

Juliane Costa Nascimento

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE
EQUILÍBRIO DE FASES DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO
DA POLI(ω -PENTADECALACTONA) A ALTAS PRESSÕES**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza
Coorientadores: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira. Dr. Evertan Antonio Rebelatto.

Florianópolis
2019

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

NASCIMENTO, JULIANE COSTA

Determinação experimental de dados de equilíbrio de fases da reação de polimerização da poli(ω -pentadecalactona) a altas pressões / Juliane Costa Nascimento ; orientador, Marcelo Lanza, coorientador, José Vladimir de Oliveira, coorientador, Evertan Antonio Rebelatto, 2019.

104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Polímeros biodegradáveis. 3. Equilíbrio de Fases. 4. Polimerização. I. Lanza, Marcelo. II. Oliveira, José Vladimir de. III. Rebelatto, Evertan Antonio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

Juliane Costa Nascimento

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE
EQUILÍBRIO DE FASES DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO
DA POLI(ω -PENTADECALACTONA) A ALTAS PRESSÕES**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 29 de março de 2019.

Prof.^a Dr.^a Sandra Regina Salvador Ferreira
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Lanza
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Papa Mattar Ndiaye
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr. Luiz Gustavo Gonçalves Rodrigues
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais, Raimundo Nonato Monteiro e Maridalva Nascimento, e ao meu irmão João Paulo Nascimento, os quais nunca mediram esforços para me proporcionar as condições para que eu alcançasse meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o qual sempre me amou e esteve ao meu lado, me proporcionando boas oportunidades e me rodeando de boas pessoas.

Aos meus pais, Raimundo Nonato Monteiro e Maridalva Nascimento, e ao meu irmão João Paulo Nascimento, os quais sempre me deram força e incentivo para trilhar os caminhos que escolhi.

À minha família, em especial a minha Tia Aparecida e meus primos Thiago e Hévila, primordiais para a adaptação na nova cidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Lanza, e coorientadores Prof. Dr. José Vladimir e Dr. Evertan Antonio Rebelatto, os quais foram fundamentais para a execução desse trabalho, contribuindo com inúmeras ideias, e muitas vezes sendo fonte de incentivo e paciência.

Ao Prof. Dr. Papa Mattar, pela sua imensa colaboração neste trabalho.

Aos amigos do LATESC, os quais abrilhantaram os dias de trabalho, por meio do companheirismo, parceria, risadas e pelas muitas conversas.

Aos amigos do mestrado, os quais dividiram comigo inúmeros momentos, fazendo com que a caminhada fosse mais fácil.

Aos amigos do Surf, pelos momentos de alegria e paz, e pelas palavras positivas durante esse período.

Aos amigos da IP-Trindade pela amizade e pelas muitas orações.

Aos meus amigos do Pará, em especial ao Marcelo, Elizafan, Geovane, Thais, Gabi, Cinthia, por sempre estarem presente mesmo longe, e pelas muitas palavras de conforto e encorajamento.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo ensino e pelo apoio financeiro que foi fundamental para o desenvolvimento do projeto do qual participei.

E por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Precisamos aprender com as ondas do mar, que fazem de cada recuo um novo impulso para continuar em movimento.
(Domingos Massa)

RESUMO

O mundo atual se caracteriza pelo consumo desenfreado de produtos, os quais devido a sua fonte ou processo de produção, acarretam em uma grande quantidade de resíduos, gerando problemas ambientais consideráveis. Por este motivo, existe uma busca cada vez maior por produtos e processos que sejam sustentáveis, causando uma menor degradação do meio ambiente, proporcionando segurança e sustentabilidade ao planeta. Nesse sentido, os polímeros biodegradáveis têm ganhado destaque, pois se apresentam como excelente alternativa aos polímeros convencionais, tendo como característica uma baixa toxicidade, são advindos de fontes renováveis, sendo facilmente degradados e apresentando inúmeras aplicações. Dentre eles, uma das mais investigadas é a poli(ω -pentadecalactona), a qual tem características semelhantes às do polietileno linear de alta densidade (PEAD), cumprindo assim inúmeras funções. O objetivo deste trabalho é compreender o comportamento das fases formadas durante a reação de polimerização da ω -pentadecalactona em meio supercrítico, por meio da determinação experimental dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas quaternários dióxido de carbono (CO_2) + clorofórmio (CLM) + ω -pentadecalactona (ω -PDL) + poli(ω -pentadecalactona) (PPDL), nas proporções 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 e 3:1 de CLM/ (PPDL + ω - PDL), temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. Em todos os sistemas foram observadas transições de fases de equilíbrio líquido-vapor – (Ponto de bolha). Percebeu-se que para pequenas proporções de cossolvente, a adição de polímero (até 10%) causa uma alteração na pressão necessária para se obter um sistema homogêneo, enquanto que para maiores proporções, não há variação nos valores de pressão. Além disso, foi possível notar um comportamento LCST (lower critical solution temperature), uma vez que as pressões aumentaram de acordo com o aumento da temperatura. Ademais, o aumento na quantidade de cossolvente, acarreta em menores pressões de transição. Os dados adquiridos tornam-se importantes, pois permitem determinar as melhores condições operacionais para se conduzir o processo de polimerização.

Palavras-chave: ω -Pentadecalactona. Equilíbrio de fases. Polimerização. Fluido supercrítico. Cossolvente.

ABSTRACT

The modern world is characterized by uncontrolled consumption of products, which due to their source or production process, there is a large amount of waste, generating considerable environmental problems. For this reason, there is a growing search for products and processes that are sustainable, causing less degradation of the environment, providing safety and sustainability to the planet. In this sense, the biodegradable polymers has gained focus, which are presented as an excellent alternative to conventional polymers, having the characteristic of low toxicity, coming from renewable sources, being easily degraded and presenting numerous applications. Among them, one of the most investigated is ω -pentadecalactone, which has characteristics similar to those of linear high density polyethylene (HDPE), fulfilling numerous functions. The objective of this work is to understand the phase behaviour during the polymerization reaction of ω -pentadecalactone in supercritical medium by experimentally determining the phase equilibrium data of the quaternary systems carbon dioxide + chloroform + ω -pentadecalactone + poly(ω -pentadecalactone) in the proportions 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 and 3:1 of CLM/ (PPDL + ω – PDL), and at temperatures of 50°C, 60°C, 70°C and 80°C. In all systems equilibrium phase transitions of the type liquid-vapour (bubble point) were observed. It has been found that for small proportions of cosolvents, the addition of polymer (up to 10%) causes a change in the pressure required to obtain a homogeneous system, whereas for greater proportions, there is not change in pressure values. In addition, it was possible to note an LCST (lower critical solution temperature) behavior, since the pressures increased according with the increased temperature. Furthermore, the increase in the amount of cosolvent results in lower transition pressures. The data acquired so far is important because they allow to determine the best operational conditions to conduct the polymerization process.

Keywords: ω – Pentadecalactone. Phase equilibrium. Polymerization. Supercritical fluid. Cosolvents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da ω -pentadecalactona (PDL) aplicada na síntese enzimática da poli(ω -pentadecalactona) (PPDL).	32
Figura 2 – Comparação da estrutura do Polietileno linear de alta densidade (PEAD) e da Poli - ω -pentadecalactona (PPDL).	32
Figura 3 – Diagrama P-T de um componente puro	37
Figura 4 – Diagramas de fases binários	42
Figura 5 – Diagrama de fases tipo I: Superfície P-T-z e projeção P-T do ELV.	44
Figura 6 – Diagramas de Fases tipo II: Projeções P-x, P-T e T-x.	45
Figura 7 – Diagramas de Fases Tipo III : Projeções P-x, P-T e T-x.....	47
Figura 8 – Diagrama de Fases tipo V: Projeções P-x, P-T e T-x.....	49
Figura 9 – Diagrama de fases do sistema etileno/metanol	49
Figura 10 – Aparato experimental.....	54
Figura 11 – Unidade de equilíbrio.....	56
Figura 12 – Célula de equilíbrio e suas peças a) visão frontal célula de equilíbrio b) visão lateral célula de equilíbrio c) pistão d) roscas superior e inferior	57
Figura 13 – Equilíbrio líquido vapor – Ponto de bolha	59
Figura 14 – Diagrama P-x: Transição liquido-fluido	60
Figura 15 – Diagrama P- w_4 para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).....	66
Figura 16 – Diagrama P - w_4 para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).....	68
Figura 17 – Diagrama P- w_4 para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).....	71
Figura 18 – Diagrama P- w_4 para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).....	73
Figura 19 – Diagrama P- w_4 para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL	

+ PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).....	75
Figura 20 – Diagrama P-T para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω-PDL + PPDL), nas composições de polímero em relação ao monômero de 0,0 (●), 0,025 (●), 0,05 (●), 0,075 (●) e 0,1 (●).....	76
Figura 21 – Diagrama P-T para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω-PDL + PPDL), nas composições de polímero em relação ao monômero de 0,0 (●), 0,025 (●), 0,05 (●), 0,075 (●) e 0,1 (●).....	76
Figura 22 – Diagrama P-w' ₄ para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (⊞), 1:1 (○), 2:1 (◇) e 3:1 (⊕) de CLM / (ω-PDL + PPDL), para a temperatura de 50 °C.....	78
Figura 23 – Diagrama P-w' ₄ para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (⊞), 1:1 (○), 2:1 (◇) e 3:1 (⊕) de CLM / (ω-PDL + PPDL), para a temperatura de 60 °C.....	79
Figura 24 – Diagrama P-w' ₄ para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (⊞), 1:1 (○), 2:1 (◇) e 3:1 (⊕) de CLM / (ω-PDL + PPDL), para a temperatura de 70 °C.....	80
Figura 25 – Diagrama P-w' ₄ para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (⊞), 1:1 (○), 2:1 (◇) e 3:1 (⊕) de CLM / (ω-PDL + PPDL), para a temperatura de 80 °C.....	81
Figura 26 – Diagrama P-T para o sistema ternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) e quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas frações mássicas de PPDL de 0% (Δ) e 10% (Δ), respectivamente, nas razões mássicas CLM / (PPDL + ω – PDL) de 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (⊞), 1:1 (○), 2:1 (◇) e 3:1 (⊕).....	82
Figura 27 – Diagrama P- w' ₁ a comparando os dados deste trabalho (▲) com os de Rebelatto et al. (2018c) (▲) para o sistema ternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), nas razões mássicas CLM / (PPDL + ω – PDL) a) 0,5:1, b) 1:1 e c) 2:1, nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆), representando a composição de 0% de PPDL.....	84

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 – Esquematização da Metodologia	61
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos componentes do sistema	53
Tabela 2 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	64
Tabela 3 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	65
Tabela 4 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	66
Tabela 5 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	67
Tabela 6 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	69
Tabela 7 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	70
Tabela 8 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	71
Tabela 9 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	72
Tabela 10 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	73
Tabela 11 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO ₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A^{pert} – Energia de Helmholtz de um sistema de perturbação
 A^{ref} – Energia de Helmholtz de um sistema de referência
 A^{res} – Energia livre de Helmholtz residual
Asp – Aspartato
assoc – Associação entre as moléculas
disp – Dispersão
ELL – Equilíbrio líquido líquido
ELV – Equilíbrio líquido vapor
e-ROP – Enzymatic Ring Opening Polymerization (Polimerização enzimática via abertura do anel)
FSC – Fluidos supercríticos
hc – Fluido de cadeias rígidas
His – Histidina
LCEP – Lower Critical End Point (Ponto Crítico Terminal Inferior)
LCST – Lower Critical Solution Temperature
MEA – Enzyme activated monomer complex
P[3HB] – Poli (hidroxibutirato)
PCL – Poli (ϵ -caprolactona)
PCL – Polímero de cadeia curta
PC-SAFT – Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (Teoria estatística de fluidos associativos com cadeia perturbada)
PDL – Pentadecalactona
PPDL – Poli(ω -pentadecalactona)
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno linear de alta densidade
PET – Poli (tereftalato de etileno)
PGA – Poli (ácido glicólico)
PGLA – Poli (ácido glicólico-ácido láctico)
PLA – Poli (ácido láctico)
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PVC – Poli (cloreto de vinila)
ROP – Ring Opening Polymerization (Polimerização via abertura de anel)
SAFT – Statistical Associating Fluid Theory (Teoria estatística de fluidos associativos)
Ser – Serina
UCEP – Upper Critical End Point (Ponto Crítico Terminal Superior)
UCST – Upper Critical Solution Temperature

w'_4 – Fração mássica de polímero em relação ao monômero

w'_1 – Fração mássica de dióxido de carbono em base livre de clorofórmio.

w_1 – Fração mássica de dióxido de carbono

w_2 – Fração mássica de clorofórmio

w_3 – Fração mássica de ω -pentadecalactona

w_4 – Fração mássica de Poli(ω -pentadecalactona)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS.....	28
1.1.1 Objetivo geral	28
1.1.2 Objetivos específicos.....	28
2 REFERENCIAL TEÓRICO	29
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	29
2.1.1 Poli (ω – Pentadecalactona).....	31
2.1.2 Polimerização.....	33
2.1.3 Polimerização enzimática via abertura do anel	34
2.2 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	36
2.3 COMPORTAMENTO DE FASES	38
2.3.1 Diagramas de fases binário.....	41
2.3.1.1 Diagramas de Fases do Tipo I	43
2.3.1.2 Diagramas de Fases do Tipo II	44
2.3.1.3 Diagramas de Fases do Tipo III.....	46
2.3.1.4 Diagramas de Fases do Tipo IV	47
2.3.1.5 Diagramas de Fases do Tipo V	48
2.3.1.6 Diagramas de Fases do Tipo VI	50
2.4 ESTUDOS RELACIONADOS	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 MATERIAIS	53
3.2 APARATO EXPERIMENTAL.....	53
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5 CONCLUSÃO	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

O mundo atual se caracteriza pelo consumo desenfreado de produtos, os quais devido a sua fonte ou processo de produção acarretam em uma grande quantidade de resíduos, gerando problemas ambientais consideráveis. Nesse sentido, algo que se enquadra nessa descrição são os polímeros (KUMAR et al., 2010), os quais tem um consumo cada vez maior, pelo fato de apresentarem propriedades que os permitem ter uma grande variedade de aplicações, podendo ser utilizados na área de embalagens, eletrodomésticos, medicina, agricultura, dentre outros (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008). No entanto, o grande problema se encontra no fato de que a maioria desses polímeros como o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC), advém de substâncias petroquímicas e têm como característica a resistência à degradação natural quando descartados no meio ambiente, gerando assim uma grande quantidade de resíduos (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998).

Por esse motivo, existe uma busca cada vez maior por produtos e processos que sejam sustentáveis, causando uma menor degradação do meio ambiente, proporcionando segurança e sustentabilidade ao planeta (ATES; THORNTON; HEISE, 2011). É a ideia de produzir e avançar tecnologicamente andando lado a lado com a preocupação de um futuro mais sustentável (LIMA; SOUZA, 2011).

Existem diversos países que já enxergam a necessidade de uma política ambiental no que diz respeito aos resíduos não degradáveis, colocando-os assim dentro do princípio dos 3R: reduzir a periculosidade do resíduo, reutilizar quando possível e reciclar para a produção de novos produtos (DOTY, 2005).

Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis têm ganhado muito destaque. Estes podem ser degradados por microrganismos como bactérias, fungos e algas (Norma ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Além disso, as cadeias poliméricas podem ser quebradas por hidrólise química, formando moléculas de menor massa molar, que posteriormente são assimilados pelos microrganismos (LI, 1999).

A pesquisa por esses polímeros, dentre os fatores que foram citados acima, também foi impulsionada pelo surgimento de tecnologias como a engenharia de tecidos, a medicina regenerativa, a terapia gênica,

a liberação controlada de drogas e a biotecnologia (AZEVEDO, 2003). Nessas áreas, eles apresentam vantagens como a capacidade de serem produzidos com propriedades mecânicas específicas, como o desenvolvimento de matrizes para o crescimento de células específicas e a degradação cinética adaptada a várias aplicações (PACHENCE; BOHRER; KOHN, 2007).

A produção de polímeros a partir de monômeros renováveis é uma excelente alternativa no mundo em que vivemos, e é um campo em desenvolvimento que tem ganhado espaço na indústria, devido a sua utilização em diversos setores, como por exemplo, na produção de embalagens biodegradáveis (PESSANHA, 2016). No entanto, ainda são necessárias inúmeras pesquisas para o desenvolvimento e aperfeiçoamento destes polímeros, de modo que eles atendam a necessidade do mercado, e tenham um custo e desempenho competitivo, para que possam substituir os polímeros advindos de fontes fósseis (ATES; THORNTON; HEISE, 2011; REBELATTO, 2014).

Dentre esses polímeros, ganham destaque os poliésteres produzidos por meio de monômeros como lactonas e macrolactonas, sendo uma das mais investigadas a 15-pentadecanolide, também conhecida como ω -pentadecalactona (ω -PDL) (GEUS et al., 2010). Esta macrolactona é atóxica e natural, sendo obtida a partir do óleo da raiz da planta *Angelica archangelica* (MCGINTY; LETIZIA; API, 2011), que além de ter a vantagem de ser biodegradável, apresenta características físicas, mecânicas e de cristalização muito semelhantes às do polietileno linear de alta densidade (PEAD), polímero já muito bem estabelecido, e que supre inúmeras necessidades no mercado, cumprindo as mais diversas funções (CAI et al., 2010).

A ω -PDL é um excelente substituinte de monômeros advindos de fontes petroquímicas, tendo um vasto uso em fragrâncias, xampus, cosméticos e produtos para limpeza e podendo ser usada como matéria-prima na indústria química e farmacêutica (GEUS et al., 2010). Quando feita a polimerização deste grupo, ainda podem ser adicionados à cadeia polimérica, grupos de interesse, que reduzam a cristalinidade e hidrofobicidade, tornando-o apto para aplicações biomédicas específicas (WEBB et al., 1998).

Por este e outros motivos, a polimerização da ω -PDL tem sido alvo de muitas pesquisas (BISHT et al., 1997; MEE, et al., 2006; CAI et al., 2010; POLLONI et al, 2016). Diversos estudos têm sido realizados com o intuito de aprimorar esse processo, principalmente no que diz respeito ao uso do tolueno, empregado como solvente da reação. O

tolueno é extremamente tóxico, e quando em contato com o ser humano pode causar problemas no sistema nervoso central e disfunções cerebrais, além da poluição ambiental causada pelo mesmo quando descartado incorretamente (KISHI et al., 1993; DELEU, 2000; WINSHWE; FUJIMAKI, 2010). Em vista disso, uma categoria de solventes que tem ganhado destaque é a dos fluidos supercríticos. Eles apresentam uma dualidade próximo ao ponto crítico, a saber: propriedades de gases, como alta difusividade e baixa viscosidade e propriedade de líquido como densidade (LOEKER et al., 2004). Ademais, existe a facilidade de sua remoção do produto final por meio da redução da pressão; a sua multifuncionalidade de propriedades físico-químicas, permitindo o seu uso em reações químicas ou solubilização seletiva de espécies; e a possibilidade de combinar reação e separação dentro de um processo integrado (XU; WAGNER; DAHMEN, 2003; BERGEOT, 2004; LOEKER et al., 2004). Dentre eles, destaca-se o dióxido de carbono supercrítico. Ele é um solvente não polar, que pode atuar como um substituto de solventes orgânicos tóxicos, por ser não tóxico, não inflamável, apresentar um baixo custo, e ter uma alta disponibilidade. Além disso, ele apresenta características que auxiliam no transporte e que podem agilizar a transferência de massa em reações enzimáticas; e a possibilidade de reciclagem (ANDRADE, 2008). Um dos pontos fundamentais no processo de polimerização é o estudo e o entendimento do equilíbrio de fases de sistemas poliméricos, o qual depende, dentre outros fatores, das interações energéticas e da diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e de solvente (COSTA, 2009).

O conhecimento deste equilíbrio é importante, pois o mesmo auxilia na determinação das composições do meio reacional, que controlam as taxas de reação de polimerização e a estrutura molecular do polímero resultante. Mais ainda, é importante também modelar e prever o comportamento de fases em todos os estágios de produção do polímero, pois isso é indispensável para o controle de suas propriedades (COSTA, 2009).

Dessa forma, estudar o equilíbrio de fases do processo de polimerização se faz essencial, uma vez que é uma condição para o planejamento, avaliação e interpretação das condições ideais de otimização de plantas de produção (COSTA, 2009).

Já existem diversas pesquisas com esse objetivo. No entanto, geralmente são estudados sistemas que têm em sua composição o solvente, cossolvente se utilizado, e monômero ou polímero. Mas, de acordo com que acontece a reação, o monômero vai se transformando

em polímero, a composição do sistema vai mudando, e consequentemente pode ir mudando também o equilíbrio de fases do mesmo. Dessa forma, a ideia deste trabalho se justifica exatamente nesse ponto. A intenção é justamente realizar um estudo ainda mais aprofundado, perpassando pelas várias etapas do processo. Em outras palavras, realizar o estudo do equilíbrio de fases das diversas conversões durante o processo de polimerização.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar a reação de polimerização da ω -pentadecalactona em meio supercrítico, por meio da determinação experimental dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas quaternários poli(ω -pentadecalactona) + ω -pentadecalactona + dióxido de carbono + clorofórmio.

1.1.2 Objetivos específicos

a) Determinar experimentalmente dados de equilíbrio de fases do sistema quaternário dióxido de carbono + clorofórmio + ω -pentadecalactona + poli(ω -pentadecalactona) + variando a quantidade mássica de polímero em relação ao monômero (0% a 10%), simulando assim as diversas etapas da reação de polimerização;

b) Avaliar o efeito da conversão do monômero em polímero no comportamento de fases;

c) Avaliar o efeito da adição de cossolvente no comportamento de fases em estudo;

d) Determinar experimentalmente dados de equilíbrio de fases do sistema quaternário dióxido de carbono + clorofórmio + ω -pentadecalactona + poli(ω -pentadecalactona) nas seguintes proporções clorofórmio/ (ω -pentadecalactona + poli(ω -pentadecalactona)) 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 3:1, nas temperaturas de 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros (poli = muitos, meros = partes) são macromoléculas compostas de inúmeras unidades de repetição conhecidas como monômeros, os quais se ligam por ligações covalentes, por meio de reações de polimerização (SARDELA; MATEUS, 1991). Eles podem ser classificados por sua estrutura química, interações intra e intermoleculares, e além disso, pela sua natureza e composição. Eles têm um papel relevante na sociedade moderna, e devido ao avanço tecnológico, eles estão manifestos em quase todos os setores da economia, tais quais: medicina, agricultura, construção civil, embalagens, eletrodomésticos, automotivo, entre outros. (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008; BENDER, 2014).

Devido aos princípios da Química Verde, ao esgotamento de fontes fósseis e o seu alto custo, há uma preocupação cada vez maior por produtos que causem um menor impacto ambiental e que advenham de outras fontes. Neste âmbito, algo que têm ganhado destaque são os polímeros biodegradáveis. Eles são uma excelente alternativa como substitutos dos polímeros convencionais, se apresentando com uma baixa toxicidade, obtidos de fontes renováveis, sendo facilmente degradados e apresentando inúmeras aplicações (BRITO, 2011; CAOVIILLA, 2012). Têm sua maior utilidade na área biomédica, como na recuperação de tecidos e ossos; e farmacêutica, na liberação controlada de fármacos. Além disso, também tem suas funções nas áreas de agricultura, microeletrônica, embalagens e outros (CHANDRA, 1998; GROSS; KALRA, 2002).

Os polímeros biodegradáveis são classificados em naturais e sintéticos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Os naturais advêm de sínteses por microrganismos e/ou plantas. Esses, com frequência, provêm de reações de polimerização em cadeia, por meio de reações catalisadas por enzimas a partir de monômeros ativados, e são formados dentro das células por processos metabólicos complexos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Como exemplo, têm-se: poli (hidroxibutirato) (P[3HB]); amido de milho, trigo, mandioca, batata; óleos de semente de linhaça; fibras lignocelulósicas, entre outros (SILVA; SILVA, 2003).

Eles apresentam como vantagens o fato de serem susceptíveis a degradação proteolítica, de possuírem a habilidade na concessão da adesão das células e suas funções na estrutura do polímero, e de

conseguir se remodelar de forma natural. No entanto, existe uma certa dificuldade em sua purificação, o que acaba restringindo a sua aplicação (NAIR; LAURENCIN, 2007; LIU; HOLZWARTH; MA, 2012).

Em contrapartida, os polímeros sintéticos apresentam como vantagem o fato de serem altamente flexíveis no que diz respeito ao processamento, podendo assim direcionar as suas características para uma determinada aplicabilidade (NAIR; LAURENCIN, 2007; LIU; HOLZWARTH; MA, 2012). Eles podem ser obtidos por meio de processos industriais, mais precisamente a partir de processos de policondensação e poliadição de monômeros derivados da biomassa (ODIAN, 2004).

O seu uso na engenharia de tecidos, na medicina regenerativa, na terapia gênica, na liberação controlada de drogas e na bionanotecnologia, fizeram com que houvesse um grande incentivo na pesquisa destes polímeros sintetizados a partir de fontes renováveis. Seu emprego na área biomédica deriva do fato de ele ser biocompatível, ou seja, ser atóxico, não mutagênico, não alérgico e livre de contaminantes. Além disso, é importante que seja bioreabsorvível e não provoque reações imunológicas adversas no corpo humano, sendo seus produtos de degradação não maléficos (ZHANG; JIANG; ZHU, 2006; AHMED; VARSHNEY, 2010).

A biocompatibilidade diz respeito ao desempenho de um material com um tecido hospedeiro visando uma aplicação específica. Neste caso, de modo que não tenha reações inflamatórias e não manifeste citotoxicidade ou imunogenicidade (AZEVEDO, 2003; BARBANTI; ZAVAGLIA; DUEK, 2005; LINCE; MARCHISIO; BARRESI, 2008). A biorreabsorção concerne a eliminação do material por meio de rotas metabólicas do organismo. Assim, os polímeros são absorvidos *in vivo*, após reduzirem o seu tamanho, passando pelo processo de degradação (AZEVEDO, 2003). E por fim, a biodegradação refere-se aos materiais que devido à degradação molecular, sofrem dispersão *in vivo*. Ou seja, eles podem ser atacados por células e enzimas do organismo formando fragmentos que podem ser removidos do seu local de ação, mas não necessariamente do organismo (REZWAN et al., 2006).

Essas características permitem que os mesmos possam ser usados, por exemplo, na recuperação de tecidos danificados por doenças ou acidentes, sendo suporte no crescimento de células e formação de um novo tecido *in vivo*, tendo como vantagem a diminuição na quantidade de cirurgias a realizar, um menor tempo de recuperação e diminuindo o risco de infecção (SILVA, 2009). Ou seja, a ideia é formar materiais que

possam ser utilizados com uma determinada finalidade no corpo humano, mas que possa ser descartado do organismo após cumprir a sua função, sem com que haja danos colaterais (VERT, 2009).

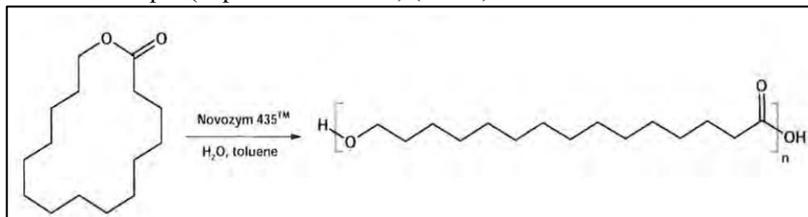
Uma outra aplicação dos biopolímeros é na produção de embalagens biodegradáveis. Estas, além de reduzir o consumo de materiais advindos de fontes não renováveis, têm como característica o fato de manter a qualidade e prolongar a validade comercial dos alimentos (THARANATHAN, 2003). No entanto, ainda existem alguns pontos que são importantes e que deixam a desejar no produto em questão, como a instabilidade durante o processamento e as pobres características mecânicas (MOHANTY; MIRSA; DRZAL, 2002). Estas últimas, em alguns casos, podem ser melhoradas por meio da utilização de aditivos, como os agentes plastificantes; uso de dois ou mais biopolímeros para a produção da embalagem, com o intuito de agregar as propriedades de interesse (ROCHA et al., 2014); ou ainda, o uso de nanopartículas, para aperfeiçoar o seu desempenho e aplicabilidade (AZEREDO et al., 2012).

Os polímeros mais utilizados são o poli (ácido lático) (PLA), poli (ácido glicólico) (PGA), poli (ácido glicólico-ácido lático) (PGLA) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL). Estes são poliésteres alifáticos biodegradáveis (compostos não cíclicos), os quais tem como característica o fato de dispor de cadeias carbônicas hidrolisáveis e serem os mais facilmente biodegradáveis quando comparado aos outros polímeros sintéticos (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998; CHANDRA; RUSTGI, 1998).

2.1.1 Poli (ω -Pentadecalactona)

A poli(ω -pentadecalactona) é um poliéster alifático composto por 14 unidades de metileno interligadas entre si e um grupamento éster. É um polímero cristalino, que apresenta uma boa termoestabilidade, com temperatura de fusão em torno de 100 °C e temperatura de transição vítrea muito abaixo da temperatura ambiente (LEBEDEV; YEVSTROPOV, 1984; SKOGLUND; FRANSSON, 1998; FOCARETE et al., 2001). Sua estrutura, bem como o seu monômero correspondente podem ser visualizados na Figura 1 (GEUS, 2007).

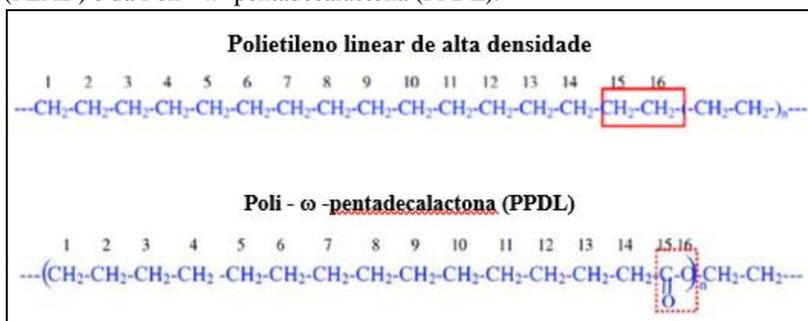
Figura 1 – Estrutura da ω -pentadecalactona (PDL) aplicada na síntese enzimática da poli(ω -pentadecalactona) (PPDL).



Fonte: Geus (2007).

Vale ressaltar que existe uma grande semelhança, no que diz respeito a estrutura, com o polietileno linear de alta densidade (PEAD), polímero vastamente utilizado na indústria. No entanto, como mostra a Figura 2, sua diferença está justamente no fato de a PPDL possuir um grupamento éster, o que lhe confere a capacidade de ser biodegradável, sendo a quebra de sua cadeia obtida a partir de simples reações de hidrólise enzimática, resultando em menores blocos monoméricos (CAI et al., 2010).

Figura 2 – Comparação da estrutura do Polietileno linear de alta densidade (PEAD) e da Poli - ω -pentadecalactona (PPDL).



Fonte: Adaptado Cai et al (2010).

Além disso, a PPDL é utilizada para aplicações biomédicas como sutura, dispositivos ortopédicos, liberação controlada de fármacos, engenharia de tecidos, entre outros (ALBERTSSON; VARMA, 2003). E mais, ela se mostra ainda mais interessante em sutura interna e reparo ósseos que demandem um longo tempo, pois seu caráter hidrofóbico e a sua alta cristalinidade acabam por retardar o processo de degradação (GEUS, 2007). Muitas vezes, com o intuito de acelerar este processo,

são sintetizados copolímeros aleatórios para reduzir a cristalinidade, e dependendo do comonômero utilizado, introduzir mais segmentos hidrofílicos na estrutura do polímero (HE et al., 2003).

O monômero ω -pentadecalactona utilizado para a síntese do polímero em questão pode ser encontrado na natureza de forma abundante no óleo da raiz de *Angelica archangelica* (MCGINTY; LETIZIA; API, 2011). É um produto químico muito usado na indústria de fragrâncias, como essência de almíscar em perfumarias e como aroma em filtros de cigarro (KRAFT et al., 2000). Além disso, também é usado em produtos de limpeza e detergentes (MCGINTY; LETIZIA; API, 2011). É um produto disponível em grandes quantidades no mercado, pelo fato de ser classificado como “*ecofriendly*”, o que acarretou em um maior desenvolvimento de rotas sintéticas aperfeiçoadas e um aumento em sua demanda (PANTEN; SURBURG; HÖLSCHER, 2008).

2.1.2 Polimerização

A polimerização pode ser obtida por meio de dois mecanismos: policondensação e polimerização por abertura de anel (*Ring – Opening – Polimerization*, ROP) (GROSS; KALRA; KUMAR, 2001).

A policondensação ou polimerização em etapas advém de consecutivas condensações de grupos funcionais reativos, as quais findam na formação da cadeia polimérica. Como exemplo, têm-se os poliésteres, que resultam de reações de diácidos com dióis. Esses dois últimos permitem a obtenção de um grande número de polímeros com propriedades específicas (BILLMEYER, 1984; ELIAS, 1997; ODIAN, 2004). No entanto, para se ter uma alta taxa de conversão e polímeros com alta massa molar, é necessário um elevado gasto energético e tempo, além das condições de processo mais rigorosas (ROBERT; MONTIGNY; THOMAS, 2011).

Já a ROP, que geralmente ocorre por reação em cadeias, é possível se ter um maior controle do processo, permitindo obter polímeros específicos em condições mais brandas, ou seja, com um menor tempo de reação e com temperaturas mais baixas. Além disso, ela também manifesta um comportamento mais estável da estequiometria e durante o processo não é necessário a retirada da água, uma vez que a síntese não resulta em sub-produtos (JÉROME; LECOMTE, 2008; GUILLAUME et al., 2012).

Este último é um excelente método usado para a formação de poliésteres advindos de lactonas, lactídeos, carbonatos, fosfatos e tioésteres cíclicos, pois se apresenta bem apropriado para a engenharia macromolecular da produção de homo e copolímeros das mais diversas estruturas, além de permitir o controle da distribuição molar (JÉROME; LECOMTE, 2008; AJELLAL et al., 2010; COADY et al., 2010).

No entanto, na maioria das vezes são utilizados catalisadores organometálicos, os quais tem em sua composição metais pesados, tais quais Zn, Al, Sn, Ge, entre outros, que são tóxicos a natureza e nocivos ao ser humano (ALBERTSSON; VARMA, 2003). Dessa forma, sabendo da necessidade de processos ecologicamente corretos e a busca por produtos não contaminados, dentre outras utilizações, para serem usados para a aplicação biomédica e farmacêutica, surge a polimerização enzimática. Esta tem como base as enzimas, as quais atuam como catalisadores naturais, atóxicos e biocompatíveis, proporcionando assim um processo limpo e ecologicamente correto, e, portanto, sendo um melhor candidato para a produção de materiais poliméricos por meio de ROP (KOBAYASHI; UYAMA; KIMURA, 2001; VARMA et al., 2005; THURECHT et al., 2006; ALBERTSSON et al., 2008).

2.1.3 Polimerização enzimática via abertura do anel

Atualmente, algo que tem sido alvo de pesquisas e que vem se desenvolvendo de forma acelerada é a polimerização via catálise enzimática (do inglês *enzymatic – Ring – Opening – Polymerization*, e-ROP). O interesse por ela advém justamente do ponto de vista ecológico e da produção de materiais biodegradáveis.

Nesse sentido, na síntese de poliésteres a partir de e-ROP e até mesmo de policondensação as enzimas mais utilizadas são as lipases. Isso acontece pelo fato delas catalisarem de maneira eficaz a formação da ligação éster. Além disso, o uso delas na síntese de polímeros acarreta em: condições amenas de reação, no que diz respeito a temperatura, pressão, pH e atividade catalítica; ausência de solventes orgânicos; possibilidade de reciclagem e reutilização do catalisador; catálise de reações de hidrólise e esterificação, entre outros (ALBERTSSON; VARMA, 2003; ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008; KOBAYASHI; MAKINO, 2009).

Dentro das enzimas, a mais utilizada para e-ROP de lactonas e macrolactonas é a Novozym 435, fração B da lipase *Candida antarctica*.

Ela é a enzima de maior aplicação na química orgânica, pelo fato de ser um catalisador versátil, estável termicamente, e podendo ser utilizada tanto em ambientes aquosos como orgânicos (GEUS, 2007; ZHANG et al., 2014).

A polimerização via catálise enzimática tem progredido de forma acelerada. No entanto, geralmente, são utilizados solventes orgânicos como tolueno, heptano, 1,4-dioxano, diisopropil éter, entre outros (KOBAYASHI, 2010), o que é um problema, visto o impacto ambiental e o risco ao ser humano (JUAIS, 2009). Nesse sentido, já existem diversos estudos a respeito de síntese empregando lipases em meio com líquidos iônicos (UYAMA; TAKAMOTO; KOBAYASHI, 2002), água (NAMEKAWA; UYAMA; KOBAYASHI, 1998; TADEN; ANTONIETTI; LANDFÉSTER, 2003) e dióxido de carbono supercrítico (LOEKER et al., 2004). No presente trabalho, será dada ênfase neste último.

Uyama, Takeya e Kobayashi (1993) foram os responsáveis pelos primeiros trabalhos referentes a síntese de poliésteres por e-ROP. Eles fizeram a polimerização da ϵ -caprolactona catalisada por lipase de *Pseudomonas fluorescens*, utilizando uma temperatura de 60 °C, por um período de 10 dias de reação. Como resultado, foram obtidos materiais com massas molares de até 3700g mol⁻¹, e assim pôde-se concluir a viabilidade deste tipo de polimerização.

Kobayashi et al. (2001) fizeram uma investigação sobre as pesquisas mais relevantes no que diz respeito as diversas lipases utilizadas no processo de polimerização. As lipases foram as *Candida antarctica*, *Candida rugosa* e de *Pseudomonas sp.* responsáveis pela polimerização, dentre outros, dos monômeros cíclicos como a β -propiolactona (anel com 4 membros), γ -butirolactona (anel com 5 membros), δ -valerolactona (anel com 6 membros), ϵ -caprolactona (anel de 7 membros).

Existem diversos estudos relacionados a síntese de poliésteres por meio da utilização de enzimas como catalisadores (GROSS; KALRA; KUMAR, 2001; KOBAYASHI; MAKINO, 2009; MILETIC; NASTASOVIC; LOOS, 2012; COMIM, 2012). Quando se trata da PDDL, polímero de estudo deste trabalho, Bisht et al. (1997) fizeram a síntese via abertura do anel da PDDL, utilizando como catalisadores diferentes lipases. Eles concluíram que as enzimas imobilizadas apresentavam um maior rendimento quando comparada as enzimas livres, pois os polímeros obtidos tinham uma maior massa molar média.

E além disso, a enzima que mais se destacou nesse processo foi a *Pseudomonas* sp.

Inúmeros trabalhos referentes a polimerização por abertura do anel da PPDL são encontrados na literatura (BISHT et al., 1997; CAI et al., 2010; FOCARETE et al., 2001; GEUS et al., 2010; KORZHIKOV et al., 2013; SIMPSON et al., 2008; MEE et al., 2006; MEULEN et al., 2008). No entanto, nesses processos geralmente é utilizado como solvente o tolueno, o qual é extremamente nocivo à saúde humana além de também ser prejudicial ao meio ambiente. Nesse contexto, algo que surge como alternativa, são os fluidos supercríticos, dentre os quais o mais utilizado é o dióxido de carbono.

Rosso et al. (2013) fez um estudo da polimerização enzimática da ϵ -caprolactona em dióxido de carbono supercrítico. Ele concluiu que a concentração de enzima é proporcional ao rendimento, massa molar e índice de polidispersão; ou seja, quanto maior a concentração, maior os outros parâmetros também. Além disso, foi possível notar a influência na massa molar média devido a razão solvente/monômero. E também, foi possível identificar um rendimento das reações em torno de 90%.

Polloni et al. (2016) estudou pela primeira vez a polimerização via e-ROP da PDL utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. Além disso, com o intuito de reduzir as pressões de transição, foi adicionado ao sistema cossolventes, a saber clorofórmio e diclorometano. Foi possível examinar a influência da razão mássica de cossolvente/monômero em função do rendimento, o qual se mostrou superior quando comparado ao que foi utilizado apenas CO₂.

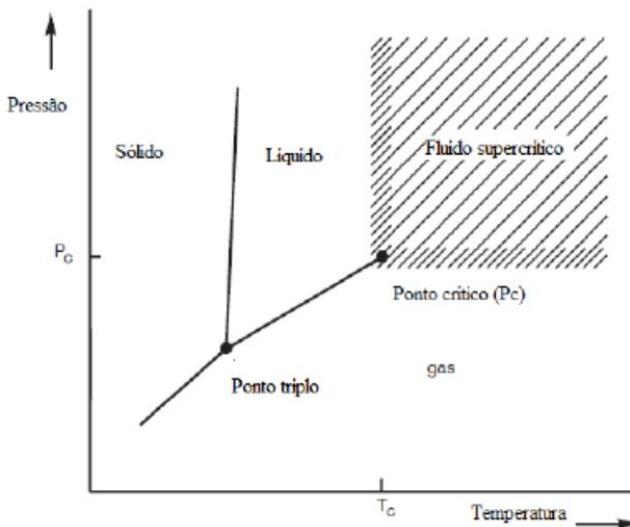
2.2 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Os fluidos supercríticos (FSC) se apresentam como uma excelente alternativa a redução do uso de solventes orgânicos (JÉROME; LECOMTE, 2008), além de serem interessantes devido a crescente conscientização no que diz respeito a saúde pública e ambiental, as normas relacionadas aos tratamentos de resíduos químicos e a necessidade do uso de tecnologias limpas que estejam de acordo com as exigências da química verde (BREET; NORTJÉ; VAN GREUNING, 2011). Por esses e outros motivos, o desenvolvimento de tecnologias com fluidos supercríticos tem estado em constante expansão e já se encontra em inúmeros setores industriais (SANTOS, 2012).

O fluido supercrítico pode ser definido como qualquer substância que esteja acima de suas temperatura (T_c) e pressão críticas (P_c), cuja

densidade se aproxima dos valores críticos (DARR; POLIAKOFF, 1999), como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Diagrama P-T de um componente puro.



Fonte: Adaptado de Mukhopadhyay (2000).

Na região supercrítica, o fluido tem comportamentos tanto de líquido quanto de gás, mas na realidade, é uma mistura dos dois. O sistema tem uma pressão que é o bastante para impossibilitar a substância de se tornar vapor, mas também possui uma grande mobilidade molecular devido as altas temperaturas (BRUNNER, 2005). O FSC apresenta propriedades como baixa viscosidade e alta difusividade, características estas de gases, as quais conferem um grande poder de transporte. E simultaneamente, apresenta uma densidade similar ao líquido, manifestando características que o permitem atuar como solvente. Nesse sentido, quanto maior a pressão aplicada ao fluido, maior o poder de dissolução dele (ARVANITOYANNIS; VARZAKAS, 2008; SACCHETIN, 2012).

Essas peculiaridades, bem como a fácil manipulação das propriedades físicas do fluido, por meio de ajustes operacionais como pressão e temperatura, permitem assim um melhor controle da velocidade da reação de polimerização, facilitando a remoção do solvente após a reação, fazendo dele uma excelente alternativa para a produção de materiais de interesse tecnológico e industrial (REZAEI; TEMELLI; JENAB, 2007; SACCHETIN, 2012; SILVEIRA, 2014).

É de suma importância o cuidado na hora da escolha do fluido para uma determinada aplicação, pois isso interfere no tempo do processo e conseqüentemente na eficiência do mesmo (MAYO; KOMPELLA, 2007). Por exemplo, a água é um composto que possui propriedades críticas muito elevadas, o que dificulta o seu uso em processos envolvendo moléculas de interesse, como as da área farmacêutica (PASQUALI; BETTINI; GIORDANO, 2008).

Nesse sentido, um dos solventes mais utilizados é o CO₂ supercrítico (CO₂sc). Ele possui características como ser atóxico, não inflamável, quimicamente inerte, ter uma alta capacidade de difusão, baixa viscosidade e um baixo custo. Além disso, é abundante na natureza e ambientalmente aceitável e seguro, se apresenta no estado gasoso à temperatura ambiente, e possui pontos críticos (31,1°C e 73,8bar) que são facilmente alcançáveis (SIHVONEN et al., 1999; BAHRAMI; RANJBARIAN, 2007; PEREIRA; MEIRELES, 2007; ARAÚJO et al., 2012). Ademais, ainda dispõe como vantagem o fato de ter a sua polaridade facilmente manipulada, por meio da adição de cossolvente em seu meio, alterando assim a capacidade de solubilizar compostos polares não solúveis em CO₂-sc puro (ARAÚJO; MEIRELES, 2000; MAYO; KOMPELLA, 2007).

A síntese de polímeros biodegradáveis em meio supercrítico é algo que vem sendo bastante estudado. No entanto, a solubilidade do monômero na fase supercrítica muitas vezes é negligenciada, apesar de ter uma importância imensurável, uma vez que é essencial para o projeto e otimização do processo de polimerização. Todavia, apenas a solubilidade não é suficiente para a total descrição do comportamento de fases do sistema, pois este pode mudar de acordo com a temperatura, pressão e composição global do sistema, dando origem a diversas fases em equilíbrio, na qual a composição do monômero pode variar em uma ampla faixa (TU; DEHGHANI; FOSTER, 2002).

2.3 COMPORTAMENTO DE FASES

O estudo do equilíbrio de fases de sistemas compostos por fluido supercrítico, monômero, polímero e cossolvente, é fundamental para a compreensão dos aspectos reacionais (transferência de massa, tamanho de partícula, índice de polidispersão, etc), permitindo assim uma melhor análise e interpretação das reações ocorridas no processo de polimerização (BENDER, 2014).

Por meio da variação da pressão e da fixação da temperatura e composição do sistema pode-se verificar se o sistema está em uma região trifásica, bifásica ou monofásica, possibilitando assim, determinar as melhores condições de processamento. Caso o sistema se encontre com mais de uma fase, possivelmente a conversão do monômero se dará de forma mais lenta, tornando o processo inviável em tais condições. No entanto, isso só será evidente após o estudo do comportamento de fases do sistema em questão (BENDER, 2014), o qual está relacionado, dentre outros fatores, com as interações energéticas e a diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e de solvente (CHEN et al., 1992).

Frequentemente, em temperaturas que estejam próximas ao ponto crítico do solvente, há uma maior expansão do solvente quando comparada com a do polímero, o que acarreta na separação da solução. Utilizando outras palavras, pode-se dizer que em consequência da disparidade de “volume livre” das moléculas de polímero e de solvente, as soluções apresentam uma imiscibilidade líquido-líquido. Este tipo de transição é conhecido como Lower Critical Solution Temperature (LCST) e tem como especificidade o fato de aumentar a pressão de acordo com que ocorre o aumento da temperatura também, ou seja $(\partial P / \partial T)_x > 0$ (KONTOGEOGIS et al., 1995; MAWSON et al., 1995). Isso acontece, dentre outros fatores, devido ao efeito que acontece com o dióxido de carbono quando submetido a um aumento de temperatura. O mesmo tende a expandir e dissolver o solvente orgânico, resultando na redução da capacidade de solubilizar o sistema e, conseqüentemente, necessitando de maiores pressões para atingir uma região de uma única fase (NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

Quando em temperaturas mais baixas, existe uma disparidade entre as interações energéticas do polímero e solvente, dando origem assim a uma região de solubilidade limitada. Este tipo de transição é denominado Upper Critical Solution Temperature (UCST) e tem como particularidade a redução da pressão conforme há um aumento da temperatura, de outras maneiras, $(\partial P / \partial T)_x < 0$ (KONTOGEOGIS et al., 1995; MAWSON et al., 1995).

Vale ressaltar que estes efeitos sempre estarão presentes, e que o que irá prevalecer depende de propriedades como temperatura, pressão e composição da solução. Estes dados de equilíbrio são evidenciados em diagrama de fases, e a partir disso é possível se ter uma maior compreensão do que acontece (KONTOGEOGIS et al., 1995; MAWSON et al., 1995).

Mais ainda, o sistema composto por polímero e solvente é considerado multicomponente, devido a polidispersão do polímero. No entanto, o comportamento de fases pode ser semelhante às misturas binárias, nas quais os compostos divergem em tamanho, estrutura e polaridade (FOLIE; RADOSZ, 1995).

Gregorowicz (2008) desenvolveu um trabalho sobre o equilíbrio de fases do L-lactídeo + dióxido de carbono supercrítico. Sua pesquisa lhe permitiu concluir que em temperaturas (331 a 351 K) e pressões brandas (até 350 bar), o monômero em questão se apresenta solúvel quando em baixas concentrações. No entanto, de acordo com que se aumenta a concentração, existe uma certa dificuldade na solubilização do monômero, e o sistema passa a se apresentar na região de equilíbrio sólido-líquido, abrangendo até mesmo as pressões mais altas.

Dariva (2000) estudou o equilíbrio de fases a alta pressão de sistemas binários composto por polipropileno em propano, propeno, n-butano e 1-buteno. Dentre eles, vale ressaltar o sistema composto pelo polímero e seu monômero correspondente, polipropileno e propileno, sendo o primeiro utilizado como solvente do sistema. Foi avaliado a influência do tipo de solvente, o qual estava relacionado dentre outros motivos ao tamanho da cadeia polimérica. Os diagramas de fases obtidos por este sistema apresentaram semelhança ao de Tipo IV. Além disso, os sistemas apresentaram comportamento LCST, e transições do tipo líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor e transições para a fase sólida. O estudo foi realizado em temperaturas de 100 °C, 105 °C, 110 °C, e em frações de até 10% de polímero.

Bender et al. (2010) estudou o equilíbrio de fases de lactonas (ϵ -caprolactona, δ -hexolactona e γ -caprolactona) + dióxido de carbono. Ele obteve como resultado transições de fases do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. A análise destes dados serve de base para selecionar as condições ideais para se realizar o processo de polimerização das lactonas em questão.

Bender et al. (2010) deu seguimento a sua pesquisa, investigando o sistema composto por poli(ϵ -caprolactona) + diclorometano + CO₂. Ele observou que os equilíbrios, tais quais líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, eram função da temperatura, concentração do polímero e razão mássica CO₂/DCM. Além disso, ele verificou que de acordo com que se aumenta a temperatura, se aumenta a pressão de transição também, isso para os casos de líquido-líquido; e que a adição de cossolvente, acarreta em um aumento na polaridade do sistema, o que

leva a mudanças nas pressões de transição dos equilíbrios vapor-líquido e líquido-líquido, em temperaturas mais altas e pressões mais baixas.

Debien et al. (2013) estudou o equilíbrio dos sistemas propano + etanol + ácido L-láctico e dióxido de carbono + etanol + ácido L-láctico. Ela verificou a influência do cossolvente para a redução da pressão de transição de fases, em especial para o sistema contendo dióxido de carbono; além da importância desses dados para o processo de polimerização. Ademais, foi possível perceber um comportamento de fases LCST para este último, enquanto que para o com propano, comportamento UCST e UCEP.

Rebelatto (2014) avaliou o comportamento de fases do sistema dióxido de carbono + L-láctico + etanol. O mesmo também observou a importância do uso do cossolvente no sentido de diminuir as pressões de transição de fases. Mais, ele percebeu que um incremento na quantidade de monômero, também era capaz de diminuir as pressões.

Rebelatto et al. (2018b,c) estudou os sistemas dióxido de carbono + ω -pentadecalactona, além dos sistemas dióxido de carbono + ω -pentadecalactona + clorofórmio e dióxido de carbono + ω -pentadecalactona + diclorometano. Ele percebeu que há uma interferência da água no equilíbrio, pois houve uma redução na pressão de transição quando o monômero foi seco, para que o mesmo procedimento para a coleta de dados fosse realizado. Além disso, novamente pode-se confirmar a influência do cossolvente. Nesse caso, tanto o clorofórmio quanto o diclorometano se mostraram eficientes na solubilização do sistema, uma vez que foram obtidas pressões menores quando comparado ao primeiro sistema (sem cossolvente).

Conhecer o equilíbrio de fases, modelar e prever o mesmo é indispensável no contexto do processo de polimerização, pois os mesmos se fazem importante para controlar as propriedades finais e o processamento do material. (COSTA, 2009).

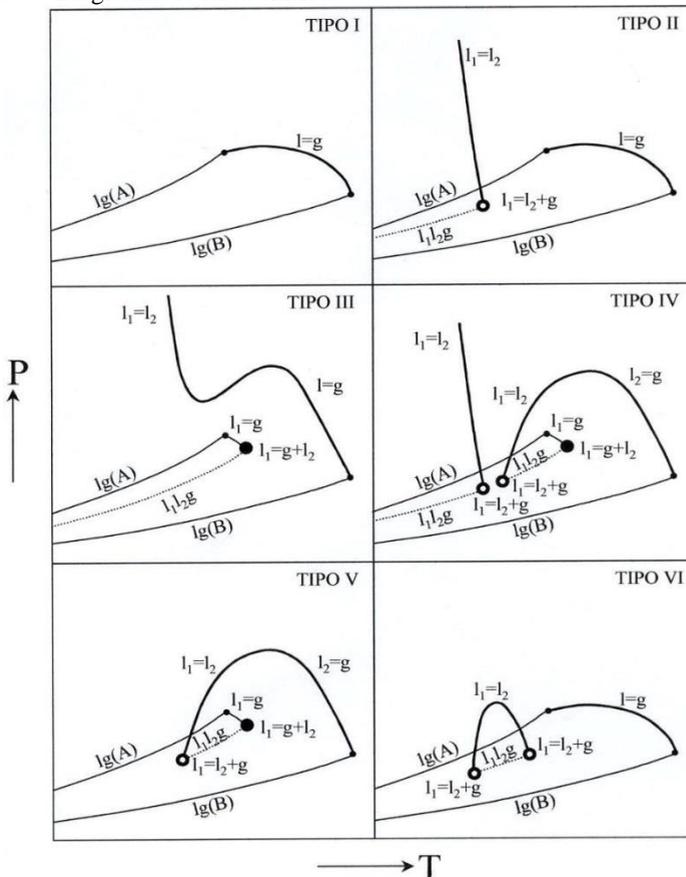
2.3.1 Diagramas de fases binário

Uma das formas de expressar o comportamento de fases quando em equilíbrio é por meio da sua exibição em diagramas, os quais permitem relacionar propriedades como pressão, temperatura e composição. Existe uma grande variedade de comportamentos, e isso advém, dentre outros fatores pelas mudanças nas propriedades termodinâmicas próximo ao ponto crítico. Scott e Van Konynenburg (1970) classificam esses diagramas em cinco categorias, as quais podem

ser representadas qualitativamente pela equação de Van der Waals (KONYNENBURG; SCOTT, 1980). Já Rowlinson e Swinton (1982) estabeleceram uma sexta, identificada com frequência em sistemas que contém água e esta tem sua descrição mediante o uso de funções exponenciais.

Esses diagramas podem ser visualizados na Figura 4 e estarão mais bem detalhados em seguida. Vale ressaltar que, a sua ocorrência está relacionada a assimetria molecular – diferença de tamanho, polaridade e funcionalidade molecular – entre os componentes; e que o tipo I é o único que não apresenta imiscibilidade líquido-líquido (REBELATTO, 2018a).

Figura 4 – Diagramas de fases binários.



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

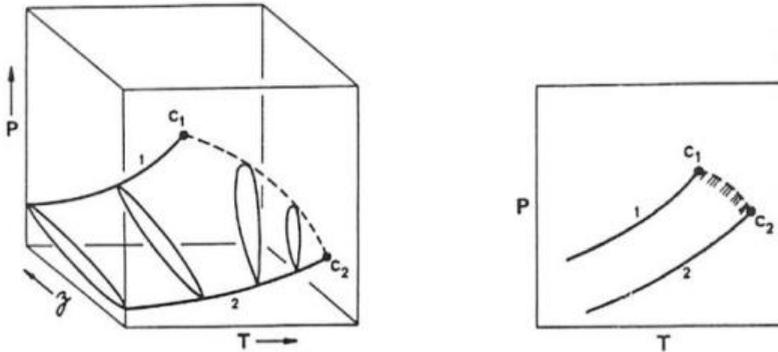
As fases líquidas com diferentes composições são nomeadas como (l_1) ou (l_2), enquanto o equilíbrio trifásico composto por líquido líquido vapor é reconhecido como (l_1l_2g). Os pontos críticos são evidenciados por meio de uma curva, a qual é formada por pontos que representam a coexistência das fases líquida e gasosa com a mesma composição, e nesse caso ($l = g$). De semelhante modo, fases líquidas com composições iguais são descritas através de curvas, na qual ($l_1 = l_2$). Quando duas fases líquidas de composição similar se encontram em equilíbrio com uma fase gasosa, tem-se ($l_1 = l_2 + g$). E quando as fases líquida e gasosa estão em equilíbrio com outra fase líquida, tem-se um ponto denominado ($l_1 = g + l_2$). Nestes dois últimos, tem-se o desaparecimento de uma fase líquida, quando se esta na pressão e temperatura correspondente a estes pontos. Se este desaparecimento ocorrer com o aumento da temperatura dá-se origem ao Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP, do inglês Upper Critical End Point), se com a redução tem-se o Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP, do inglês Lower Critical End Point). Lembrando que eles estão relacionados ao desaparecimento de uma fase líquida quando em um equilíbrio trifásico devido a variações de temperatura, não devendo ser confundido com os pontos críticos da solução (BENDER, 2008).

2.3.1.1 Diagramas de Fases do Tipo I

Esses diagramas geralmente representam sistemas que tem componentes quimicamente semelhantes. Por exemplo: Dióxido de carbono e oxigênio, metano e etano, metano e nitrogênio, entre outros. Vale ressaltar que, esse comportamento é observado com uma maior frequência em moléculas não polares, sendo bem limitada a quantidade em polares (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Na Figura 5 é representado um diagrama de fases do Tipo I. Os pontos C_1 e C_2 referem-se aos pontos críticos dos componentes 1 e 2, respectivamente. A linha contínua que tem o seu fim no ponto C_1 representa a curva de pressão de vapor do componente puro 1 e de forma semelhante, a linha até o ponto C_2 , mas nesse caso sendo referente ao componente 2. A linha pontilhada que liga C_1 a C_2 diz respeito aos pontos críticos da solução, sendo que cada ponto reproduz uma composição fixa (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 5 – Diagrama de fases tipo I: Superfície P-T-z e projeção P-T do ELV.



Fonte: Prauznitz; Lichtenthaler; Azevedo (1999).

2.3.1.2 Diagramas de Fases do Tipo II

Esse diagrama exibe uma certa semelhança com o tipo I. No entanto, neste, há uma imiscibilidade líquido-líquido, quando em temperaturas abaixo da temperatura crítica da substância mais volátil.

A Figura 6 apresenta o comportamento do equilíbrio por meio de 3 gráficos, P-x, T-x e P-T, os quais estão relacionados entre si, como pode ser visto através das linhas pontilhadas (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O diagrama P-x expõe o comportamento de sete isotermas, as quais estão em modo crescente, de T_1 a T_7 . As três primeiras isotermas (T_1 , T_2 e T_3) representam o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e líquido – líquido (ELL), enquanto as demais (T_4 , T_5 , T_6 e T_7) referem-se exclusivamente ao líquido-vapor (ELV).

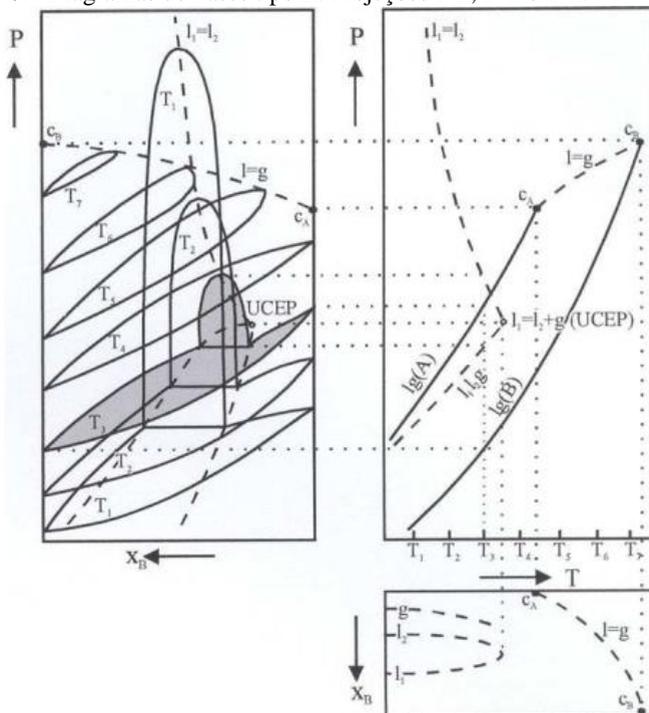
As isotermas posicionadas abaixo das temperaturas críticas dos componentes A e B cortam os eixos verticais nas pressões de vapor dos componentes puros. Para as que se encontram acima do ponto crítico do composto A, de acordo com que se aumenta a temperatura, o ponto crítico referente a mistura se torna cada vez mais semelhante ao do B.

A linha descontínua (l = g) que liga C_A a C_B representa os pontos críticos da mistura binária. Observando a isoterma T_3 , percebe-se que a baixas pressões, existe uma fase vapor em equilíbrio com uma fase líquida. A medida que se aumenta a pressão, a fase líquida se divide em duas com composições diferentes l_1 e l_2 . Desta forma, em todas as temperaturas existirá uma pressão referente ao equilíbrio trifásico. Esses pontos quando ligados e expostos no plano P-T, dão origem a linha l_1l_2g .

De acordo com que aumenta a temperatura, o equilíbrio líquido-líquido vai diminuindo até atingir o ponto $l_1 = l_2 + g$, quando a segunda fase líquida desaparece, caracterizando assim um ponto crítico terminal superior (UCEP) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004).

A linha $l_1=l_2$ diz respeito aos pontos críticos de solução (CST e CSP), e por meio da mesma estão ligados os máximos da zona de imiscibilidade líquido-líquido. Sendo que há uma redução dessa zona, conforme há um aumento da temperatura à pressão constante (USCT) ou com o aumento da pressão à temperatura constante (UCSP) (NDIAYE, 2004).

Figura 6 – Diagramas de Fases tipo II: Projeções P-x, P-T e T-x.



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

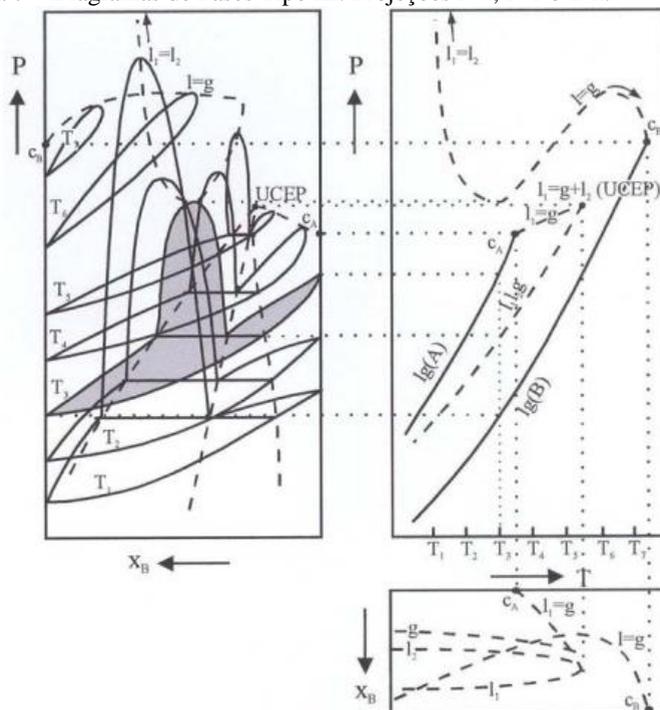
2.3.1.3 Diagramas de Fases do Tipo III

Este tipo de diagrama advém da intercessão de regiões de coexistência de fases e é caracterizado por uma linha divergente de pontos críticos.

Em sistemas com componentes que apresentam uma grande imiscibilidade, ocorre o deslocamento do eixo da linha crítica líquido-líquido para temperaturas mais altas, podendo ela cruzar a linha crítica do equilíbrio líquido vapor, dando assim origem a duas vertentes. A primeira é quando a linha tem seu ponto inicial partindo do ponto crítico do componente menos volátil, sendo que a mesma se liga a linha $l_1 = l_2$, quando em pressões elevadas. Enquanto que a segunda inicia no ponto crítico do componente mais volátil, e ainda, a linha cruza a linha trifásica no ponto $l_1 = g + l_2$, o qual equivale ao ponto crítico superior terminal (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Além disso, a partir da Figura 7, é possível notar que um incremento na temperatura a partir de C_B acarreta na mudança da zona bifásica, com uma transição gradual do equilíbrio $l - g$ para o equilíbrio $l - l$. Em todo caso, o locus crítico perpassa desde o ponto crítico menos volátil até a região de altas pressões, e pode variar de acordo com que aumente as distinções entre os componentes. Como exemplo, têm-se CO_2 com n-hexadecano, 2,5-hexanodiol e água (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 7 – Diagramas de Fases Tipo III: Projeções P-x, P-T e T-x.



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

2.3.1.4 Diagramas de Fases do Tipo IV

O diagrama tipo IV é consequência da interseção de regiões de coexistência de fases e constitui como particularidade uma linha crítica que começa no ponto crítico do elemento menos volátil e se dirige para a linha que representa o equilíbrio trifásico com uma transição contínua de $l-g$ para $l-l$.

Em uma outra análise, este diagrama ocorre quando as linhas dos diagramas de Tipo III se curvam, atravessando a curva de equilíbrio trifásico l_1l_2g , gerando assim o diagrama Tipo IV com três curvas críticas $l_1 = g$, $l_2 = g$ e $l_1 = l_2$. Se observar com cautela, é possível visualizar que é bem similar ao do Tipo V.

Em temperaturas mais amenas, possui o equilíbrio líquido líquido que se extingue no ponto $l_1 = l_2 + g$, representando um ponto crítico superior terminal (UCEP). Em temperaturas mais elevadas, apresenta

um ponto $l_1 = l_2 + g$ no qual aparece uma segunda fase líquida, tipificando um ponto crítico inferior terminal (LCEP), a partir do qual o equilíbrio trifásico se estende até um terceiro ponto $l_1 = l_2 + g$, onde acontece a extinção de uma fase líquida, caracterizando um segundo ponto crítico superior terminal (UCEP) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004).

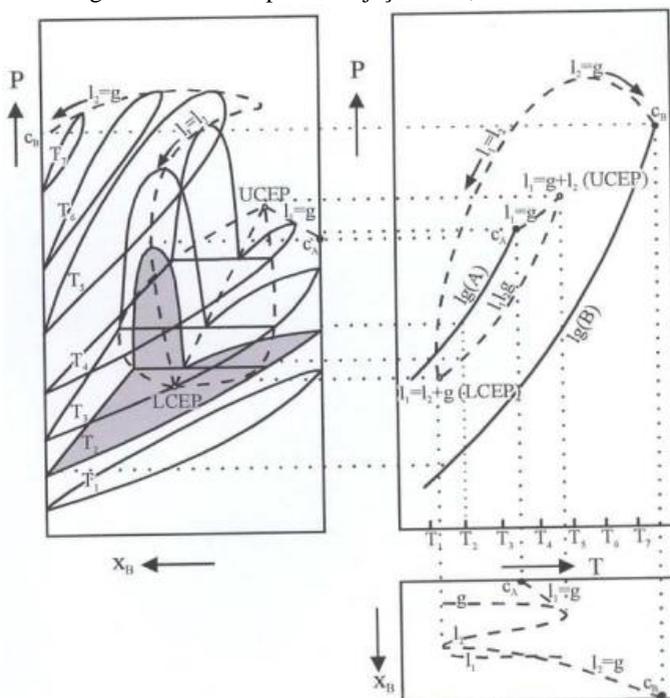
2.3.1.5 Diagramas de Fases do Tipo V

Estes diagramas são semelhantes ao Tipo IV, como mostrado na Figura 8, tendo como especificidade o ponto crítico terminal de baixa temperatura encoberto em consequência da presença de uma fase sólida. Mais ainda, neste tipo de diagrama, em regiões abaixo do LCEP, os líquidos são totalmente miscíveis (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; NDIAYE, 2004; BENDER, 2008).

Comportamentos como esses são observados em misturas binárias de alcanos que apresentem amplas diferenças no que diz respeito a extensão da molécula, como por exemplo propano/tripalmitina (COORENS et al., 1988), propano/óleo de girassol (LA FUENTE et al., 1994) e propano/óleo de palmito (ESPINOSA et al., 2002). Além disso, também pode ser encontrado em sistemas compostos por álcoois, como é o caso do etileno/metanol (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

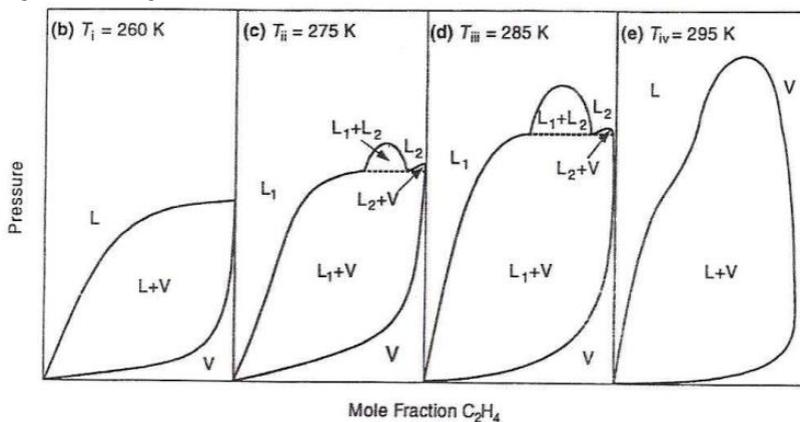
Este último, pode ser visualizado na Figura 9. E através da mesma, é possível notar que em baixas temperaturas ($T < T_c$ do etileno, $T_c = 282.3$ K) o sistema se comporta como ELV. No entanto, próximo ao ponto crítico do etileno, há o surgimento de transições LL. Ainda mais, a região de imiscibilidade LL reduz até o seu completo desaparecimento, de acordo com que é aumentada a temperatura (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Figura 8 – Diagrama de Fases tipo V: Projeções P-x, P-T e T-x.



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

Figura 9 – Diagrama de fases do sistema etileno/metanol.



Fonte: Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo (1999).

2.3.1.6 Diagramas de Fases do Tipo VI

Estes diagramas são comumente utilizados para descrever sistemas binários que têm como característica certo grau de associação entre os componentes, como por exemplo misturas nas quais um (ou ambos) elemento é auto associado por ligações de hidrogênio, como o sistema água/etanol.

Para tais diagramas, há uma zona de imiscibilidade líquido-líquido, o qual é demonstrado por meio de uma linha crítica que inicia no ponto crítico inferior terminal e converge para um ponto crítico superior terminal. Vale ressaltar que esta linha ($l = g$) é similar a apresentada no diagrama tipo I. Além disso, diagramas que apresentem essa região de imiscibilidade podem ser diferente do exposto na Figura 7, uma vez que a linha trifásica (slg) pode interceptar a linha de equilíbrio (llg) (BENDER, 2008).

2.4 ESTUDOS RELACIONADOS

Os estudos que serviram de base para o desenvolvimento deste trabalho foram os, outrora citados neste referencial, descritos a seguir:

Polloni (2017) estudou o processo de polimerização enzimática por abertura do anel do monômero ω -PDL utilizando, pela primeira vez, o dióxido de carbono supercrítico como solvente e diclorometano e clorofórmio como cossolventes. O uso de cossolvente aumentou o rendimento das reações e aumentou a massa molar do polímero obtido. Além disso, ele comprovou a viabilidade do uso de CO_2 supercrítico na síntese de materiais poliméricos para possível uso na área biomédica.

Rebelatto et al. (2018b) estudou o comportamento de fases do sistema pseudoternário constituído por CO_2 + diclorometano + ω -PDL, nas temperaturas de 40°C-80°C, nas proporções de cossolvente/monômero de 0,5:1, 1:1 e 2:1. A partir deste, foi possível verificar que o cossolvente em questão auxiliava na solubilização do sistema, sendo necessário menores pressões para o alcance de sistemas com uma única fase.

Rebelatto et al. (2018c) estudou o comportamento do sistema pseudobinário dióxido de carbono + ω -PDL e pseudoternário CO_2 + clorofórmio + ω -PDL. As temperaturas e proporções de cossolvente/monômero utilizadas foram as mesmas descritas no trabalho anterior. Além de estudar a influência do cossolvente no sistema, ele

também estudou o comportamento de água no mesmo, pois os experimentos foram realizados com o monômero seco e não seco.

A diferença entre o desenvolvimento deste trabalho e o citado acima, diz respeito a inclusão de mais um componente no sistema, que neste caso é o polímero. A ideia foi estudar o comportamento de fases do processo de polimerização, uma vez que de acordo com que vai ocorrendo a reação, a composição do sistema vai mudando, e isso pode alterar a forma que o sistema se comporta. Além disso, vale frisar que os dados encontrados neste trabalho são válidos apenas para o início do processo de polimerização, pois foram simuladas conversões de até 10%, não sabendo se o comportamento seria o mesmo para conversões maiores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O polímero utilizado foi a poli(ω -pentadecalactona) (PPDL) sintetizado por Polloni (2018). Foi feito um mix de polímeros com massa molar semelhantes, o qual foi misturado com clorofórmio na proporção de 1:8 (m/m), e colocado sob agitação, em um tempo de 30 min e temperatura de no máximo 45 °C, para a completa solubilização do polímero e homogeneização da solução. Após isso, a solução foi colocada em uma estufa a vácuo (100 °C, 0,1 bar), por aproximadamente 72 horas, até que todo o solvente evaporasse. Para se certificar, o polímero foi pesado a cada uma hora até que a massa estivesse constante, indicando assim que o polímero estava totalmente seco.

O monômero utilizado foi a ω -pentadecalactona (1-oxa-2-ciclohexadecanona; nº CAS 106-02-5) (ω -PDL), adquirido de Sigma-Aldrich, com 98% de pureza. O mesmo foi previamente seco em estufa a vácuo (100 °C, 0,1 bar), por 48 h. Após, foi medido em triplicata o teor de água via titulação Karl-Fischer (CEM-Smart Turbo), o qual indicou $0,0337 \pm 0,01\%$ em massa.

O solvente utilizado foi o dióxido de carbono (CO₂) obtido pela White Martins S/A (Brasil), em cilindro de 25 kg, com 99,9% de pureza.

O cossolvente utilizado foi o clorofórmio (CLM) adquirido da Sigma-Aldrich com 99,8% de pureza.

Tabela 1 – Propriedades dos componentes do sistema.

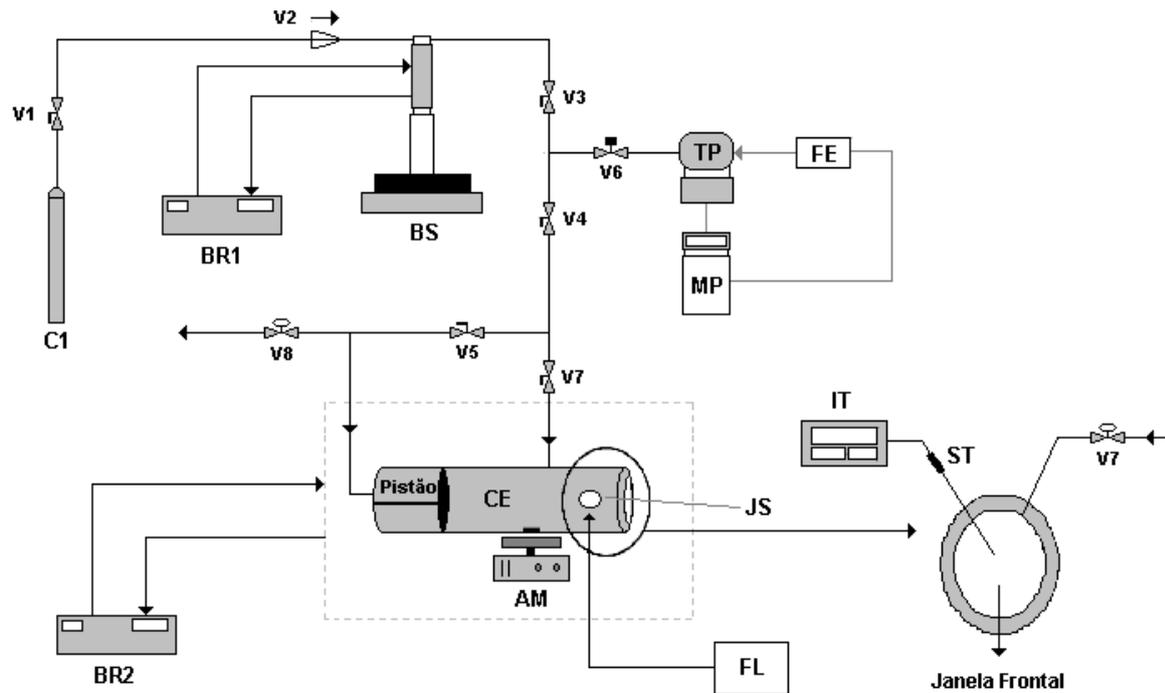
	Fórmula Molecular	Massa Molar g.mol ⁻¹	Densidade g.cm ⁻³
PPDL	-(C ₁₅ H ₂₈ O ₂)-	43940	-
ω -PDL	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240,38	0,918 (25 °C)
CO ₂	CO ₂	44,01	0,96906 (150 bar e 7 °C)
CLM	CHCl ₃	119,38	1,49 (20 °C)

Fonte: Polloni (2018).

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

Os dados de equilíbrio de fases a alta pressão foram determinados por meio do carregamento dos componentes em uma célula de equilíbrio de volume variável, utilizando o método estático sintético. Esta foi ligada a uma unidade, a qual é semelhante a utilizada por Bender et al. (2010) e Rebelatto (2018a) e pode ser visualizada na Figura 10.

Figura 10 – Aparato Experimental.



Fonte: Adaptado por Lanza (2004).

A seguir, estão descritas as peças que compõem o aparato, bem como as suas respectivas funções.

C1 – Cilindro de CO₂, solvente utilizado para a composição do sistema, e fluido pressurizador.

V1 – Válvula de esfera (Swagelock, Modelo SS-83KS4), a qual tem como objetivo isolar o cilindro de CO₂ da Bomba.

V2 – Válvula de uma via (Ckeck-Valve HIP, Modelo 15-41AF1-T), para impedir o retorno do solvente para o cilindro.

BR1 – Banho de recirculação (Marca QUIMIS, Modelo 214M2), empregado para manter constante a temperatura no cilindro da bomba.

BS – Bomba de alta pressão (Marca ISCO, Modelo 260D), a qual é composta por um cilindro interno que permite o controle do volume de fluido, e concomitantemente, o deslocamento deste fluido neste reservatório, permitindo a pressurização ou despressurização do sistema.

V3, V4 e V6 – Válvulas de esfera (Swagelock, Modelo SS-83KS4), sendo a V3 essencial para o isolamento da unidade da bomba.

V8 – Válvula de descarga (Swagelock, Modelo SS-83KS4), usada para descarga do sistema e despressurização do fundo da célula.

CE – Célula de equilíbrio, a qual é caracterizada por ser um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, encamisada e polida internamente. A mesma é composta por duas janelas de safira (**JS**), sendo uma janela lateral para a entrada de luz, e a outra frontal para a visualização do equilíbrio; por duas conexões, uma que irá se conectar a válvula 7 (**V7**), referente a alimentação de CO₂, e a outra ao termopar (**ST**) (Tipo J, Simples), o qual irá determinar a temperatura dentro da célula; e além disso, por um pistão móvel, que assegura a vedação entre a frente e o fundo da célula, e que permite controlar a pressão dentro da mesma.

FL – Fonte de luz, para iluminar o interior da célula e favorecer na visualização do equilíbrio.

IT – Indicador de temperatura (Universal, NOVUS, Modelo N1500), para verificar a temperatura real do sistema no interior da célula.

AM – Agitador magnético (Fisatom, Modelo 753A), para a homogeneização do sistema em questão.

BR2 – Banho termostático com recirculação, com a finalidade de controlar a temperatura da célula.

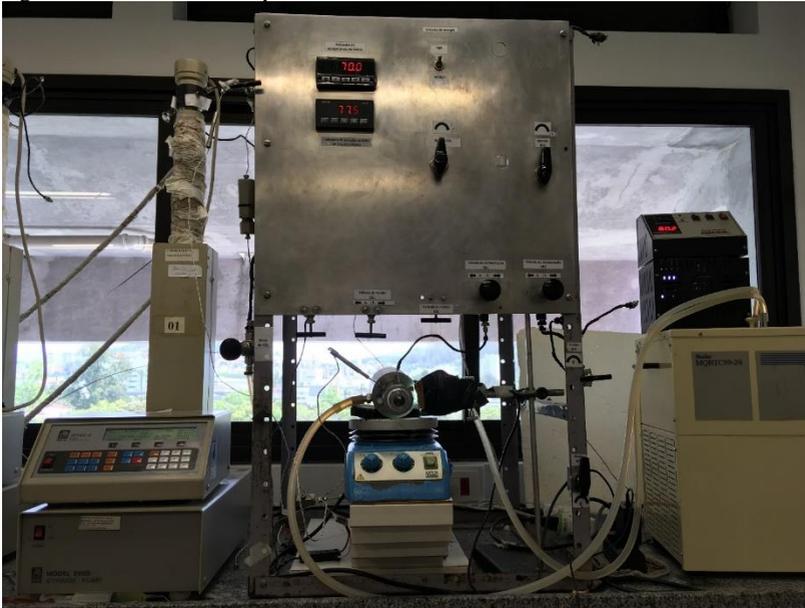
TP – Transdutor de pressão diferencial (Marca SMAR, Modelo LD 301), o qual é conectado a linha provinda da bomba, e tem o objetivo de certificar a real pressão do sistema.

MP – Monitor de Pressão, o qual indica a pressão da linha.

FE – Fonte de alimentação de energia, utilizado para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o monitor de pressão.

Na Figura 11 é mostrada a unidade real utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 11 – Unidade de equilíbrio.



Fonte: O autor.

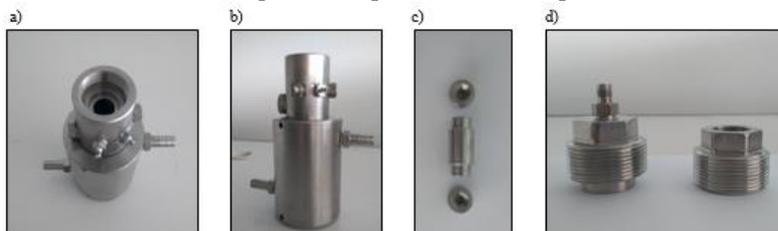
3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia adotada neste trabalho foi a mesma utilizada por Rebelatto (2018a). Para a determinação dos dados de equilíbrio, o primeiro passo é o carregamento da bomba com o solvente CO_2 . Inicialmente, é necessário ligar a bomba seringa e seu controlador, verificar se as válvulas de CO_2 estão fechadas e então abrir o cilindro de CO_2 (C1) e a válvula (V1) que conecta a bomba, para então carregar a mesma. Vale ressaltar que, é necessário colocar uma quantidade suficiente de solvente, de modo que este possa ser utilizado na composição do sistema e na pressurização da unidade e da célula.

Após, é necessário ligar o banho termostático (BR1), que envolve a bomba, na temperatura de 7 °C. A válvula e o cilindro são então fechados, e a bomba é colocada a pressão de 150 bar. Sendo que, essa pressão e temperatura foram escolhidas devido o valor conhecido da densidade do solvente nessas condições, permitindo assim, posteriormente, quantificar em massa o solvente alimentado na célula, uma vez que a bomba quantifica apenas o volume.

Enquanto acontece a estabilização do fluxo da bomba é feita a montagem da célula de equilíbrio (Figura 12a,b), a qual passa por várias etapas. Inicialmente, é necessário montar o pistão (Figura 12c), sendo que as suas extremidades não podem estar tão apertadas a ponto de que não deslize dentro da célula, e não pode estar folgado a ponto do solvente ser transferido da parte de trás para frente. Após, ainda na célula, é colocada a barra magnética, e então pesada e transferida a quantidade estabelecida do monômero e polímero, respectivamente. As roscas da frente e de trás são fechadas (Figura 12d). E então, a célula é levada para a unidade e colocada sobre o agitador magnético. O cossolvente é pesado, com o auxílio de uma seringa, e transferido para a célula por meio do orifício, onde posteriormente será colocado o termopar. As conexões de alimentação e do termopar são fechadas e então é realizada a alimentação da célula com CO₂, por meio da abertura lenta da válvula 7.

Figura 12 – Célula de equilíbrio e suas peças a) visão frontal célula de equilíbrio b) visão lateral célula de equilíbrio c) pistão d) roscas superior e inferior.



Fonte: O autor.

Algumas coisas a ressaltar são: o método utilizado neste trabalho é o método estático sintético, ou seja, a composição global do sistema é conhecida. No caso do monômero, polímero e cossolvente, foi utilizada a balança para a quantificação dos mesmos; já para o CO₂, o volume do solvente transferido para a célula foi determinado por meio do decréscimo do volume do cilindro, e como se tem conhecimento da

densidade do solvente na temperatura e pressão estabelecida foi possível quantificar em massa. Lembrando que essas quantidades variavam de acordo com a porcentagem de polímero em relação ao monômero e com a proporção clorofórmio/(pentadecalactona + poli(*o*-pentadecalactona)).

Para iniciar a alimentação do solvente é necessário que o sistema esteja estabilizado, com o fluxo da bomba em $\pm 0,001 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo que o mesmo deve ficar constante por no mínimo 40 min. Prosseguindo, inicia-se o processo de agitação da mistura e simultaneamente o aquecimento dela. São conectadas mangueiras de silicone, que ligam a célula encamisada ao banho termostático, permitindo assim, pelo bombeamento da água aquecida, que a mistura dentro da célula alcance a temperatura desejada. As temperaturas avaliadas nesse trabalho variaram de 50 a 80 °C, iniciando-se com a temperatura de 80 °C, para auxílio da solubilização do sistema devido a presença do polímero, ocorrendo um decréscimo de 10 em 10 °C na faixa de temperatura. Essas foram escolhidas devido serem as temperaturas ótimas de trabalho da enzima utilizada (Novozym 435) para a polimerização pela abertura do anel (e-ROP) (MEI; KUMAR; GROSS, 2003). Além disso, é válido salientar que a temperatura no interior da célula é obtida por meio do termopar e monitorada pelo indicador de temperatura, sendo que ambos foram calibrados, de modo que a temperatura real fosse sempre baseada no indicador.

Após, a pressão da bomba, que até então estava em 150 bar, é reduzida para 55 bar e então é fechada a conexão da parte de trás da célula. A válvula de fundo V5 é então aberta, e o fluido entra em contato com o fundo do pistão, dando início a pressurização da célula. Aumenta-se a pressão até que o sistema esteja completamente solubilizado, se apresentando em apenas uma fase.

A partir deste momento, dá-se início a coleta de dados do equilíbrio de fases do sistema estudado. Em temperatura constante e sobre constante agitação, inicia-se a depressurização do sistema, em um gradiente de pressão de $3 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$, até que se tenha o menor sinal de mudança, indicando assim o surgimento de uma segunda fase. O sistema é deixado em repouso por alguns minutos (podendo chegar até 10 min), para que o mesmo possa entrar em equilíbrio e então, possa se determinar qual é o tipo de transição entre as fases separadas. A pressão de transição é então anotada e o sistema é pressurizado novamente.

Este procedimento - de reduzir a pressão em uma taxa, e buscar o aparecimento de uma segunda fase, após o sistema entrar em equilíbrio - é repetido por no mínimo 3 vezes para cada composição em temperatura

determinada, com o intuito de se ter uma maior confiabilidade dos dados adquiridos, e uma maior reprodutibilidade da metodologia utilizada. Após a obtenção do ponto experimental, a temperatura é reduzida e repete-se o mesmo procedimento.

Os equilíbrios mais comuns de se encontrar são equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Sendo que neste trabalho, foram encontradas apenas transições referentes ao equilíbrio líquido vapor - ponto de bolha (ELV-PB) (Figura 13), o qual é caracterizado pelo aparecimento de pequenas bolhas no topo da célula.

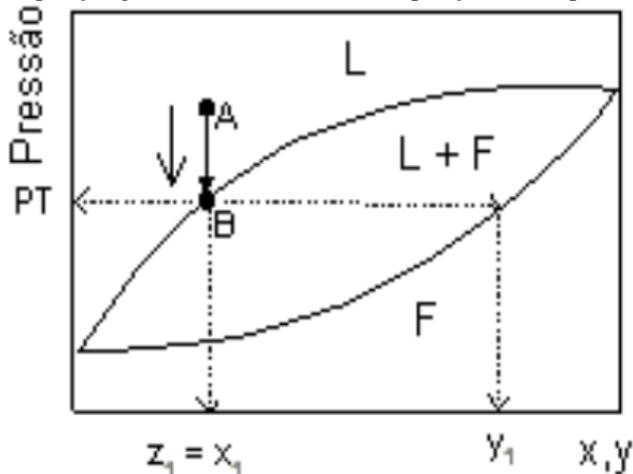
Figura 13 – Equilíbrio líquido vapor – Ponto de bolha.



Fonte: O autor.

Isso pode ser expresso graficamente, como mostra a Figura 14. Inicialmente, têm-se um sistema de apenas uma fase (Ponto A), nesse caso na fase líquida. A pressão é então reduzida até se encontrar a primeira bolha (Ponto B), ou seja, vapor. É importante notar que, na primeira visualização do ponto de transição, a composição do sistema permanece quase inalterada, considerando assim a composição global do sistema igual a composição da fase predominante. Após a obtenção da pressão de transição de fases, a temperatura é reduzida e o procedimento se reinicia. A partir dos dados determinados, é possível obter uma curva P-T para o sistema em estudo.

Figura 14 – Diagrama P-x: Transição líquido-fluido. (PT = Ponto de transição, Z1 = Composição global do sistema, x_1 = Composição do componente 1).



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

Por fim, após a determinação dos dados, é necessário retirar todo o CO_2 da unidade e assim, despressurizar o sistema. Isso é importante, porque não é aconselhável manter o solvente na câmara da bomba, uma vez que após o desligamento do banho termostático (BR1), há um aumento na temperatura do CO_2 , fazendo com que o mesmo se expanda, e leve a problemas na vedação da bomba.

Para tal, a pressão é reduzida a 55 bar, e então a bomba é isolada da unidade por meio da válvula V3. Adiante, a válvula V6 e V8 é aberta, e então é expelido todo o CO_2 da unidade. É desconectado o fundo da célula e então abre-se a válvula V3, para a retirada de todo o solvente da bomba.

A célula é então desconectada da unidade, é feito o descarte da composição do sistema, e então a desmontagem da célula, para se dar início ao processo de limpeza com detergente e água quente. Posteriormente, as peças são secas com ar comprimido e secador com ar quente.

Os dados determinados neste procedimento são computados e é feita a média aritmética da pressão de transição (Eq. 1) e o desvio padrão experimental (Eq. 2), indicando assim o grau de dispersão dos resultados.

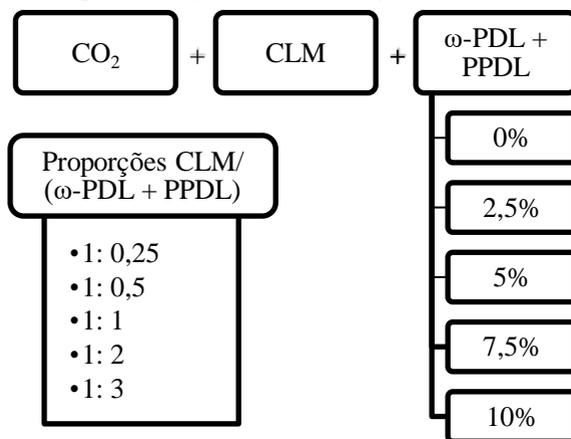
$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n} \quad (1)$$

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

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

Assim, o trabalho em questão trata do estudo de equilíbrio de fases do sistema composto por CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3) + PPDL (4), o qual foi avaliado nas temperaturas de 50 °C a 80 °C, em diversas razões mássicas 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 e 3:1 de CLM/ (ω -PDL + PPDL), como mostra o Diagrama 1. Com o objetivo de simular o processo de polimerização, várias composições foram avaliadas, alterando, para tal, a quantidade de polímero em relação à de monômero. Foram representadas conversões de monômero em polímero de até 10%. Conversões maiores (de até 30%) tentaram ser alcançadas, no entanto a adição de mais polímero provocou um aumento na viscosidade da solução, dificultando a visualização do ponto em que ocorre a transição de fases do sistema, e ainda, em alguns casos, o mesmo não chegou nem a ser totalmente solubilizado.

Diagrama 1 – Esquematização da metodologia.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como explanado anteriormente, existem diversos trabalhos no âmbito do estudo de equilíbrio de fases de sistemas cuja composição contém monômero ou polímero, fluido supercrítico como solvente, e ainda por vezes o uso de cossolvente. No entanto, ainda é de difícil acesso na literatura estudos que contemplem ambos os componentes no mesmo sistema (monômero e polímero), e que possam fornecer um real parecer do equilíbrio durante o processo de polimerização.

Sabe-se que no decorrer da reação, reagente é convertido em produto, ou seja, monômero é transformado em polímero, e, portanto, a composição do sistema está em constante mudança, o que pode acarretar em mudanças no equilíbrio de fases. Além disso, para se ter um maior rendimento e otimização deste processo, é de fundamental importância se ter o conhecimento do comportamento de fases, pois o mesmo permite definir as melhores condições para ocorrer a reação como: temperatura, pressão, razão solvente/monômero e cossolvente/monômero.

As Tabelas 2, 4, 6, 8 e 10 mostram as composições mássicas globais dos equilíbrios estudados para o sistema quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PDDL (4) nas razões mássicas 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 e 3:1 de CLM/ (ω -PDL + PDDL), respectivamente. Além disso, nelas são expressos a composição do polímero em relação ao monômero (w'_4), simulando assim a conversão do monômero durante a reação.

Essas mesmas composições têm os seus dados experimentais de transição de fases expostos nas Tabelas 3, 5, 7, 9 e 11. Nelas estão expostos os resultados de equilíbrio em termos da pressão de transição, do erro experimental para cada composição, representado pelo desvio padrão das medidas de pressão e do tipo de transição de fases observado. Em todos os sistemas estudados, foi constatado o equilíbrio líquido – vapor (ELV) – ponto de bolha (PB), no qual ocorrem os primeiros indícios da transição de única fase líquida para a presença de uma fase vapor em equilíbrio com a líquida. O ELV-PB é caracterizado por uma pequena bolha localizada no topo da célula de equilíbrio que se forma durante a despressurização do sistema.

Os dados das Tabelas 3, 5, 7, 9 e 11 foram representados graficamente por meio de diagramas que relacionam a pressão e a fração mássica de polímero em relação ao monômero ($P - w'_4$), para as diferentes isotermas. Os pontos demarcados indicam a pressão de transição de fases, sendo para estes casos apenas ELV – PB. Foi

possível observar, a partir das Figuras 13 e 14 que, para baixas proporções de cossolvente (0,25 e 0,5), o aumento da quantidade de polímero mesmo em pequenas porcentagens (até 10%) acarreta em um aumento das pressões de transição, perfazendo uma diferença de mais de 10 bar para uma mesma temperatura, o que representa um valor significativo. Já para proporções maiores de cossolvente (1, 2 e 3), como representados pelas Figuras 15, 16 e 17, os dados se mostraram lineares, indicando que o aumento de polímero não interfere consideravelmente nas pressões de transição, ou seja, a conversão de monômero dentro do processo de polimerização não acarretaria em grandes mudanças nas pressões necessárias para a solubilização do sistema. Vale ressaltar que isso é válido apenas para baixas conversões, de até 10%.

As Tabelas 2 e 3 e a Figura 15 apresentam os dados para a proporção de 0,25:1, os quais foram representados por isotermas em um diagrama $P-w'_4$. Foram estudadas conversões de 0% a 10% e foram obtidas pressões de 120,5 bar a 215,5 bar. Vale ressaltar que não foi possível obter a pressão de transição na temperatura de 50°C para conversões acima de 7,5%, uma vez que nessas condições, a pressão máxima obtida pelo equipamento não foi capaz de solubilizar totalmente o sistema, restando sólidos de polímero não solubilizado dentro do mesmo. Nota-se ainda que os dados se mostram lineares com uma pequena inclinação, perfazendo uma diferença de mais de 10 bar entre a pressão de transição adquirida na composição de 0% e na de 10%.

Tabela 2 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

w'_4 ^b	w_1	w_2	w_3	w_4
0,0000 ^c	0,4455	0,1063	0,4482	0,0000
0,0250	0,4441	0,1105	0,4341	0,0112
0,0500	0,4444	0,1110	0,4222	0,0225
0,0750	0,4444	0,1091	0,4128	0,0336
0,1000	0,4443	0,1111	0,4001	0,0445

^a Esses dados representam as composições globais utilizadas nos experimentos, os quais têm seus dados de equilíbrio apresentados na Tabela 3 e Figura 13.

^b w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

^c $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

Tabela 3 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω-PDL + PPDL)^a.

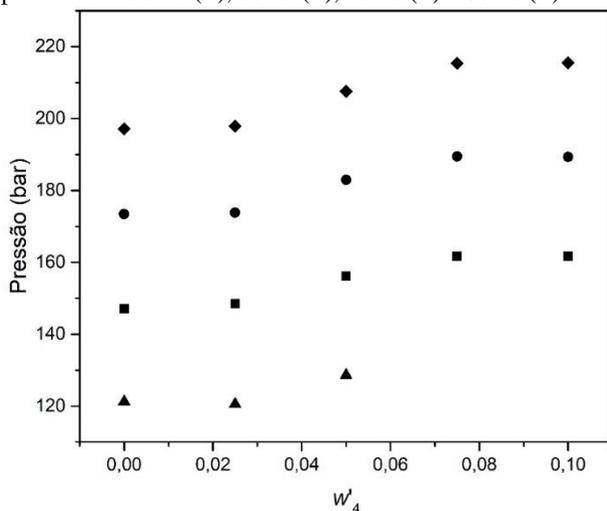
T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
w⁴ = 0,000^b			
50	121,2	0,3	ELV – PB
60	147,0	0,4	ELV – PB
70	173,4	0,2	ELV – PB
80	197,1	0,3	ELV – PB
w⁴ = 0,025^c			
50	120,5	0,2	ELV – PB
60	148,6	0,5	ELV – PB
70	173,9	0,3	ELV – PB
80	197,9	0,2	ELV – PB
w⁴ = 0,050^c			
50	128,6	0,2	ELV – PB
60	156,2	0,2	ELV – PB
70	183,0	0,3	ELV – PB
80	207,6	0,2	ELV – PB
w⁴ = 0,075^c			
50	-	-	-
60	161,7	0,1	ELV – PB
70	189,4	0,4	ELV – PB
80	215,4	0,3	ELV – PB
w⁴ = 0,100^c			
50	-	-	-
60	161,7	0,2	ELV – PB
70	189,3	0,1	ELV – PB
80	215,5	0,4	ELV – PB

^a Esses dados estão relacionados com a Tabela 2 e Figura 13.

^b w⁴ = 0,000 representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

^c w⁴ representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

Figura 15 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,25:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).



As Tabelas 4 e 5 e a Figura 16 mostram o sistema CO₂ + CLM + ω -PDL + PPDL na proporção CLM/ (PPDL + ω -PDL) de 0,5:1. As pressões de transição diminuíram em relação ao anterior, devido a quantidade de solvente utilizada. Para essas condições, a pressão mínima encontrada foi de 93,5 bar na temperatura de 50 °C, e a pressão máxima foi de 173,4 bar na temperatura de 80 °C. De modo semelhante ao sistema 0,25:1, foi possível observar uma tendência crescente dos dados, indicando que o aumento de polímero no sistema interfere no comportamento do sistema.

Tabela 4 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

w'_4 ^b	w_1	w_2	w_3	w_4
0,0000 ^c	0,4035	0,1934	0,4031	0,0000
0,0250	0,3971	0,2030	0,3896	0,0103
0,0500	0,4003	0,1977	0,3814	0,0205
0,0750	0,3994	0,1996	0,3705	0,0305
0,1000	0,4004	0,1985	0,3607	0,0403

^a Esses dados representam as composições globais utilizadas nos experimentos, os quais têm seus dados de equilíbrio apresentados na Tabela 5 e Figura 14.

^b w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

^c $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω - PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

Tabela 5 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO_2 (1) + CLM (2) + ω - PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

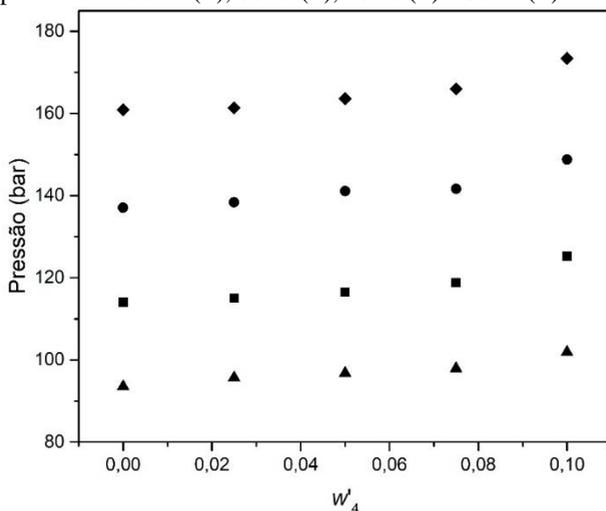
T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$w'_4 = 0,000^b$			
50	93,5	0,6	ELV - PB
60	114,0	0,4	ELV - PB
70	137,0	0,4	ELV - PB
80	160,9	0,1	ELV - PB
$w'_4 = 0,025^c$			
50	95,6	0,3	ELV - PB
60	115,0	0,4	ELV - PB
70	138,3	0,2	ELV - PB
80	161,3	0,5	ELV - PB
$w'_4 = 0,050^c$			
50	96,8	0,3	ELV - PB
60	116,4	0,2	ELV - PB
70	141,1	0,2	ELV - PB
80	163,6	0,4	ELV - PB
$w'_4 = 0,075^c$			
50	97,9	0,3	ELV - PB
60	118,8	0,4	ELV - PB
70	141,6	0,4	ELV - PB
80	166,0	0,8	ELV - PB
$w'_4 = 0,100^c$			
50	101,9	0,1	ELV - PB
60	125,3	0,1	ELV - PB
70	148,7	0,4	ELV - PB
80	173,4	0,4	ELV - PB

^a Esses dados estão relacionados com a Tabela 4 e Figura 14.

^b $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω - PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

^c w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

Figura 16 – Diagrama P - w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 0,5:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).



As Tabelas 6 e 7 e a Figura 17 exibem os dados de equilíbrio do sistema na proporção de 1:1. Estes dados estão expressos em um gráfico que relaciona pressão versus composição de polímero em relação ao monômero. De forma semelhante aos gráficos anteriores, pode-se perceber uma diminuição nas pressões de transição necessárias para a total solubilização do sistema, as quais perpassaram de 76,3 bar a 120,7 bar. No entanto, diferentes dos dados anteriores, estes se mostraram lineares, indicando que pequenas conversões de monômero em polímero não acarretam em mudanças de comportamento de fases, quando utilizadas maiores proporções de clorofórmio.

Tabela 6 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PDDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PDDL) ^a.

w'_4 ^b	w_1	w_2	w_3	w_4
0,0000 ^c	0,3339	0,3315	0,3346	0,0000
0,0100	0,3326	0,3345	0,3295	0,0034
0,0200	0,3316	0,3359	0,3255	0,0069
0,0300	0,3302	0,3313	0,3282	0,0103
0,0500	0,3326	0,3332	0,3172	0,0170
0,0750	0,3305	0,3348	0,3093	0,0254
0,1000	0,3333	0,3333	0,3000	0,0333

^a Esses dados representam as composições globais utilizadas nos experimentos, os quais têm seus dados de equilíbrio apresentados na Tabela 7 e Figura 15.

^b w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

^c $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PDDL.

Tabela 7 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

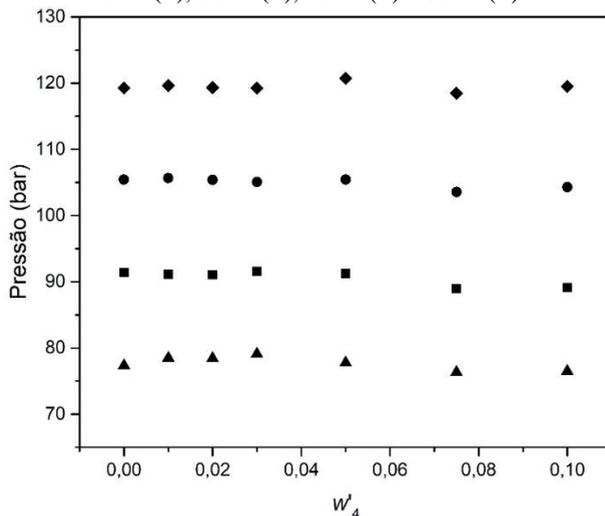
T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$w'_4 = 0,000$ ^b			
50	77,3	0,1	ELV – PB
60	91,4	0,3	ELV – PB
70	105,4	0,3	ELV – PB
80	119,3	0,4	ELV – PB
$w'_4 = 0,010$ ^c			
50	78,5	0,6	ELV – PB
60	91,1	0,1	ELV – PB
70	105,7	0,1	ELV – PB
80	119,6	0,4	ELV – PB
$w'_4 = 0,020$ ^c			
50	78,4	0,6	ELV – PB
60	91,1	0,2	ELV – PB
70	105,4	0,4	ELV – PB
80	119,3	0,3	ELV – PB
$w'_4 = 0,030$ ^c			
50	79,1	0,2	ELV – PB
60	91,5	0,2	ELV – PB
70	105,1	0,4	ELV – PB
80	119,2	0,3	ELV – PB
$w'_4 = 0,050$ ^c			
50	77,8	0,6	ELV – PB
60	91,2	0,3	ELV – PB
70	105,4	0,3	ELV – PB
80	120,7	0,3	ELV – PB
$w'_4 = 0,075$ ^c			
50	76,3	0,1	ELV – PB
60	89,0	0,4	ELV – PB
70	103,6	0,4	ELV – PB
80	118,5	0,4	ELV – PB
$w'_4 = 0,100$ ^c			
50	76,5	0,1	ELV – PB
60	89,1	0,3	ELV – PB
70	104,3	0,2	ELV – PB
80	119,5	0,1	ELV – PB

^a Esses dados estão relacionados com a Tabela 6 e Figura 15.

^b $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

^c w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

Figura 17 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PDDL (4), na razão mássica 1:1 de CLM / (ω -PDL + PDDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).



As Tabelas 8 e 9 e a Figura 18 representam as isotermas do sistema quaternário CO₂ + CLM + ω – PDL + PDDL na proporção de 2:1 em diagrama P- w'_4 . O intervalo de pressão investigado é de 61,4 a 90 bar. Os dados se mostram lineares, seguindo de forma semelhante ao sistema anterior, indicando que a quantidade de polímero não interfere no equilíbrio.

Tabela 8 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PDDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PDDL) ^a.

w'_4 ^b	w_1	w_2	w_3	w_4
0,0000 ^c	0,2505	0,4993	0,2502	0,0000
0,0250	0,2499	0,5001	0,2437	0,0064
0,0500	0,2496	0,5004	0,2373	0,0126
0,0750	0,2503	0,4987	0,2318	0,0192
0,1000	0,2500	0,5000	0,2250	0,0250

^a Esses dados representam as composições globais utilizadas nos experimentos, os quais têm seus dados de equilíbrio apresentados na Tabela 9 e Figura 16.

^b w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

^c $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PDDL.

Tabela 9 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

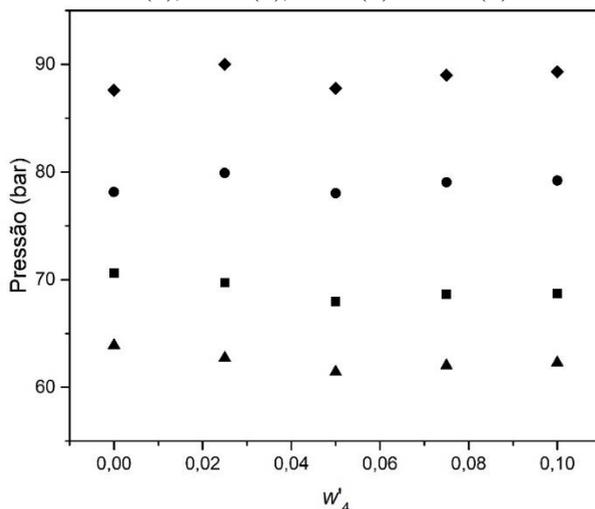
T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$w'_4 = 0,000^b$			
50	63,9	0,1	ELV – PB
60	70,6	0,3	ELV – PB
70	78,1	0,2	ELV – PB
80	87,6	0,2	ELV – PB
$w'_4 = 0,025^c$			
50	62,7	0,4	ELV – PB
60	69,7	0,5	ELV – PB
70	79,9	0,2	ELV – PB
80	90,0	0,5	ELV – PB
$w'_4 = 0,050^c$			
50	61,4	0,3	ELV – PB
60	68,0	0,2	ELV – PB
70	78,0	0,2	ELV – PB
80	87,8	0,2	ELV – PB
$w'_4 = 0,075^c$			
50	62,0	0,3	ELV – PB
60	68,6	0,4	ELV – PB
70	79,0	0,2	ELV – PB
80	89,0	0,3	ELV – PB
$w'_4 = 0,100^c$			
50	62,3	0,3	ELV – PB
60	68,7	0,1	ELV – PB
70	79,2	0,2	ELV – PB
80	89,3	0,2	ELV – PB

^a Esses dados estão relacionados com a Tabela 8 e Figura 16.

^b $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

^c w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

Figura 18 – Diagrama $P-w'_4$ para o sistema quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (\blacktriangle), 60 °C (\blacksquare), 70 °C (\bullet) e 80 °C (\blacklozenge).



As Tabelas 10 e 11 e a Figura 19 apresentam dados de equilíbrio na proporção de 3:1. Percebe-se que o intervalo das pressões adquiridas, ou seja, a diferença entre a maior pressão (obtida na temperatura de 80°C) e a menor pressão (obtida na temperatura de 50°C) adquiridas, diminuiu bruscamente quando comparada com o de menor proporção 0,25:1, sendo de 22 bar ($\cong 70,8$ (80°C) – 48,9 bar (50°C)) para 95 bar ($\cong 215,5$ bar (80°C) – 120,5 bar (50°C)). Mais ainda, a maior quantidade de cossolvente proporcionou uma redução nas pressões, que neste caso, variaram de 48,9 a 70,8 bar.

Tabela 10 – Valores de fração mássica de polímero em relação ao monômero (w'_4) e frações mássicas reais para o sistema quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

w'_4 ^b	w_1	w_2	w_3	w_4
0,0000 ^c	0,2048	0,5972	0,1979	0,0000
0,0250	0,2018	0,5971	0,1957	0,0054
0,0500	0,1993	0,5996	0,1909	0,0101
0,0750	0,1988	0,5996	0,1866	0,0151
0,1000	0,2018	0,5972	0,1806	0,0204

^a Esses dados representam as composições globais utilizadas nos experimentos, os quais têm seus dados de equilíbrio apresentados na Tabela 11 e Figura 17.

^b w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

^c $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

Tabela 11 – Dados experimentais de ELV para o sistema CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL) ^a.

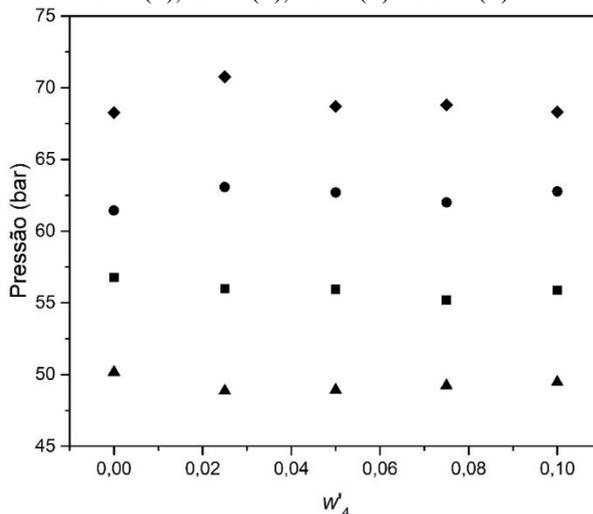
T (°C)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$w'_4 = 0,000$^b			
50	50,2	0,3	ELV – PB
60	56,8	0,3	ELV – PB
70	61,4	0,4	ELV – PB
80	68,3	0,2	ELV – PB
$w'_4 = 0,025$^c			
50	48,9	0,2	ELV – PB
60	56,0	0,4	ELV – PB
70	63,1	0,1	ELV – PB
80	70,8	0,2	ELV – PB
$w'_4 = 0,050$^c			
50	48,9	0,2	ELV – PB
60	55,9	0,1	ELV – PB
70	62,7	0,3	ELV – PB
80	68,7	0,4	ELV – PB
$w'_4 = 0,075$^c			
50	49,2	0,2	ELV – PB
60	55,2	0,2	ELV – PB
70	62,0	0,2	ELV – PB
80	68,8	0,3	ELV – PB
$w'_4 = 0,100$^c			
50	49,5	0,2	ELV – PB
60	55,9	0,2	ELV – PB
70	62,8	0,3	ELV – PB
80	68,3	0,1	ELV – PB

^a Esses dados estão relacionados com a Tabela 10 e Figura 17.

^b $w'_4 = 0,000$ representa o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3), pois foram medidos sem a presença de PPDL.

^c w'_4 representa a conversão teórica de polímero em relação ao monômero.

Figura 19 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω - PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas temperaturas de 50 °C (▲), 60 °C (■), 70 °C (●) e 80 °C (◆).



Estes mesmos dados foram exibidos na forma de diagramas de pressão versus temperatura para avaliar a confiabilidade dos dados adquiridos e ainda para avaliar a forma que a temperatura interfere no equilíbrio. Neste trabalho, foram explanados apenas os de proporção CLM/ (PPDL + ω - PDL) de 2:1 e 3:1. Os demais não foram aqui expostos, pois tiveram o mesmo comportamento.

Pode-se notar por meio das Figuras 20 e 21 que de acordo com o aumento da temperatura do sistema, há um aumento na pressão necessária para homogeneizar o sistema, caracterizando assim um comportamento LCST. Isso acontece porque com o aumento da temperatura, o composto mais volátil, nesse caso o dióxido de carbono, tem a tendência de se expandir muito mais do que o monômero, no caso a ω -PDL, o que proporciona um aumento no volume da solução, sendo assim necessária uma maior pressão para a sua completa solubilização (REBELATTO, 2018a).

Figura 20 – Diagrama P-T para o sistema quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 2:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas composições de polímero em relação ao monômero de 0,0 (●), 0,025 (●), 0,05 (●), 0,075 (●) e 0,1 (●).

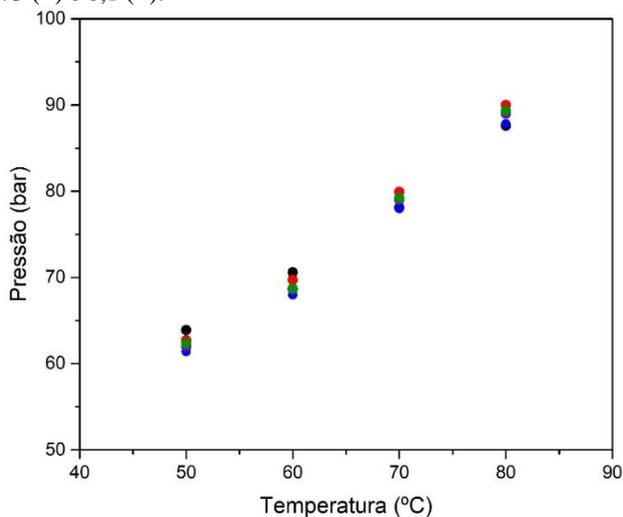
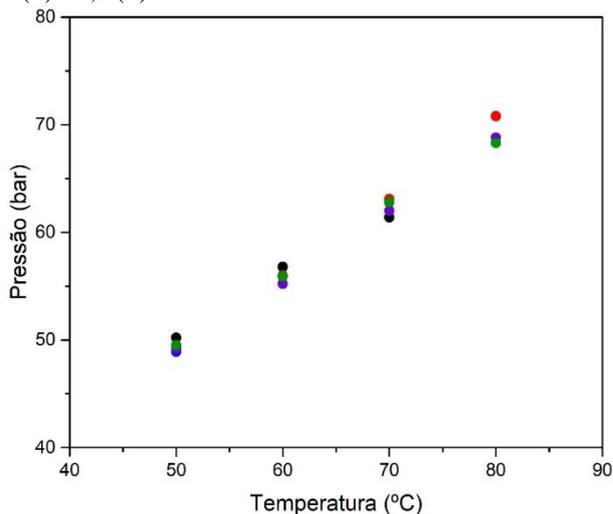


Figura 21 – Diagrama P-T para o sistema quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PPDL (4), na razão mássica 3:1 de CLM / (ω -PDL + PPDL), nas composições de polímero em relação ao monômero de 0,0 (●), 0,025 (●), 0,05 (●), 0,075 (●) e 0,1 (●).

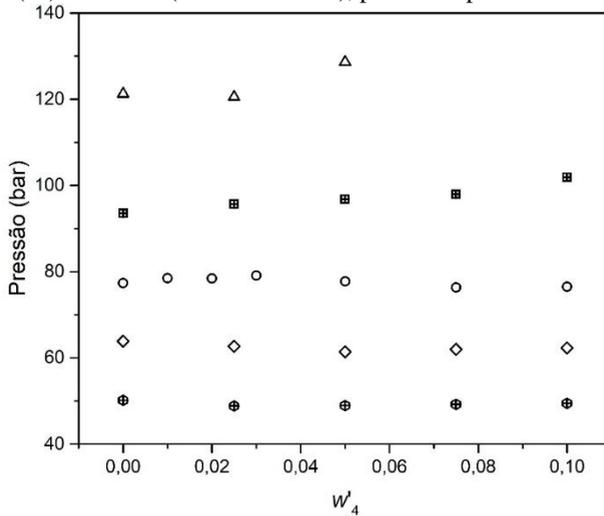


As Figuras 22 a 25 apresentam os dados de equilíbrio em diagramas que relacionam as pressões de transição necessárias para a homogeneização do sistema e as frações mássicas de polímero em relação ao monômero, simulando assim o processo de polimerização nas conversões de 0% a 10%. Os mesmos foram expostos de acordo com a proporção de cossolvente utilizado, de modo a avaliar a sua influência no equilíbrio de fases.

Foi possível perceber que com o aumento na quantidade de cossolvente ocorreu uma considerada redução na pressão de transição de fase, fato esse que comprova que o clorofórmio é um cossolvente eficiente na solubilização do sistema. Sabe-se ainda que, durante o processo de polimerização, o cossolvente auxilia no aumento das interações intermoleculares entre monômero e enzima, favorecendo assim a transferência de massa no meio reacional e aumentando o rendimento do processo (POLLONI, 2018).

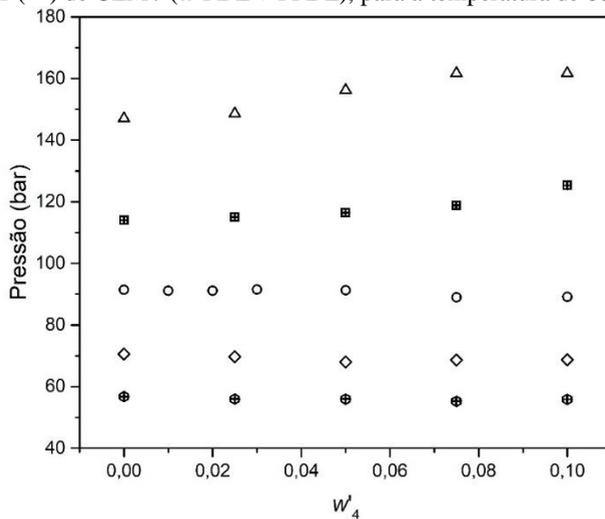
A Figura 22 mostra o sistema quaternário $\text{CO}_2 + \text{CLM} + \omega - \text{PDL} + \text{PPDL}$ na temperatura de 50 °C. As pressões se apresentaram em um intervalo de 128,6 para a menor proporção de cossolvente (0,25:1) e 48,9 para a maior proporção (3:1). Observa-se que a quantidade de cossolvente é inversamente proporcional as pressões de transição. Ou seja, quanto mais cossolvente, menor a pressão necessária para a homogeneização do sistema.

Figura 22 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PDDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (\boxplus), 1:1 (\circ), 2:1 (\diamond) e 3:1 (\oplus) de CLM / (ω -PDL + PDDL), para a temperatura de 50 °C.



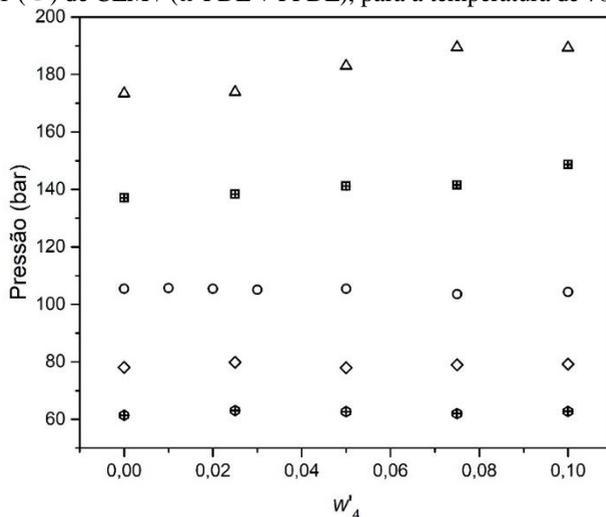
A Figura 23 exhibe os dados de equilíbrio na temperatura de 60 °C. A faixa de pressão para tal temperatura nas diversas proporções de cossolvente são de 55,2 a 161,7 bar. De modo semelhante percebe-se a capacidade do cossolvente na solubilização do sistema, reduzindo assim as pressões de transição. Além disso, percebe-se um aumento nas pressões quando comparadas as de 50 °C.

Figura 23 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PDDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (\boxplus), 1:1 (\circ), 2:1 (\diamond) e 3:1 (\oplus) de CLM / (ω -PDL + PDDL), para a temperatura de 60 °C.



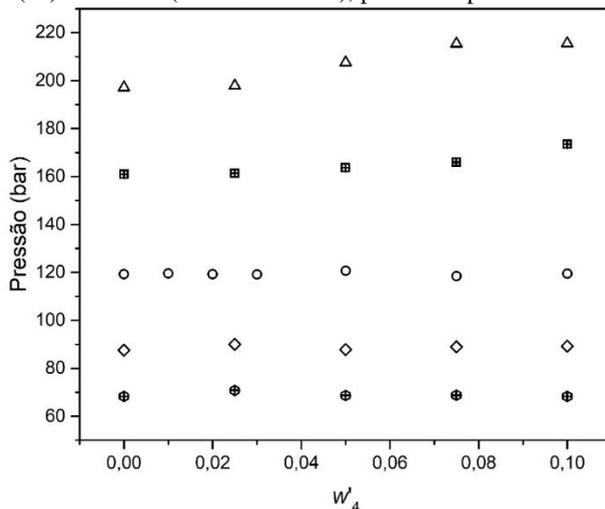
A Figura 24 expõe os dados em forma de diagrama que relaciona pressão e fração mássica do polímero em relação ao monômero, na temperatura de 70 °C. A pressão máxima obtida foi de 189,4 bar enquanto que a mínima foi de 61,4 bar. Novamente, o aumento na quantidade de clorofórmio resultou em uma diminuição da pressão.

Figura 24 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (\boxplus), 1:1 (\circ), 2:1 (\diamond) e 3:1 (\oplus) de CLM / (ω -PDL + PPDL), para a temperatura de 70 °C.



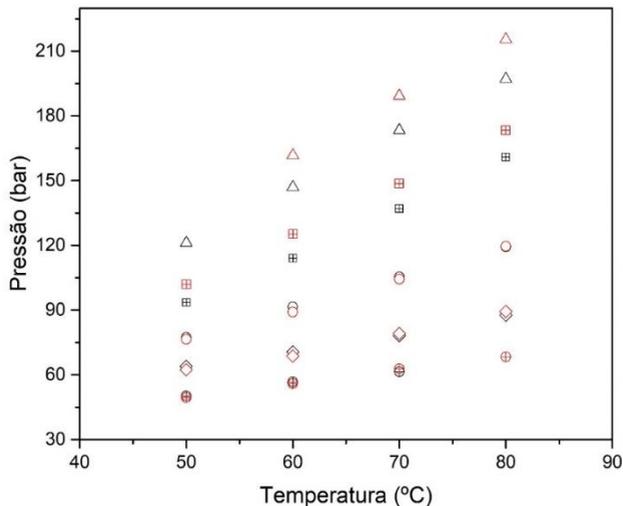
A Figura 25 demonstra graficamente os dados de equilíbrio em função da proporção de cossolvente, na temperatura de 80 °C. É possível notar, de forma semelhante, a influência do clorofórmio na aquisição dos dados, os quais tiveram a pressão reduzida à medida que se aumentava a quantidade do mesmo. Para tal temperatura, obteve-se pressões na faixa de 68,3 a 215,5 bar.

Figura 25 – Diagrama P- w'_4 para o sistema quaternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3) + PPDL (4), nas razões mássicas 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (\boxplus), 1:1 (\circ), 2:1 (\diamond) e 3:1 (\oplus) de CLM / (ω -PDL + PPDL), para a temperatura de 80 °C.



Este mesmo comportamento pode ser visualizado na Figura 26, a qual relaciona pressão e temperatura, na composição de 0% e 10% de PPDL, levando em consideração a quantidade de cossolvente utilizado. Vale salientar que, o sistema na composição de 0% refere-se ao sistema ternário CO₂ + CLM + ω – PDL, uma vez que não há a presença de polímero. É possível visualizar que a medida que se aumenta a proporção de clorofórmio, as pressões de transição diminuem. Percebe-se ainda que em pequenas proporções de cossolvente (0,25:1, 0,5:1) há uma pequena variação nas pressões de transição e que com o aumento do mesmo, não há diferença nas pressões para as diferentes proporções (1:1, 2:1 e 3:1). Isso pode estar relacionado com a maior solubilidade dos componentes à medida que se aumenta a quantidade de cossolvente. Além disso, também é possível avaliar o comportamento do sistema com o aumento da temperatura, o qual precisa de maiores pressões de transição para a obtenção de uma única fase, comprovando assim o comportamento LCST.

Figura 26 – Diagrama P-T para o sistema ternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) e quaternário CO_2 (1) + CLM (2) + ω -PDL (3) + PDDL (4), nas frações mássicas de PDDL de 0% (Δ) e 10% (\triangle), respectivamente, nas razões mássicas CLM / (PDDL + ω -PDL) de 0,25:1 (Δ), 0,5:1 (\boxplus), 1:1 (\circ), 2:1 (\diamond) e 3:1 (\oplus).



Os trabalhos desenvolvidos por Rebelatto et al. (2018b) e Rebelatto et al. (2018c) foram os únicos encontrados na literatura que estudam o comportamento de fases da ω -pentadecalactona. Rebelatto et al. (2018b) determinou os dados de equilíbrio de fases do sistema pseudoternário composto por dióxido de carbono + diclorometano + ω -PDL nas temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C, nas proporções cossolvente/monômero de 0,5:1, 1:1 e 2:1, perpassando pelo intervalo de pressão de 36 a 194 bar. O autor concluiu que de forma semelhante a este trabalho, a adição de cossolvente interferiu na solubilização do sistema, sendo necessária uma menor pressão para a obtenção do sistema monofásico. Em todas as proporções foram observadas transições do tipo líquido-vapor. Mais ainda, para as proporções de 0,5:1 e 1:1 foram verificadas transição de líquido-líquido e líquido-líquido-vapor.

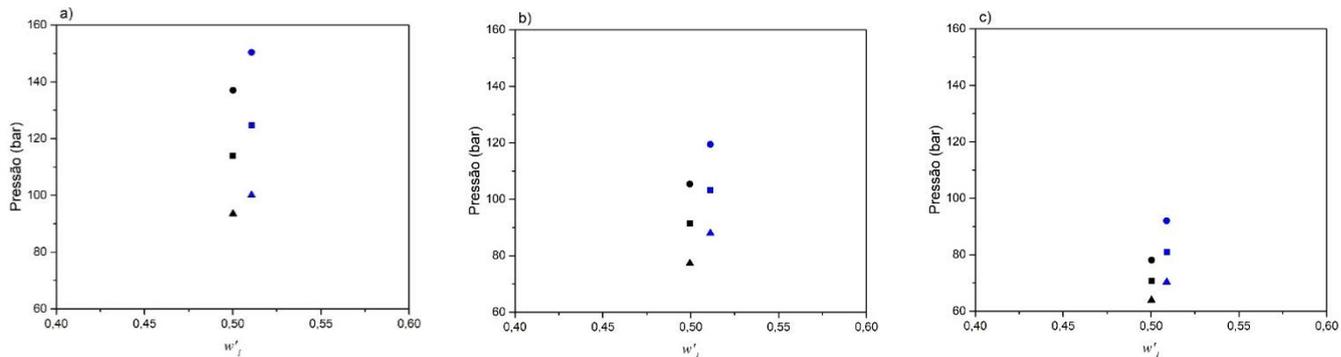
Rebelatto et al. (2018c) estudou o comportamento de fases do sistema pseudobinário dióxido de carbono + ω -PDL e do sistema pseudoternário dióxido de carbono + clorofórmio + ω -PDL, com monômero seco e não seco. As condições utilizadas foram as mesmas citadas no trabalho anterior: temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C

e proporções cossolvente/monômero de 0,5:1, 1:1 e 2:1. No entanto, devido as diferentes interações moleculares, as pressões de transição mudaram, ficando na faixa de 54 a 261 bar. De semelhante modo foram observadas transições do tipo líquido-vapor (ponto de bolha e de orvalho), líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. E além disso, todos os sistemas apresentaram comportamento LCST.

Existe uma grande semelhança com este trabalho, no que diz respeito aos componentes utilizados, temperaturas adotadas e proporções de cossolvente. No entanto, o trabalho aqui desenvolvido envolve um componente a mais, que é o polímero, o qual poderia mudar completamente o comportamento de fases. A comparação entre esses dois trabalhos se dá de modo restrito, uma vez que Rebelatto et al. (2018c) varia a composição do monômero em relação ao sistema, abrangendo uma grande faixa; enquanto que neste trabalho, o que varia é a quantidade de polímero, sendo a variação do monômero limitada. Isso pode ser melhor observado nas Tabelas 4, 6 e 8, na coluna de w_3 , que representa a fração mássica de ω -PDL. Para o sistema com proporção 0,5:1, o monômero atua na faixa de composição de 0,36 a 0,40; com proporção de 1:1 na faixa de 0,30 a 0,33; e com proporção de 2:1 no intervalo de 0,22 a 0,24. Além disso, é possível comparar apenas um ponto para cada temperatura e proporção, que neste caso, seria o sistema ternário, simulando a conversão de 0%, representando o início do processo de polimerização.

A Figura 27 mostra a comparação das pressões nessa composição. Para tal, foi necessário fazer uma conversão dos dados, pois o trabalho desenvolvido por Rebelatto et al. (2018c) expõe os dados relacionando pressão e dióxido de carbono em base livre de cossolvente, denominado como w'_1 . Pode-se perceber que para a homogeneização do sistema, o autor em questão precisou utilizar pressões de transição mais elevadas. Isso pode ser explicado pelo fato de o monômero utilizado por ele não estar seco, fazendo com que a água atue como mais um componente dentro do sistema, alterando assim o equilíbrio de fases.

Figura 27 – Diagrama P- w'_1 ^a comparando os dados deste trabalho (\blacktriangle)^b com os de Rebelatto et al. (2018c) (\blacktriangle)^c para o sistema ternário CO₂ (1) + CLM (2) + ω – PDL (3), nas razões mássicas CLM / (PPDL + ω – PDL) a) 0,5:1, b) 1:1 e c) 2:1, nas temperaturas de 50 °C (\blacktriangle), 60 °C (\blacksquare) e 70 °C (\bullet).



^a w'_1 refere-se a fração mássica de dióxido de carbono em base livre de clorofórmio.

^b os dados em símbolos pretos referem-se a este trabalho.

^c os dados em símbolos azuis referem-se ao trabalho de Rebelatto et al. (2018c).

Os dados adquiridos neste trabalho são de suma importância para a compreensão das reações durante o processo de polimerização da ω -pentadecalactona em dióxido de carbono supercrítico e clorofórmio, uma vez que ter o conhecimento do comportamento de fases nas diferentes temperaturas, pressões e composições, permite saber dentre outras coisas, os efeitos que acontecem com a formação do polímero, e permite também uma definição mais acertiva de quais as melhores variáveis para o processo de polimerização atuar, permitindo assim uma otimização do mesmo.

5 CONCLUSÃO

No trabalho em questão, o equilíbrio de fases de sistemas quaternários composto por $\text{CO}_2 + \text{CLM} + \omega - \text{PDL} + \text{PPDL}$ foi estudado nas razões mássicas 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 2:1 e 3:1 de $\text{CLM} / (\omega - \text{PDL} + \text{PPDL})$, na faixa de temperatura de 50 °C a 80 °C. O intuito foi compreender o comportamento de fases durante o processo de polimerização por meio da simulação de várias conversões (0% a 10%). Em todos os sistemas foi observado, por meio da formação de uma bolha no topo da célula de equilíbrio, transições de fases de equilíbrio líquido-vapor – Ponto de Bolha. Os diagramas $P-w_4$, tendo como foco as proporções de polímero em relação ao monômero, se apresentaram de forma linear, indicando que baixas conversões de polímero (até 10%) não alteram a pressão necessária para se obter um sistema homogêneo. Percebeu-se que as pressões aumentavam de acordo com que se aumentava a temperatura, caracterizando um comportamento LCST, o qual pode ser entendido por meio da diferença de expansão entre o monômero e solvente. Além disso, também foi possível verificar que o aumento da quantidade de solvente, auxiliava na completa homogeneização do sistema, tendo como consequência uma redução da pressão de transição. Os dados adquiridos neste trabalho têm grande relevância, uma vez que permitem um melhor entendimento das reações de polimerização, servindo como base para a determinação das melhores condições para a atuação do processo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a modelagem termodinâmica do sistema estudado neste trabalho.
- Estudar o comportamento de fases da poli(ω -pentadecalactona) em dióxido de carbono na presença de clorofórmio, variando as proporções de CO₂ em relação ao sistema.
- Estudar o comportamento de fases da poli(ω -pentadecalactona) em dióxido de carbono utilizando outros cossolventes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Jasim; VARSHNEY, Sunil K. Polylactides - Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. **International Journal Of Food Properties**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.37-58, jan. 2011.

AJELLAL, Nouredine et al. Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 39, n. 36, p.8363-8376, 27 abr. 2010.

ALBERTSSON, Ann-christine; SRIVASTAVA, Rajiv K. Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s.l.], v. 60, n. 9, p.1077-1093, 10 jun. 2008.

ALBERTSSON, Ann-christine; VARMA, Indra K. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 4, n. 6, p.1466-1486, nov. 2003.

AMASS, Wendy; AMASS, Allan; TIGHE, Brian. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.89-144, out. 1998.

ANDRADE, Juliano Monteiro. **Efeito de dióxido de carbono e propano pressurizados na atividade catalítica de D-Hidantoinase**. 2008. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ARAÚJO, Marilena Emmi; A MEIRELES, M.angela. Improving phase equilibrium calculation with the Peng–Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 169, n. 1, p.49-64, 3 mar. 2000.

ARAÚJO, Odilon A.s. et al. Phase behavior measurement for the system CO₂ + glycerol + ethanol at high pressures. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 62, p.41-46, fev. 2012.

ATES, Zeliha; THORNTON, Paul D.; HEISE, Andreas. Side-chain functionalisation of unsaturated polyesters from ring-opening polymerisation of macrolactones by thiol-ene click chemistry. **Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.309-312, 2011.

AZEREDO, Henrique M. C.; MIRANDA, Kelvi W. E.; ROSA, Morsyleide F.; NASCIMENTO, Diego M.; MOURA, Márcia R. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. **Food Science and Technology**, v. 46, p.294-297, 2012.

AZEVEDO, Marcelo Mantovani Martiniano de. **Nanoesferas e a liberação controlada de fármacos**. 2003. 20 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Laboratório de Química do Estado Sólido, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BAHRAMI, Masoud; RANJBARIAN, Sima. Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.263-283, mar. 2007.
BARBANTI, Samuel H.; ZAVAGLIA, Cecília A. C.; DUEK, Eliana A. R.. Bioresorbable Polymers in Tissue Engineering. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.13-21, mar. 2005.

BENDER, João Paulo. **Equilíbrio de Fases de Polímeros Biocompatíveis e Monômeros: Dados Experimentais e Modelagem**. 2008. 201 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2008.

BENDER, João Paulo. **Equilíbrio de Fases do Monômero L,L-Lactídeo em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem**. 2014. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BENDER, João Paulo et al. Phase behaviour of binary systems of lactones in carbon dioxide. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 42, n. 1, p.48-53, jan. 2010.

BERGEOT, Vincent et al. Anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide: parameters influencing the reactivity. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 28, n. 2-3, p.249-261, mar. 2004.

BISHT, Kirpal S. et al. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ω -Pentadecalactone†. **Macromolecules**, [s.l.], v. 30, n. 9, p.2705-2711, maio 1997.

BORSCHIVER, Suzana; ALMEIDA, Luiz F. M.; ROITMAN, Tamar. Biopolymers' Technology and Market Monitoring. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.256-261, set. 2008.

BREET, Ernst; NORTJÉ, Yolandi; VAN GREUNING, Christien. Supercritical carbon dioxide extracted oil from *Jatropha curcas*: Directive for the biodiesel industry?. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 60, p.38-44, dez. 2011.

BRITO, Gustavo F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, set. 2011.

BRUNNER, Gerd. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal Of Food Engineering**, [s.l.], v. 67, n. 1-2, p.21-33, mar. 2005.

CAI, Jiali et al. Effects of molecular weight on poly(ω -pentadecalactone) mechanical and thermal properties. **Polymer**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.1088-1099, mar. 2010.

CAOVILLA, Alessandra. **Polimerização por abertura de anel do carbonato cíclico 5-alil-1,3-dioxan-2-ona utilizando diferentes iniciadores/catalisadores**. 2012. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CHANDRA, Ram; RUSTGI, Renu. Biodegradable Polymers. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 23, n. 7, p.1273-1335, nov. 1998.

CHEN, Shean Jer; RADOSZ, Maciej. Density-tuned polyolefin phase equilibria. 1. Binary solutions of alternating poly(ethylene-propylene) in

subcritical and supercritical propylene, 1-butene, and 1-hexene. Experiment and Flory-Patterson model. **Macromolecules**, [s.l.], v. 25, n. 12, p.3089-3096, jun. 1992.

COMIM, Sibeles Recco Rosso. **Produção Enzimática de Poli(E-caprolactona) em Fluidos Pressurizados**. 2012. 63 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

COSTA, Glória Meyberg Nunes. **Estabilidade de Fases em Processos Industriais de Polimerização de Eteno a Alta Pressão**. 2009. 331 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

DARIVA, Claudio. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos: Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. 2000. 190 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

DARR, Jawwad A.; POLIAKOFF, Martyn. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 2, p.495-542, fev. 1999.

DEBIEN, Isabel C. N. et al. High-pressure phase equilibrium data for the l-lactic acid+(propane+ethanol) and the l-lactic acid+(carbon dioxide+ethanol) systems. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 79, p.27-31, jul. 2013.

DELEU, Dirk; HANSENS, Yolande. Cerebellar Dysfunction in Chronic Toluene Abuse: Beneficial Response to Amantadine Hydrochloride. **Journal Of Toxicology: Clinical Toxicology**, [s.l.], v. 38, n. 1, p.37-41, jan. 2000.

DOTY, L. F.. **Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis**. [s. l.]: Oxo-biodegradable Plastics Institute, 2005.

ESPINOSA, Susana et al. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.91-102, jun. 2002.

FOCARETE, Maria Letizia et al. Physical characterization of poly (ω -pentadecalactone) synthesized by lipase-catalyzed ring-opening polymerization. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s.l.], v. 39, n. 15, p.1721-1729, 2001.

FOLIE, Bernard; RADOSZ, Maciej. Phase Equilibria in High-Pressure Polyethylene Technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.1501-1516, maio 1995.

FRANCHETT, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis: Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Rio Claro, v. 29, n. 4, p.811-816, mar. 2006.

GEUS, Matthijs de. **Enzymatic catalysis in the synthesis of new polymer architectures and materials**. 2007. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Dutch Polymer Institute, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2007.

GEUS, Matthijs de et al. Performance polymers from renewable monomers: high molecular weight poly (pentadecalactone) for fiber applications. **Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 1, n. 4, p.525-533, 2010.

GREGOROWICZ, Jacek. Phase behaviour of l-lactide in supercritical carbon dioxide at high pressures. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 46, n. 2, p.105-111, set. 2008.

GROSS, R. A.; KALRA, B.; KUMAR, A. Polyester and polycarbonate synthesis by in vitro enzyme catalysis. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [s.l.], v. 55, n. 6, p.655-660, jun. 2001.

GROSS, Richard A.; KALRA, Bhanu. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science**, [s.l.], v. 297, n. 5582, p.803-807, ago. 2002.

GUILLAUME, Sophie M. et al. Recent advances in metallo/organo-catalyzed immortal ring-opening polymerization of cyclic carbonates. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 2, n. 5, p.898-906, 2012.

HE, Feng et al. Enzyme-catalyzed polymerization and degradation of copolymers prepared from ϵ -caprolactone and poly (ethylene glycol). **Polymer**, [s.l.], v. 44, n. 18, p.5145-5151, ago. 2003.

JÉRÔME, Christine; LECOMTE, Philippe. Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s.l.], v. 60, n. 9, p.1056-1076, jun. 2008.

KISHI, Reiko et al. Neurobehavioral Effects of Chronic Occupational Exposure to Organic Solvents Among Japanese Industrial Painters. **Environmental Research**, [s.l.], v. 62, n. 2, p.303-313, ago. 1993.

KOBAYASHI, Shiro. Lipase-catalyzed polyester synthesis – A green polymer chemistry. **Proceedings Of The Japan Academy: Series B**, [s.l.], v. 86, n. 4, p.338-365, abr. 2010.

KOBAYASHI, Shiro; MAKINO, Akira. Enzymatic Polymer Synthesis: An Opportunity for Green Polymer Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 109, n. 11, p.5288-5353, nov. 2009.

KONTOGEOGRIS, Georgios M. et al. Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Binary Polymer Solutions with Simple Activity Coefficient Models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.1823-1834, mai. 1995.

KONYNENBURG, P. H. V.; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. **Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s.l.], v. 298, n. 1442, p.495-540, 18 dez. 1980.

KORZHIKOV, Victor A. et al. Enzyme-Mediated Ring-Opening Polymerization of Pentadecalactone to Obtain Biodegradable Polymer for Fabrication of Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **International Journal Of Polymer Science**, [s.l.], v. 2013, p.1-10, ago. 2013.

KRAFT, Philip et al. Odds and Trends: Recent Developments in the Chemistry of Odorants. **Angewandte Chemie**, [s.l.], v. 39, n. 17, p.2980-3010, set. 2000.

KUMAR, Mukesh et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 21, p.8406-8415, nov. 2010.

JUAIS, Danielle. **Produção de Polímeros Derivados de Fontes Renováveis Via Catálise Enzimática**. 2009. 50 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

LA FUENTE, Juan C.b. de et al. Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 101, p.247-257, out. 1994.

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

LEBEDEV, Boris; YEVSTROPOV, Alexei. Thermodynamic properties of polylactones. **Die Makromolekulare Chemie**, [s.l.], v. 185, n. 6, p.1235-1253, jun. 1984.

LI, Suming. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 48, n. 3, p.342-353, 1999.

LIMA, Rafael Machado Felix de; SOUZA, Valdomiro Vagner de. Polímeros Biodegradáveis: Aplicação na Agricultura e sua Utilização como Alternativa para a Proteção Ambiental. **Revista Agrogeoambiental**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.75-82, abr. 2011.

LINCE, Federica; MARCHISIO, Daniele L.; BARRESI, Antonello A. Strategies to control the particle size distribution of poly- ϵ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 322, n. 2, p.505-515, jun. 2008.

LIU, Xiaohua; HOLZWARTH, Jeremy M.; MA, Peter X.. Functionalized Synthetic Biodegradable Polymer Scaffolds for Tissue

Engineering. **Macromolecular Bioscience**, [s.l.], v. 12, n. 7, p.911-919, 6 mar. 2012.

LOEKER, Frank C. et al. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, [s.l.], v. 37, n. 7, p.2450-2453, abr. 2004.

MAWSON, Simon et al. Formation of Poly (1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions. **Macromolecules**, [s.l.], v. 28, n. 9, p.3182-3191, abr. 1995.

MAYO, Aaron S.; KOMPELLA, Uday B. Supercritical Fluid Technology in Pharmaceutical Research. **Encyclopedia Of Pharmaceutical Technology**, [s.l.], v. 3, n. 6, p.3568-3581, 2007.

MCGINTY, Danielle; LETIZIA, Charlene S.; API, Anne Marie. Fragrance material review on ω -pentadecalactone. **Food And Chemical Toxicology**, [s.l.], v. 49, s. 2, p. s193-s201, dez. 2011.

MEE, Lars Van Der et al. Investigation of Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerizations of Lactones with Various Ring Sizes: Kinetic Evaluation. **Macromolecules**, [s.l.], v. 39, n. 15, p.5021-5027, jul. 2006.

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

MEULEN, Inge Van Der et al. Polymers from Functional Macrolactones as Potential Biomaterials: Enzymatic Ring Opening Polymerization, Biodegradation, and Biocompatibility. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 9, n. 12, p.3404-3410, dez. 2008.

MILETIC, Nemanja; NASTASOVIC, Aleksandra; LOOS, Katja. Immobilization of biocatalysts for enzymatic polymerizations: Possibilities, advantages, applications. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 115, p.126-135, jul. 2012.

MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (Ed.). **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 896 p.

MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p.19-26, 2002.

MUKHOPADHYAY, Mamata. **Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide**. Boca Raton: Crc Press, 2000. 360 p.

NAIR, Lakshmi S.; LAURENCIN, Cato T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 32, n. 8-9, p.762-798, ago. 2007.

NAMEKAWA, Shuhei; UYAMA, Hiroshi; KOBAYASHI, Shiro. Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactones in Water. **Polymer Journal**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.269-271, mar. 1998.

NDIAYE, Papa Mattar. **Equilíbrio de Fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO₂ propano e n-butano**. 2004. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

ODIAN, George G.. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New Jersey: Wiley-interscience, 2004. 832 p.

PACHENCE, James M.; BOHRER, Michael P.; KOHN, Joachim. Biodegradable Polymers. In: LANZA, Robert; LANGER, Robert; VACANTI, Joseph (Ed.). **Principles of Tissue Engineering**. 3. ed. [s. l.]: Academic Press, 2007. Cap. 23. p. 323-339.

PANTEN, Johannes; SURBURG, Horst; HÖLSCHER, Bernd. New Oxa-Bridged Macrocycles. **Chemistry & Biodiversity**, [s.l.], v. 5, n. 6, p.1011-1022, jun. 2008.

PASQUALI, Irene; BETTINI, Ruggero; GIORDANO, Ferdinando. Supercritical fluid technologies: An innovative approach for manipulating the solid-state of pharmaceuticals. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s.l.], v. 60, n. 3, p.399-410, fev. 2008.

PEREIRA, Camila G.; MEIRELES, M. Angela A.. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour And Fragrance Journal**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.407-413, jun. 2007.

PESSANHA, Kênia Letícia Ferreira. **Polímeros biodegradáveis adicionados de nanopartículas como embalagens para alimentos**. 2016. 71 f. Monografia (Especialização) – Pós Graduação em Tecnologias Industriais, Instituto de Tecnologia em Fármacos, Rio de Janeiro, 2016.

POLLONI, André Eliezer. **Polimerização de ω -Pentadecalactona e Funcionalização para Conjugação com Poli(tioéter-fosfoéster)**. 2018. 168 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

POLLONI, André E. et al. Enzymatic ring opening polymerization of ω -pentadecalactone using supercritical carbon dioxide. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 119, p.221-228, jan. 2017.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rudiger N.; AZEVEDO, Edmundo Gomes de. **Molecular Thermodynamics of Fluid: Phase Equilibria**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. 896 p.

REBELATTO, Evertan Antonio. **Equilíbrio de Fases de Sistemas contendo Dióxido de Carbono, ω -pentadecalatona e cossolventes em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica**. 2018. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018a.

REBELATTO, Evertan Antonio. **Determinação de Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases a Alta Pressão de Sistemas contendo Dióxido de Carbono Supercrítico, Etanol e L-**

lactídeo. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

REBELATTO, Evertan A. et al. Phase behaviour of pseudoternary system (carbon dioxide + ω -pentadecalactone + dichloromethane) at different dichloromethane to ω -pentadecalactone mass ratios. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 126, p.55-62, nov. 2018b.

REBELATTO, Evertan A. et al. High-pressure phase equilibrium data for systems containing carbon dioxide, ω -pentadecalactone, chloroform and water. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 122, p.125-132, jul. 2018c.

REZAEI, Karamatollah; TEMELLI, Feral; JENAB, Ehsan. Effects of pressure and temperature on enzymatic reactions in supercritical fluids. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.272-280, maio 2007.

REZWAN, Kurosch et al. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, [s.l.], v. 27, n. 18, p.3413-3431, jun. 2006.

ROBERT, Carine; MONTIGNY, Frédéric de; THOMAS, Christophe M.. Tandem synthesis of alternating polyesters from renewable resources. **Nature Communications**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-6, set. 2011. Artigo: 586.

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. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 79, p.133-141, jul. 2013.

ROWLINSON, John Shipley; SWINTON, F. L.. **Liquids and Liquid Mixtures**. 3. ed. Londres: Butterworth Scientific, 1982. 336 p. (Butterworths Monographs in Chemistry).

SACCHETIN, Priscila Soares Costa. **Produção de Micropartículas Poliméricas por Tecnologia de Fluidos Supercríticos para Aplicação**

como Veículo na Administração Oral de 17 α -etiltestosterona para Tilápias do Nilo. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SANTOS, Débora Nascimento. **Extração com Dióxido de Carbono Supercrítico e Estudo da Composição dos Extratos de Sementes de Pitanga (*Eugenia uniflora* L.).** 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2012.

SARDELLA, Antônio; MATEUS, Edegar. Curso De Química - Volume 3: Química Orgânica. 7. ed. São Paulo: Ática, 1991. 455 p.

S.ARVANITTOYANNIS, Ioannis; H.VARZAKAS, Theodoros. Fruit/Fruit Juice Waste Management:: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste. In: ARVANITTOYANNIS, Ioannis S.. **Waste Management for the Food Industries.** [s.l]: Elsevier, 2008. Cap. 9. p. 569-628.

SCOTT, Robert L.; VAN KONYNENBURG, Peter H.. Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. **Discussions Of The Faraday Society**, [s.l.], v. 49, p.87-97, 1970.

SIHVONEN, Mikko et al. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 10, n. 6-7, p.217-222, jun. 1999.

SILVA, André Luis Bonfim Bathista e; SILVA, Emerson Oliveira da. **Conhecendo Materiais Poliméricos.** [s. l.]: Universidade Federal de Mato Grosso, 2003. 84 p.

SILVA, Elaine Cristina de Souza Vilela. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Biocompatíveis do Poli(ϵ -caprolactona) com Topologia Estrela.** 2009. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Materiais Para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

SILVEIRA, Marcos Henrique Luciano. **Pré-tratamento de Bagaço de Cana com CO₂ Supercrítico na Presença de Etanol e Líquido Iônico: Pré-otimização das Variáveis do Processo e Avaliação da Acessibilidade dos Substratos Produzidos.** 2014. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SIMPSON, Neil et al. Thiol-Functionalized Poly(ω -pentadecalactone) Telechelics for Semicrystalline Polymer Networks. **Macromolecules**, [s.l.], v. 41, n. 10, p.3613-3619, maio 2008.

SKOGLUND, Peter; FRANSSON, Åke. Crystallization kinetics of polytridecanolactone and polypentadecanolactone. **Polymer**, [s.l.], v. 39, n. 14, p.3143-3146, jun. 1998.

TADEN, Andreas; ANTONIETTI, Markus; LANDFESTER, Katharina. Enzymatic Polymerization towards Biodegradable Polyester Nanoparticles. **Macromolecular Rapid Communications**, [s.l.], v. 24, n. 8, p.512-516, maio 2003.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, presente and future. **Food Science and Technology**, v. 14, p.71-78, 2003.

THURECHT, Kristofer J. et al. Kinetics of Enzymatic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, [s.l.], v. 39, n. 23, p.7967-7972, nov. 2006.

TU, L.sze; DEHGHANI, Fariba; FOSTER, Neil Russell. Micronisation and microencapsulation of pharmaceuticals using a carbon dioxide antisolvent. **Powder Technology**, [s.l.], v. 126, n. 2, p.134-149, jul. 2002.

UYAMA, Hiroshi; TAKAMOTO, Tetsufumi; KOBAYASHI, Shiro. Enzymatic Synthesis of Polyesters in Ionic Liquids. **Polymer Journal**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.94-96, fev. 2002.

UYAMA, Hiroshi; TAKEYA, Kazuhiro; KOBAYASHI, Shiro. Synthesis of Polyesters by Enzymatic Ring-Opening Copolymerization Using Lipase Catalyst. **Proceedings Of The Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences**, [s.l.], v. 69, n. 8, p.203-207, 1993.

VARMA, Indra K. et al. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 30, n. 10, p.949-981, out. 2005.

VERT, Michel. Degradable and bioresorbable polymers in surgery and in pharmacology: beliefs and facts. **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.437-446, fev. 2009.

WEBB, Ken; HLADY, Vladimir; TRESKO, Patrick A. Relative importance of surface wettability and charged functional groups on NIH 3T3 fibroblast attachment, spreading, and cytoskeletal organization. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 41, n. 3, p.422-430, set. 1998.

WIN-SHWE, Tin-tin; FUJIMAKI, Hidekazu. Neurotoxicity of toluene. **Toxicology Letters**, [s.l.], v. 198, n. 2, p.93-99, out. 2010.

XU, Qun; WAGNER, Klaus-d.; DAHMEN, Nicolaus. Vapor-liquid equilibria of different lactones in supercritical carbon dioxide. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.83-93, jun. 2003.

ZHANG, Jinwen et al. Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.1551-1561, maio 2006.

ZHANG, Jianxu et al. Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polymeric materials. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 49, n. 5, p.797-806, maio 2014.