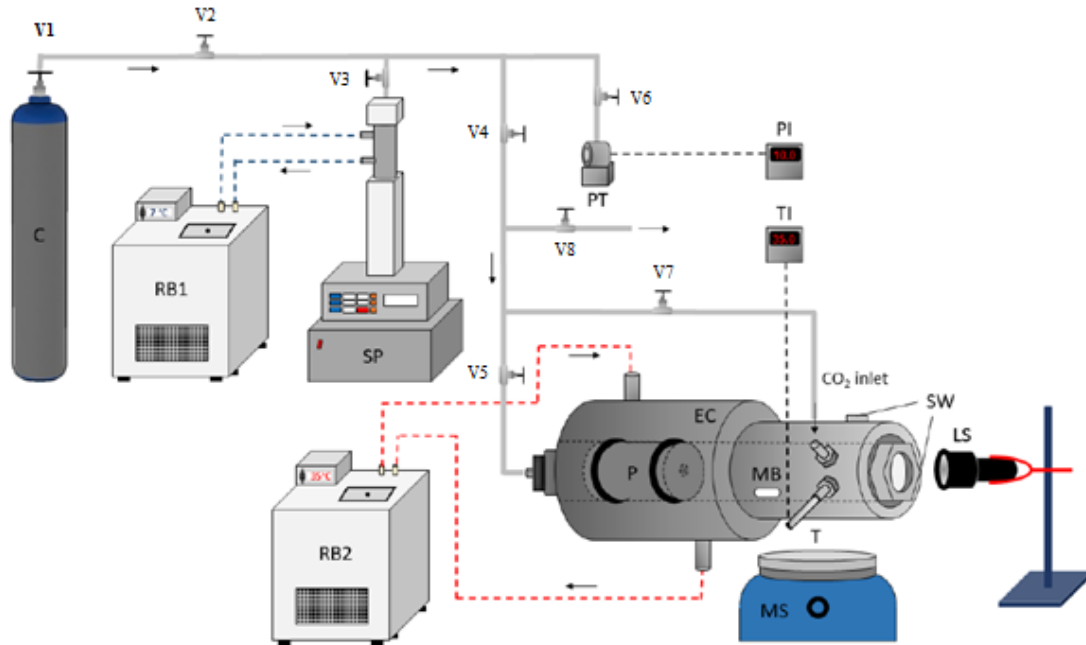
Fórmula Molecular	Massa molar (g mol⁻¹)	Estrutura Molecular	Pureza (%)	Densidade (20°C)
C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238,37		Mín. 98	0,9600 – 0,9690
CH ₂ Cl ₂	84,93		Mín. 99,5	1,320 g/mL – 1,332 g/mL

O dióxido de carbono (número CAS 124-38-9) utilizado como solvente foi adquirido da empresa White Martins S/A (Brasil) em cilindros de 25 kg com pureza mínima de 99,9% em fase líquida.

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

As medidas experimentais foram realizadas através do método estático sintético, conduzidas em uma célula de volume variável com visualização. Os procedimentos desta metodologia, bem como o aparato experimental utilizado foram validados em trabalhos anteriores Mayer *et al.* (2019), Rebelatto *et al.* (2015, 2018a, 2018b, 2018c, 2020), Lanza (2004), Bender *et al.* (2010), Debien *et al.* (2013), e Balbinot Filho (2020), aplicados em uma variedade de sistemas. Um diagrama esquemático do equipamento utilizado é mostrado na Figura 24 e na Figura 25 é mostrado uma vista geral da unidade de equilíbrio de fases.

Figura 24 – Aparato experimental de equilíbrio de fases a alta pressão



(C) reservatório de CO₂; (RB1) banho de recirculação corrente fria; (RB2) banho de recirculação corrente quente; (SP) bomba seringa; (EC) célula de equilíbrio; (P) pistão; (MB) barra magnética; (MS) agitador magnético; (LS) fonte de iluminação; (T) entrada para termopar; (PT) transdutor de pressão; (PI) indicador de pressão; (TI) indicador de temperatura; (SW) janela de safira; (V1, V3, V4, V5 e V6) válvulas esferas; (V2) válvula de segurança; (V7 e V8) Válvulas micrométricas.

Fonte: adaptado de Balbinot Filho (2020), p. 45

O aparato experimental consiste em uma célula de equilíbrio a alta pressão (EC) construída em aço inoxidável, de volume variável e equipada com duas janelas de safira (SW), uma frontal, para a visualização do sistema e outra lateral, para entrada de luz. Um pistão móvel (P), colocado na parte de trás da célula, responsável pelo isolamento da mistura na parte frontal da célula e garantia do equilíbrio entre a parte frontal e a parte posterior da célula, em que é disposto o fluido pneumático que o deslocará, variando o volume das partes, até o equilíbrio mecânico e térmico. Uma bomba seringa (SP, ISCO modelo 260D), utilizada para alimentar a célula com dióxido de carbono na fase líquida e para bombear CO₂ na linha, empurrando o pistão e atuando como o fluido pneumático. O banho de recirculação RB1 é utilizado para manter a camisa da bomba a uma temperatura constante e o banho de recirculação RB2 é utilizado para aquecer ou esfriar a célula de equilíbrio. Garantindo o funcionamento a uma temperatura constante. MS representa o sistema utilizado para agitar o conteúdo da célula. Para

este experimento foi utilizado um agitador magnético, sendo colocada uma barra magnética MB no interior da célula. TI e PI representam os indicadores de temperatura e pressão da célula respectivamente e PT o transdutor de pressão. LS trata-se da fonte de iluminação utilizada para melhor visualização dos fenômenos no interior da célula de equilíbrio. V1, V3, V4, V5 e V6 são válvulas esferas, V2 uma válvula de segurança, V7 e V8 são válvulas micrométricas.

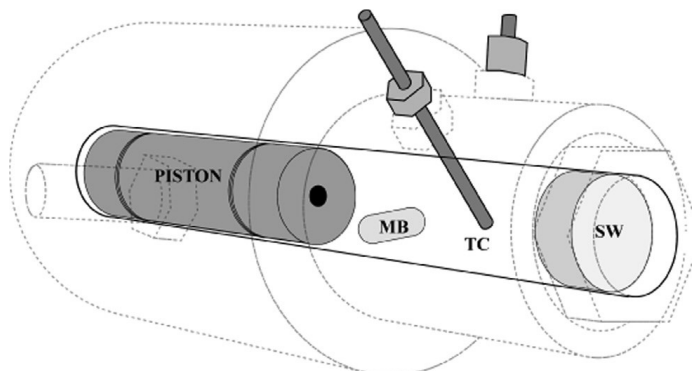
Figura 25 – Vista geral da unidade de equilíbrio de fases



Fonte: Rebelatto, 2014, p.61

A Figura 26 mostra um esquema da célula de equilíbrio de volume variável (EC). As principais partes que compõem a célula são a jaqueta, que a envolve e é utilizada para controlar a temperatura da célula e de seu conteúdo; um pistão (P), instalado no fundo da célula que tem a função de alterar o volume, controlando a pressão do sistema; através da entrada para termopar (T) é adicionado o termopar (TC); duas janelas de safira (SW), uma delas localizada na frente da célula, local onde as transições de fases são observadas e outra na lateral da célula, onde é posicionada a fonte de luz (LS) para iluminar o sistema; e uma barra magnética (MB) que é adicionada ao seu interior e é responsável pela agitação da mistura, mantendo o sistema homogêneo, sendo controlada pelo agitador magnético (MB).

Figura 26 – Esquema da célula de equilíbrio variável



Fonte: GIRARDI *et al.*, 2021, p. 2

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente é necessário carregar o sistema do cilindro da bomba com o solvente (dióxido de carbono na fase líquida) proveniente do cilindro de estocagem. A etapa de carga do cilindro da bomba inicia-se com a transferência do solvente do cilindro (C) para a câmara interna da bomba (SP). Dentro da câmara da bomba, adiciona-se uma quantidade grande de solvente já que, além de ser utilizado na composição do sistema, o solvente vai ter a função de fluido pressurizador. É importante salientar que a quantidade de solvente transferida deve ser a maior possível para evitar a necessidade de recarregamento da bomba.

Posteriormente, ajusta-se a temperatura do banho de recirculação (RB1) em 280,15 K para que a temperatura na câmara da bomba permaneça constante e a pressão na bomba é ajustada e mantida em 15 MPa, pois nessas condições o valor da densidade do solvente é conhecido. Neste trabalho a densidade foi determinada a partir do cálculo proposto por Rackett (1970). As válvulas V3 e V4 são abertas e a pressão elevada pela bomba, pressurizando toda a linha. Aguarda-se a estabilização do fluxo de CO₂ no sistema.

Então, inicia-se a montagem da célula de equilíbrio (EC) procedendo-se uma série de passos cuidadosos. Em primeiro lugar, deve ser feito o ajuste do pistão, de forma que ele possa deslizar no interior da célula e vedar a passagem de fluido para a parte frontal e vice-versa. Adiciona-se então a barra de agitação magnética (MB). O próximo passo é fazer o carregamento da célula com uma massa conhecida de monômero (globalide) e cossolvente (diclorometano), pois para o emprego do método estático sintético deve-se conhecer a composição global do

sistema em estudo, para isto foi utilizada uma balança de precisão (Marca Shimadzu, Modelo AY220 com precisão de 0,0001 g). Segue-se a manipulação das roscas de fechamento da célula. Após isso, a célula é colocada adequadamente na unidade experimental sobre o agitador magnético (MS), conectam-se as tubulações de alimentação e o termopar.

Em seguida é conectado a célula a linha da válvula V7, com o intuito de fazer o carregamento do dióxido de carbono ao sistema. O volume de solvente transferido para a célula é calculado através do decréscimo do volume interno do cilindro da bomba pela abertura da válvula V7. Para realizar o carregamento do solvente o fluxo da bomba deve estar estável em aproximadamente 0,01 ml/min (para avaliar esta estabilidade este fluxo deve-se manter constante em média por 40 minutos, garantindo que não irão ocorrer oscilações), a válvula V7 é aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atinja o valor pré-estabelecido. A massa de CO₂ adicionada é então calculada através da densidade conhecida na temperatura e pressão do sistema da bomba mantidas constantes (280,15 K e 15 MPa), assim como já descrito. Com isso finaliza-se o carregamento da célula com composição global conhecida. Enquanto é realizada a carga do solvente, nenhuma pressão deve ser aplicada no fundo do pistão, assim a célula terá seu volume máximo no início do experimento.

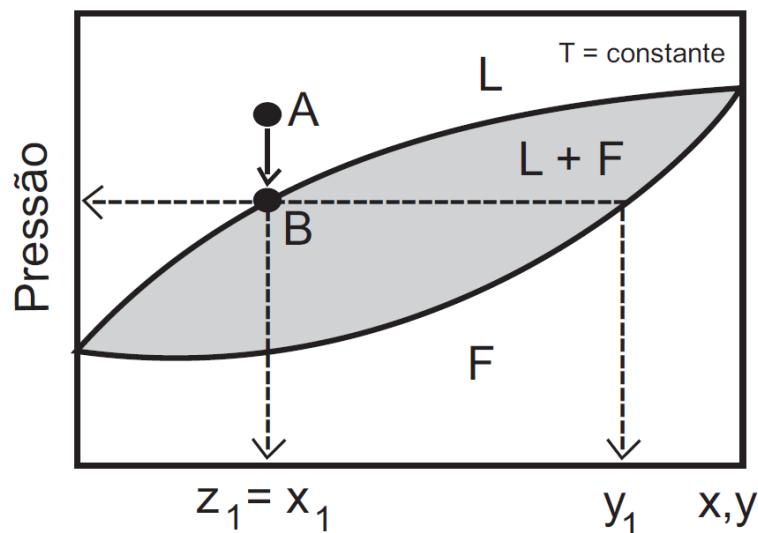
Após a carga de solvente conecta-se a linha da válvula V5 ao fundo da célula e a pressão do fluido na bomba é reduzida a 5,5 MPa, a válvula V5 é então aberta para que o fluido de pressurização entre em contato com o fundo do pistão. Inicia-se então a agitação dentro da célula, acionando-se o agitador magnético (MS) e o controle da temperatura feito pelo banho de recirculação da célula (RB2) utilizado para aquecer, resfriar e manter a temperatura do sistema constante.

O banho de recirculação é abastecido com água destilada para evitar oxidação do sistema. Ele é conectado à célula encamisada por meio de mangueiras de silicone. A água contida no RB2 é bombeada por meio de uma bomba de recirculação até a camisa da célula, então a transferência de calor ocorre entre o fluido e a mistura sendo estudada através da camisa da célula até que a temperatura do sistema atinja o valor desejado e se mantenha constante. A temperatura no interior da célula é captada através de um termopar (TC) conectado a entrada para termopar (T) e monitorada pelo indicador de temperatura (TI). É importante salientar que o termopar e o indicador de temperatura estavam previamente calibrados de modo que a temperatura real do sistema fosse sempre baseada no indicador (TI). As temperaturas avaliadas nesse trabalho variaram de 313 K a 343 K, iniciando-se com a temperatura de 313 K ocorrendo

um aumento de 10 K em 10 K na faixa de temperatura, finalizando cada experimento em 343 K.

Com o sistema estável é possível prosseguir para a leitura dos pontos de equilíbrio de fases. A Figura 27 esquematiza a transição líquido-fluido em um diagrama P-x.

Figura 27 – Esquema da transição líquido-fluido em um diagrama P-x. z_1 = composição global do componente 1; x_1 = composição do componente 1 na fase líquida; y_1 = composição do componente 1 na fase fluida



Fonte: Adaptado de (DARIVA, 2000) apud BENDER, 2014 p. 93

Primeiramente, a pressão controlada pela bomba é aumentada pelo deslocamento do pistão até que a mistura se torne uma fase única (ponto A na Figura 27). Mantendo a temperatura constante e a solução sob constante agitação, inicia-se a despressurização do sistema até o surgimento de uma segunda fase (ponto B da Figura 27) sendo que ao menor sinal de transição de fases a redução da pressão é interrompida, aguardando-se alguns minutos até a estabilização do sistema e identificação do tipo de transição e da interface entre as fases segregadas. Após ocorrer a estabilização de qualquer tipo de oscilação nesse ponto, anota-se o valor da pressão e pressuriza-se novamente o sistema para repetir o procedimento, no mínimo em triplicata para avaliar a reprodutibilidade da metodologia experimental e obter um valor médio da pressão de transição à temperatura e composição global constantes. A bomba seringa possui uma opção para programar gradientes de pressão, podendo assim controlar a queda de pressão em função do tempo, o que facilita a visualização das transições de fase do sistema, selecionou-se os valores de pressão inicial e final fixando um gradiente de pressão na ordem de 3 bar·min⁻¹.

A primeira bolha de vapor formada no sistema indica a transição ponto de bolha (PB), é possível observar a sua formação no topo da célula. A composição da fase predominante é considerada igual à composição global da mistura, considerando-se a quantidade de massa na segunda fase desprezível. Identificava-se o ponto de transição do equilíbrio líquido-líquido (ELL) a partir do surgimento de uma nova fase, que se estendia por todo o topo da célula, seguido do turvamento completo do sistema. A depressurização seguia até o surgimento de uma terceira fase vapor no topo da célula caracterizando o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

Posteriormente a medida do ponto experimental para dada temperatura, eleva-se a temperatura do sistema em 10 K e retira-se nova medida experimental, assim sucessivamente até a temperatura de 343 K. Mantendo-se a composição global constante é possível, então, obter uma o comportamento do sistema em estudo representado no diagrama P-T.

Após o término de um dia de experimentos, é recomendado fazer a descarga do CO₂ remanescente na unidade experimental, pois não é aconselhável manter o solvente na câmara da bomba, o aumento da temperatura do sistema após o desligamento do banho (RB1) pode provocar a expansão do CO₂, o que pode causar avarias na vedação do sistema. A pressão do sistema é reduzida ao máximo possível (pressão de vapor do solvente) e então a válvula V8 é aberta lentamente, liberando o dióxido de carbono para o ambiente.

Neste momento, resta na célula uma fase vapor composta em sua grande maioria por diclorometano e CO₂. Para realizar a descarga da célula é necessário resfriá-la a temperatura ambiente, evitando riscos com à alta temperatura e danos as conexões que são forjadas a temperatura ambiente. Mantendo a válvula V8 aberta e as válvulas V3 e V4 fechadas, abre-se sutilmente a válvula V7 para o descarregamento da fase vapor. O tempo para a descarga é de aproximadamente 20 minutos.

O próximo passo é desconectar toda a célula de equilíbrio da unidade e realizar a primeira limpeza com água quente e detergente. É necessário enxaguar muito bem a célula e as conexões para que não haja resquícios do detergente em testes posteriores. Para a retirada de outras impurezas a célula é submetida a uma segunda lavagem com álcool etílico e posteriormente seca com o auxílio de ar comprimido.

O desvio padrão experimental da pressão média (σ) que representa a dispersão dos resultados e é dado pela Equação 24.

$$\sigma = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2]}{n - 1}} \quad (24)$$

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

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os parâmetros da equação de estado de Peng Robinson (Equações 12, 13 e 14) com regra de mistura quadrática biparamétrica de van der Waals (Equações 19, 20, 21 e 22) (PR-vdW2) foram ajustados aos dados experimentais do equilíbrio de fases do sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3).

A estimação dos parâmetros binários de interação (l_{ij} e k_{ij}) foi realizada utilizando a função objetivo FO (Equação 23), sendo minimizada através do método Simplex proposto por Nelder e Mead (1965). O método Simplex consiste em minimizar uma função de n variáveis, através da comparação de valores da função nos $(n+1)$ vértices de um simplex geral, seguido pela substituição do vértice de maior valor por outro ponto. O simplex adapta-se ao cenário até encontrar mínimo final. O método se mostra eficaz e computacionalmente compacto (NELDER e MEAD, 1965).

As pressões de saturação do sistema no equilíbrio líquido vapor foram calculadas utilizando um código computacional em linguagem FORTRAN. Foi aplicado um ajuste na temperatura global utilizando apenas um passo de parâmetros ajustáveis para cada modelo aplicado. Os valores de pressão foram comparados com os obtidos experimentalmente, e os desvios entre os dados comparados pelo desvio absoluto médio (AD, do inglês *absolute deviation*, Equação 25) e desvio quadrado médio (rmsd, do inglês *root mean square deviation*, Equação 26).

$$AD = \sum_{i=1}^{Nobs} \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{Nobs} \quad (25)$$

$$rmsd = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^{Nobs} (P_i^{calc} - P_i^{exp})^2]}{Nobs}} \quad (26)$$

Os parâmetros característicos dos componentes puros foram obtidos da literatura e são apresentados na Tabela 3. Os valores de temperatura crítica (T_C), pressão crítica (P_C) e fator acêntrico (ω) do globalide foram obtidos pelo método do grupo Joback e Reid, assim como feito por Rebelatto *et al.* (2020). A temperatura de ebulição do globalide utilizada foi de 630 K, assim como no trabalho de Rebelatto *et al.* (2020), dado concedido pelo fornecedor do monômero no estudo citado (Ginger Fragrances – Brasil).

Tabela 3 – Parâmetros característicos para os componentes puros

Componente	T_C (K)	P_C (MPa)	ω	M (g mol⁻¹)
CO ₂	304,21 ^a	7,38 ^a	0,2236 ^a	44,01
Globalide	840,33 ^b	2,44 ^b	0,5876 ^b	238,37
Diclorometano	510,00 ^a	6,08 ^a	0,1990 ^a	84,93 ^a

^a Fonte: POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000.

^b Fonte: K.G. JOBACK *et al.*, 1987, p. 233–243.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi avaliado o equilíbrio de fases de um sistema contendo dióxido de carbono + globalide + diclorometano. Os resultados experimentais do equilíbrio de fases para o sistema investigado são apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, que apresentam respectivamente, os resultados para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, nas razões mássicas de diclorometano/globalide de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1. Os resultados apresentados nestas tabelas reportam o tipo de transição de fases, que pode ser equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV- PB), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV); as temperaturas em K, variando entre 313 K (40 °C), 323 K (50 °C), 333 K (60 °C) e 343 K (70 °C); as frações mássicas de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1'); a pressão em MPa e o desvio padrão (σ) da pressão de transição também em MPa. Os valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para as razões mássicas de diclorometano/globalide de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1 estão apresentados no Apêndice A.

Na Tabela 4 são elencados os resultados obtidos para o sistema estudado com a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variando de 0,4251 a 0,9733 na proporção diclorometano/globalide de 0,5:1. Em frações mássicas de dióxido de carbono entre $w_1' = 0,4251$ a $w_1' = 0,7354$ foi possível verificar equilíbrio líquido – vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB). A partir de $w_1' = 0,7775$ até a maior fração estudada ($w_1' = 0,9733$) foram verificadas transições de fases do tipo equilíbrio líquido – líquido (ELL) e reduzindo-se a pressão do sistema foi possível visualizar o equilíbrio líquido – líquido – vapor (ELLV).

Tabela 4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1
(contínua)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
$w_1' = 0,4251$				$w_1' = 0,8254$			
313	6,26	0,03	ELV-PB	313	9,71	0,03	ELL
					8,20	0,04	ELLV
323	7,19	0,03	ELV-PB	323	12,94	0,03	ELL
					11,50	0,06	ELLV
333	8,36	0,02	ELV-PB	333	16,15	0,05	ELL
					14,40	0,07	ELLV
343	9,50	0,02	ELV-PB	343	19,04	0,04	ELL
					17,15	0,05	ELLV
$w_1' = 0,6241$				$w_1' = 0,8783$			
313	7,16	0,03	ELV-PB	313	10,51	0,03	ELL
					8,23	0,06	ELLV
323	9,40	0,06	ELV-PB	323	13,57	0,03	ELL
					11,53	0,06	ELLV
333	12,10	0,06	ELV-PB	333	16,52	0,08	ELL
					14,43	0,06	ELLV
343	14,94	0,04	ELV-PB	343	19,26	0,05	ELL
					17,20	0,08	ELLV
$w_1' = 0,6941$				$w_1' = 0,9119$			
313	7,73	0,04	ELV-PB	313	10,69	0,03	ELL
					8,30	0,07	ELLV
323	10,43	0,05	ELV-PB	323	13,72	0,01	ELL
					11,27	0,06	ELLV
333	13,43	0,03	ELV-PB	333	16,62	0,02	ELL
					14,37	0,05	ELLV
343	16,63	0,06	ELV-PB	343	19,36	0,02	ELL
					17,13	0,06	ELLV

Tabela 4 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1 (conclusão)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
$w_1' = 0,7354$				$w_1' = 0,9479$			
313	8,15	0,05	ELV-PB	313	9,90	0,05	ELL
					8,36	0,06	ELLV
323	11,33	0,05	ELV-PB	323	12,72	0,04	ELL
					11,42	0,08	ELLV
333	14,11	0,01	ELV-PB	333	15,62	0,08	ELL
					14,40	0,04	ELLV
343	17,25	0,08	ELV-PB	343	18,16	0,07	ELL
					17,17	0,03	ELLV
$w_1' = 0,7775$				$w_1' = 0,9733$			
313	8,68	0,02	ELL	313	9,22	0,08	ELL
	8,13	0,06	ELLV		8,13	0,05	ELLV
323	12,13	0,02	ELL	323	12,01	0,06	ELL
	11,53	0,06	ELLV		11,30	0,05	ELLV
333	15,43	0,03	ELL	333	14,72	0,06	ELL
	14,39	0,05	ELLV		14,27	0,06	ELLV
343	18,25	0,03	ELL	343	17,50	0,07	ELL
	17,23	0,06	ELLV		17,00	0,07	ELLV

A Tabela 5 apresenta os resultados experimentais obtidos para sistema avaliado em base livre de diclorometano na proporção de diclorometano/globalide 1:1 com a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variando de 0,4259 a 0,9480. Foi verificado equilíbrio líquido – vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB) nas frações mássicas de dióxido de carbono entre 0,4259 a 0,8229, neste caso o limite superior foi acima do encontrado na proporção 0,5:1 de diclorometano/globalide ($w_1' = 0,7354$). A partir da fração mássica $w_1' = 0,8220$ até a maior estudada na proporção diclorometano/globalide 1:1, $w_1' = 0,9737$ verificou-se equilíbrio líquido-líquido (ELL) e reduzindo-se a pressão encontrou-se a região de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

Tabela 5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 1:1
(contínua)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
$w_1' = 0,4259$				$w_1' = 0,8220$			
313	5,02	0,05	ELV-PB	313	7,51	0,05	ELV-PB
323	5,73	0,07	ELV-PB	323	9,59	0,05	ELV-PB
333	6,70	0,05	ELV-PB	333	12,40	0,02	ELV-PB
343	7,80	0,05	ELV-PB	343	15,30	0,03	ELV-PB
$w_1' = 0,6242$				$w_1' = 0,8603$			
313	6,50	0,03	ELV-PB	313	7,69	0,06	ELV-PB
323	7,11	0,02	ELV-PB	323	10,53	0,06	ELL
					9,50	0,06	ELLV
333	8,79	0,04	ELV-PB	333	13,55	0,03	ELL
					12,61	0,08	ELLV
343	10,89	0,02	ELV-PB	343	16,07	0,03	ELL
					15,30	0,07	ELLV
$w_1' = 0,6946$				$w_1' = 0,8997$			
313	6,90	0,01	ELV-PB	313	7,96	0,02	ELL
					7,52	0,06	ELLV
323	8,09	0,06	ELV-PB	323	11,05	0,04	ELL
					9,59	0,06	ELLV
333	10,01	0,09	ELV-PB	333	13,80	0,07	ELL
					12,79	0,04	ELLV
343	12,24	0,02	ELV-PB	343	16,65	0,05	ELL
					15,41	0,04	ELLV

Tabela 5 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 1:1 (conclusão)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
$w_1' = 0,7336$				$w_1' = 0,9441$			
313	7,15	0,03	ELV-PB	313	8,69	0,04	ELL
					7,63	0,06	ELLV
323	8,44	0,02	ELV-PB	323	11,74	0,08	ELL
					9,73	0,06	ELLV
333	10,60	0,03	ELV-PB	333	14,35	0,05	ELL
					12,84	0,05	ELLV
343	13,00	0,05	ELV-PB	343	17,18	0,08	ELL
					15,50	0,06	ELLV
$w_1' = 0,7783$				$w_1' = 0,9737$			
313	7,40	0,05	ELV-PB	313	8,68	0,01	ELL
					7,58	0,03	ELLV
323	8,99	0,05	ELV-PB	323	11,15	0,06	ELL
					9,70	0,04	ELLV
333	11,52	0,04	ELV-PB	333	13,56	0,03	ELL
					12,50	0,06	ELLV
343	14,30	0,05	ELV-PB	343	15,86	0,05	ELL
					15,20	0,06	ELLV

A Tabela 6 apresenta os resultados experimentais obtidos para o sistema estudado na proporção de diclorometano/globalide 2:1, as frações mássicas de dióxido de carbono em base livre de diclorometano variaram entre 0,4231 até 0,9480. Para esta proporção foi observado apenas transições equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha. Sendo que em frações mássicas e temperaturas mais elevadas houve maior dificuldade para esta visualização. Para a fração $w_1' = 0,9480$ foi possível obter resultados claros na temperatura de 313 K, sendo que nas outras temperaturas avaliadas os resultados não foram conclusivos, dessa maneira optou-se por não os apresentar. Provavelmente relacionado a proximidade da densidade entre as fases.

Tabela 6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1
(contínua)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
$w_1' = 0,4231$				$w_1' = 0,7771$			
313	3,55	0,03	ELV-PB	313	6,35	0,05	ELV-PB
323	3,99	0,03	ELV-PB	323	7,25	0,05	ELV-PB
333	4,48	0,02	ELV-PB	333	8,60	0,03	ELV-PB
343	5,10	0,05	ELV-PB	343	10,44	0,07	ELV-PB
$w_1' = 0,6242$				$w_1' = 0,8256$			
313	5,10	0,05	ELV-PB	313	6,80	0,05	ELV-PB
323	5,84	0,02	ELV-PB	323	8,00	0,03	ELV-PB
333	6,84	0,01	ELV-PB	333	9,61	0,08	ELV-PB
343	7,92	0,05	ELV-PB	343	11,51	0,08	ELV-PB
$w_1' = 0,6948$				$w_1' = 0,8782$			
313	5,56	0,03	ELV-PB	313	7,18	0,01	ELV-PB
323	6,25	0,04	ELV-PB	323	8,74	0,03	ELV-PB
333	7,40	0,05	ELV-PB	333	10,60	0,05	ELV-PB
343	8,85	0,03	ELV-PB	343	13,01	0,05	ELV-PB

Tabela 6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, na razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1 (conclusão)

T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição	T(K)	P(MPa)	σ (MPa)	Tipo de Transição
w₁' = 0,7346				w₁' = 0,9110			
313	5,94	0,04	ELV-PB	313	7,46	0,03	ELV-PB
323	6,60	0,03	ELV-PB	323	9,29	0,06	ELV-PB
333	7,96	0,04	ELV-PB	333	11,26	0,04	ELV-PB
343	9,48	0,05	ELV-PB	343	14,10	0,06	ELV-PB
				w₁' = 0,9480			
				313	7,68	0,03	ELV-PB

Ao observa-se as Tabelas 4, 5, e 6 verifica-se que os dados experimentais apresentaram baixos valores para o desvio padrão em todas as proporções estudadas. Assim conclui-se a boa reprodutibilidade da técnica experimental, havendo pouca flutuação de resultados entre os testes realizados em triplicata.

Os parâmetros interação binária ajustados e desvios dos modelos utilizados considerando um sistema ternário {CO₂(1) + globalide (2) + diclorometano (3)} para cada proporção de diclorometano/globalide são apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO₂(1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1

T (K)	i-j	k _{ij}	l _{ij}	rmsd (MPa)	AD (MPa)
313,15	1-2	-0,1806	0,0359	0,269	0,314
	1-3	0,2268	0,1724		
343,15	2-3	-0,1458	0,2341		

Tabela 8 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO₂(1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 1:1

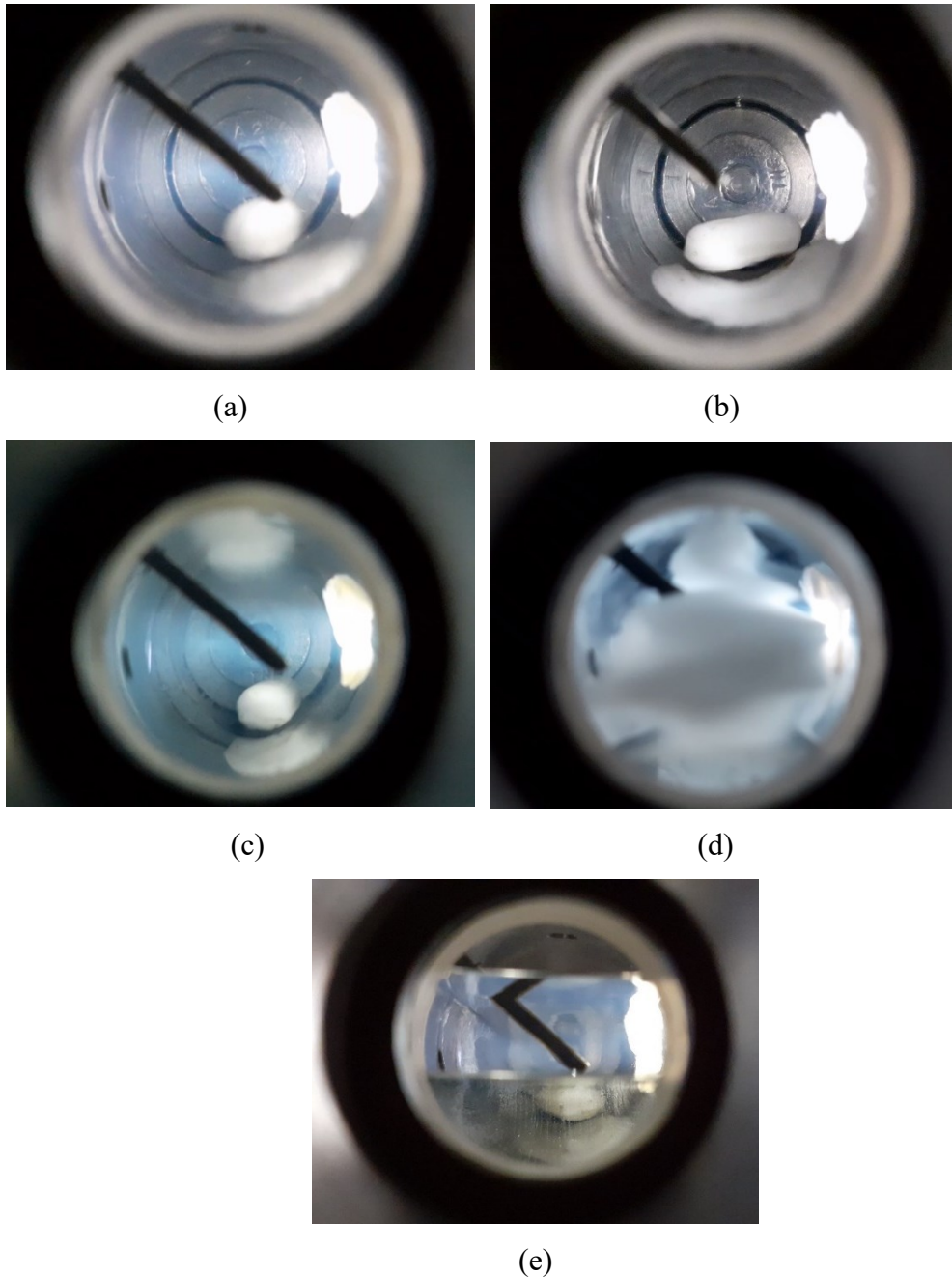
T (K)	i-j	k_{ij}	l_{ij}	rmsd (MPa)	AD (MPa)
313,15	1-2	-0,1579	-0,0654	0,215	0,247
	1-3	-0,0767	0,3049		
343,15	2-3	-0,0726	0,4043		

Tabela 9 – Parâmetros de interação binária ajustados para o sistema ternário {CO₂(1) + globalide (2) + diclorometano (3)} na proporção mássica de diclorometano/globalide de 2:1

T (K)	i-j	k_{ij}	l_{ij}	rmsd (MPa)	AD (MPa)
313,15	1-2	-0,0406	-0,0596	0,135	0,164
	1-3	-0,0868	-0,0799		
343,15	2-3	-0,2607	-0,0618		

As diferentes regiões do equilíbrio de fases visualizadas na célula de equilíbrio são apresentadas na Figura 28, onde são mostradas: a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido → vapor, ELV-PB; c) Início da transição de fase líquido → líquido, ELL; d) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV; e) equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).

Figura 28 – Visualização das diferentes transição de fases observadas no interior da célula de equilíbrio a) Região de uma única fase líquida; b) Início da transição de fase líquido→vapor, ELV-PB – (caracterizado pelo aparecimento de uma pequena bolha); c) Início da transição de fase líquido → líquido, ELL (caracterizada pelo aparecimento de uma névoa); d) Transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido-vapor, ELLV; e) equilíbrio líquido-líquido-vapor, ELLV

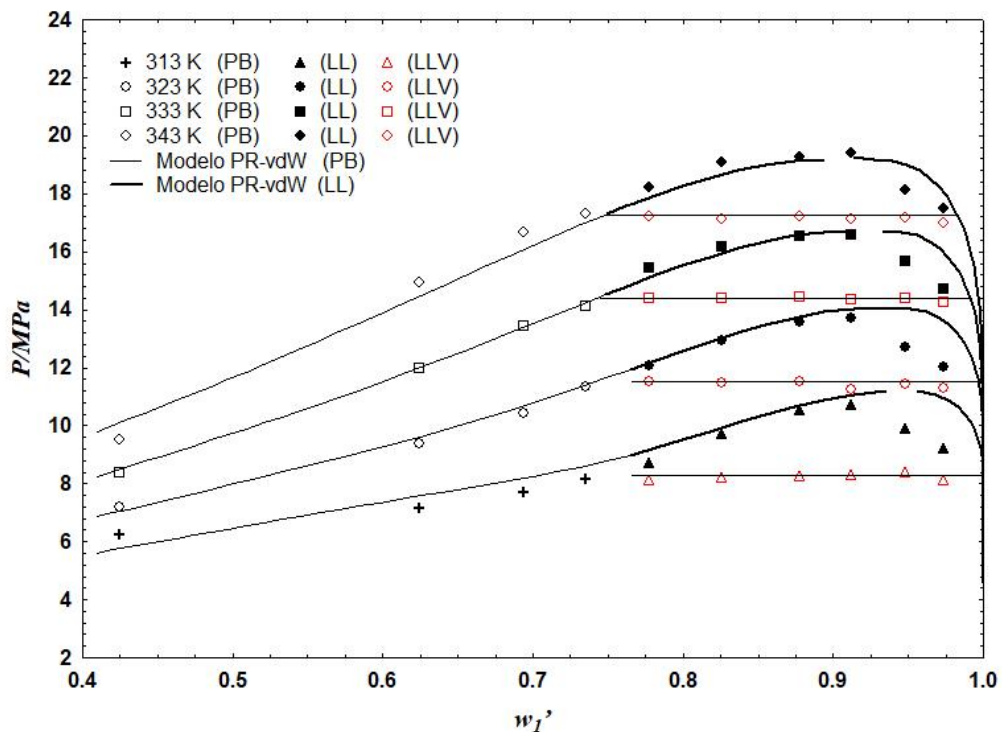


Os resultados experimentais obtidos neste estudo são apresentados no formato de diagramas de pressão *versus* fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') para as razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1, nas Figuras 29, 30 e 31 respectivamente, para cada temperatura avaliada (313 K, 323 K, 333 K e

343 K). Juntamente com os resultados experimentais é mostrado o ajuste feito pela equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2). A região localizada acima de cada isoterma das figuras 29, 30 e 31 indica o sistema em uma única fase (Figura 28 a) abaixo das isotermas encontram-se regiões de duas fases (ELV ou ELL) e três fases (ELLV) como apresentados na Figura 28 b, Figura 28 c e Figura 28 d, respectivamente. Cada ponto na Figura 28 representa, para uma dada composição e temperatura do sistema, a pressão onde se inicia a transição de fases do sistema.

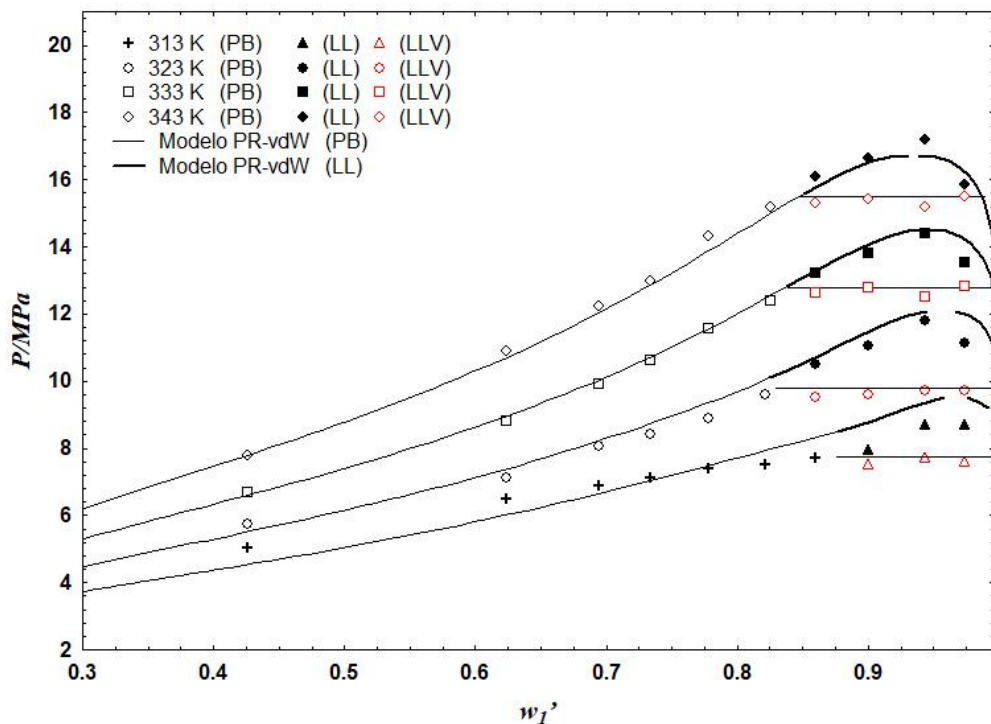
O diagrama de pressão *versus* fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') para a proporção de diclorometano/globalide 0,5:1 é apresentado na Figura 29. A fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variou entre 0,4251 a 0,9733. É possível observar através do diagrama que a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2) (linhas contínuas) representou satisfatoriamente o sistema.

Figura 29 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 0,5:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2



A Figura 30 apresenta o diagrama de pressão *versus* fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') para a proporção de diclorometano/globalide 1:1. A fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variou entre 0,4259 a 0,9737. Para esta proporção a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2) (linhas contínuas) também representou satisfatoriamente o sistema.

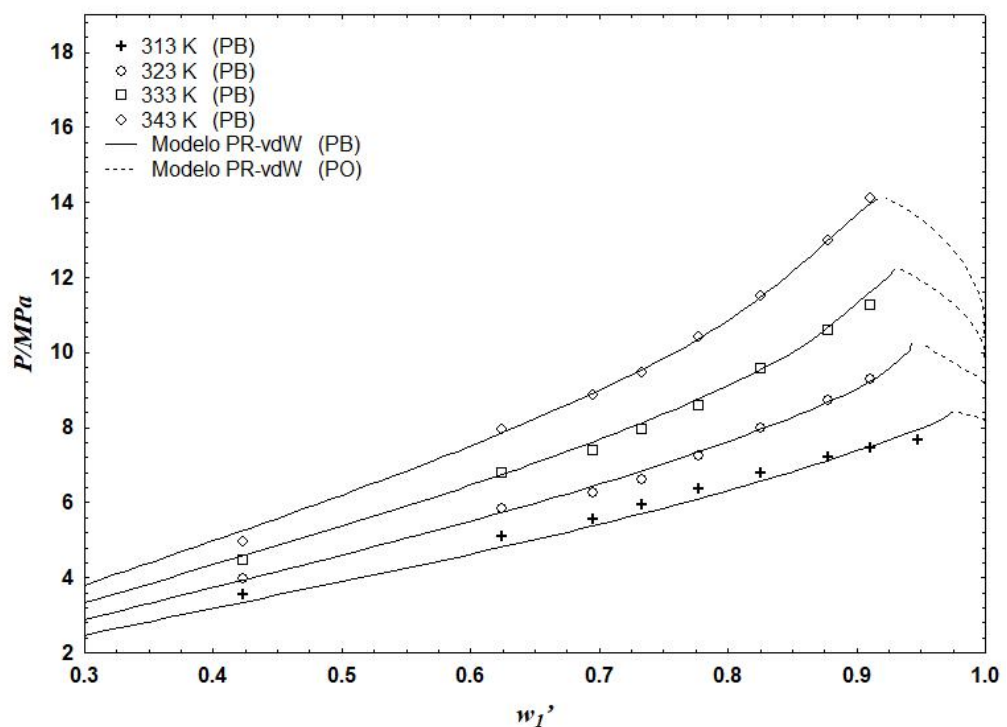
Figura 30 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 1:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2



A Figura 31 expõe o diagrama de pressão *versus* fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') para a proporção de diclorometano/globalide 2:1. A fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variou entre 0,4231 a 0,9480. Em $w_1' = 0,9480$ não foi possível obter resultados experimentais confiáveis nas isotermas de 323 K, 333 K e 343 K assim como explanado anteriormente, isto pode estar relacionado a pouca quantidade de monômero no sistema. A equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2) (linhas contínuas) representou satisfatoriamente o sistema para os valores testados. Como pode ser observado, um aumento na temperatura resultou em um aumento na pressão do sistema. Para este sistema, não foi

observada a formação do equilíbrio líquido-líquido, o que foi observado para frações mássicas de diclorometano/monômero de 0,5:1 e 1:1. Isso pode ser explicado pois com o aumento da concentração de diclorometano no meio, o sistema se assemelha mais ao sistema binário {dióxido de carbono (1) + diclorometano (2)}, como visto no trabalho de Tsivintzelis *et al.* (2004). Na relação mássica de 2:1, fração mássica de 0,9480 e temperaturas de 323 K, 333 K e 343 K, não foi possível observar nenhum tipo de transição, devido à proximidade do ponto crítico da mistura. Em frações mássicas mais elevadas de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') o modelo PR-vdW2 prevê equilíbrio líquido vapor do tipo ponto de orvalho (ELV-PO), não foi possível verificar este equilíbrio experimentalmente.

Figura 31 – Diagrama P- w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 2:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2

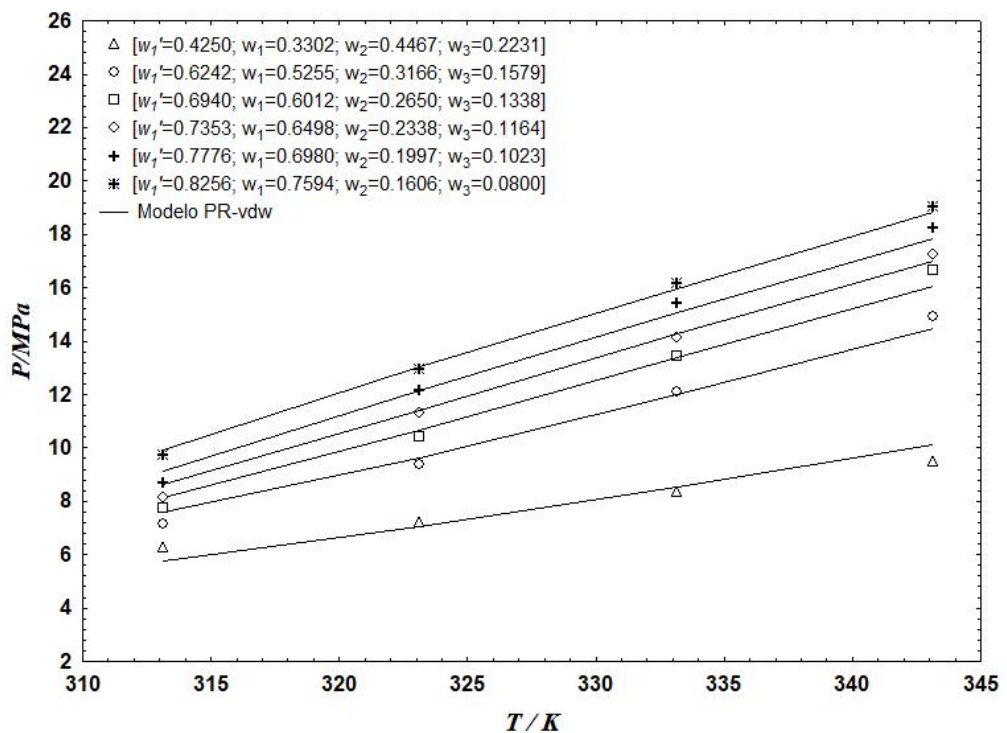


Em todas as proporções é possível observar um aumento na pressão de transição com o aumento da temperatura e com o aumento da fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1'). Rebelatto (2014) atribuiu este comportamento ao fato de que há um aumento na energia interna do sistema com o aumento da temperatura, significando que é necessária uma maior pressão para que o sistema se torne totalmente miscível, principalmente

quando as isotermas se aproximam do ponto crítico da mistura onde os efeitos energéticos entre os componentes são relevantes.

A Figura 32 representa o diagrama de pressão *versus* temperatura do sistema estudado para a proporção de diclorometano/globalide 0,5:1. Foram apresentados pontos com a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variando entre 0,4250 a 0,8256. A linha contínua representa os dados calculados através da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2). Neste diagrama também foi possível verificar que o modelo testado representou satisfatoriamente o sistema. Conforme apresentado na Figura 29 foram encontradas transições de fases do tipo ELV-PB, ELL e ELLV.

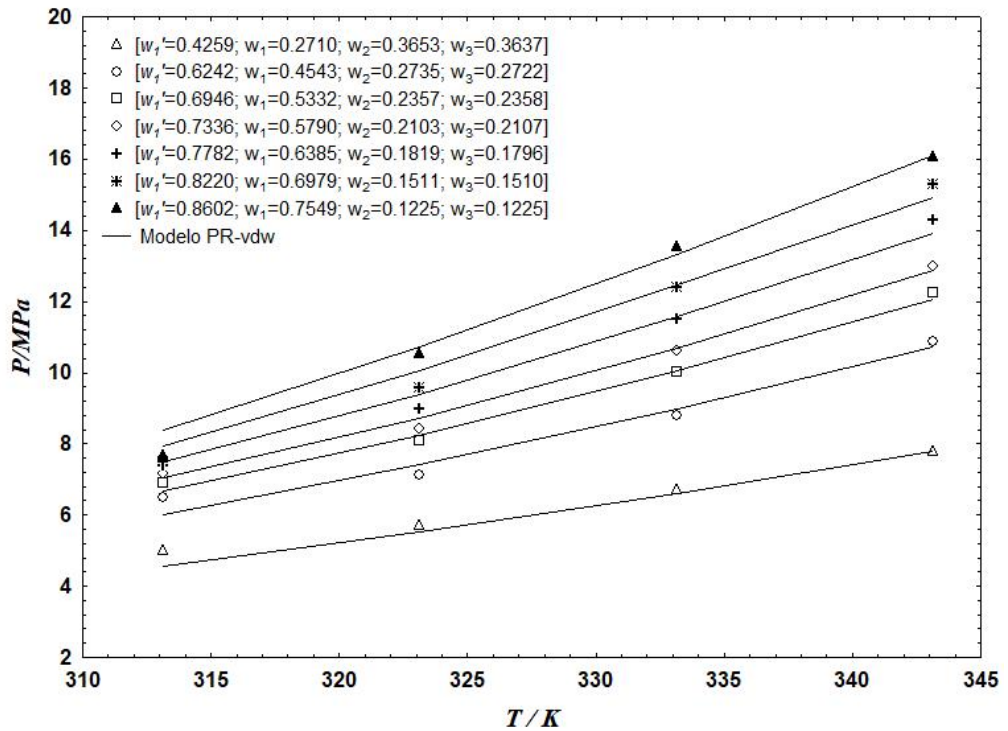
Figura 32 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 0,5:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2



A Figura 33 apresenta o diagrama de pressão versus temperatura para a proporção de diclorometano/globalide 1:1. Foram denotados pontos com a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variando entre 0,4259 a 0,8602. Assim como observado no diagrama P- w_1' para esta proporção é possível verificar um desvio maior entre os valores obtidos experimentalmente e os resultantes do modelo PR-vdW2 (linhas contínuas)

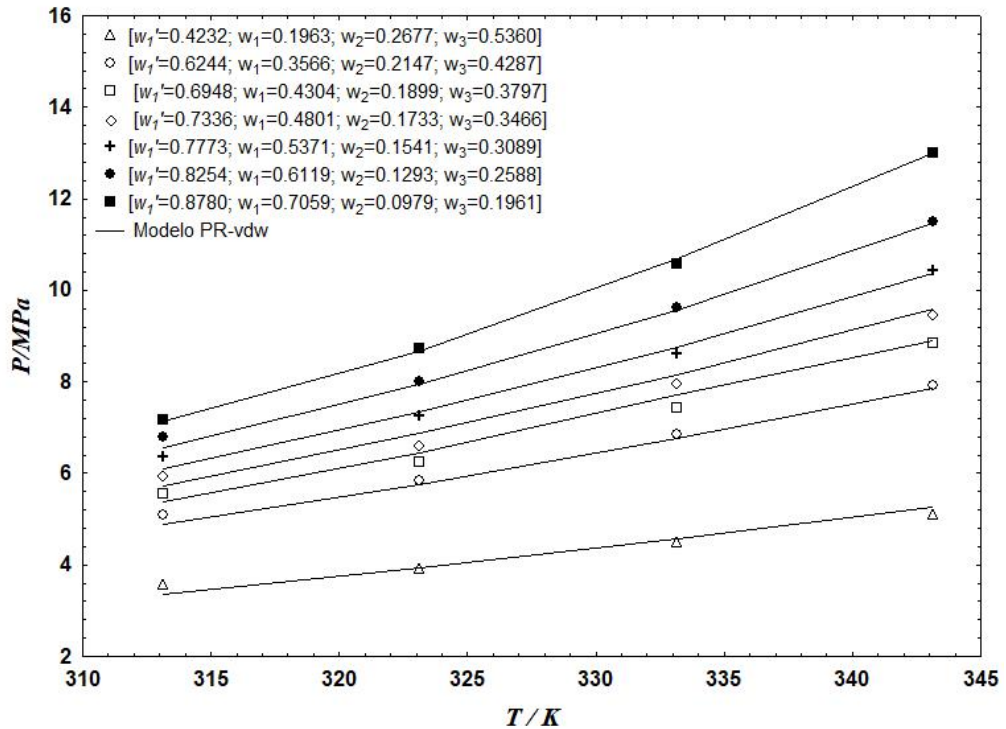
para a temperatura de 313 K. Foram observadas transições de fases do tipo ELL-PB, ELL e ELLV, conforme exposto na Figura 30.

Figura 33 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 1:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2



A Figura 34 expõe o diagrama de pressão versus temperatura para a proporção de diclorometano/globalide 2:1. Foram retratados pontos como a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') variando entre 0,4232 a 0,8780. O modelo PR-vdW2 (linhas contínuas) representou satisfatoriamente o sistema nas frações mássicas de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') apresentadas, com um pequeno desvio. Conforme apresentado na Figura 31 nesta proporção foram encontradas transições de fase do tipo ELV-PB, sendo que em valores de w_1' elevados o modelo de PR-vdW prevê transições de fases do tipo ELV-PO, não relatadas experimentalmente.

Figura 34 – Diagrama P- T para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), em base livre de diclorometano, proporção de diclorometano/globalide 2:1; linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW



Assim como o relatado por Rebelatto *et al.* (2020), em seu estudo do comportamento de fases do sistema contendo dióxido de carbono e globalide a altas pressões, a equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura de Van der Waals (PR-vdW2) também representou satisfatoriamente o equilíbrio de fases a altas pressões do sistema contendo dióxido de carbono, globalide e diclorometano.

Através dos diagramas P- w_1' e P-T apresentados nas Figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 verifica-se que o sistema estudado manifesta comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*), ou seja, a pressão de transição de fase aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento também foi relatado por Rebelatto *et al.* (2020) para o sistema dióxido de carbono, globalide. Bender *et al.* (2010), investigaram o comportamento de fases de ϵ -caprolactona, δ -hexolactona e γ -caprolactona em solução com dióxido de carbono pressurizado em uma faixa de temperatura de 303 K a 343 K encontrando o mesmo padrão de comportamento. Isso também foi alegado por Xu *et al.* (2003), que apuraram dados de equilíbrio líquido-vapor de diferentes monômeros de lactonas (γ -butirolactona, ϵ -caprolactona,

γ -caprolactona, γ -decalactona e δ -lactona) em solução com dióxido de carbono, variando a temperatura de 313 K a 363 K.

Xu *et al.* (2003) em seu estudo classificaram os diagramas de fases das lactonas estudadas em sua grande maioria como do tipo II. Os autores observaram um bom ajuste com esse comportamento extrapolando-se as curvas de pontos críticos das misturas com o final curva de pressão de vapor do dióxido de carbono. Bender *et al.* (2010) verificaram comportamento termodinâmico do tipo V nos sistemas contendo as lactonas estudados, o mesmo foi identificado por Rebelatto *et al.* (2020) para o sistema dióxido de carbono, globalide. Os resultados obtidos neste estudo reportam transições de fase do tipo LL e LV, que podem caracterizar comportamento termodinâmico do tipo 2 ao 6. Para se ter a confirmação do tipo de comportamento seria necessário a coleta de um número maior de dados de temperaturas e composições em limites superiores e inferiores aos testados, até o desaparecimento da imiscibilidade líquido-líquido. Entretanto, sistemas compostos por macrolactonas e dióxido de carbono comumente apresentam comportamento de fases do tipo V devido à alta assimetria molecular dos componentes, assim como já relatado por outros estudos (BENDER *et al.*, 2010; REBELATTO *et al.*, 2020; VAN KONYNENBURG, *et al.*, 1980 apud REBELATTO *et al.*, 2020).

O objetivo deste estudo foi encontrar as condições de temperatura e pressão ótimas para a realização de reações de polimerização do monômero globalide utilizando dióxido de carbono como solvente a altas pressões. De acordo com Rosso *et al.* (2013) a reações de polimerização a altas pressões devem ser conduzidas em uma única fase, pois assim a transferência de massa entre os reagentes e catalisadores torna-se mais eficiente, portanto, deve-se conduzir a polimerização em pressões abaixo das pressões de transição de cada isoterma. Entretanto é importante destacar que a mudança da composição do meio e seu estado físico ao longo da polimerização deve ser levada em conta ao determinar-se a melhor condição de operação. Sendo que os resultados de equilíbrio de fases da mistura contendo apenas o monômero representam o início da reação de polimerização, onde ainda não há a presença do poliglobalide no meio reacional. Assim pode seguir como guia e recomendam-se novos estudos do equilíbrio de fases do sistema ao longo da reação de polimerização. Dessa maneira os dados obtidos ao longo deste estudo apresentados nas Figuras 29, 30, 31, 32, 33 e 34 e nas Tabelas 6, 7 e 8 auxiliam na condução das reações de polimerização do monômero globalide.

Avaliou-se também a influência da adição do diclorometano como cossolvente na mistura de dióxido de carbono e globalide a altas pressões. As Figuras 35, 36, 37 e 38 comparam

os resultados obtidos neste estudo com os obtidos por Rebelatto *et al.* (2020) que examinou o sistema pseudobinário composto por dióxido de carbono e globalide a altas pressões sem adição de cossolvente. A nomenclatura “pseudo” foi utilizada para designar o sistema avaliado por Rebelatto *et al.* (2020), pois o globalide possuía um conteúdo de água que não foi adicionada intencionalmente ao sistema. Em seu trabalho são apresentadas as composições do sistema em base livre de água e os valores absolutos das composições. Analisando-se os diagramas obtidos (Figuras 35, 36, 37 e 38) é possível aferir que as transições de fases ocorreram em pressões mais elevadas para o sistema sem adição de diclorometano nas temperaturas avaliadas, com exceção de um único ponto na temperatura de 313 K (Figura 35) onde a transição de fases para o sistema com diclorometano na razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1 ocorreu em uma pressão um pouco mais elevada do que para o sistema sem adição do cossolvente. Portanto a adição de diclorometano ao sistema reduz a pressão de solubilização do sistema, o que pode facilitar a operação de processos com dióxido de carbono supercrítico. Rebelatto *et al.* (2020) constataram transições de fases dos tipos ELV-PB (BP) e ELV-PO (DP) e neste estudo foram observadas transições do tipo ELV-PB e ELL (LL) e ELLV (LLV).

Figura 35 – Diagrama P – w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto *et al.* (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 313 K

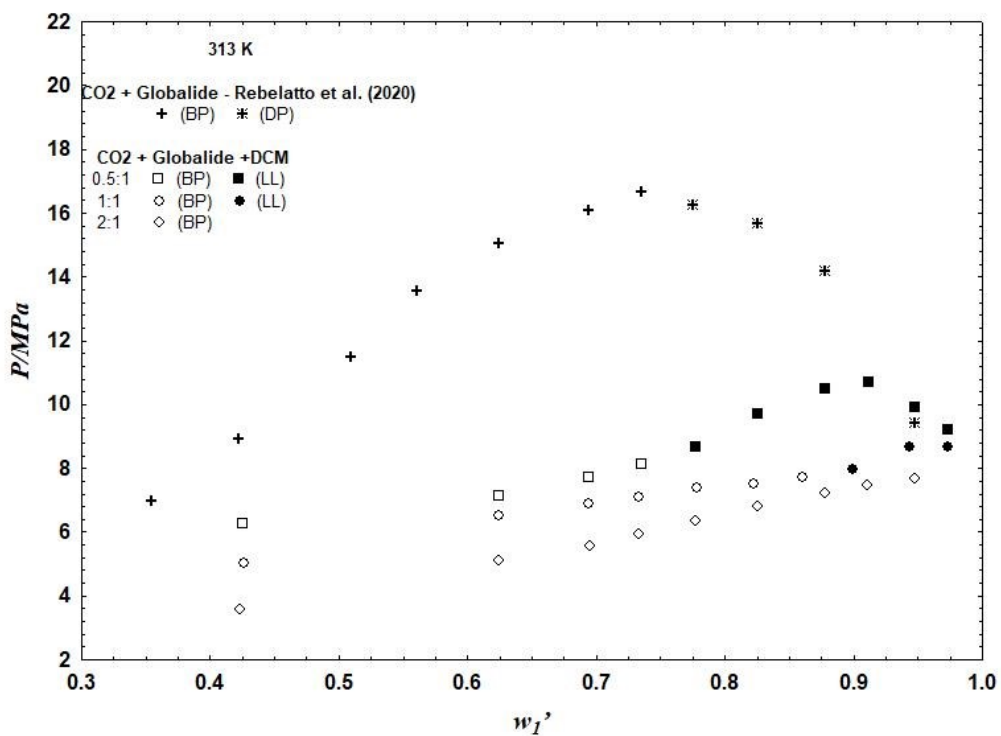


Figura 36 – Diagrama $P - w_1'$ para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto *et al.* (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 323 K

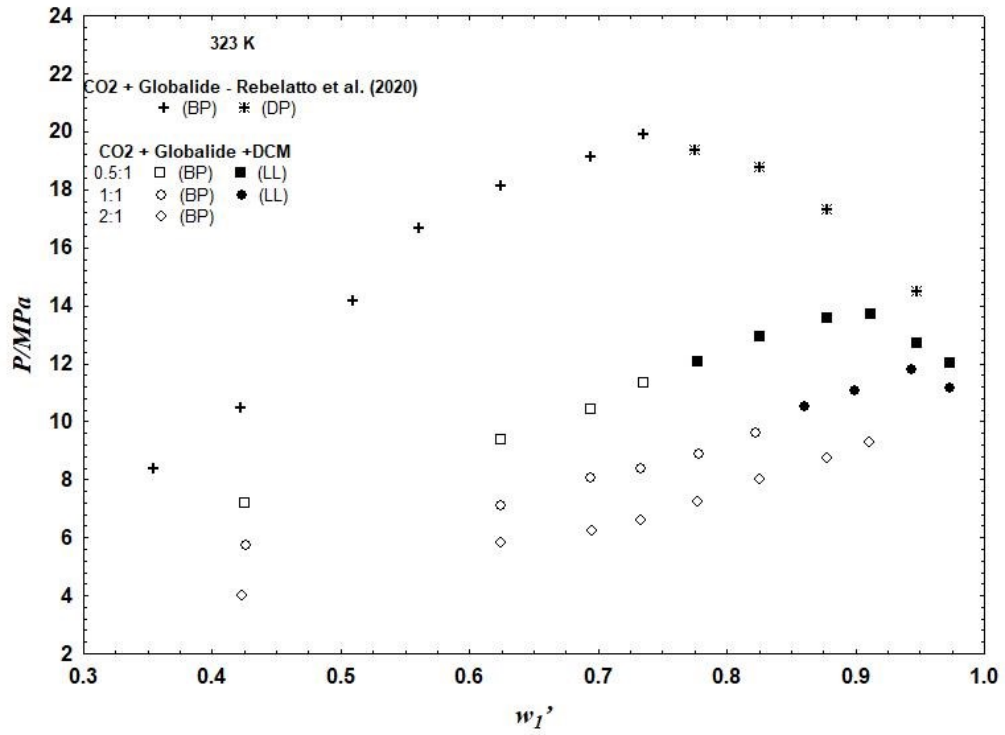


Figura 37 – Diagrama P – w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto *et al.* (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 333 K

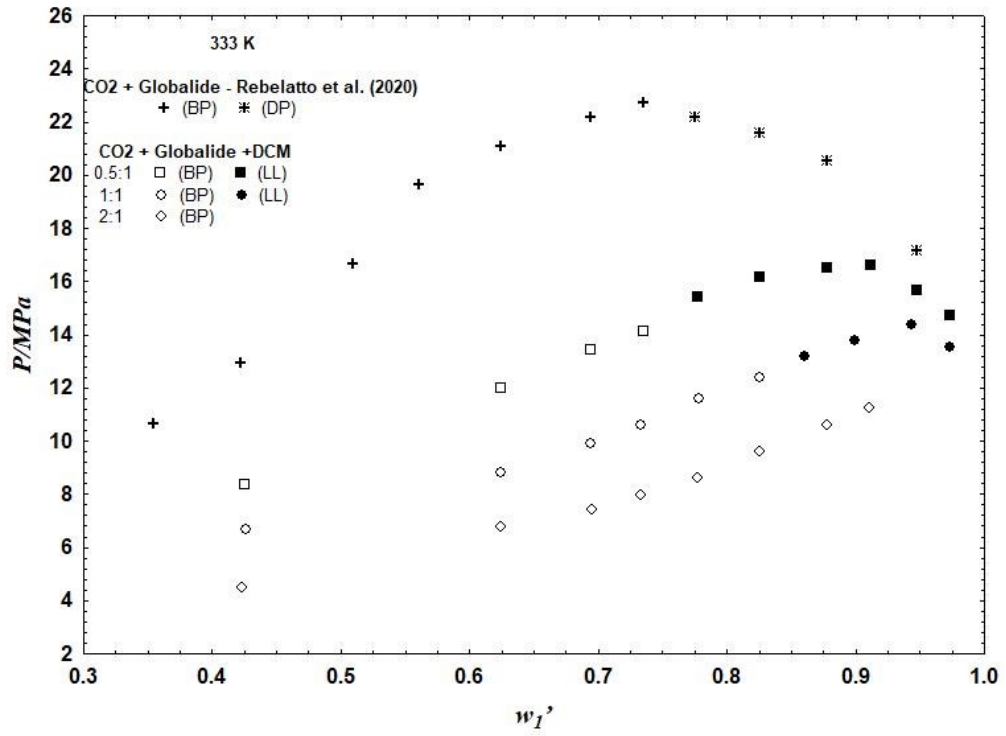
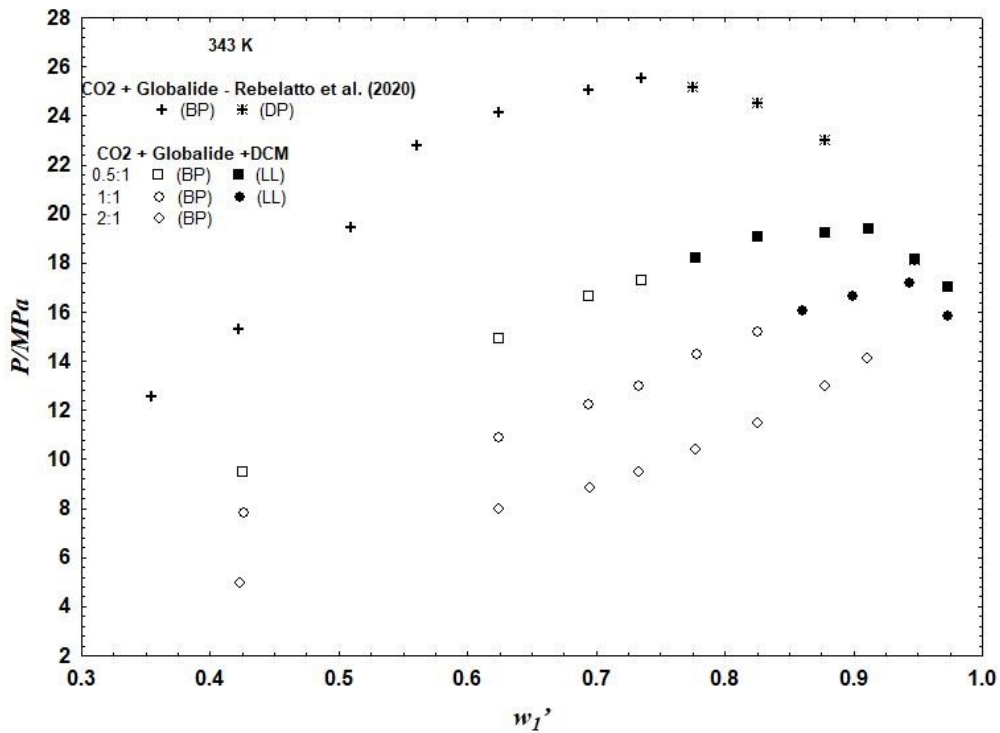


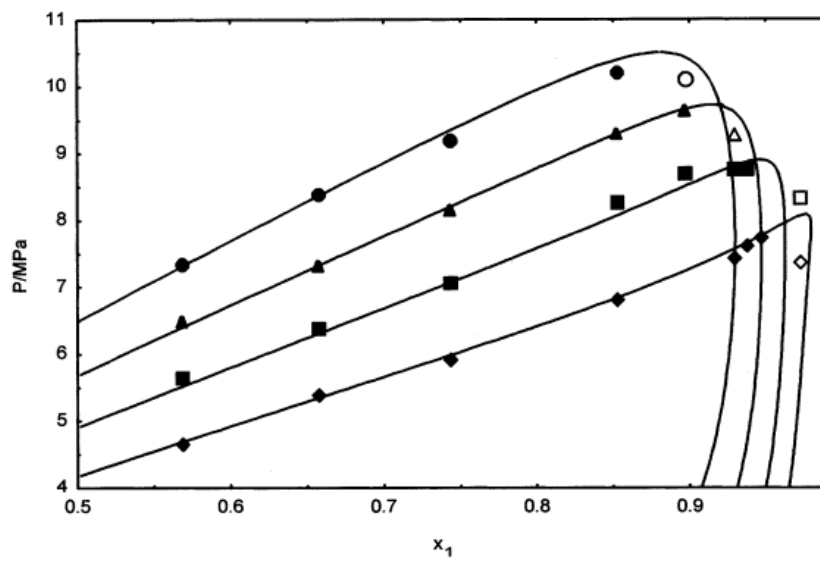
Figura 38 – Diagrama P – w_1' para o sistema dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), nas razões mássicas de diclorometano/globalide 0,5:1, 1:1 e 2:1 em comparação com o sistema pseudobinário testado por Rebelatto *et al.* (2020) dióxido de carbono (1) + globalide (2) na temperatura de 343 K



Corazza *et al.* (2003), estudaram o sistema binário formado por dióxido de carbono supercrítico e diclorometano. A Figura 39 apresenta os resultados experimentais e os calculados através da equação de Peng Robinson com regra de mistura clássica de Van der Waals obtidos no estudo em questão. Neste sistema os autores verificaram a presença de transições de fase do tipo ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB). No sistema binário dióxido de carbono e diclorometano, conforme Corazza *et al.* (2003) apresentaram, há um deslocamento das transições de fase do tipo ponto de orvalho para frações molares de dióxido de carbono mais baixas com o aumento da temperatura, indicando a região onde o ponto crítico está localizado. No sistema contendo globalide não foram identificadas experimentalmente transições de fase do tipo ponto de orvalho, além das transições de fase do tipo ponto de bolha foram observados equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor. Comparando-se os resultados obtidos por Corazza *et al.*, aos resultados obtidos para o sistema ternário com globalide verifica-se que as transições de fases ocorreram, no geral, em pressões mais elevadas no sistema ternário. Há uma semelhança maior entre o sistema ternário na proporção mássica

diclorometano/globalide de 2:1 ao sistema binário dióxido de carbono e diclorometano, devido ao alto conteúdo de diclorometano no meio. Pois, para a proporção mássica diclorometano/globalide de 2:1 não houve a formação de equilíbrio líquido-líquido, assim como no sistema binário apresentado por Corazza *et al.* (2003). Ambos os sistemas manifestaram comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*).

Figura 39 – Diagrama P- x_1 para o sistema dióxido de carbono (1) + diclorometano (2). ●, PB a 343 K; ○, PO a 343 K; ▲, PB a 333 K; △, PO a 333 K; ■, PB a 323 K; □, PO a 323 K; ◆, PB a 313 K; ◇, PO a 313 K. Linhas, equação de estado PR com regra de mistura clássica de Van der Waals



Fonte: CORAZZA *et al.*, 2003

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo do comportamento de fases a altas pressões de um sistema contendo dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3) variando-se a temperatura entre 313 K, 323 K, 333 K e 343 K. Testou-se as proporções diclorometano/globalide de 0,5:1, 1:1 e 2:1, em uma faixa de fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano (w_1') entre 0,4231 a 0,9737. Ao longo dos experimentos foram observadas transições de fases equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). O sistema apresentou comportamento LCST (*Lower Critical Solution Temperature*).

Foi possível constatar a eficácia do uso do diclorometano como cossolvente para a solubilização do dióxido de carbono supercrítico através da redução na pressão de solubilização do sistema comparando-se a dados encontrados na literatura e analisando-se as pressões de transição de fases nas diferentes proporções estudadas. Assim a utilização do diclorometano para a solubilização do dióxido de carbono supercrítico em misturas com globalide reduz as pressões de solubilização do sistema nas isotermas estudadas, o que possivelmente pode facilitar a condução de reações de polimerização do monômero globalide.

Verificou-se que a equação de estado de Peng Robinson com regra de mistura de Van der Waals (PR-vdW2) representa satisfatoriamente o sistema com desvios aceitáveis nas condições estudadas. Portanto este modelo pode ser utilizado para estimar condições para a condução da polimerização do globalide utilizando o dióxido de carbono como solvente e o diclorometano como cossolvente a pressões supercríticas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do desenvolvimento desta dissertação, sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ Conduzir um estudo de equilíbrios de fases a altas pressões em um meio contendo globalide e poliglobalide utilizando dióxido de carbono como solvente e diclorometano como cossolvente;
- ✓ Avaliar a influência de outros cossolventes a mistura de dióxido de carbono e globalide;

- ✓ Investigar as reações de polimerização enzimática do globalide em meio reacional contendo dióxido de carbono e diclorometano a altas pressões;
- ✓ Estudar os fenômenos que envolvem o processo de polimerização do globalide em fluidos pressurizados.

REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, Ann-Christine; SRIVASTAVA, Rajiv K. **Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization**. ELSEVIER, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 60, 2008, p. 1077–1093. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X08000574?casa_token=d_1S0JG_kuwAAAAA:xABdDIKPIWCJ63OosOBtgEOOx3u1qcJIORsSGPG22c2qJ6aQ_Y-lcG9IoTcMoAK5vUSfTvlCVgLK>. Acessado em: 20 jan. 2022.
- AMARAL, Heliane R. et al. **Synthesis of bilayer films from regenerated cellulose nanofibers and poly (globalide) for skin tissue engineering applications**. ELSEVIER, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 252, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861720313746?casa_token=QqbLwxF3qR0AAAAA:ESbX1MCSwNbNwvqvt830QivcIQGZ08iOZSX8DqlZ6C3Tr8qeKEuifiX9HQX63JaL-bGP7gqgF-2>. Acessado em: 20 jan. 2022.
- ARCE-CASTILLO, Pedro Felipe. **Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 2005.
- Ates, Z. et al. **Functional brush-decorated poly(globalide) films by ARGET-ATRP for bioconjugation**. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 14, n. 11, 2014, p. 1600–1608.
- Ates, Z.; Heise, A. **Functional films from unsaturated poly(macrolactones) by thiol-ene cross-linking and functionalisation**. *Polymer Chemistry*, Vol. 5, n. 8, 2014, p. 2936.
- Ates, Z.; Thornton, P. D.; Heise, A. **Side-chain functionalisation of unsaturated polyesters from ring-opening polymerisation of macrolactones by thiol-ene click chemistry**. *Polymer Chemistry*, Vol. 2, n. 2, 2011, p. 309–312.
- AZEVEDO, Evelin Caroline de. **Determinação de dados experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas contendo dióxido de carbono supercrítico e globalide**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2016.
- BALBINOT FILHO, Clóvis Antônio. **Equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas contendo dióxido de carbono, etanol, quercetina e nicotinamida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2020.
- BENDER, João Paulo. **Equilíbrio de fases do monômero l,l-lactídeo em altas pressões: dados experimentais e modelagem**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2014.

Brunner, G. **Fluid mixtures at high pressures. II Phase separation and critical phenomena of (ethane + n-alkanol) and of (ethene + methanol) and (propane + methanol)**. J. Chem. Thermodynamics, Vol. 17, 1985, p. 871-885.

Brunner, G. Gas extraction. **An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Alemanha, 1994.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ª ed. LTC Editora, 2000.

CANEVAROLO Jr. S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. **High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999)**. Fluid Phase Equilibria. Vol. 202, n. 01, 2002, p. 153-218.

Claudino, M. et al. **Photoinduced thiol-ene crosslinking of globalide/ ϵ -caprolactone copolymers: Curing performance and resulting thermoset properties**. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 50, n. 1, 2012, p. 16–24.

CORAZZA, Marcos L. et al. **High pressure phase equilibria of the related substances in the limonene oxidation in supercritical CO₂**. J. Chem. Eng. Data, 2003.

De La Fuente, J.C.; Mabe, G.D.; Brignole, E.A.; Bottini, S.B. **Phase equilibria in binary mixtures of ethane na propane with sunflower oil**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 101, 1994, p. 247-257.

DOHRN, Ralf; BRUNNER, Gerd. **High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988 – 1993)**. ELSEVIER, Fluid Phase Equilibria, Vol.106, 1995, p. 213-282. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037838129502703H?casa_token=VpKFmF5cKPQAAAAA:sgDLPCnk2pXjeQRRWkDRJSX9WqfjqUzP874bWD2JFHvr31HmKu4R0Xl-IPe_yzqGB98TDCeqw3ZF>. Acessado em: 19 jan. 2022.

Espinosa, E; Fornari, T; Bottini, S.B.; Brignole, E.B. **Phase equilibria in mixture of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 23, 2002, p. 91-102.

FORNARI, Rosa E; ALESSE, Paolo; KIKIC, Ireneo. **High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978 - 1987)**. Elsevier Science Publishers B.V. Holanda, Amsterdam, Fluid Phase Equilibria, Vol. 57, 1990, p. 1-33. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0378381290800109>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

GIRARDI, Davi G. L. et al. **Phase behaviour and thermodynamic modelling of the ternary system (carbon dioxide + ϵ -caprolactone + chloroform)**. ELSEVIER, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 155, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961420306443?casa_token=15ASD>

ubN6GoAAAAA:iPiLSwS_AroRaRjezG0-fsjt9YDKlZYMtfGhcrj0T-W7JqVHbG7i6AWCJ91VtjAC6HsEarlX76kf>. Acessado em: 20 jan. 2022.

GUINDANI, Camila. **Enzymatic ring opening polymerization of poly(globalide-co- ϵ -caprolactone) by means of supercritical technology and post functionalization by thiol-ene reactions**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2018.

GUINDANI, Camila. et al. **Covalently binding of bovine serum albumin to unsaturated poly(globalide-co- ϵ -caprolactone) nanoparticles by thiol-ene reactions**. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 19, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mabi.201900145>>. Acessado em: 20 jan. 2022.

GUINDANI, Camila. et al. **Enzymatic ring opening copolymerization of globalide and ϵ -caprolactone under supercritical conditions**. *ELSEVIER, The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 128, 2017, p. 404–411. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844617302735?casa_token=OCLdnVOTAZcAAAAA:OyDLe03CZGqUj30fcfimCpvHcvB7hMfdQADcI1hsMVF5aBRNHLDOIJLPH7Y9Ee01v7LWweaq3ins>. Acessado em: 20 jan. 2022.

GUINDANI, Camila. et al. **Enzymatic ring opening copolymerization of globalide and ϵ -caprolactone under supercritical conditions**. *ELSEVIER, The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 128, 2017, p. 404–411. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844617302735?casa_token=rzm9gywBRTQAAAAA:l00KLeRGDMjbgkq0dSc0kw31IEGDAQMsTNhq5bMaW6sNqEOyKbf_Xm5oi0qW0yGNtu4qrBnGvHOB>. Acessado em: 20 jan. 2022.

GUINDANI, Camila. et al. **N-acetylcysteine side-chain functionalization of poly(globalide-co- ϵ -caprolactone) through thiol-ene reaction**. *ELSEVIER, Materials Science & Engineering C*, Vol. 94, 2019, p. 477–483. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118300997?casa_token=OEDUng6tjYoAAAAA:9vUrCrQs5BPPayYBFHQKaeDPPSi-s_gC96knnUz-uaog_0g3C6ffpchlJODCoa2lVmbKB6jbEalu>. Acessado em: 20 jan. 2022.

GUINDANI, Camila. et al. **Synthesis of poly(globalide-co- ϵ -caprolactone) in supercritical carbon dioxide**. Disponível em: <<http://supflu2018.fr/pdf/PR02.pdf>>. Acessado em: 20 jan. 2022.

HEVILLA, Víctor. et al. **Enzymatic synthesis of polyesters and their bioapplications: recent advances and perspective**. *Macromol. Biosci.*2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/mabi.202100156>>. Acessado em: 02 mai. 2022.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2 ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versão online (2019-) criada por S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Disponível em:

<<https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01402>>. Acessado em: 02 mai. 2022.

JOBACK, K.G; REID, R.C. **Estimation of pure-component properties from group-Contributions**, Chemical Engineering Communications, Vol. 57, 1987, p. 233–243. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986448708960487>>. Acessado em: 20 jan. 2022.

KONTOGEORGIS, Georgios M. et al. **Prediction of liquid-liquid equilibrium for binary Polymer solutions with simple activity coefficient models**. Grécia, 1995. Disponível em: <<https://orbit.dtu.dk/en/publications/prediction-of-liquid-liquid-equilibrium-for-binary-polymer-soluti>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

KONYNENBURG, P. H. Van; SCOTT, R. L. **Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures**. The Royal Society, 2013. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.1980.0266?casa_token=a_KBns3mKmEAAAAA:sZvhKv3x5g2a5CF5sXyknE5WZrH3tW0nyQzk1ZTOk9u3qrUdUJUHXBSOoxW5Vee_dWdIdx18T1VI3CSp>. Acessado em: 19 jan. 2022. Londres, 1982, 3 ed.

M. et al. **Photoinduced thiol-ene crosslinking of globalide ϵ -caprolactone copolymers: Curing performance and resulting thermoset properties**. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 50, n. 1, p. 16–24, 2012.

MAYER, Diego Alex. et al. **High pressure phase equilibrium data for the ternary system containing carbon dioxide, dichloromethane, and ϵ -caprolactone**. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, p. 2036–2044. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.8b01017>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

MAYER, Diego Alex. et al. **Effect of different polymer molar mass on the phase behavior of carbon dioxide + dichloromethane + ϵ -caprolactone + poly(ϵ -caprolactone) system**. ELSEVIER, Fluid Phase Equilibria, Vol. 521, 2020.

Medeiros, M; Arredondo, P. T. **Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 47, 2008, p. 5723-5733.

MENDIOLA, José A. et al. **Supercritical fluid extraction**. Inglaterra, The Royal Society of Chemistry, RSC Green chemistry, Vol. 21, 2013.

NASCIMENTO, Juliane C. et al. **Phase behavior of carbon dioxide + chloroform + ω -pentadecalactone + poly(ω -pentadecalactone) system: Experimental data and PC-SAFT modeling**. ELSEVIER, Fluid Phase Equilibria, Vol. 521, 2020.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization**. The Computer Journal, Vol. 7, n. 4, 1965, p. 308–313.

NETO, D. B. G. **Equilíbrio de fase de sistemas com alcianoaminas e tensoativos em alta pressão: montagem e teste de um aparato experimental**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2016.

ODIAN, George. **Principles of polymerization**. 4^a ed. New York, 2004.

Orbey, H.; Sandler, S.I. **Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state**. AICHE, Vol. 41, 1995, p. 683-690.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P. **The properties of gases and liquids**. 5 ed. Nova York: McGraw-Hill, 2000.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rüdiger N.; AZEVEDO, Edmundo G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

R.A. Gross, M. Ganesh, W. Lu, **Enzyme-catalysis breathes new life into polyester condensation polymerizations**. Trends Biotechnol, Vol. 28, 2010, p. 435–443. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20598389/>>. Acessado em: 29 jan. 2022.

RAD, Hadi Behjati; SABET, Javad Karimi; VARAMINIAN, Farshad. **Study of solubility in supercritical fluids: thermodynamic concepts And measurement methods - a review**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 36, n. 4, p. 1367 - 1392, Out. – Dez., 2019. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/bjce/a/Kw4JLYyvb5ZX8Xh8XJjmTx/abstract/?lang=en>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

RAMSEY, Edward. et al. **Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide**. Journal of Environmental Sciences, Vol. 21, 2009, p. 720–726. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S100107420862330X>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

RATNAWATI. **Van der Waals mixing rules for the Redlich-Kwong equation of state. Application for supercritical solubility modeling**. 2006. Disponível em: <<https://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/article/view/1485/1246>>. Acessado em: 19 jan. 2022.

REBELATTO, Evertan A. **Determinação de dados experimentais de equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas contendo dióxido de carbono supercrítico, etanol e l-lactídeo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2014.

REBELATTO, Evertan A. et al. **Determination of high-pressure phase equilibrium data of systems containing supercritical carbon dioxide and globalide**. ELSEVIER, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 166, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844620302473?casa_token=levukvjCEUsAAAAA:LcYOBb3bRQu8ViEwizlMPLziMA96q_8yloFt568E7Pbu5mw6yb4vrUn2k_MJoIo8oboY4vcR1Jl7>. Acessado em: 20 jan. 2022.

REBELATTO, Evertan A. et al. **High-pressure phase equilibrium data for systems containing carbon dioxide, ω -pentadecalactone, chloroform and water**. J. Chem. Thermodynamics, Vol. 122, 2018, p. 125–132.

REBELATTO, Evertan A. et al. **Phase behaviour of pseudoternary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone + dichloromethane) at different dichloromethane to x-pentadecalactone mass ratios.** J. Chem. Thermodynamics, Vol. 126, 2018, p. 55–62.

REBELATTO, Evertan A. et al. **High-pressure phase equilibrium data for the (carbon dioxide + L-lactide + ethanol) system.** J. Chem. Thermodynamics, Vol. 86, 2015, p. 37–42.

ROSSO, Sibebe R. Comim. et al. **Enzymatic synthesis of poly(ϵ -caprolactone) in supercritical carbon dioxide medium by means of a variable-volume view reactor.** ELSEVIER, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 79, 2013, p. 133–141. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844613000703?casa_token=2V_Z4xQJl2MAAAA:ilhcwuIHS0KCbyCE8l3yd2qAz9mSfrm114I5pMVEBs5ELhh6aq95SOg9_eCm-Srb-Ag9AWXqZaN>. Acessado em: 20 jan. 2022.

Rowlinson, J. e Swinton, F. **Liquids and liquids mixtures.** Butterworth & Co., SANTOS, Gabriel de O. **Equilíbrio de fases a altas pressões do sistema quaternário [dióxido de carbono + diclorometano + ϵ -caprolactona + poli(ϵ -caprolactona)] variando a composição de carbono e modelagem termodinâmica PC-SAFT.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2021.

SANTOS, Roseny Dinah. **Produção enzimática de poli(ϵ -caprolactona) em dióxido de carbono supercrítico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2011.

Schilt, Marcus A. van, et al. **High-pressure phase behavior of the system PCHC-CHO-CO₂ for the development of a solvent-free alternative toward polycarbonate production.** Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, 2005, p. 3363-3366. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie048790z>>. Acessado em: 14 fev. 2022.

Schneider, G.M. **Phase equilibria in fluid mixtures at high-pressure.** Adv. Chem. Phys., Vol. 17, 1970, p. 1-42.

Schneider, G.M. **Physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and fluid mixtures at high pressure.** in: E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds). Supercritical Fluids. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, p. 91-115.

Shin, Jungin; Lee, Youn-Woo; e Kim, Hwayong. **High-pressure phase behavior of carbon dioxide + heptadecafluorodecyl acrylate + poly(heptadecafluorodecyl acrylate) system.** J. Chem. Eng., Vol. 51, 2006, p. 1571-1575. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je060066v>>. Acessado em: 14 fev. 2022.

Staudt, Paula Bettio. **Nova equação cúbica de estado para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e óleos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2010. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/30140>>. Acessado em: 20 jan. 2022.

Subramanian, Bala; Rwski, Roger A.; Snavely, Kirk. **Pharmaceutical processing with supercritical carbon dioxide**. Estados Unidos, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 86, n. 8, 1997. Disponível em: <[https://www.jpharmsci.org/article/S0022-3549\(15\)50361-4/fulltext](https://www.jpharmsci.org/article/S0022-3549(15)50361-4/fulltext)>. Acessado em: 19 jan. 2022.

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

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.

Van Der Meulen, I. et al. **Copolymers from unsaturated macrolactones: Toward the design of cross-linked biodegradable polyesters**. Biomacromolecules, Vol. 12, n. 3, 2011, p. 837–843.

Van Der Meulen, Inge. et al. **Polymers from functional macrolactones as potential biomaterials: enzymatic ring opening polymerization, biodegradation, and biocompatibility**. American Chemical Society, Biomacromolecules, Vol. 9, 2009, p. 3404–3410. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm800898c?casa_token=EHINvAXGpVAAAAAA:D0lpuvLRNaVs4cxKNFFx7OIOnsS-YvDulu5zIZI-EcGmX7hdzn6MfX_Ik1_J9pCwy1wF5qqfwgwa-YQfGA>. Acessado em: 20 jan. 2022.

Vieira de Melo, S.A.B. **Desterpenação do óleo essencial de laranja usando CO₂ supercrítico**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro - RJ, 1997.

APÊNDICE A – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3)

Tabela 10 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 0,5:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4

w₁'	w₁	w₂	w₃
0,4251	0,3302	0,4467	0,2231
0,6241	0,5255	0,3166	0,1579
0,6941	0,6012	0,2650	0,1338
0,7354	0,6498	0,2338	0,1164
0,7775	0,6980	0,1997	0,1023
0,8254	0,7594	0,1606	0,0800
0,8783	0,8273	0,1147	0,0580
0,9119	0,8734	0,0844	0,0422
0,9479	0,9237	0,0507	0,0256
0,9733	0,9607	0,0263	0,0129

w₁' = fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano;

w₁ = fração mássica absoluta de dióxido de carbono;

w₂ = fração mássica absoluta de globalide;

w₃ = fração mássica absoluta de diclorometano.

Tabela 11 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5

w₁'	w₁	w₂	w₃
0,4259	0,2710	0,3653	0,3637
0,6242	0,4543	0,2735	0,2722
0,6946	0,5332	0,2344	0,2324
0,7336	0,5790	0,2103	0,2107
0,7783	0,6385	0,1819	0,1796
0,8220	0,6979	0,1511	0,1510
0,8603	0,7549	0,1225	0,1225
0,8997	0,8182	0,0912	0,0905
0,9441	0,8937	0,0530	0,0534
0,9737	0,9486	0,0257	0,0257

w₁' = fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano;

w₁ = fração mássica absoluta de dióxido de carbono;

w₂ = fração mássica absoluta de globalide;

w₃ = fração mássica absoluta de diclorometano.

Tabela 12 – Valores de composição absolutos para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + globalide (2) + diclorometano (3), para a razão mássica de diclorometano/globalide de 2:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 6

w_1'	w_1	w_2	w_3
0,4231	0,1963	0,2677	0,5360
0,6242	0,3566	0,2147	0,4287
0,6948	0,4306	0,1891	0,3803
0,7346	0,4800	0,1734	0,3466
0,7771	0,5371	0,1541	0,3089
0,8256	0,6119	0,1293	0,2588
0,8782	0,7059	0,0979	0,1961
0,9110	0,7735	0,0755	0,1510
0,9481	0,8594	0,0472	0,0934


w_1' = fração mássica de dióxido de carbono em base livre de diclorometano;

w_1 = fração mássica absoluta de dióxido de carbono;

w_2 = fração mássica absoluta de globalide;

w_3 = fração mássica absoluta de diclorometano.

ANEXO A – Especificação Técnica Habanolide

	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Revisão: 00 Data: Fevereiro, 2020
---	------------------------------	--------------------------------------

PRODUTO: HABANOLIDE

CÓDIGO: MP00210

CAS NUMERO: 111879-80-2

TESTES

SENSORIAL

APARÊNCIA

COR

ODOR

PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

DENSIDADE (20°C)

INDICE DE REFRAÇÃO (20°C)

PUREZA (%) GC

PONTO DE FULGOR (°C)

STATUS

ALERGENICO (FRAGRANCIAS) (IFRA)

ESPECIFICAÇÕES

LÍQUIDO

INCOLOR A LEVEMENTE AMARELO

MUSK COM LEVE NOTA METALICA

0,9600 a 0,9690

1,4780 a 1,4840

MIN. 90

161

NÃO

ARMAZENAGEM: TEMPERATURA AMBIENTE (RECOMENDADA 18 a 25°C). MANTER EM EMBALAGENS BEM FECHADAS, AREA LIMPA, SECA E VENTILADA, AO ABRIGO DA LUZ. NAO EXPOR LUZ SOLAR

VALIDADE: 24 MESES

EMBALAGENS: TAMBORES 200 L REVESTIMENTO EPOXI. BOMBONAS PEAD 50 L, 25 L, 5 L, 1 L E 0,5 L

GINGER FRAGRANCES & INGREDIENTS EIRELI. ROD. SP 101 Km 27,5 Nº 230-13190-000 MONTE MOR -SP.

FONE +55 19 3800 31 57 / 3800 31 56

ANEXO B – Especificação Técnica Diclorometano

NEONEspecificação Técnica do
Produto

Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda
 CNPJ:00.327.149/0003-41 I.E.:572.313.766.110
 Rua Ernesto Joaquim de Souza, 575
 CEP: 08655-805 - Chácara Primavera, Suzano-SP
 Tel:(11)2219-9999 Fax:(11)2219-9999

Nro. CAS	75-09-2	Fórmula Molecular	CH ₂ Cl ₂	Peso Molecular	84,93
----------	---------	-------------------	---------------------------------	----------------	-------

Nome	Diclorometano P.A	Versão	1	Validade	5 Anos
Ref. Bibliográfica	ACS 11ª Edição. Página 312 à 313				
Elaborado por	Leandro Viana	Data	09/08/2005		
Revisado por	Victor de Castro Cappelletto	Data	01/09/2017		
Aprovado por	Leandro Cappelletto	Data	01/09/2018		
Observações					

Determinação	Especificação
Teor	>= 99,5 %
Aparência	= Líquido límpido Incolor
Cor (APHA)	<= 10
Água (K.F.)	<= 0,05 %
Resíduo após evaporação	<= 0,005 %
Densidade (20°C)	entre 1,3200g/mL e 1,3320g/mL
Ácido titulável livre	<= 0,0005 meq/g
Halogenios livre (como Cl)	= Passa teste

Observações Gerais