



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

**Nilson Gabriel de Oliveira Santos**

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA QUATERNÁRIO  
[DIÓXIDO DE CARBONO + DICLOROMETANO +  $\epsilon$ -CAPROLACTONA + POLI( $\epsilon$ -  
CAPROLACTONA)] VARIANDO A COMPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E  
MODELAGEM TERMODINÂMICA PC-SAFT**

FLORIANÓPOLIS

2021



**Nilson Gabriel de Oliveira Santos**

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA QUATERNÁRIO  
[DIÓXIDO DE CARBONO + DICLOROMETANO +  $\epsilon$ -CAPROLACTONA + POLI( $\epsilon$ -  
CAPROLACTONA)] VARIANDO A COMPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E  
MODELAGEM TERMODINÂMICA PC-SAFT**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. José Vladimir de Oliveira

Coorientador: Dr. Evertan Antonio Rebelatto

FLORIANÓPOLIS

2021

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

Santos, Nilson Gabriel

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA  
QUATERNÁRIO [DIÓXIDO DE CARBONO + DICLOROMETANO +  
ε-CAPROLACTONA + POLI(ε-CAPROLACTONA)] VARIANDO A COMPOSIÇÃO  
DE DIÓXIDO DE CARBONO E MODELAGEM TERMODINÂMICA PC-SAFT /  
Nilson Gabriel Santos ; orientador, José Vladimir  
Oliveira, coorientador, Evertan Rebelatto, 2021.  
105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Dados de Equilíbrios Fases a  
Altas pressões. 3. Poli(ε-Caprolactona). 4. Polimerização  
em Meio Supercrítico. 5. Modelagem Termodinâmica PC-SAFT. I.  
Oliveira, José Vladimir. II. Rebelatto, Evertan . III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Nilson Gabriel de Oliveira Santos**

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO SISTEMA QUATERNÁRIO  
[DIÓXIDO DE CARBONO + DICLOROMETANO +  $\epsilon$ -CAPROLACTONA + POLI( $\epsilon$ -  
CAPROLACTONA)] VARIANDO A COMPOSIÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E  
MODELAGEM TERMODINÂMICA PC-SAFT**

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

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza  
Universidade Federal do Paraná

Prof.(a) Dr.(a) Cláudia Sayer  
Universidade Federal de Santa Catarina

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

---

Prof.(a) Dr.(a) Débora de Oliveira  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
Orientador

Florianópolis, 27 de agosto de 2021

Este trabalho é dedicado aos meus queridos e amados pais, Nilson Silva Santos e Laura Maia de Oliveira, que me deram como herança a educação e o incentivo para que eu nunca desistisse de lutar pelos meus sonhos e assim me tornar este homem que hoje sou!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que acima de tudo e de todos, sempre me ajudou e sustentou até aqui, não me deixando nada faltar.

Aos meus pais que nunca se esqueceram de mim em suas orações, pelo amor incondicional deles para com a minha vida.

Aos meus familiares, que mesmo de longe depositam sobre mim o amor, carinho e afeto.

Ao meu orientador José Vladimir de Oliveira, pela oportunidade, apoio e ideias fornecidas durante essa jornada.

Ao meu coorientador Evertan Antonio Rebelatto dedico um agradecimento especial, pela disposição em estar comigo no LATESC durante todo mês de agosto de 2020 em pleno período de calamidade pública auxiliando-me nos experimentos, pela paciência e boa vontade, jamais me esquecerei disso!

Ao meu grande amigo Diego Mayer, pela imensurável contribuição de seus conhecimentos em modelagem termodinâmica, certamente o diferencial no alcance dos resultados deste trabalho! Pela tua paciência e disposição em sanar minhas dúvidas por mensagens de texto e áudio! Muito obrigado!

Às amizades conquistadas na cidade de Florianópolis, tanto dentro quanto fora do ambiente acadêmico, as quais obviamente tornaram esse trajeto mais leve, proveitoso e prazeroso!

À Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e ao LATESC pelo conhecimento a mim transmitido e pela infraestrutura disponibilizada.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À todos os demais que de alguma forma contribuíram para o alcance essa conquista em minha vida!

“A termodinâmica, o bom senso e a experiência mostram que se não melhorarmos o que fazemos no nosso trabalho ou na vida pessoal, a desordem só aumenta” (FILHO, 2017).

## RESUMO

A poli( $\epsilon$ -caprolactona) é um polímero biodegradável utilizado em uma diversidade de aplicações farmacêuticas e alimentícias, além de ser considerado também um polímero biocompatível e biorreabsorvível. A poli( $\epsilon$ -caprolactona) pode ser obtida por meio do método de policondensação, pela polimerização por abertura de anel (ROP) de sua unidade monomérica via catálise orgânica ou metálica ou ainda através da polimerização enzimática por abertura de anel (e-ROP) em meio supercrítico. Atualmente, a técnica de polimerização por e-ROP em meio supercrítico vem sendo mais estudada por ser a mais promissora. Todavia, é necessário compreender o comportamento termodinâmico das espécies envolvidas na nesse processo. Logo, o comportamento de fases do sistema quaternário constituído por [dióxido de carbono + diclorometano +  $\epsilon$ -caprolactona + poli( $\epsilon$ -caprolactona)] foi estudado a fim de se obter informações importantes para um melhor entendimento da reação de polimerização em um sistema de alta pressão, em que o diclorometano foi utilizado como co-solvente e o dióxido de carbono supercrítico como solvente. Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula de volume variável na faixa de temperaturas de 323,15 a 353,15 K. A razão mássica entre diclorometano e a mistura formada por [ $\epsilon$ -caprolactona + poli( $\epsilon$ -caprolactona)] foi mantida fixa em 1:1 com as frações mássicas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) em relação à  $\epsilon$ -caprolactona variando nos valores de 0,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0%, de modo a simular os dados de equilíbrio de fases para a conversão do monômero em polímero. A composição mássica do dióxido de carbono supercrítico variou em relação à mistura diclorometano +  $\epsilon$ -caprolactona + poli( $\epsilon$ -caprolactona) de 60,0 a 77,5% em base livre de diclorometano. Medidas de pontos de saturação do tipo equilíbrio líquido-vapor ponto de bolha (ELV-PB) e do tipo equilíbrio líquido-líquido (ELL) foram observadas e em todas as composições estudadas foi verificado o comportamento *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), cujo aumento de temperatura resulta em maiores pressões necessárias para completa solubilização do sistema. Os resultados experimentais foram modelados usando a equação de estado PC-SAFT, a qual forneceu uma representação satisfatória dos dados experimentais de equilíbrio de fases, principalmente para os dados de ELV-PB.

Palavras-chave: Lactonas. Diagramas de fases. Fluidos supercríticos. Polimerização.

## ABSTRACT

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) is a biodegradable polymer used in a variety of pharmaceutical and food applications, in addition to being considered a biocompatible and bioresorbable polymer. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) can be obtained by means of the polycondensation method, by ring opening polymerization (ROP) of its monomeric unit via organic or metallic catalysis or by enzymatic ring opening polymerization (e-ROP) in a supercritical way. Currently, the e-ROP polymerization technique in supercritical medium has been more studied as it is the most promising. However, it is necessary to understand the thermodynamic behavior of the species involved in this process. Therefore, the phase behavior of the quaternary system constituted by [carbon dioxide + dichloromethane +  $\epsilon$ -caprolactone + poly( $\epsilon$ -caprolactone)] was studied in order to obtain important information for a better understanding of the polymerization reaction in a system of high pressure, in which dichloromethane was used as a co-solvent and supercritical carbon dioxide as a solvent. The experiments were carried out using a variable volume cell in the temperature range of 323.15 to 353.15 K. The mass ratio between dichloromethane and the mixture formed by [ $\epsilon$ -caprolactone + poly( $\epsilon$ -caprolactone)] was maintained fixed at 1:1 with the mass fractions of poly( $\epsilon$ -caprolactone) in relation to  $\epsilon$ -caprolactone varying in values of 0.0; 2.5; 5.0; 10.0 and 15.0%, in order to simulate the phase equilibrium data for the conversion of monomer to polymer. The mass composition of supercritical carbon dioxide varied in relation to the mixture dichloromethane +  $\epsilon$ -caprolactone + poly( $\epsilon$ -caprolactone) from 60.0 to 77.5% in dichloromethane free base. Saturation point measurements of liquid-vapor equilibrium, bubble point (ELV-PB) and liquid-liquid equilibrium (ELL) type were observed and in all studied compositions the behavior of Lower Critical Solution Temperature (LCST) was verified. temperature increase results in higher pressures needed for complete system solubilization. The experimental results were modeled using the PC-SAFT equation of state, which provided a satisfactory representation of the phase equilibrium experimental data, mainly for the ELV-PB data.

Keywords: Lactones. Phase diagrams. Supercritical fluids. Polymerization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de estruturas moleculares das cadeias poliméricas. (a) Lineares, (b) Ramificadas, (c) Ligações cruzadas e (d) Rede. Os círculos representam as unidades monoméricas que se repetem. ....	23
Figura 2 - Representação esquemática da classificação dos polímeros quanto aos monômeros envolvidos na sua formação. ....	24
Figura 3 - Curva de distribuição de massa molar típica de um polímero para os três principais valores médios. ....	26
Figura 4 - Mecanismo simplificado da síntese de PCL por abertura de anel (ROP). ....	29
Figura 5 - Mecanismo de reações de síntese de poli( $\epsilon$ -caprolactona) mediada por enzimas. ....	30
Figura 6 - Diagrama P-T esquemático para um componente puro mostrando a região da fase líquida, a região da fase sólida, a região da fase vapor, a região do fluido supercrítico (SCF), o ponto crítico ( $P_c$ ) e o ponto triplo. ....	32
Figura 7 – Variação da densidade com a pressão para o $CO_2$ puro em diferentes temperaturas. ....	34
Figura 8 – Classificação P-T para os seis tipos de diagramas para sistemas binários. ....	41
Figura 9 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo I; (b): Projeção P-T para os seis subtipos dos sistemas tipo I. ....	42
Figura 10 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo II; (b): Projeção P-T para as três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema tipo II. ....	43
Figura 11 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo III; (b): Projeção P-T para as quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema tipo III. ....	44
Figura 12 – Projeção P-T para o sistema tipo IV. ....	45
Figura 13 – Projeção P-T para o sistema tipo V. ....	46
Figura 14 – Projeções P-T do diagrama tipo VI com várias possibilidades a, b, c e d. ....	47
Figura 15 – Formação de uma molécula para o modelo PC-SAFT segundo Gross e Sadowski (2001). ....	51

Figura 16 – Esquema do aparato experimental do método dinâmico de saturação a gás.....	57
Figura 17 – Esquema do aparato experimental do método de fluxo contínuo. ....	58
Figura 18 – Esquema do aparato experimental para o método estático-sintético. ....	59
Figura 19 – Esquema do aparato experimental para o método com recirculação de fases. ....	60
Figura 20 - Célula de equilíbrio: (MB) barra magnética; (SW) janela de safira; (TC) termopar.....	63
Figura 21- Aparato de equilíbrio de fases a alta pressão. (SR <sub>1</sub> ) reservatório de solvente (CO <sub>2</sub> ); (RB <sub>1</sub> ) banho frio de recirculação; (RB <sub>2</sub> ) banho de recirculação quente; (SP) bomba de seringa; (EC) célula de equilíbrio; (MS) agitador magnético; (LS) fonte de luz; (SW).....	64
Figura 22 – Fotografia de uma transição do tipo ELV – PB registrada durante a realização da prática experimental, destacando a formação de uma bolha de vapor no topo da célula. ....	65
Figura 23 - Diagrama P-w'1 para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 a 323,15 K.....	74
Figura 24 - Diagrama P-w'1 para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 a 333,15 K.....	75
Figura 25 - Diagrama P-w'1 para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 a 343,15 K.....	76
Figura 26 - Diagrama P-w'1 para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 a 353,15 K.....	76
Figura 27 - Diagrama P-w'1 para o sistema ternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :ε-CL de 1:1, representando diretamente os dados da Tabela 3.....	79
Figura 28 - Diagrama P-w'1 para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 2,5% de PCL, representando diretamente os dados da Tabela 4. ....	80
Figura 29 - Diagrama P-w'1 para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 5,0% de PCL, representando diretamente os dados da Tabela 5. ....	81

Figura 30 - Diagrama P-w'1 para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 10,0% de PCL, representando diretamente os dados da Tabela 6. ....	82
Figura 31 - Diagrama P-w'1 para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 15,0% de PCL, representando diretamente os dados da Tabela 7. ....	83
Figura 32- Diagrama P-T para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) com 2,5% de conversão em base livre de diclorometano. ....	84
Figura 33 - Diagrama P-T para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) com 5,0% de conversão em base livre de diclorometano. ....	85
Figura 34 - Diagrama P-T para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) com 10,0% de conversão em base livre de diclorometano. ....	86
Figura 35 - Diagrama P-T para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) com 15,0% de conversão em base livre de diclorometano. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de componentes puros usados neste trabalho para PC-SAFT EoS. ....	55
Tabela 2 - Nome químico, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza da fração de massa mínima dos materiais usados (pureza fornecida pelos fornecedores). ....	62
Tabela 3 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema ternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) na razão mássica entre CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : ε-CL de 1:1 em base livre de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	67
Tabela 4 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 2,5% de PCL em base livre de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	69
Tabela 5 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 5,0% de PCL em base livre de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	70
Tabela 6 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 10,0% de PCL em base livre de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	71
Tabela 7 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (ε-CL + PCL) de 1:1 com 15,0% de PCL em base livre de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . ....	72
Tabela 8 - Parâmetros de interação binária da PC-SAFT EoS ajustados neste trabalho para o sistema multicomponente CO <sub>2</sub> (1) + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2) + H <sub>2</sub> O (3) + ε-CL (4) + PCL (5). ....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
ELV-PB	Equilíbrio Líquido-Vapor – Ponto de Bolha
ELV-PO	Equilíbrio Líquido-Vapor – Ponto de Orvalho
FSC	Fluidos Supercríticos
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada.
LCEP	Lower Critical End Point
LCST	Lower Critical Solution Temperature
PC-SAFT	Perturbed Chain Statistical Associative Fluids Theory
ROP	Polimerização por abertura de anel
e-ROP	Polimerização enzimática por abertura de anel
PR-EoS	Equação de Estado de Peng-Robinson
SAFT	Teoria de Fluido de Associação Estatística
UCEP	Upper Critical End Point
UCST	Upper Critical Solution Temperature

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Constante dependente do polímero, solvente e temperatura
$AD$	Desvio Absoluto (MPa)
$A_1$	Energia livre de Helmholtz do termo de perturbação de primeira ordem
$A_2$	Energia livre de Helmholtz do termo de perturbação de primeira ordem
$A_{res}$	Energia Livre de Helmholtz (J)
$\tilde{a}_{assoc}$	Contribuição devido às interações associativas (J)
$\tilde{a}_{disp}$	Contribuição devido à atração dispersiva (J)
$\tilde{a}_{hc}$	Hard-chain reference contribution (J)
$\tilde{a}_{hs}$	Energia livre de Helmholtz de esfera rígida (J)
$\tilde{a}_{res}$	Energia livre de Helmholtz residual (J)
$D$	Índice de Dispersão (-)
$d_i(T)$	Diâmetro do segmento dependente da temperatura (Å)
$g_{ii}^{hs}$	Função de distribuição radial do fluido de esfera rígida do componente $i$ (-)
$k$	Constante de Boltzmann (J.K <sup>-1</sup> )
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária
$M$	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )
$\bar{m}$	Número médio do segmento na mistura (-)
$m_i$	Número de segmentos na mistura do componente $i$
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica (g.mol <sup>-1</sup> )
$\bar{M}_v$	Massa molar média da viscosidade (g.mol <sup>-1</sup> )

$\bar{M}_i$	Massa molar média da faixa de tamanho $i$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\bar{M}_w$	Massa molecular ponderada média ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$N$	Número total de moléculas
$N_{AV}$	Número de Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )
$N_i$	Número de correntes com tamanho $i$ (-)
$OF$	Função objetivo ( $\text{MPa}^2$ )
$P$	Pressão ( $\text{MPa}$ )
$P_c$	Pressão crítica ( $\text{MPa}$ )
$P_{i_{exp}}$	Pressão experimental ( $\text{MPa}$ )
$P_{i_{cal}}$	Pressão calculada ( $\text{MPa}$ )
$r$	Distância radial entre dois segmentos ( $\text{Å}$ )
$rmsd$	Valores de desvio quadrático médio ( $\text{MPa}^2$ )
$sd$	Desvio padrão ( $\text{MPa}$ )
$s_1$	Constante que define o potencial do par ( $\text{Å}$ )
$T$	Temperatura (K)
$T_c$	Temperatura Crítica (K)
$u(r)$	Potencial de correlação aos pares (J)
$XA_i$	Fração de sítios $A$ do componente $i$ que não estão vinculados a outros sítios ativos (-)
$x_i$	Fração molar do componente $i$ (-)
$x_j$	Fração molar do componente $j$ (-)
$v$	Volume molar ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$w_x$	Fração mássica $x$ (-)
$Z$	Fator de compressibilidade (-)
$Z_c$	Fator de compressibilidade crítico (-)
$\Delta_{AiBj}$	Força de associação (N)
$\varepsilon$	Potencial de poço profundo (J)

$\epsilon^{AiBj}$	Energia de associação entre o sítio <i>A</i> da molécula <i>i</i> e o sítio <i>B</i> da molécula <i>j</i> (J)
$\epsilon_{ij}/k$	Parâmetro de energia do componente <i>i</i> e <i>j</i> (J) (J)
$\kappa^{AiBj}$	Volume de associação entre o sítio <i>A</i> da molécula <i>i</i> e o sítio <i>B</i> da molécula <i>j</i> (-)
$\lambda$	Largura reduzida potencial de poço quadrado (-)
$\rho$	Número total de densidade de moléculas (Å <sup>-3</sup> )
$\sigma$	Diâmetro de segmento (Å)
$\sigma_{ij}$	Diâmetro de segmento do componente <i>i</i> e <i>j</i> (Å)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1	OBJETIVOS .....	21
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>21</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1	POLÍMEROS .....	22
2.1.1	<b>Massa molar média, índice de dispersão e grau de polimerização</b> ...	<b>25</b>
2.2	POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA) e POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL (e-rop) .....	27
2.2.1	<b>O efeito da água na e-ROP</b> .....	<b>31</b>
2.3	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS .....	32
2.3.1	<b>Uso de fluidos pressurizados na e-ROP de <math>\epsilon</math>-CL</b> .....	<b>35</b>
2.4	COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES .....	35
2.4.1	<b>Comportamento de Sistemas Binários</b> .....	<b>39</b>
2.4.1.1	<i>Diagramas de Fases do Tipo I</i> .....	41
2.4.1.2	<i>Diagramas de Fases do Tipo II</i> .....	43
2.4.1.3	<i>Diagramas de Fases do Tipo III</i> .....	44
2.4.1.4	<i>Diagramas de Fases do Tipo IV</i> .....	45
2.4.1.5	<i>Diagramas de Fases do Tipo V</i> .....	46
2.4.1.6	<i>Diagramas de Fases do Tipo VI</i> .....	47
2.4.2	<b>Relação entre a classificação de sistemas binários e o sistema quaternário estudado</b> .....	<b>48</b>
2.5	MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	48
2.5.1	<b>Desenvolvimento do modelo PC-SAFT: Perturbed-Chain Statistical Associative Fluids Theory</b> .....	<b>50</b>
2.6	MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES .....	56

<b>2.6.1</b>	<b>Métodos Dinâmicos.....</b>	<b>57</b>
2.6.1.1	<i>Método de Saturação de Gás (extrativo).....</i>	57
2.6.1.2	<i>Método de Fluxo Contínuo.....</i>	57
<b>2.6.2</b>	<b>Métodos Estáticos.....</b>	<b>58</b>
2.6.2.1	<i>Métodos Sintéticos.....</i>	58
2.6.2.2	<i>Métodos Analíticos.....</i>	60
<b>2.6.3</b>	<b>Métodos com Recirculação de Fases.....</b>	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>62</b>
3.1	MATERIAIS.....	62
3.2	PROCEDIMENTO E APARATO EXPERIMENTAL.....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>66</b>
4.1	ANÁLISE GRÁFICA POR ISOTERMAS.....	73
4.2	ANÁLISE GRÁFICA POR CONVERSÃO FIXA.....	78
4.3	ANÁLISE DE GRÁFICOS P-T POR CONVERSÃO FIXA.....	84
4.4	ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS PC-SAFT.....	87
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE A – Tabelas de Frações Molares para o Sistema Multicomponente.....</b>	<b>100</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos, tanto naturais quanto sintéticos, desempenham um papel importante na sociedade moderna, pois estão presentes em praticamente todos os setores da economia, como medicina, agricultura, construção, embalagens e eletrônicos (KOBAYASHI e MAKINO, 2009). No entanto, a maioria desses polímeros é obtida a partir de monômeros derivados do petróleo, uma fonte não renovável que gera poluentes de degradação lenta tanto na produção quanto no descarte. Por esse motivo, há uma busca crescente por produtos e processos que sejam sustentáveis, causando menos degradação ao meio ambiente, proporcionando segurança e sustentabilidade ao planeta (ATES; THORNTON e HEISE, 2011). Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis têm ganhado bastante destaque, pois microrganismos como bactérias, fungos e algas podem degradá-los (ASTM, D6400-04).

Dentre esses polímeros, destaca-se a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), que além de ser biodegradável, é também um polímero biocompatível e biorreabsorvível (MAYER, 2020). De acordo com Veneral (2014), a biodegradabilidade de um polímero refere-se à propriedade de degradação resultante primariamente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural.

Segundo Vert et al. (1992), a biorreabsorção consiste na degradação do polímero através da diminuição de seu tamanho, sendo reabsorvido *in vivo*, ou seja, é um conceito que reflete a eliminação total do material e dos subprodutos de degradação sem efeitos colaterais residuais. Por fim, conforme descrito por Azevedo (2003 apud NASCIMENTO, 2019), a biocompatibilidade, que também caracteriza a PCL, diz respeito ao desempenho de um material com um tecido hospedeiro visando uma aplicação específica, de modo que não haja reações inflamatórias e não manifeste citotoxicidade ou imunogenicidade.

Os processos de polimerização pela rota química tradicional requerem o uso de monômeros puros, atmosfera inerte e condições anidras. Além disso, eles usam compostos metálicos tóxicos como catalisadores, que devem ser completamente separados dos polímeros para uso em aplicações biomédicas, alimentícias e farmacêuticas (AL-AZEMI; KONDAVETI e BISHT, 2002). Portanto, catalisadores biológicos atóxicos, como as enzimas imobilizadas, vêm ganhando espaço no meio

acadêmico e industrial, como uma das alternativas mais promissoras para solucionar esse problema (VENERAL et al., 2018).

Nesse contexto, a PCL tem se destacado como o polímero mais estudado pelo método de polimerização enzimática por abertura de anel (e-ROP) do monômero  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL), pois a PCL é fácil de moldar e fabricar (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010). Dentre os vários solventes que podem ser usados na  $\epsilon$ -CL e-ROP, o dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) pode ser citado como um solvente de uso recente e promissor (LABET e THIELEMANS, 2009). O scCO<sub>2</sub> se destaca em relação aos demais solventes por ser barato, não tóxico, não inflamável e por possuir propriedades de transporte que podem acelerar a transferência de massa em reações enzimáticas (KUMAR; MADRAS e MODAK, 2004).

No entanto, é necessário compreender melhor o comportamento termodinâmico das espécies envolvidas na reação de polimerização da PCL, uma vez que ainda são poucos os estudos disponíveis na literatura sobre o assunto. Há estudos que avaliam o comportamento de fases de sistemas binários (CO<sub>2</sub> +  $\epsilon$ -CL) (BERGEOT et al., 2004; XU; WAGNER e DAHMEN, 2013; BENDER et al., 2010b) e (CO<sub>2</sub> + PCL) (BANG e LEE, 2019; de PAZ et al., 2010) e, sistemas ternários (CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> +  $\epsilon$ -CL) (MAYER et al., 2020) e (CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + PCL) (KALOGIANNIS e PANAYIOTOU, 2006; BENDER et al., 2010a).

Recentemente, Mayer et al., (2020) estudaram o comportamento de fases do sistema quaternário CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> +  $\epsilon$ -CL + PCL avaliando o efeito de diferentes massas molares e dispersão de PCL sobre o comportamento de fases do sistema em diferentes razões mássicas entre CO<sub>2</sub>: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: [ $\epsilon$ -CL + PCL], mantendo a composição de dióxido de carbono fixa. A faixa de temperaturas trabalhada foi entre 323,15 K a 353,15 K e aqueles autores observaram apenas transições de fases do tipo ELV e os dados foram modelados por meio da teoria de perturbação PC-SAFT EoS.

Ou seja, há carência na literatura de estudos que avaliem a interação entre o  $\epsilon$ -CL e PCL e, portanto, é necessário conhecer o comportamento termodinâmico de todas as espécies químicas presentes nessa reação de polimerização. Como não existem estudos na literatura avaliando o comportamento das fases do sistema quaternário (CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> +  $\epsilon$ -CL + PCL) variando a composição do CO<sub>2</sub> no meio reacional, o estudo desse sistema torna-se relevante, pois permite uma melhor compreensão do processo de polimerização da PCL em altas pressões.

Além disso, a aplicação da modelagem termodinâmica por meio de equações de estado é de fundamental relevância, pois permite simular condições experimentais ainda não testadas, de modo a proporcionar economia de tempo e custo operacional. Por fim, faz-se necessário também o conhecimento do comportamento da  $H_2O$ , que é o iniciador da reação de polimerização, e do  $CH_2Cl_2$ , o qual é adicionado como co-solvente para melhorar a solubilidade da PCL no meio reacional.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar o comportamento de fases do sistema quaternário [dióxido de carbono + diclorometano +  $\epsilon$ -caprolactona + poli( $\epsilon$ -caprolactona)] em altas pressões variando a composição de dióxido de carbono no sistema.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar experimentalmente dados de equilíbrio em diferentes temperaturas e composições;
- b) Manipular diferentes composições para o sistema de modo a simular a conversão da reação de polimerização;
- c) Verificar se a adição de polímero influencia no comportamento de fases do sistema;
- d) Realizar a modelagem termodinâmica através da equação de estado PC-SAFT.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 POLÍMEROS

Polímeros são moléculas grandes constituídas da repetição de unidades constitucionais ligadas entre si por ligações covalentes. A palavra origina-se do grego: *poli* (muitos) e *mero* (unidade). A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trata os termos polímero e macromolécula como sinônimos, embora tenham diferentes sentidos etimológicos (macro = grande, molécula = massa pequena) (ELIAS, 1997).

Os polímeros são gerados por meio de compostos constituídos por moléculas capazes de se combinarem entre si ou com outras moléculas através de uma reação química conhecida como polimerização. Tais compostos que originam os polímeros são denominados monômeros.

Segundo Franchetti e Marconato (2006), os polímeros provenientes de sínteses por microrganismos e/ou plantas são classificados como polímeros naturais, ou seja, são aqueles que ocorrem naturalmente na natureza. Como exemplo, tem-se os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), pertencentes à família de poliésteres de ácidos hidroxicanoicos acumulados por diversas bactérias (FARIA, 2009).

Os polímeros naturais são biodegradáveis no estado nativo, alguns deles têm ciclo de vida relativamente curto, como no caso das ligninas. Por exemplo, cita-se os poliosídeos e derivados (celulose, amido, goma, quitina, etc.); as proteínas (colágeno, gelatina e caseína) e a borracha natural. Alguns são frequentemente usados para a fabricação de materiais de embalagem e, neste caso, com o intuito de melhorar a qualidade dos papéis, duas outras matérias-primas intervêm na composição: o amido e o caulino (VALETTE e de CHOUDENS, 1989).

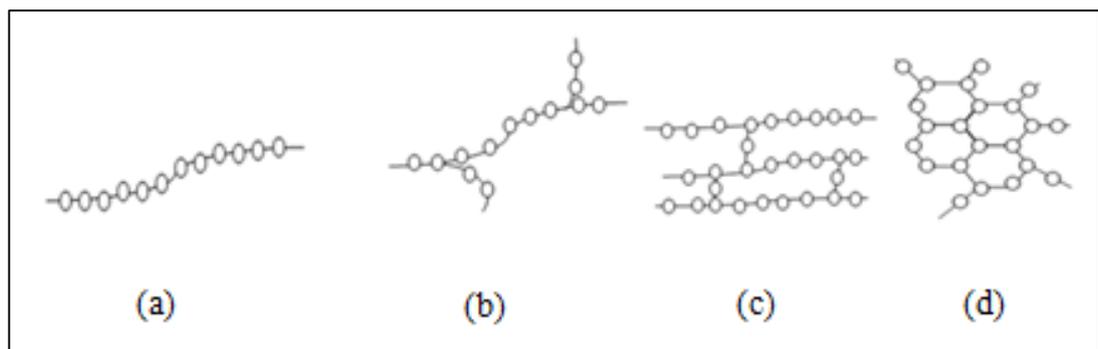
Por outro lado, há também os polímeros sintéticos, definidos por Campello (2007) como aqueles produzidos a partir de reações de seus monômeros constituintes ou seus derivados em condições controladas. Para uma síntese de polimerização em etapas, aquela que ocorre entre grupos funcionais, é necessário que o monômero possua bifuncionalidade, ou seja, condições de combinar-se com pelo menos outros dois monômeros para a ocorrer a polimerização através de grupos funcionais que podem reagir em determinadas condições (CAMPELLO, 2007). Como exemplo de

polímero sintético, pode-se destacar a poli( $\epsilon$ -caprolactona), objeto de estudo do presente trabalho.

Além disso, conforme mencionado por Callister (2002), muitos plásticos, borrachas e materiais fibrosos que são úteis nos dias de hoje consistem em polímeros sintéticos. Os polímeros sintéticos podem ter suas propriedades moduladas para uma determinada aplicação específica conforme as condições de operação do processo de polimerização.

Quanto à estrutura, as cadeias poliméricas podem apresentar variações do tipo linear, ramificada, com ligações cruzadas e em rede. Quando os *meros* são ligados entre si formando uma unidade contínua, a cadeia é linear, quando as unidades são conectadas de forma tridimensional formando uma rede (ou mais redes unidas), o polímero é reticulado ou contém ligações cruzadas; e quando uma cadeia possui ramificações laterais, o polímero é chamado de ramificado ou não-linear (AKCELRUD, 2007). A Figura 1 ilustra as quatro formas básicas de estruturas mencionadas.

Figura 1 - Representação esquemática de estruturas moleculares das cadeias poliméricas. (a) Lineares, (b) Ramificadas, (c) Ligações cruzadas e (d) Rede. Os círculos representam as unidades monoméricas que se repetem.

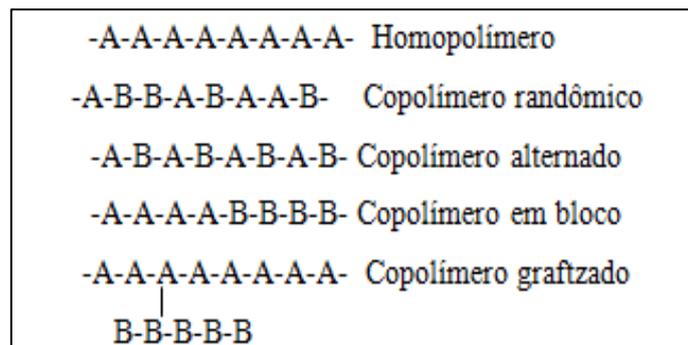


Fonte: CALLISTER, 2002.

Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, os polímeros podem ser classificados de duas maneiras: polímeros preparados a partir de um único monômero, que são chamados de homopolímeros; e polímeros em que dois ou mais monômeros são empregados, os copolímeros. Nestes últimos, as unidades monoméricas podem ser distribuídas randomicamente

(copolímero randômico ou aleatório), de modo alternado (copolímero alternado), ou em blocos (copolímero em bloco) e, ainda, um polímero pode ramificar a cadeia de um outro polímero graftizado ou enxertado (STEVENS, 1999; MANO, 1999; MENDES, 1999 apud SANTOS, 2011), conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da classificação dos polímeros quanto aos monômeros envolvidos na sua formação.



Fonte: RAMOS, 2007.

De acordo com Callister (2002), quanto à morfologia no estado sólido os polímeros são classificados em amorfos e semicristalinos. Nos polímeros amorfos as moléculas são orientadas aleatoriamente e estão entrelaçadas formando o novelo polimérico. Os polímeros totalmente amorfos são geralmente transparentes. Nos polímeros semicristalinos as moléculas exibem um empacotamento regular, ordenado, em determinadas regiões. Este comportamento é mais comum em polímeros lineares, devido à sua estrutura regular. Devido às fortes interações intermoleculares, os polímeros semicristalinos são mais duros e resistentes; como as regiões cristalinas espalham a luz, estes polímeros são mais opacos.

Uma outra forma de classificação de polímeros proposto por Flory (1953 apud AKCELRUD, 2007) baseia-se nos mecanismos de reação e divide os polímeros em duas classes: polimerização em etapas e polimerização em cadeia. A polimerização por etapas inclui os polímeros de condensação (formados por reações com eliminação de pequenas moléculas como água, ácido clorídrico ou metanol) e aqueles formados por meio de etapas definidas. Já a polimerização em cadeia é composta pelas reações que requerem a formação de um centro ativo ao qual as moléculas de monômero adicionam-se para formar o polímero final.

### 2.1.1 Massa molar média, índice de dispersão e grau de polimerização

Os materiais poliméricos se diferenciam dos demais materiais por possuírem longas cadeias, isto é, de alta massa molecular. As propriedades físico-químicas destes materiais são assintoticamente modificadas por mudanças na massa molecular, ou seja, quando comparados polímeros de alta e baixa massa molecular, maiores alterações nas propriedades destes materiais são observadas nas moléculas de menor massa (CANEVAROLO, 2007).

Portanto, de acordo com Lucas, Soares e Monteiro (2001), a massa molar de um polímero não pode ser calculada como normalmente é feito com compostos puros de baixa massa molar, visto que os polímeros são formados por agrupamentos de moléculas de vários tamanhos, ou seja, exibem uma distribuição de massa molar e são denominados polidispersos. Logo, a massa molar de um polímero é expressa como massa molar média.

De acordo com Canevarolo (2007), a massa molecular média pode ser classificada em: massa molecular numérica média ( $\bar{M}_n$ ) e massa molecular ponderal média ( $\bar{M}_w$ ), sendo respectivamente representadas pelas seguintes equações (1) e (2):

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2)$$

onde  $M_i$  representa a massa molecular média da faixa de tamanho  $i$  e  $N_i$  representa o número total das cadeias poliméricas que se encontram dentro da faixa de tamanho correspondente.

Além disso, Canevarolo (2007) afirma que  $\bar{M}_n$  é fortemente influenciada pelo número de cadeias, enquanto para  $\bar{M}_w$  a massa das cadeias poliméricas presentes em cada fração é o fator mais importante.

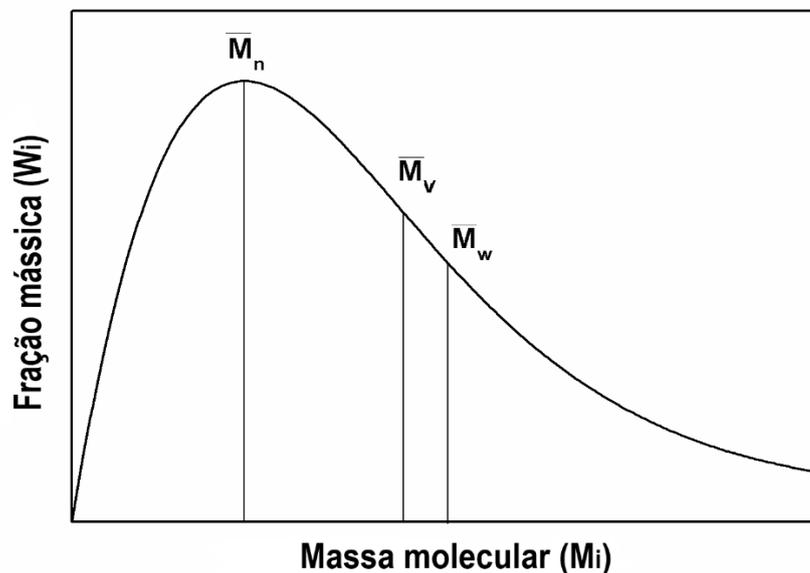
Por fim, segundo Canevarolo (2002), existe também a massa molar média da viscosidade ( $\bar{M}_v$ ). Esta massa molar média é determinada a partir da viscosidade das soluções diluídas em função do volume hidrodinâmico do soluto na solução e é obtida a partir da equação (3):

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i)^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (3)$$

onde  $a$  é uma constante dependente do polímero, solvente e temperatura.

A distribuição ponderada de  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_v$  pode ser representada por uma curva de distribuição de massa molar (ODIAN, 2004), conforme representado na Figura 3:

Figura 3 - Curva de distribuição de massa molar típica de um polímero para os três principais valores médios.



Fonte: Adaptado de ODIAN, 2004.

De acordo com Odian (2004), a partir da definição de cada tipo de massa molar média, demonstra-se através da Figura 3 que a mesma sempre obedecerá à

sequência  $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$ . Uma forma simples de saber o quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massa molecular é através do índice de dispersão ( $D$ ), a qual é definida pela razão entre  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$  conforme mostrado na equação (4):

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (4)$$

Quando a diferença entre  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$  é pequena, o índice de dispersão ( $D$ ) aproxima-se da unidade e a curva representada na Figura 3 apresentará um formato mais estreito e, caso contrário, a curva será mais larga.

Conforme relatado por Rezwan et al., (2006), as massas moleculares médias ( $\bar{M}_n$ ) e ( $\bar{M}_w$ ) juntamente com o índice de dispersão ( $D$ ) são ferramentas de extrema importância para a modificação de propriedades mecânicas, físicas e taxa de degradação/biodegradação dos polímeros.

Uma forma alternativa para expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é através do seu grau de polimerização ( $GP$ ), que representa o número médio de unidades monoméricas em uma cadeia polimérica (CALLISTER, 2002). A expressão que relaciona a massa molar do polímero como um todo ( $M_n$ ), com o grau de polimerização ( $GP$ ) e massa molar da unidade repetitiva ( $m_u$ ) está descrita na equação (5):

$$M_n = GP \cdot m_u \quad (5)$$

## 2.2 POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA) E POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL (E-ROP)

Poli( $\epsilon$ -caprolactona) – PCL é um polímero sintético semi-cristalino, de cadeia linear, pertencente à classe dos poliésteres alifáticos, com ponto de transição vítrea ( $T_g$ ) de 213,15 K e ponto de fusão variando entre 332,15 - 337,15 K dependendo de sua natureza cristalina (SINHA et al., 2004). Segundo Canevarolo (2007), a existência de uma faixa de temperaturas para fusão da PCL ao invés de um ponto fixo de fusão é proveniente do fato de na região cristalina do polímero haver cristais de diferentes

tamanhos e, assim, a temperatura em que a fusão se inicia é diferente da temperatura na qual ela se finaliza.

As propriedades físicas, térmicas e mecânicas do PCL dependem de sua massa molar e grau de cristalinidade. A PCL tem a rara propriedade de ser miscível em outros polímeros, como poli(cloreto de vinila), poli(estireno-acrilonitrila), poli(acrilonitrila butadieno estireno), poli(bisfenol-A), policarbonatos, nitrocelulose e butirato de celulose. Além disso, a PCL também tem as propriedades de ser mecanicamente compatível com borracha de polietileno, polipropileno, borracha natural, poli(acetato de vinila) e borracha de poli(etileno-propileno) (ALBUQUERQUE et al., 2014).

Existem diversas aplicações biomédicas da PCL e seus copolímeros disponíveis na literatura. Por exemplo, Darney et al. (1992) investigaram o uso de cápsulas de  $\epsilon$ -caprolactona contendo levonorgestrel em implantes de contraceptivo subcutâneo, enquanto Hattori et al. (2001 apud BIANCHIN, 2011) desenvolveram uma nova técnica para fixação de ossos utilizando fios de blenda de poli(l-ácido láctico) e PCL.

Conforme descrito por Labet e Thielemans (2009), uma das formas de síntese de PCL consiste na policondensação de um ácido hidroxicarboxílico de 6-hidroxihexanóico. No entanto, segundo Raquez, Coulembier e Buboiss (2012), apesar do baixo custo e da metodologia bem estabelecida, a policondensação possui como desvantagens longos tempos de reação, altas temperaturas e a remoção contínua de subprodutos, principalmente a água. Ademais, produz materiais com baixas massas molares, o que resulta em poliésteres com propriedades mecânicas pobres.

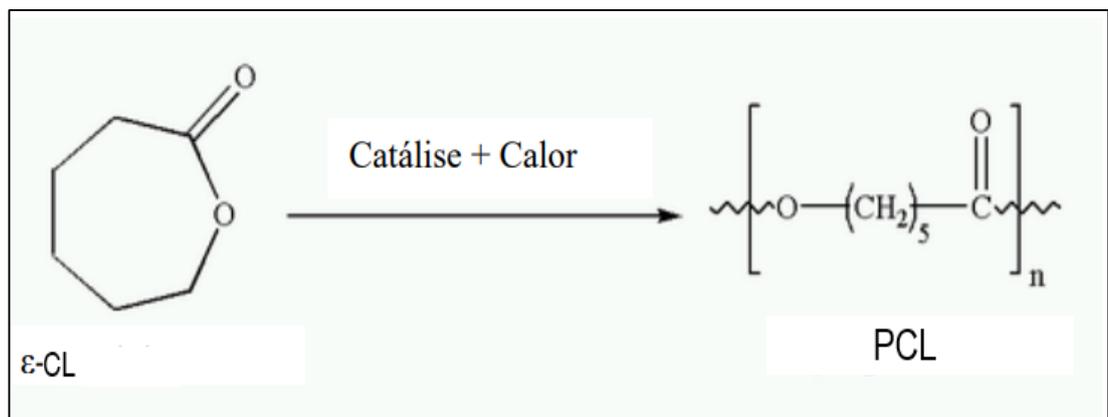
Por outro lado, segundo Hiki et al., (2000) a PCL pode ser sintetizada pela polimerização por abertura de anel de  $\epsilon$ -caprolactona, um monômero relativamente barato que pode ser obtido pela tradicional reação de oxidação Bayer-Villing a partir de ciclohexanona, por meio de catalisadores e altas temperaturas.

A polimerização por abertura de anel (ROP) exige condições menos severas, polidispersão relativamente baixa, e propriedades interessantes para aplicações biomédicas e farmacêuticas (COULEMBIER e DUBOIS, 2009). Além disso, ao contrário da policondensação, não gera grupos adicionais como água ou álcool durante o processo. Assim, não há necessidade de remoção de subprodutos

indesejáveis ao final da operação, evitando simultaneamente a limitação da conversão do monômero e das massas molares obtidas (ZHANG et al., 2014).

A  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) é uma lactona cíclica com seis carbonos e a Figura 4 ilustra a estrutura química da  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) em sua forma cíclica juntamente com a unidade monomérica da PCL com o seu anel aberto obtido pela polimerização via catálise.

Figura 4 - Mecanismo simplificado da síntese de PCL por abertura de anel (ROP).



Fonte: Adaptado de NETO, 2011.

A catálise empregada na síntese de PCL por abertura de anel (ROP) esquematizada na Figura 4 pode ser realizada por catalisadores enzimáticos, orgânicos e metálicos (MAYER, 2020). Todavia, segundo Li et al., (2011) os resíduos de catalisadores organometálicos não são tolerados em aplicações biomédicas, devido à sua toxicidade, tornando-se uma das maiores preocupações em aplicações biomédicas de polímeros biorreabsorvíveis devido à difícil remoção das impurezas metálicas, as quais podem tornar-se concentradas em remanescentes após a degradação da matriz polimérica (SCHWACH et al., 1996).

Por conseguinte, catalisadores biológicos como as enzimas, considerados catalisadores não-tóxicos (THURECHT et al., 2006) e biocompatíveis (KOBAYASHI et al., 2001; VARMA et al., 2005) vêm ganhando espaço no meio acadêmico e industrial, como uma das ferramentas mais promissoras para sanar tal problema.

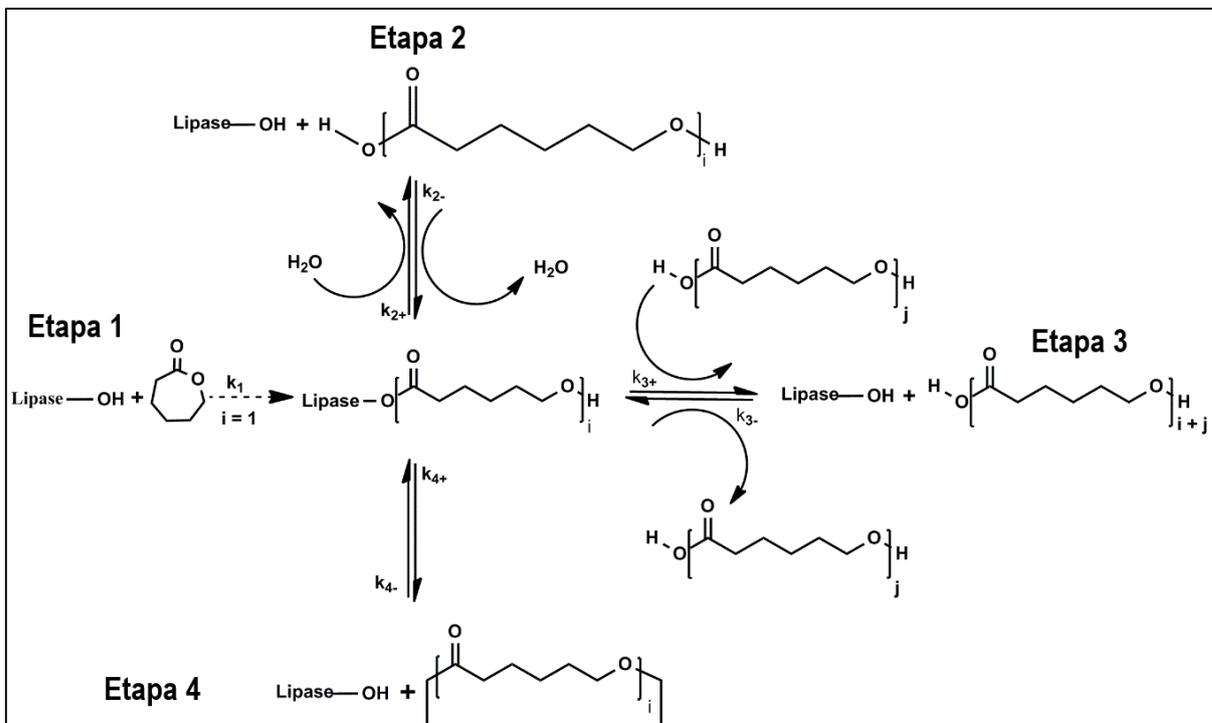
Neste contexto, a polimerização por abertura de anel catalisada por enzimas (e-ROP) pode ser considerada como um processo sintético ecológico para materiais poliméricos, o qual evita a utilização de catalisadores organometálicos e promove um

ótimo exemplo de "química verde de polímeros" (ALBERTSSON; SRIVASTAVA, 2008).

Quanto às enzimas utilizadas na e-ROP da  $\epsilon$ -caprolactona são reportados o uso de lipase de *Candida antarctica*, de *Candida cylindracea*, de *Candida rugosa*, de *Pseudomonas fluorescens*, de *Pseudomonas cepacia* e de lipase de pâncreas suíno, entre outras (VENERAL, 2014). De acordo com Thurecht et al., (2006), dentre estas enzimas, a mais aplicada na e-ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona tem sido a lipase *Candida antarctica B* (CALB), uma lipase comercialmente disponível (Novozym-435) imobilizada em uma resina polimérica macroporosa de metacrilato de metila (Lewatit VP OC 1600, Bayer) (CHEN et al., 2007).

A Figura 5 mostra o mecanismo das reações de síntese de PCL por e-ROP proposta por Johnson, Kundu e Beers (2011). Esse mecanismo pode ser considerado o mais completo da literatura, sendo dividido em quatro etapas: (1) abertura do anel; (2) iniciação; (3) propagação de polímeros lineares; (4) propagação de polímeros cíclicos.

Figura 5 - Mecanismo das reações de síntese de poli( $\epsilon$ -caprolactona) mediada por enzimas.



Fonte: Adaptado de JOHNSON, KUNDU e BEERS (2011).

### 2.2.1 O efeito da água na e-ROP

De acordo com Mayer (2020), a água pode atuar como um iniciador na e-ROP, além de possuir um importante papel na conformação e flexibilidade das enzimas, o que possibilita maior estabilidade das mesmas. Dentro desse contexto, Dalla Vecchia et al., (2004) diz que as enzimas necessitam de uma pequena quantidade de água para reter a sua conformação tridimensional ativa, mesmo quando estão ligadas covalentemente a um suporte. A água contribui ainda para a integridade estrutural, polaridade do sítio ativo e estabilidade da proteína, e pode também limitar a solubilidade de substratos hidrofóbicos em torno da enzima.

Quanto à quantidade de água no meio reacional, Thurecht et al. (2006) e Mei et al. (2003) estudaram o efeito de diferentes quantidades de água como iniciador da e-ROP de policaprolactona, usando a enzima *Candida antarctica* B (CALB) e observaram uma relação inversa entre o conteúdo de iniciador e a massa molecular dos polímeros, ou seja, em maiores concentrações de água (água livre), menores massas moleculares dos polímeros foram obtidas devido à hidrólise das ligações éster alifáticas das cadeias de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Segundo Lee et al., (1998) as enzimas contêm três níveis de  $H_2O$ , conforme representado na equação (6):



O primeiro nível corresponde à água fortemente ligada à enzima  $B_1$ , ou seja, a  $H_2O$  não está disponível para troca, porém essa água estabiliza a conformação ativa da enzima hidratando todos os grupos polares e iônicos. O segundo nível representa a água ligada fracamente à enzima ( $B_2$ ). Neste segundo nível, a  $H_2O$  promove a cobertura completa dos locais de ligação de hidrogênio e forma uma monocamada em todas as superfícies não polares. Como as moléculas de água neste nível não estão bem ligadas à enzima, essa  $H_2O$  ( $B_2$ ) pode ser trocado pela  $H_2O$  de nível três ( $B_3$ ), a água livre, ou seja, a  $H_2O$  de nível três não possui função específica na enzima e é facilmente disponível.

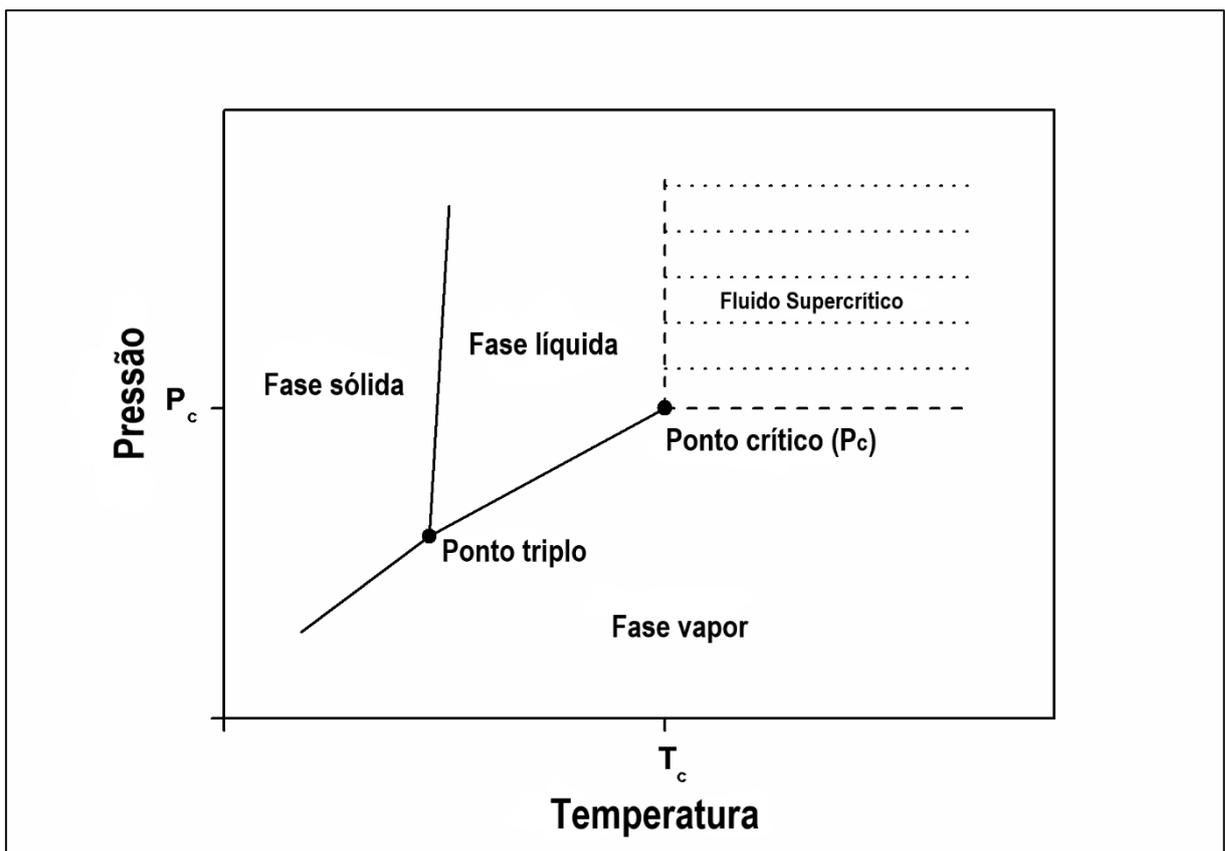
A equação (6) apresenta um esquema simples para a existência desses três níveis de hidratação com suas possíveis direções de troca entre as moléculas de

água, de modo que a troca entre as camadas B<sub>2</sub> e B<sub>3</sub> ocorre livremente, enquanto para as camadas B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> isso não é possível.

### 2.3 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Segundo Darr e Poliakoff (1999), um fluido supercrítico (FSC) pode ser definido como qualquer substância que esteja acima de suas temperatura ( $T_c$ ) e pressão críticas ( $P_c$ ), cuja densidade está próxima ou acima dos valores críticos, conforme representado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama P-T esquemático para um componente puro mostrando a região da fase líquida, a região da fase sólida, a região da fase vapor, a região do fluido supercrítico (SCF), o ponto crítico ( $P_c$ ) e o ponto triplo.



Fonte: Adaptado de REBELATTO, 2018.

A temperatura crítica ( $T_c$ ) é a temperatura mais alta na qual um gás pode ser transformado em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica ( $P_c$ ) é a pressão

mais elevada na qual um gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da temperatura (TANIGUCHI et al., 1985).

A aplicação de solventes em condições supercríticas ou próximas ao seu ponto crítico é baseada na observação experimental da característica que muitos gases apresentam de melhorar significativamente o seu poder de solubilização quando submetidos a altas pressões (MCHUGH e KRUKONIS, 1994).

Nas vizinhanças do ponto crítico o FSC possui densidade próxima à do líquido, o que fortalece as suas propriedades de solvente. Por outro lado, a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos às do estado gasoso, o que torna as propriedades de transporte desses fluidos bastante favoráveis ao processo. Todas estas propriedades singulares fazem dos FSC um meio bastante interessante para reações químicas. Tais propriedades de transporte, semelhantes a dos gases, facilitam as taxas de transferência de massa entre reagentes e catalisadores. Em reações limitadas pela difusão, a cinética, em geral, será mais favorecida em fluidos supercríticos do que em solventes líquidos convencionais (MESIANO et al., 1999).

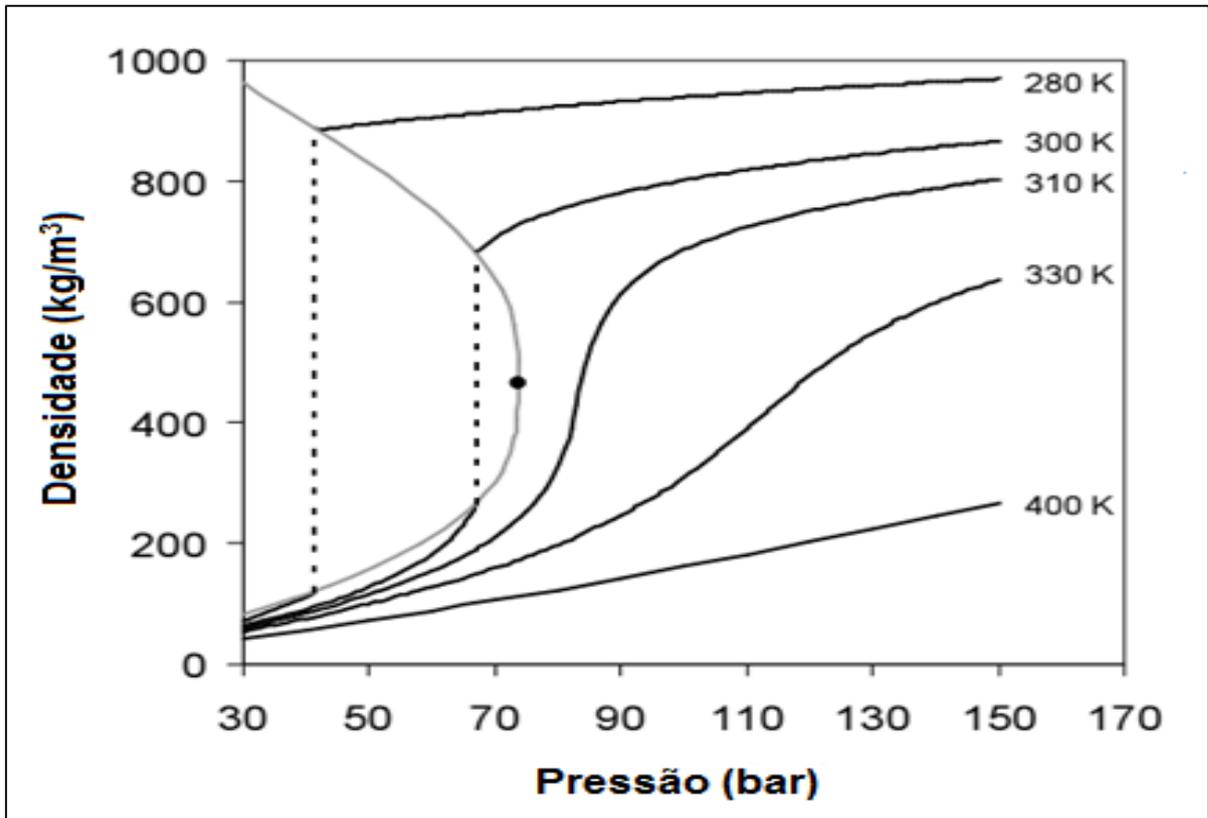
Dentre os FSC existentes, o dióxido de carbono supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) é um dos mais utilizados, visto que possui propriedades que são muito interessantes para a indústria. Por exemplo, a temperatura crítica de  $31,04^\circ\text{C}$  e a pressão crítica de  $73,8$  bar são facilmente obtidas em processos industriais. Ademais, como o  $\text{CO}_2$  é um gás inerte, não fornece riscos de reações de oxidação, redução, hidrólise e degradação química, sendo portanto, um gás seguro, não explosivo e não poluente (MAUL, 1999).

Em comparação aos solventes orgânicos usuais (hexano, diclorometano, benzeno, entre outros), segundo Andrade (2008) o dióxido de carbono supercrítico destaca-se por não ser um solvente tóxico, apresentando um risco ambiental consideravelmente menor. Também, sua utilização em processos industriais apresenta como vantagem a ausência de traços de solvente no produto final, a possibilidade de reciclagem do efluente gasoso e a facilidade de separação do solvente da amostra.

O poder solvente dos fluidos supercríticos está relacionado principalmente à sua densidade (MCHUGH e KRUKONIS, 1994). Desse modo, conforme visualizado na Figura 7, segundo Habulin e Knez (2011) o dióxido de carbono pode ter sua

densidade facilmente modificada, uma vez que o CO<sub>2</sub> é altamente compressível nas vizinhanças do seu ponto crítico.

Figura 7 – Variação da densidade com a pressão para o CO<sub>2</sub> puro em diferentes temperaturas.



Fonte: JACOBS (2005 apud VENERAL, 2014).

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

Logo, para compreender os aspectos da reação química, como transferência de massa, tamanho da macromolécula, dispersão, etc., é necessário determinar o equilíbrio de fases entre os reagentes envolvidos (FSC, monômero, co-solvente, polímero, entre outros). Através da variação de temperatura e pressão, em uma

determinada composição, é possível observar se o sistema é monofásico, bifásico ou trifásico. Por exemplo, em catálise heterogênea (bifásica ou trifásica e enzima imobilizada) possivelmente a reação química será de conversão menor ou o tempo de reação química apresentará uma comparação baixa com a catálise homogênea (fase única), inviabilizando a reação química sob essas condições de composição, temperatura e pressão. Assim, a viabilidade da reação química só pode ser confirmada pelo estudo do comportamento da fase em questão (BENDER, 2014).

### **2.3.1 Uso de fluidos pressurizados na e-ROP de $\epsilon$ -CL**

A reação de polimerização por abertura de anel da  $\epsilon$ -CL utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico já foi realizada em laboratórios por vários pesquisadores. Por exemplo, Veneral et al., (2018) estudou essa reação em um reator contínuo empacotado (PBR) com enzimas imobilizadas (Novozym 435).

O uso de fluidos pressurizados na e-ROP de  $\epsilon$ -caprolactona é relativamente recente, com trabalhos realizados por Comim Rosso et al., (2013); Santos et al., (2012); Thurecht et al., (2006) e Loeker et al., (2004). Todos os autores utilizaram  $scCO_2$  como solvente na e-ROP de  $\epsilon$ -caprolactona catalisada pela lipase *Candida antarctica* fração B. Nestes estudos, Comim Rosso et al., (2013) obtiveram um polímero (PCL) com massa molecular numérica média ( $M_n$ ) de até 13,7 kDa e índices de polidispersão (IP) de 1,2 a 1,7, enquanto Santos et al., (2012) obtiveram uma PCL com  $M_n$  de 7,4 kDa e IP de 1,96. Thurecht et al., (2006) produziram PCL com  $M_n$  de até 50 kDa e IP da ordem de 2, enquanto Loeker et al., (2004) formaram PCL com  $M_n$  de 12 a 37 kDa e IP de 1,4 a 1,6.

## **2.4 COMPORTAMENTO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES**

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

Os sistemas poliméricos frequentemente exibem a separação de fases no tipo líquido-líquido e depende da temperatura, pressão, massa molar e índice de dispersão do polímero. Normalmente, quando ocorre um aumento na temperatura, particularmente em regiões próximas ao ponto crítico do solvente, as soluções poliméricas exibem imiscibilidade líquido-líquido devido à diferença de "volume livre" entre o polímero e as moléculas de solvente, sendo este efeito causado pelo maior expansividade do solvente em relação ao polímero (CHEN; RADOSZ, 1992; KONTOGEOGRIS et al., 1995).

Nas transições de fases nas quais um aumento da pressão de transição ocorre em função do aumento da temperatura dá-se o nome de *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), isto é,  $(\partial P/\partial T)_x > 0$ . Nesse tipo de transição, supõe-se que ocorra uma redução das diferenças entre o volume livre do soluto e do solvente com o aumento da pressão, fazendo com que os mesmos se tornem mais "compatíveis" (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

Por outro lado, no caso em que ocorre um decréscimo na temperatura, tem-se o comportamento chamado de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) que é caracterizado pela diminuição da pressão de transição de fases com o aumento da temperatura, ou seja,  $(\partial P/\partial T)_x < 0$ . Nesse caso, as soluções poliméricas exibem uma região com solubilidade limitada, devido às diferenças entre as interações energéticas existentes entre o polímero e o solvente. Se as temperaturas estiverem entre UCST e LCST, o sistema será miscível para todas as composições (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

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 (KONTOGEOGRIS et al., 1995; MAWSON et al., 1995).

Há na literatura diversos estudos abordando o comportamento de fases em altas pressões envolvendo monômeros e polímeros diferentes daqueles que constituem o sistema investigado no presente trabalho. Por exemplo, Gregorowicz (2008) estudou o comportamento de fases para o sistema constituído por (L-lactídeo + CO<sub>2</sub>), em uma faixa de temperatura entre -2 °C a 72 °C e pressão de 100 a 800 bar. Em baixas concentrações de L-lactídeo, o sistema mostrou-se miscível em pressões

moderadas. Com o aumento da concentração de L-lactídeo, houve dificuldade de solubilização e a formação de equilíbrio sólido-fluido, mesmo em elevadas pressões (GREGOROWICZ, 2008).

Dando sequência ao trabalho, nesse contexto Rebelatto et al., (2015) propuseram a adição de etanol ao sistema anterior, constituindo o sistema (L-lactídeo + CO<sub>2</sub> + etanol), em diferentes razões molares. Os autores observaram que um aumento na concentração de etanol promoveu uma redução na pressão necessária para a completa solubilização do sistema. A faixa de temperatura avaliada variou de 50 a 80 °C e a pressão máxima foi de 250 bar. Portanto, o uso de etanol como cossolvente se mostrou eficiente, possibilitando a solubilização dos sistemas avaliados em menores pressões (REBELATTO et al., 2015).

Debien et al., (2013) estudaram o equilíbrio dos sistemas (propano + etanol + ácido L-láctico); e o sistema (dióxido de carbono + etanol + ácido L-láctico). Foi verificado a influência do cossolvente para a redução da pressão de transição de fases, em especial para o sistema contendo dióxido de carbono como solvente.

Rebellato (2018) analisou a influência da adição de diclorometano e clorofórmio como cossolventes no equilíbrio de fases do sistema constituído por (dióxido de carbono +  $\omega$ -pentadecalactona). O autor trabalhou na faixa de temperaturas entre 40 °C a 70 °C e observou transições de fases do tipo equilíbrio líquido vapor ponto de bolha (ELV-PB) e ponto de orvalho (ELV-PO), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). O comportamento LCST foi observado em todos os sistemas e o diclorometano e clorofórmio utilizados como cossolventes mostraram-se efetivos na redução da pressão de transição de fases com o aumento de sua concentração no sistema (REBELATTO, 2018).

No trabalho de Nascimento (2019), foi verificado o comportamento de fases para o sistema quaternário formado por [dióxido de carbono + clorofórmio +  $\omega$ -pentadecalactona + poli( $\omega$ -pentadecalactona)]. Em todos os sistemas foram observadas transições de fases do tipo ELV-PB. A autora concluiu que para baixas conversões de monômero em polímero (até 10%), não houve alteração na pressão necessária para obtenção de um sistema homogêneo. Além disso, notou-se o comportamento LCST em todas as condições estudadas e o aumento na quantidade de cossolvente acarretou em menores pressões de transição, conforme já comprovado em outros trabalhos.

Por outro lado, até o presente momento não há muitos estudos na literatura envolvendo o estudo do comportamento de fases entre os componentes do sistema estabelecido neste trabalho, ou seja, há poucos estudos envolvendo equilíbrio de fases entre  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\epsilon\text{-CL}$  e  $\text{PCL}$ , tanto para sistemas binários, ternários e principalmente para o quaternário.

Quanto ao sistema binário constituído por  $\text{CO}_2 + \epsilon\text{-CL}$ , Bender et al., (2010b) estudaram o comportamento de fases deste sistema na faixa de temperaturas compreendida entre 303,15 K e 343,15 K e observaram transições de fase do tipo equilíbrio líquido vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido vapor (ELLV). Bergeot et al., (2004) estudaram o mesmo sistema, porém na faixa de temperaturas de 323,15 K até 383,15 K e observaram apenas transições de fase do tipo ELV neste caso. Por fim, Xu et al., (2003) também analisaram o mesmo sistema binário nas temperaturas compreendidas entre 313,15 K e 363,15 K, e também observaram somente transições de fase do tipo ELV.

Para o sistema binário constituído por  $\text{CO}_2 + \text{PCL}$ , há apenas dois estudos disponíveis na literatura. Bang e Lee (2019) verificaram transições de fase do tipo ELV entre as temperaturas de 393,15 K a 503,15 K. Já de Paz et al., (2010) trabalharam este sistema em temperaturas mais amenas, compreendidas na faixa de 314,15 K até 335,15 K e comprovaram a ocorrência de transição de fase do tipo equilíbrio sólido líquido vapor (ESLV).

Com relação ao sistema ternário  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PCL}$ , Bender et al., (2010a) estudaram este sistema nas temperaturas de 303,15 K a 343,15 K e verificaram transições de fase do tipo ELV, ELL e ELLV. Já Kalogiannis e Panayiotou (2006) trabalharam este sistema entre as temperaturas compreendidas entre 308,15 K e 373,15 K e registraram transições de fase do tipo ELV e ELL.

Quanto ao sistema ternário constituído por  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \epsilon\text{-CL}$ , há apenas um trabalho disponível na literatura: Mayer et al., (2019) estudaram este sistema na faixa de temperaturas compreendidas entre 323,15 K e 353,15 K e observou transições de fase do tipo ELV, ELL e ELLV. Além disso, realizaram a modelagem dos dados por meio da equação de estado de Peng-Robinson (PR-EoS) com regra de mistura quadrática de Van der Waals.

Por fim, Mayer et al., (2020) estudaram o comportamento de fases do sistema quaternário  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \epsilon\text{-CL} + \text{PCL}$  na faixa de temperaturas entre 323,15 K e

353,15 K variando a razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon$ -CL+ PCL), fixando a composição de  $\text{CO}_2$  e observaram apenas transições de fases do tipo ELV-PB. Os dados foram modelados por meio da teoria de perturbação PC-SAFT EoS.

Portanto, 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).

#### **2.4.1 Comportamento de Sistemas Binários**

Scott e van Konynenburg (1970) mostraram que é possível classificar os diagramas de fase binários em cinco tipos básicos que podem ser descritos qualitativamente a partir da equação de van der Waals. O objetivo foi determinar as linhas críticas dos sistemas em coordenadas de pressão, temperatura e composição.

De acordo com Van Konynenburg e Scott (1980), uma linha crítica é originada pela união de infinitos pontos críticos, cujo ponto crítico de um fluido fica definido através de coordenadas P-V-T-x (pressão – volume – temperatura – composição), em que as propriedades das duas fases (líquido – vapor; líquido – líquido) tornam-se indistinguíveis, ou seja, todas as propriedades físicas como densidade, índice de refração, dentre outras, ficam idênticas para ambas as fases. Para um componente puro, isso ocorre a uma determinada pressão e temperatura. Todavia, para uma mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e composição, completando a linha crítica.

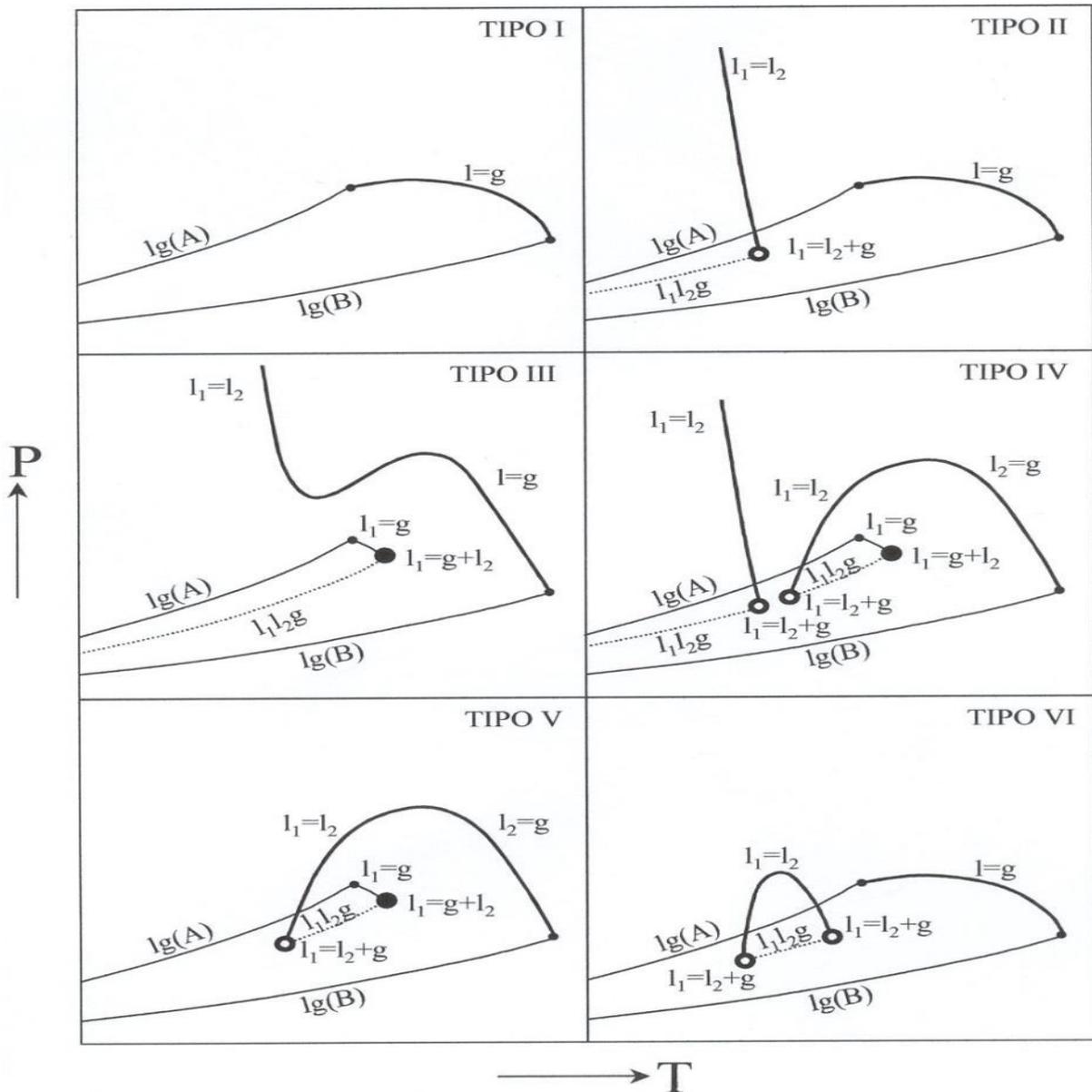
As diferenças que ocorrem no comportamento de fases dessas misturas binárias podem ser relacionadas qualitativamente em termos de mudanças nas propriedades termodinâmicas próximas aos pontos críticos. Esses diagramas podem ser agrupados ou não pela presença ou não de linhas trifásicas, referentes ao equilíbrio líquido-líquido-vapor e pela forma pelas quais essas linhas críticas são conectadas (KONYNENBURG; SCOTT, 1980).

Por outro lado, Rowlinson e Swinton (1982) introduziram um sexto tipo de diagrama encontrado normalmente em sistemas envolvendo água e que só pode ser descrito usando funções potenciais. Segundo Rebelatto (2018), os seis tipos de diagramas podem ocorrer em função da assimetria molecular (diferença de tamanho,

polaridade e funcionalidade molecular) entre os componentes. Além disso, todos os diagramas exibem imiscibilidade líquido-líquido, à exceção do Tipo I. Os seis tipos de diagramas de fases estão esquematizados na Figura 8.

Na Figura 8, as fases líquidas que apresentam composições diferentes foram identificadas como  $l_1$  ou  $l_2$ , sendo o equilíbrio trifásico indicado como  $l_1l_2g$  (líquido-líquido-vapor). Os pontos críticos da mistura ( $l = g$ ) representam a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição. A curva formada por duas fases líquidas é indicada por  $l_1 = l_2$ . Os pontos nos quais duas fases líquidas críticas (com a mesma composição) estão em equilíbrio com uma fase gasosa são identificados por  $l_1 = l_2 + g$ . Por outro lado, quando ocorre a coexistência de uma fase líquida com uma fase gasosa (de mesma composição) em equilíbrio com outra fase líquida tem-se  $l_1 = g + l_2$ . Nesses dois últimos casos ( $l_1 = l_2 + g$  e  $l_1 = g + l_2$ ), na pressão e na temperatura que representam esses pontos, há o desaparecimento de uma fase líquida. Caso isso ocorra com o aumento da temperatura, denomina-se um ponto conhecido como Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP, do inglês *Upper Critical End Point*). Entretanto, se ocorrer o desaparecimento por meio da redução da temperatura, tal ponto é conhecido como Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP, do inglês *Lower Critical End Point*).

Figura 8 – Classificação P-T para os seis tipos de diagramas para sistemas binários.

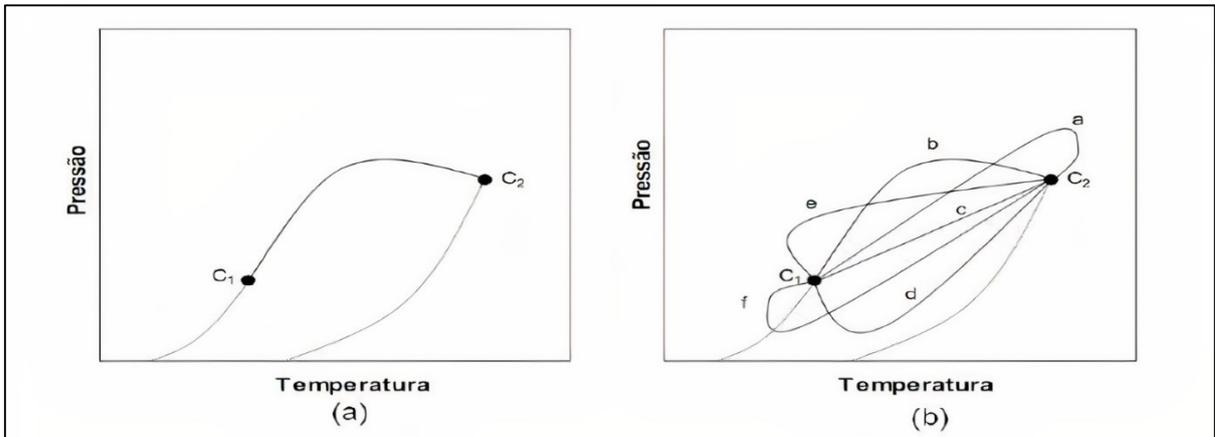


Fonte: NDIAYE (2004).

#### 2.4.1.1 Diagramas de Fases do Tipo I

O diagrama do tipo I é evidenciado por uma única linha que conecta em forma contínua os pontos críticos das substâncias puras  $C_1$  e  $C_2$  (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999), conforme esquematizado na Figura 9a que representa a projeção P-T de um sistema tipo I.

Figura 9 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo I; (b): Projeção P-T para os seis subtipos dos sistemas tipo I.



Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

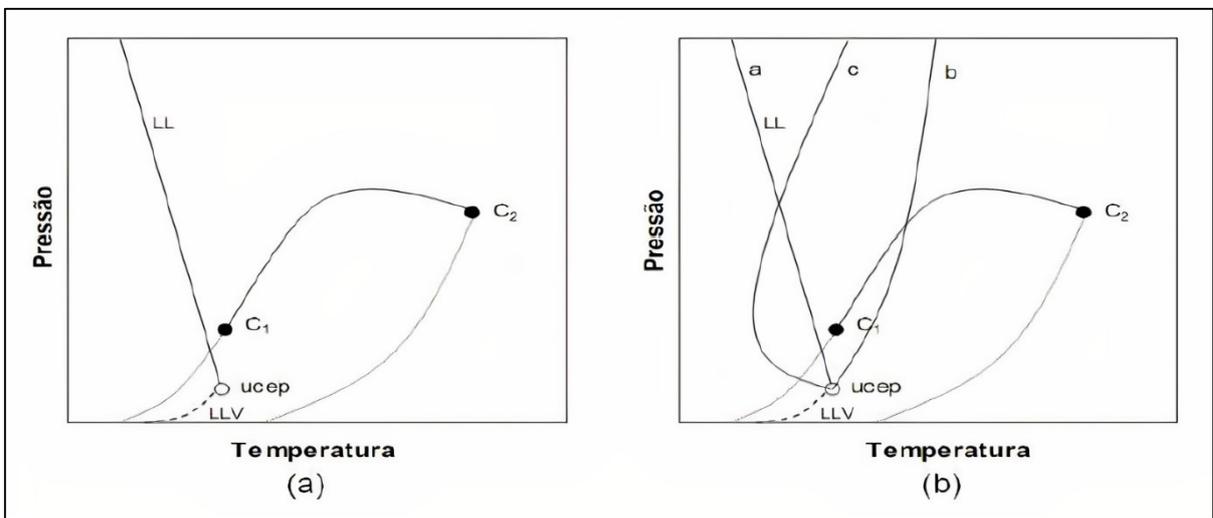
Na Figura 9b estão representados os seis tipos de curvas críticas contínuas possíveis para a mistura binária do tipo I conforme descrito por Rowlinson e Swinton (1982), correspondendo aos subtipos “a” até “e”. Sistemas cujas linhas críticas são do subtipo “a”, “e” e “f” são tipicamente azeotrópicos. A curva do subtipo “b” representa a curva crítica onde os componentes não diferem muito em suas temperaturas e volumes críticos. A curva “c” corresponde a uma mistura binária cujas propriedades críticas são bem parecidas, enquanto linhas críticas do subtipo “d” são características de sistemas que apresentam interações complexas. Uma linha crítica do subtipo “e”, cuja projeção no plano P-T estende-se abaixo da temperatura crítica do componente menos volátil, é observada para muitas misturas que apresentam um azeótropo positivo que se estende até a linha crítica. Por fim, os sistemas que apresentam uma linha crítica com o subtipo “f” têm um mínimo na temperatura no plano P-T (ROWLINSON e SWINTON, 1982).

O diagrama tipo I ocorre normalmente quando os componentes da mistura binária apresentam simetria molecular relativamente pequena. Exemplos desse tipo de comportamento são observados em misturas de moléculas não polares como dióxido de carbono e oxigênio, metano e etano, metano e nitrogênio (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Poucos são os sistemas envolvendo substâncias polares que apresentam esse tipo de comportamento (REBELATTO, 2018).

### 2.4.1.2 Diagramas de Fases do Tipo II

O diagrama tipo II apresenta comportamento semelhante ao tipo I, porém, em temperaturas inferiores à temperatura crítica do composto mais volátil, ocorre a formação de uma imiscibilidade líquido-líquido (L-L) e, portanto, o diagrama terá uma linha crítica adicional, conforme representado na Figura 10a.

Figura 10 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo II; (b): Projeção P-T para as três possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema tipo II.



Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

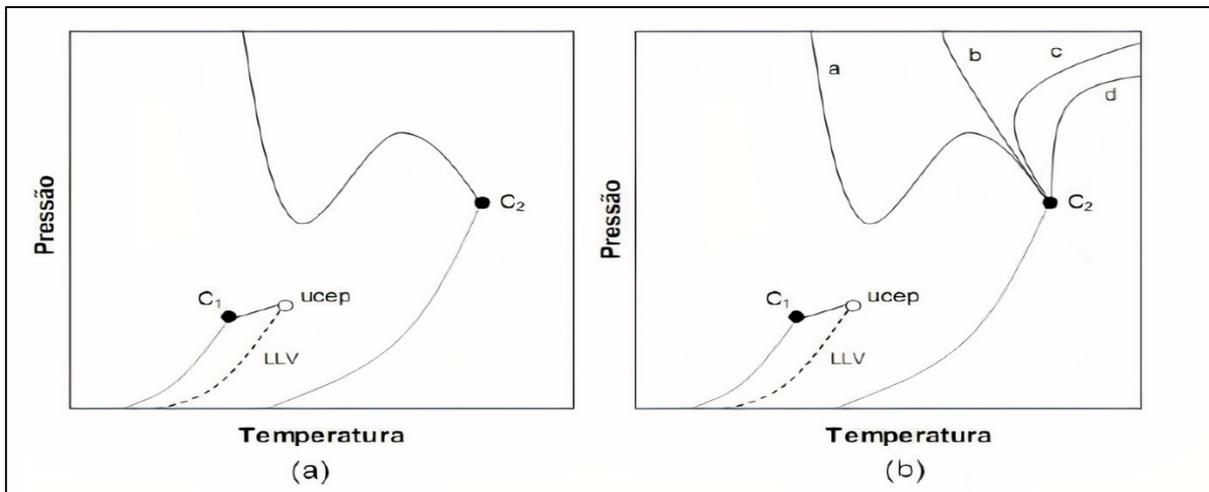
A linha crítica LL adicional presente na Figura 10a conecta a linha de equilíbrio líquido-líquido-vapor (LLV) a um Ponto Crítico Terminal Superior (UCEP). Neste ponto não é possível identificar as fases. A partir do UCEP, essa segunda linha crítica (LL) avança ao intervalo de altas pressões. Para essa linha ELL que surge do UCEP, existem três possibilidades que podem ser visualizadas na Figura 10b: a linha “a” apresenta uma inclinação negativa no plano P-T, ou seja,  $\frac{\partial P}{\partial T} < 0$ ; a linha “b” apresenta uma inclinação positiva no plano P-T, ou seja,  $\frac{\partial P}{\partial T} > 0$ ; por fim a linha “c”, que representa uma curva crítica de ELL com uma inclinação negativa no UCEP, a qual muda para inclinação positiva através de um mínimo de temperatura. Alguns exemplos de sistemas que obedecem a esse comportamento são o equilíbrio entre

CO<sub>2</sub> e n-octano (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999), e n-hexano com nitrobenzeno (BRUNNER, 1994).

### 2.4.1.3 Diagramas de Fases do Tipo III

O diagrama tipo III, esquematizado na Figura 11, apresenta duas linhas críticas não conectadas. A primeira origina-se de C<sub>1</sub> percorrendo até UCPE de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) e a segunda provém de C<sub>2</sub> e desloca-se para região de altas pressões. Esse comportamento origina-se de sistemas cujas substâncias apresentam grande imiscibilidade como, por exemplo, água e alcano (NETO, 2016).

Figura 11 – (a): Projeção P-T para o sistema tipo III; (b): Projeção P-T para as quatro possíveis curvaturas da linha crítica de equilíbrio LL para o sistema tipo III.



Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

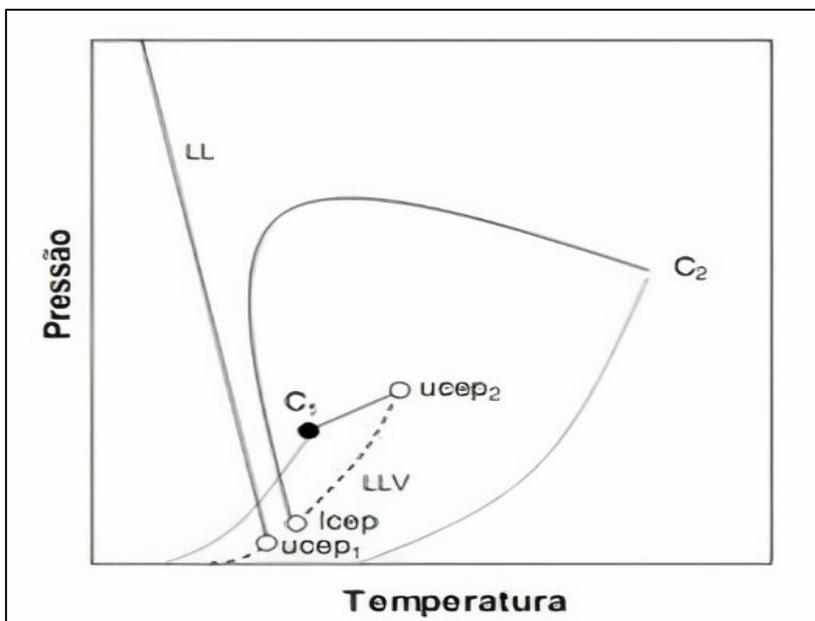
Segundo Brunner (1985), um exemplo que expressa o comportamento da curva “a” representada na Figura 11b é o sistema etano-metanol, enquanto a curva “b” pode descrever a desenvoltura do sistema etano-nitrometano, conforme descrito por Schneider (1994a). Já a curva “c” apresenta um comportamento G-G do segundo tipo e o nitrogênio-amônia é um exemplo desta curva. Finalmente, a curva “d” mostra

o comportamento G-G do primeiro tipo e o sistema hélio-xenônio consiste em um exemplo típico deste comportamento (NETO, 2016).

#### 2.4.1.4 Diagramas de Fases do Tipo IV

O diagrama de fases do tipo IV é identificado pela existência de três linhas críticas (NETO, 2016), conforme representado na Figura 12. A primeira linha crítica surge do UCEP de um ELLV e segue para o intervalo de altas pressões, similar ao tipo II. Uma segunda linha crítica origina-se em C<sub>2</sub> e se une ao Ponto Crítico Terminal Inferior (LCEP) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica origina-se em C<sub>1</sub> e segue até o UCEP do mesmo ELLV anterior. O ELLV de alta temperatura forma um triângulo de imiscibilidade que conecta as linhas críticas de C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub>. Um exemplo para este tipo de sistema é o n-tridecano – CO<sub>2</sub> (BRUNNER, 1994).

Figura 12 – Projeção P-T para o sistema tipo IV.



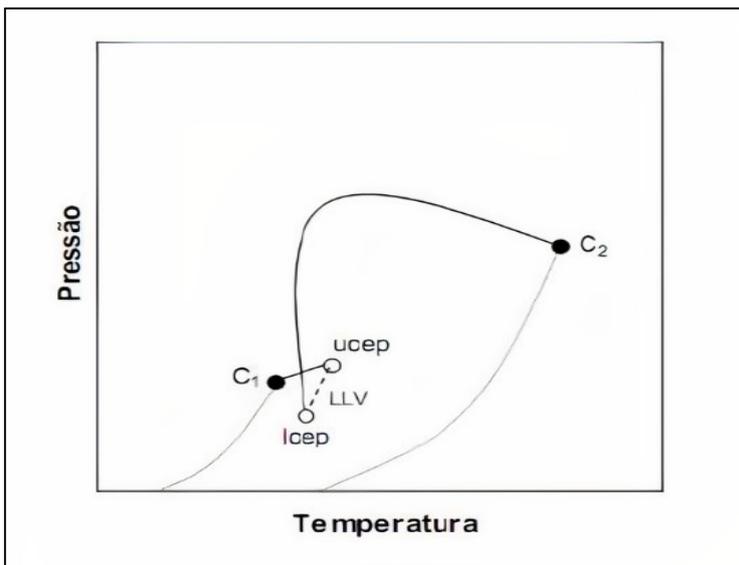
Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

### 2.4.1.5 Diagramas de Fases do Tipo V

Diferentemente do tipo IV, nas misturas que apresentam comportamento tipo V, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP, apresentando o ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida. Nos diagramas do tipo V, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP (REBELATTO, 2018).

O diagrama do tipo V apresenta duas linhas críticas as quais originam um triângulo de imiscibilidade acima do LCEP, porém sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de baixa temperatura (ROWLINSON e SWINTON, 1982). Algumas misturas binárias de alcanos com grandes diferenças no tamanho da molécula ou sistemas binários contendo álcoois exibem este tipo de comportamento (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). A Figura 13 mostra um diagrama do tipo V e exemplos de sistemas que seguem este tipo de comportamento são: etano – 1-propanol (ROWLINSON e SWINTON, 1982), etano – etano, metano – n-hexano e metano – i-octano (BRUNNER, 1994).

Figura 13 – Projeção P-T para o sistema tipo V.

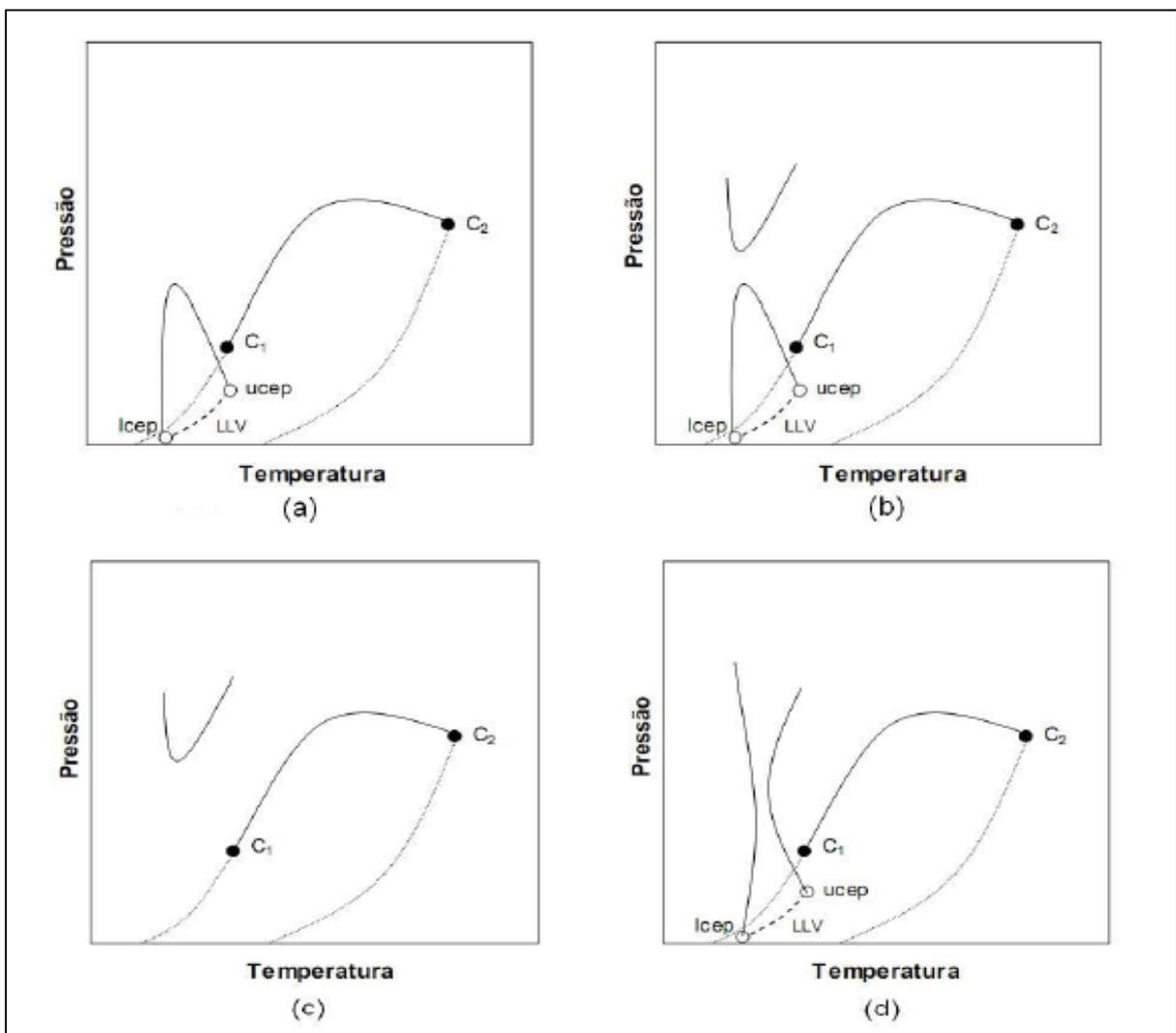


Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

### 2.4.1.6 Diagramas de Fases do Tipo VI

Conforme esquematizado na Figura 14a, segundo Neto (2016), o diagrama do Tipo VI é representado por duas linhas críticas, em que a primeira conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e forma uma parábola de concavidade para baixo, enquanto a segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros assim como no tipo I e este comportamento é encontrado em misturas binárias que apresentam forte interação intermolecular, como por exemplo, ponte de hidrogênio. De acordo com Schneider (1970), um exemplo típico deste comportamento é o sistema constituído por água – 2-butoxietanol.

Figura 14 – Projeções P-T do diagrama tipo VI com várias possibilidades a, b, c e d.



Fonte: ARCE-CASTILLO (2005).

Em forma adicional à organização espacial apresentada na Figura 14a, há outras três possíveis maneiras para a conexão da linha crítica que forma a região onde são geradas lacunas de imiscibilidade. O sistema representado na Figura 14b pode ocorrer em sistemas formados por água pesada – 2-metilpiridina. O sistema da Figura 14c é muito parecido com um diagrama do tipo I, porém apresentando uma área de imiscibilidade de alta pressão. Por último, um sistema pode apresentar uma curva de imiscibilidade de alta pressão que intercepta a curva de baixa pressão, conforme representado na Figura 14d, gerando uma região de imiscibilidade em forma de tubo. Segundo Schneider (1970), um sistema que apresenta este comportamento é a mistura binária constituída por água – metilpiridina. Vale ressaltar que apenas os diagramas dos tipos I até V correspondem às topologias previstas pela equação de Van der Waals, com regras de misturas clássicas e parâmetros de interação binária independentes da temperatura.

#### **2.4.2 Relação entre a classificação de sistemas binários e o sistema quaternário estudado**

Embora o sistema abordado neste trabalho seja quaternário, seus componentes podem ser analisados separadamente aos pares, de modo a compreender o comportamento de fases dos sistemas binários. Por exemplo, um sistema constituído por  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$  caracteriza-se como uma mistura binária do tipo I. No trabalho de Xu et al., (2003) os autores verificaram que o sistema constituído por  $\text{CO}_2 + \epsilon\text{-CL}$  apresentou um comportamento de fase do tipo II. Em se tratando do sistema ternário formado por  $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \epsilon\text{-CL}$ , no trabalho de Mayer et al., (2019) o comportamento de fases estudado foi classificado pelos autores como tipo V. De uma maneira geral, sistemas constituídos por moléculas grandes, como é o caso dos polímeros, tendem a apresentar comportamento de fases do tipo III, tipo IV e assim sucessivamente à medida que se aumenta o grau de complexidade do sistema.

### **2.5 MODELAGEM TERMODINÂMICA**

A previsão ou correlação de propriedades termodinâmicas e equilíbrios de fase com equações de estado continua fornecendo informações importantes na

indústria química e afins. Embora o uso de equações de estado por muito tempo tenha se restringido a sistemas de fluidos simples, há uma demanda crescente por modelos que também sejam adequados para compostos complexos e macromoleculares (GROSS e SADOWSKI, 2001).

Geralmente, é necessário um esforço experimental considerável para determinar o equilíbrio de alta pressão dos sistemas poliméricos. Como as medições, em muitos casos, não estão disponíveis na literatura para uma determinada condição de interesse, é importante do ponto de vista prático que uma equação de estado seja robusta para extrapolações além da região onde os parâmetros foram identificados. Equações de estado com base física, derivadas da aplicação de princípios da mecânica estatística, têm sido desenvolvidas e aprimoradas continuamente nas últimas três décadas. As equações de estado modernas visam sistemas altamente não ideais, como misturas de polímeros ou compostos associados (GROSS e SADOWSKI, 2002a).

De acordo com Bender (2008), na aplicação de métodos da mecânica estatística, como as teorias de perturbação, um sistema simples é utilizado como referência. Esses sistemas de referência incorporam aspectos básicos de um sistema real e são caracterizados por hipóteses bem definidas. A diferença entre o sistema real e o sistema de referência é calculada por alguns termos de correção. Esses termos de correção são chamados de termos de perturbação e são frequentemente baseados em modelos semi-empíricos. A complexidade e magnitude das perturbações dependem do grau de precisão com o qual o termo de referência pode ser especificado.

Chapman et al., (1988) utilizaram uma teoria de perturbação bem sucedida, que presumia que as moléculas eram cadeias de segmentos esféricos conectados. Aplicando a teoria de perturbação termodinâmica de Wertheim (1987) de primeira ordem (TPT1) e estendendo-a para misturas, Chapman et al., (1988) derivaram a equação de estado da teoria de associação estatística dos fluidos (SAFT). Segundo Mayer (2020), a essência desta teoria é que a energia livre residual de Helmholtz é dada a partir de expressões que não consideram apenas os efeitos das forças de repulsão e dispersão, mas também leva em consideração dois outros efeitos: agregação por ligações químicas (formação de cadeias estáveis) e a associação e / ou solvatação (ligações de hidrogênio) entre diferentes moléculas.

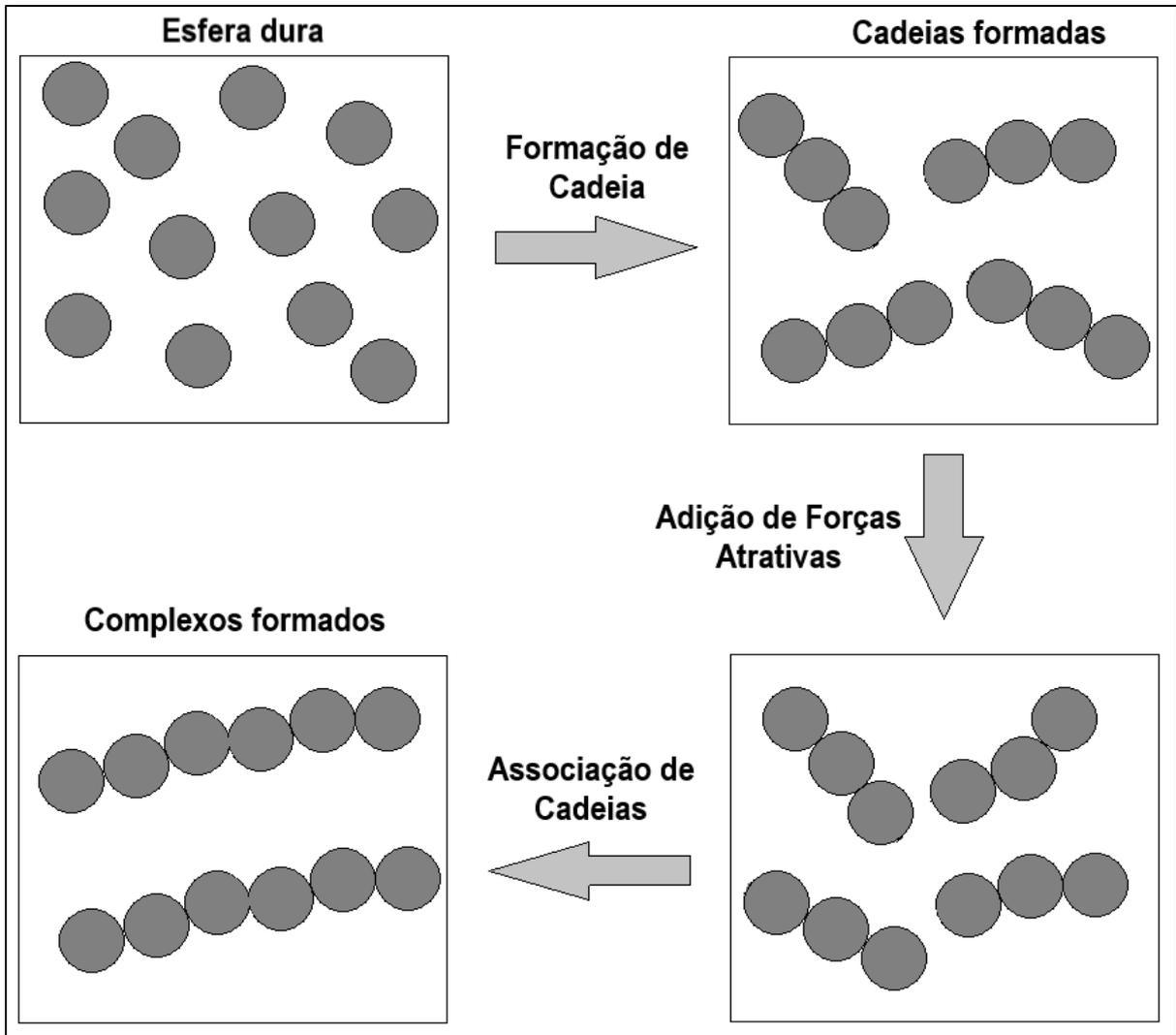
Huang e Radosz (1990) propuseram uma modificação da equação de estado SAFT e determinaram parâmetros de componentes puros para numerosas substâncias regulares e poliméricas. Várias modificações do modelo SAFT foram subsequentemente sugeridas.

Nesse contexto, muitos modelos SAFT foram responsáveis pela forma em cadeia das moléculas apenas na contribuição repulsiva da equação de estado (contribuição da cadeia rígida) (GROSS e SADOWSKI, 2002b). Em contrapartida, Gross e Sadowski (2001) desenvolveram a equação de estado PC-SAFT, cuja dependência do comprimento da cadeia das interações atrativas (dispersivas) também é levada em consideração. Portanto, o modelo PC-SAFT mostrou-se adequado para componentes puros e misturas de solventes e gases, bem como para os equilíbrios líquido-líquido e equilíbrio líquido-vapor de sistemas poliméricos, revelando uma melhoria clara em comparação com versões anteriores da SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2002b).

### **2.5.1 Desenvolvimento do modelo PC-SAFT: Perturbed-Chain Statistical Associative Fluids Theory**

A PC-SAFT é baseada na teoria de perturbação e pode ser aplicada a sistemas de cadeias reais de qualquer tamanho, tanto esferas quanto polímeros. Nessa abordagem, as moléculas são consideradas cadeias compostas por segmentos esféricos (MAYER, 2020). A Figura 15 mostra o procedimento para a formação de uma molécula de acordo com o desenvolvimento da PC-SAFT por Gross e Sadowski (2001).

Figura 15 – Formação de uma molécula para o modelo PC-SAFT segundo Gross e Sadowski (2001).



Fonte: Adaptado de MAYER, 2020.

O potencial de correlação aos pares para o segmento de uma cadeia é dado por um potencial de poço quadrado modificado, que foi sugerido por Chen e Kreglewski (1977 apud GROSS e SADOWSKI, 2001), conforme mostrado na equação (7):

$$u(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty, & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{array} \right\} \quad (7)$$

onde  $u(r)$  é o potencial de correlação aos pares (J),  $r$  é a distância radial entre dois segmentos (Å),  $\sigma$  é o diâmetro do segmento (Å),  $s_1$  é a constante que define o potencial do par (Å),  $\varepsilon$  é a profundidade de poço de potencial (J) e  $\lambda$  é a largura de poço reduzida. Esse modelo leva em consideração um aspecto importante do comportamento de moléculas reais: a repulsão suave (GROSS; SADOWSKI, 2001).

De acordo com as teorias de perturbação, a interação entre as moléculas pode ser dividida em uma parte repulsiva e outra de perturbação. Para calcular a primeira parte, um fluido de referência que não gera atrações é usado. A precisão deste termo indica um bom desempenho da equação. Para a segunda parte, é utilizada a teoria de Bark e Henderson (CHEN; KREGLEWSKI, 1977 apud GROSS; SADOWSKI, 2001).

Neste caso, como o fluido de referência tem uma forte repulsão, o diâmetro do segmento é dependente da temperatura e pode ser expresso pela equação (8):

$$d_i(T) = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (8)$$

A PC-SAFT Eos é dada em termos de energia livre residual de Helmholtz ( $\tilde{a}^{res}$ ), que pode ser calculada como a soma de três contribuições:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NKT} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (9)$$

onde  $A^{res}$  é a energia livre de Helmholtz (J),  $N$  é o número total de moléculas,  $k$  é a constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $\tilde{a}^{hc}$  é a contribuição de referência de cadeia rígida (J),  $\tilde{a}^{disp}$  é a contribuição devida à atração dispersiva (J) e  $\tilde{a}^{assoc}$  é a contribuição devida às interações associativas (J).

O termo  $\tilde{a}^{hc}$  foi desenvolvido por Chapman et al. (1988) e pode ser expresso por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \quad (10)$$

onde  $\bar{m}$  é o número médio do segmento na mistura,  $\tilde{a}^{hs}$  é a energia livre de Helmholtz da esfera rígida (J),  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $m_i$  é o número de segmentos na mistura do componente  $i$  e  $g_{ii}^{hs}$  é a função de distribuição radial do fluido da esfera rígida do componente  $i$ . Os termos  $\tilde{a}^{hs}$  e  $g_{ii}^{hs}$  podem ser expressos pelas equações (11) e (12), respectivamente:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[ \frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^3} + \left( \frac{\xi_2^3}{\xi_3^3} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right] \quad (11)$$

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \frac{d_i d_j}{(d_i + d_j)} \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{(d_i + d_j)} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (12)$$

A teoria de Bark e Henderson utilizada por Gross e Sadowski (2001) para calcular as partes repulsiva e de perturbação entre as cadeias é dada pela equação (13):

$$\frac{A^{disp}}{NKT} = \frac{A_1}{NKT} + \frac{A_2}{NKT} \quad (13)$$

onde  $A_1$  é a energia livre de Helmholtz do termo de perturbação de primeira ordem (J) e  $A_2$  é a energia livre de Helmholtz do termo de perturbação de segunda ordem (J), representados pelas equações (14) e (15) respectivamente:

$$\frac{A_1}{NKT} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (14)$$

$$\frac{A_2}{NKT} = -\pi\rho\bar{m} \left( 1 + Z^{hc} \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

onde  $\rho$  é o número total de moléculas de densidade ( $\text{\AA}^{-3}$ ). O parâmetro  $\bar{m}$  é calculado pela regra de mistura linear, enquanto o  $\epsilon_{ij}/k$  e  $\sigma_{ij}$  são calculados pelas regras de combinação de Berthelot-Lorentz representadas por:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (16)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}(1 - k_{ij}) \quad (17)$$

A teoria de perturbação termodinâmica de Wertheim de primeira ordem (WERTHEIM, 1984a; WERTHEIM, 1984b; WERTHEIM, 1986a; WERTHEIM, 1986b apud MAYER, 2020) foi usada para calcular as interações específicas entre cadeias (associação) por Chapman et al. (1988):

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} (\ln X_{A_i} - \frac{X_{A_i}}{2}) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (18)$$

O termo chave de associação é o  $X_{A_i}$ , que relaciona a fração de sítios  $A$  do componente  $i$  que não estão vinculados a outros sítios ativos, sendo dependente da força de associação entre os sítios, de acordo com a equação (19):

$$X_{A_i} = (1 + N_{AV} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j})^{-1} \quad (19)$$

onde  $N_{AV}$  é o número de Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) e a força de associação ( $\Delta^{A_i B_j}$ ) é definida pela equação (20):

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} k^{A_i B_j} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (20)$$

onde  $\varepsilon^{A_i B_j}$  e  $\kappa^{A_i B_j}$  são a energia e o volume de associação entre o sítio  $A$  da molécula  $i$  e o sítio  $B$  da molécula  $j$ , respectivamente.

O fator de compressibilidade ( $Z$ ) é derivado a partir da relação termodinâmica:

$$Z = 1 + \eta \left( \frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (21)$$

A pressão pode ser calculada em unidades de Pa aplicando a relação:

$$P = ZkT\rho\left(10^{10}\frac{\text{\AA}}{m}\right)^3 \quad (22)$$

Para moléculas não associadas, três parâmetros de componentes puros são solicitados: número de segmentos por cadeia  $m$ , diâmetro do segmento  $\sigma$  (Å) e parâmetro de energia do segmento  $\varepsilon/k$  (K). Para moléculas de associação, há mais dois parâmetros de componentes puros: energia de associação  $\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{k}$  (K) e o volume de associação efetivo  $\kappa^{A_i B_i}$ . Os parâmetros de componentes puros exigidos para este modelo estão apresentados na Tabela 1 e foram retirados da literatura, onde os parâmetros de CO<sub>2</sub> foram retirados de Gross e Sadowski (2001), os parâmetros da H<sub>2</sub>O a partir de Gross e Sadowski (2002b) e PCL de Bang e Lee (2019) e os parâmetros de componentes puros de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e  $\varepsilon$ -CL foram retirados de Mayer et al., (2020). Por fim, vale ressaltar que a associação cruzada via ligações de hidrogênio da água com os demais componentes foi considerada para a realização da modelagem.

Tabela 1 - Parâmetros de componentes puros usados neste trabalho para PC-SAFT EoS.

Composto	$m_i$	$\sigma_i$ (Å)	$\varepsilon_i/k$ (K)	$\varepsilon^{A_i B_i}/k$ (K)	$\kappa^{A_i B_i}$
Dióxido de Carbono	2,0729 <sup>a</sup>	2,7852 <sup>a</sup>	169,2100 <sup>a</sup>		
Diclorometano	2,6513 <sup>b</sup>	3,1364 <sup>b</sup>	250,1217 <sup>b</sup>		
Água	1,0656 <sup>c</sup>	3,0007 <sup>c</sup>	366,5100 <sup>c</sup>	0,034868 <sup>c</sup>	2500,7 <sup>c</sup>
$\varepsilon$ -Caprolactona	4,6036 <sup>b</sup>	3,1819 <sup>b</sup>	260,0052 <sup>b</sup>		
Poli( $\varepsilon$ -caprolactona)	$0,0661 \cdot M_w$ <sup>d</sup>	3,4146 <sup>d</sup>	224,7200 <sup>d</sup>		

Fonte: a: GROSS e SADOWSKI, 2001; b: MAYER et al., 2020; c: GROSS e SADOWSKI, 2002b; d: BANG e LEE, 2019.

Os cálculos de equilíbrio de fases foram realizados utilizando-se a abordagem  $\phi$ - $\phi$  e a fim de calcular a pressão de saturação do ponto de bolha do tipo equilíbrio líquido-vapor ou equilíbrio líquido-líquido e estimar os parâmetros de interação binários ( $k_{ij}$ ), um algoritmo no MATLAB 2013a foi desenvolvido usando a sub-rotina `fminsearch`. Este algoritmo, com o auxílio da sub-rotina `fminsearch`, é usado para minimizar a seguinte função objetivo (OF):

$$OF = \sum_{i=1}^{nobs} (P_i^{cal} - P_i^{exp})^2 \quad (23)$$

onde  $P_i^{exp}$  representa a média aritmética de três medições de pressão de transição,  $P_i^{cal}$  representa a pressão calculada pela PC-SAFT EoS e  $nobs$  denota o número de observações. Neste trabalho, os resultados dos resíduos gerados foram apresentados por valores de desvio absoluto (DA) e raiz do desvio médio quadrático ( $rmsd$ ), representados respectivamente pelas equações (24) e (25):

$$DA = \sum_{i=1}^{nobs} \frac{|P_i^{cal} - P_i^{exp}|}{nobs} \quad (24)$$

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{cal} - P_i^{exp})^2}{nobs}} \quad (25)$$

## 2.6 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES

De acordo com Dohrn e Brunner (1995), o levantamento de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões pode ser obtido por diferentes métodos, sendo que a seleção da técnica mais adequada deve ser baseada em três principais fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação. Essas medidas diretas de dados experimentais de equilíbrio de fases são uma importante fonte de informação, porém a obtenção desses dados experimentais é difícil.

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

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

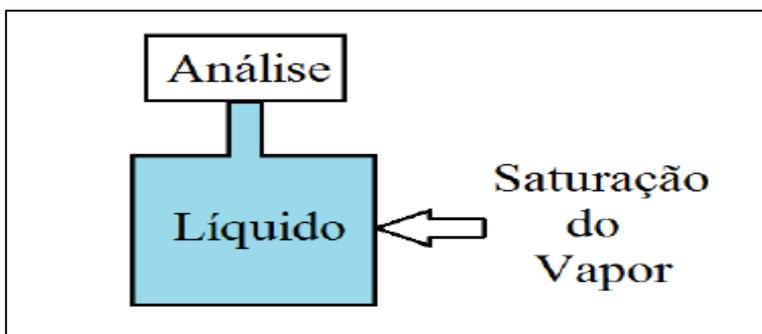
### 2.6.1 Métodos Dinâmicos

Os métodos dinâmicos são aqueles nos quais ao menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os métodos dinâmicos são distinguidos quanto ao contato entre as fases envolvidas no sistema (DARIVA, 2000) e são usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases (NETO, 2016).

#### 2.6.1.1 Método de Saturação de Gás (extrativo)

Neste método, apenas uma fase é escoada enquanto a outra fase permanece na célula de equilíbrio. Às vezes, esse método é chamado de fluxo de passagem única, semi-fluxo ou método de circulação de gás puro (CHRISTOV e DOHRN, 2002). Conforme representado na Figura 16, passa-se uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas (NETO, 2016).

Figura 16 – Esquema do aparato experimental do método dinâmico de saturação a gás.



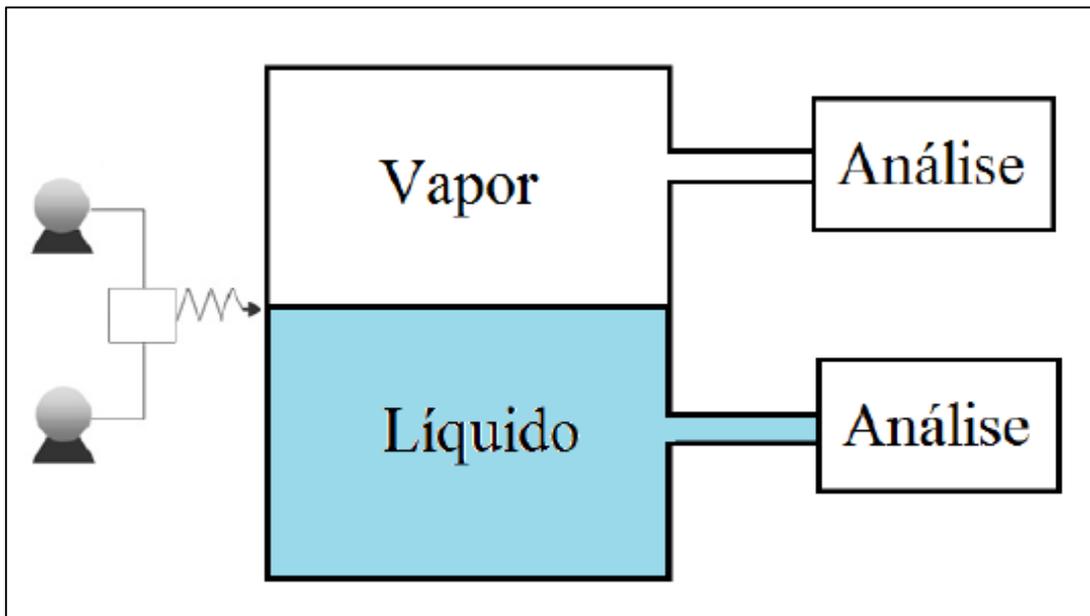
Fonte: NETO, 2016.

#### 2.6.1.2 Método de Fluxo Contínuo

De acordo com Neto (2016), no fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador cuja temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente passa numa célula de

equilíbrio ocorrendo a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas e analisadas. Normalmente, após o experimento, a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor. Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (CHRISTOV e DOHRN, 2002). A Figura 17 ilustra este método:

Figura 17 – Esquema do aparato experimental do método de fluxo contínuo.



Fonte: NETO, 2016.

## 2.6.2 Métodos Estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação no sistema. Nesse caso, em geral a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema (NETO, 2016). Segundo Dariva (2000), a principal característica dos métodos estáticos é o sistema ser fechado.

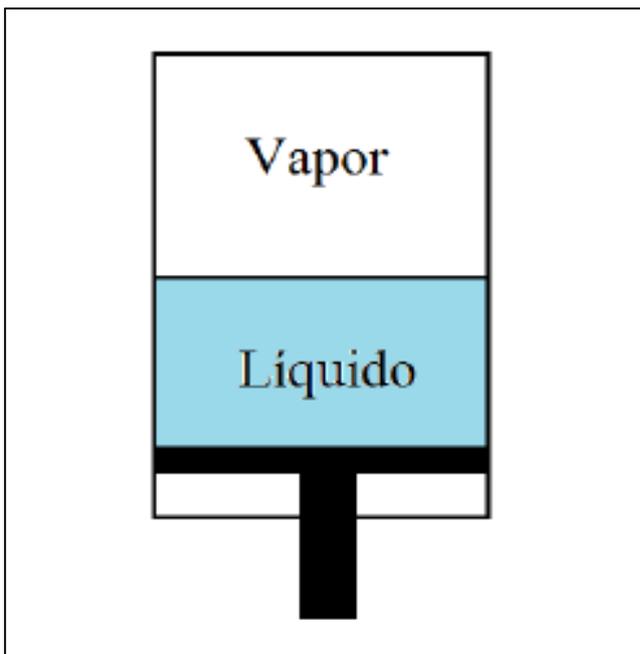
### 2.6.2.1 Métodos Sintéticos

Envolvem a determinação do limite de solubilidade de fases, não havendo retirada de amostras. Nessas metodologias pode-se determinar ponto de bolha e

orvalho, além de outros limites de solubilidade, como equilíbrio líquido-líquido e ponto crítico (NETO, 2016).

Uma mistura de composição global conhecida é preparada e em seguida observa-se a formação da fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são controlados de modo que a mistura se torne homogênea. Em seguida, a temperatura ou pressão é variada até a constatação do surgimento de uma nova fase, não sendo necessária nenhuma amostragem. Os resultados típicos de experimentos sintéticos são conjuntos de isopletras, isto é, limites de fases a composição constante (NETO, 2016). Na Figura 18 está representado o dispositivo para o emprego deste método:

Figura 18 – Esquema do aparato experimental para o método estático-sintético.



Fonte: NETO, 2016.

Os métodos sintéticos podem ser usados onde os métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fases é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Já que nenhuma amostragem é necessária, o equipamento experimental pode ser bastante simplificado (CHRISTOV e DOHRN, 2002).

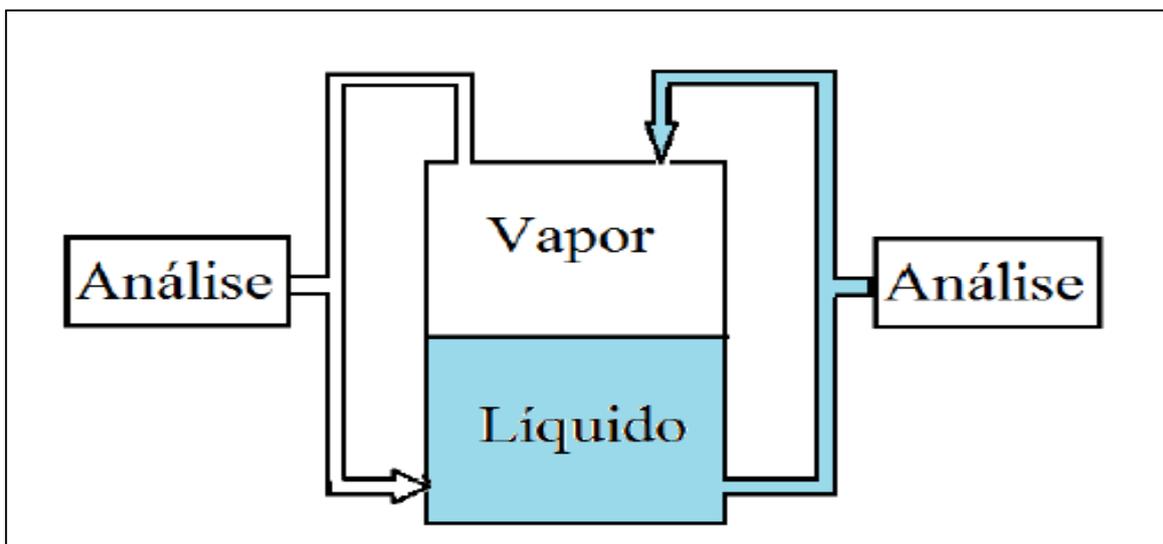
### 2.6.2.2 Métodos Analíticos

São métodos que envolvem a determinação da composição de uma ou mais fases em equilíbrio através da amostragem. Conforme descrito por Dariva (2000), este método apresenta algumas vantagens adicionais como a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes mesmo que a amostragem possa aparentar uma complicação para o aparato experimental.

### 2.6.3 Métodos com Recirculação de Fases

A recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio. Conforme relatado por Neto (2016), o princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e a pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto ocorre a recirculação de qualquer uma das fases. A Figura 18 ilustra o processo:

Figura 19 – Esquema do aparato experimental para o método com recirculação de fases.



Fonte: NETO, 2016.

De acordo com Nagahama (1996), os problemas de uma recirculação consistem na necessidade de temperaturas uniformes a fim de evitar a condensação ou vaporização parcial na linha de recirculação. Portanto, Nagahama (1996) afirma

que os métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão têm uma forte influência no comportamento de fases. Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio (NETO, 2016).

Segundo Corazza (2002), alguns autores classificam o método com recirculação como dinâmico, uma vez que ocorre escoamento de uma ou mais fases, enquanto outros consideram o método como estático, devido às semelhanças na etapa em que ocorre a retirada das amostras das fases em equilíbrio. O método com recirculação surgiu como uma melhoria aos métodos estáticos, porém, devido às semelhanças existentes com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem a classificação como tal.

Portanto, nesse contexto, conforme descrito por Vieira de Melo (1997), o método com recirculação pode ser considerado como dinâmico, uma vez que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra, ou como estático pelas semelhanças na etapa em que ocorre a retirada das amostras das fases em equilíbrio.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

CO<sub>2</sub> (99,9% em peso na fase líquida) foi obtido da White Martins S.A. (Brasil) e utilizado exatamente da forma como adquirido. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (pureza mínima de 99,8%) e PCL ( $M_w$  (g.mol<sup>-1</sup>) 14.000 e dispersão 1,4), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA) e utilizados como adquiridos. A  $\epsilon$ -CL (pureza mínima de 97,0%) foi obtida da Sigma-Aldrich (EUA) e passou por um processo de secagem em estufa a vácuo a 373,15 K e 0,01 MPa por 48 h.

Os teores de água da  $\epsilon$ -CL e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foram determinados pelo titulador Coulométrico Karl Fischer (instrumentos HI-904 e HANNA) resultando em 0,0978 ± 0,001% para o  $\epsilon$ -CL e 0,0288 ± 0,001% para CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em base molar. A Tabela 1 apresenta o nome químico, fórmula molecular, massa molar, número CAS (CASRN), fornecedor e pureza mínima de todos os componentes utilizados neste trabalho. A PCL ( $M_w$  (g.mol<sup>-1</sup>) 14.000 e dispersão 1,4) foi escolhida por ser um polímero de massa molar muito utilizado em diversas aplicações.

Tabela 2 - Nome químico, fórmula molecular, número CAS, fornecedor e pureza da fração de massa mínima dos materiais usados (pureza fornecida pelos fornecedores).

Nome Químico	Fórmula Molecular	CASRN	Fornecedor	Pureza Mínima
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	124-38-9	White Martins S.A.	0,999 <sup>b</sup>
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75-09-2	Sigma-Aldrich	0,998 <sup>b</sup>
$\epsilon$ -caprolactona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	502-44-3	Sigma-Aldrich	0,970 <sup>b</sup>
Poli( $\epsilon$ -caprolactona) <sup>a</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	24980-41-4	Sigma-Aldrich	Não especificado

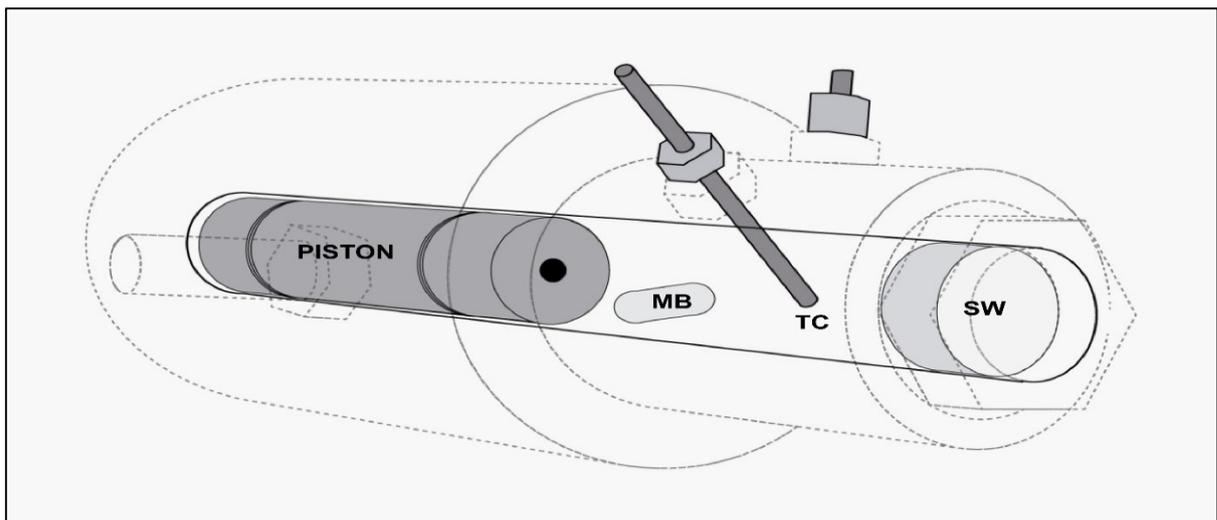
<sup>a</sup>  $M_w$  (g.mol<sup>-1</sup>) 14.000 e dispersão 1,40.

<sup>b</sup> Informações fornecidas pelo fornecedor. Como não há descrição detalhada, infere-se que estejam em composição mássica.

### 3.2 PROCEDIMENTO E APARATO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados através do método estático-sintético utilizando-se uma célula de volume variável de alta pressão, conforme ilustrado no esquema da Figura 20.

Figura 20 - Célula de equilíbrio: (MB) barra magnética; (SW) janela de safira; (TC) termopar.



Fonte: GIRARDI et al., 2021.

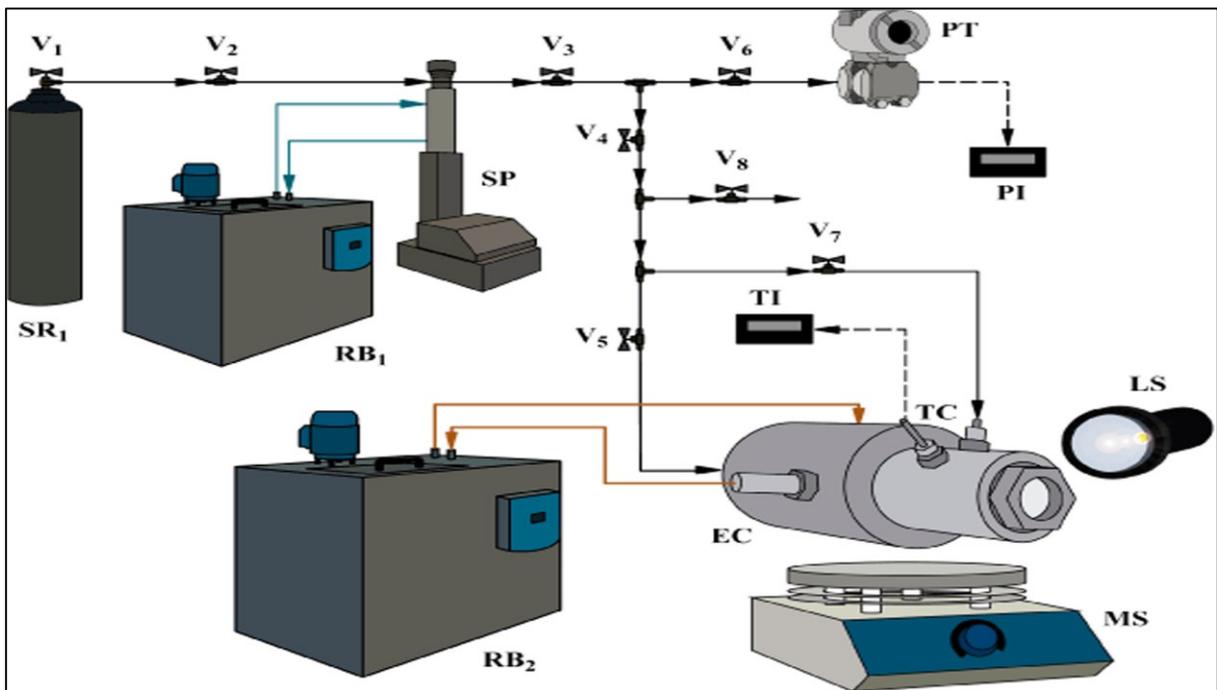
A célula de equilíbrio de fases possui uma camisa ao seu redor a qual permite a circulação de água a fim de controlar a temperatura em seu interior. A conexão TC representada na Figura 20 corresponde ao termopar que tem por finalidade a aferição de temperatura, enquanto a conexão adjacente ao termopar é utilizada para alimentação de solvente (ScCO<sub>2</sub>) conforme a composição desejada para o sistema em estudo. Além disso, é possível visualizar na Figura 20 a presença de um pistão, utilizado para controlar o volume no interior da célula de equilíbrio de fases por meio da adição de CO<sub>2</sub> através da conexão localizada no fundo da célula, o qual empurra e desloca o pistão, variando o volume e a pressão do sistema.

O pistão possui um sistema de vedação em suas duas extremidades de modo que o pistão possa se deslocar no interior da célula de equilíbrio bloqueando a passagem do CO<sub>2</sub> que está presente no fundo da célula para o interior do sistema a fim de preservar a sua composição. Por fim, tem-se a janela de safira representada

por SW na Figura 20, que foi utilizada para observar o interior da célula de equilíbrio durante todo o experimento

Primeiramente, massas de PCL,  $\epsilon$ -CL e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foram pesadas em uma balança de precisão (Shimadzu, modelo AY220) com incerteza de  $10^{-4}$  de acordo com a composição de  $\text{CO}_2$  estudada e em seguida adicionadas na célula de equilíbrio juntamente com uma barra de agitação magnética representada por MB na Figura 20. Após a adição dos componentes a célula foi rapidamente fechada, conectada ao sistema de alta pressão e adicionou-se  $\text{CO}_2$  por meio de uma bomba seringa (Isco, Modelo 260D) mantida a 15,0 MPa e 280,15 K, com incertezas de 0,10 MPa e 0,5 K, respectivamente. A Figura 21 ilustra esquematicamente o aparato experimental por completo incluindo todas as conexões, válvulas e dispositivos interligados.

Figura 21 - Aparato de equilíbrio de fases a alta pressão. (SR<sub>1</sub>) reservatório de solvente ( $\text{CO}_2$ ); (RB<sub>1</sub>) banho frio de recirculação; (RB<sub>2</sub>) banho de recirculação quente; (SP) bomba de seringa; (EC) célula de equilíbrio; (MS) agitador magnético; (LS) fonte de luz; (SW



Fonte: GIRARDI et al., 2021.

A composição do dióxido de carbono supercrítico variou em relação à mistura diclorometano +  $\epsilon$ - caprolactona + poli ( $\epsilon$ -caprolactona) de 60,0 a 77,5%, em base livre de diclorometano, para cada experimento e o volume de  $\text{CO}_2$  necessário em cada

ocasião foi calculado antecipadamente por meio de sua massa específica ( $\rho = 0,9691 \text{ g/cm}^3$  a 15,0 Mpa e 280,15 K) obtida pela equação de estado de Peng – Robinson. Posteriormente, iniciou-se a agitação e o aquecimento do sistema e sua pressão foi aumentada gradativamente até a completa solubilização do meio reacional. Após a homogeneização do sistema e estabilização da temperatura desejada, as pressões de transição de fase foram obtidas por meio da depressurização do sistema a uma taxa de  $0,3 \text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$  até o surgimento de uma segunda fase. Esse procedimento foi realizado em triplicata e a faixa de temperatura de trabalho foi aquela compreendida entre 323,15 a 353,15 K em função de ser a faixa de maior atividade da enzima.

Neste sistema analisado, foram observadas transições de fase de equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV – PB) e também o equilíbrio líquido-líquido (ELL). A Figura 22 mostra uma transição do tipo ELV – PB obtida durante a realização do experimento. Para compreender os efeitos da composição do  $\text{CO}_2$  no meio reacional durante a reação de polimerização, os experimentos foram conduzidos mantendo a razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon\text{-CL} + \text{PCL}$ ) fixada em 1: 1 e a massa de PCL em relação ao  $\epsilon\text{-CL}$  foi variada de 0,0, 2,5, 5,0, 10,0 e 15,0% com o objetivo de simular a conversão do monômero em polímero na reação de polimerização.

Figura 22 – Fotografia de uma transição do tipo ELV – PB registrada durante a realização da prática experimental, destacando a formação de uma bolha de vapor no topo da célula.



Fonte: O autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos de equilíbrio de fases foram realizados com o objetivo de simular uma reação de polimerização através da conversão de  $\epsilon$ -CL em PCL e compreender os efeitos da composição do  $\text{CO}_2$  supercrítico no meio reacional. Para tal, nas Tabelas 3 a 7 a fração mássica de PCL em relação à  $\epsilon$ -CL foi variada em 0,0, 2,5, 5,0, 10,0 e 15,0%, respectivamente, e a razão mássica  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon$ -CL + PCL) foi mantida fixa em 1: 1. As Tabelas 3 a 7 mostram os resultados em termos de pressão de transição de fase (P) para as temperaturas de 323,15, 333,15, 343,15 e 353,15 K. Além disso, as tabelas mostram o erro experimental para cada condição representada pelo desvio padrão das medições de pressão (sd) e o tipo de transição de fase: equilíbrio líquido-vapor (ELV) com transição de ponto de bolha (PB) e equilíbrio líquido-líquido (ELL). As tabelas de frações molares para o sistema multicomponente  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\text{H}_2\text{O}$  (3) +  $\epsilon$ -CL (4) + PCL (5) estão presentes no Apêndice A. Nas tabelas de fração molar, a água foi considerada um componente do sistema. Embora não seja adicionada, a água está presente no  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e no  $\epsilon$ -CL e atua como iniciador da reação e-ROP.

A Tabela 3 mostra os dados experimentais de transição de fase medidos para o sistema ternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon$ -CL (3), ou seja, sem adição de polímero. Neste caso, apenas transição do tipo equilíbrio líquido-vapor (ELV) com ponto de bolha (PB) foi observada para todas as composições de  $\text{scCO}_2$  analisadas, mostrando que na ausência de PCL, ou seja, para 0,0% de conversão de monômero em polímero, o aumento da fração de  $\text{CO}_2$  até o limite estudado não interfere no tipo de transição de fase, influenciando apenas nos valores das pressões de transição.

A transição de fase de equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB) é caracterizada pela formação de bolhas de vapor no topo da célula de equilíbrio durante a depressurização do sistema. Além disso, foi observado que para este sistema as pressões de transição de fase estão entre 4,41 MPa a uma temperatura de 323,15 K e fração mássica de 30,01% de  $\text{CO}_2$  e 17,26 MPa a uma temperatura de 353,15 K e fração mássica de 79,35% de  $\text{CO}_2$ .

Tabela 3 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema ternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ε-CL de 1:1 em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição	<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição
<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 30,01% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 69,99%)				<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 67,51% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 32,49%)			
323,15	4,41	0,01	ELV-PB	323,15	8,37	0,02	ELV-PB
333,15	4,87	0,03	ELV-PB	333,15	10,13	0,02	ELV-PB
343,15	5,43	0,01	ELV-PB	343,15	12,33	0,02	ELV-PB
353,15	6,23	0,02	ELV-PB	353,15	14,49	0,01	ELV-PB
<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 40,09% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 59,91%)				<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 70,01% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 29,99%)			
323,15	5,57	0,03	ELV-PB	323,15	8,73	0,01	ELV-PB
333,15	6,33	0,03	ELV-PB	333,15	10,63	0,02	ELV-PB
343,15	7,41	0,04	ELV-PB	343,15	13,01	0,01	ELV-PB
353,15	8,46	0,01	ELV-PB	353,15	15,29	0,04	ELV-PB
<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 50,04% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 49,96%)				<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 72,51% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 27,49%)			
323,15	6,27	0,04	ELV-PB	323,15	8,86	0,01	ELV-PB
333,15	7,30	0,02	ELV-PB	333,15	10,92	0,02	ELV-PB
343,15	8,53	0,01	ELV-PB	343,15	13,42	0,02	ELV-PB
353,15	9,68	0,04	ELV-PB	353,15	15,88	0,04	ELV-PB
<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 60,00% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 40,00%)				<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 74,98% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 25,02%)			
323,15	7,39	0,03	ELV-PB	323,15	8,99	0,02	ELV-PB
333,15	8,86	0,03	ELV-PB	333,15	11,20	0,02	ELV-PB
343,15	10,51	0,01	ELV-PB	343,15	13,83	0,02	ELV-PB
353,15	12,36	0,05	ELV-PB	353,15	16,41	0,01	ELV-PB
<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 65,07% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 34,93%)				<i>w</i> <sub>1</sub> ' = 79,35% ( <i>w</i> <sub>3</sub> ' = 20,65%)			
323,15	8,08	0,01	ELV-PB	323,15	9,38	0,01	ELV-PB
333,15	9,84	0,03	ELV-PB	333,15	11,87	0,03	ELV-PB
343,15	11,83	0,02	ELV-PB	343,15	14,63	0,03	ELV-PB
353,15	13,82	0,02	ELV-PB	353,15	17,26	0,04	ELV-PB

*w*<sub>1</sub>' denota fração mássica de CO<sub>2</sub> em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e *w*<sub>3</sub>' denota a fração mássica de ε-CL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; ELV-PB, equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha; *T*, temperatura do sistema; *P*, pressão do sistema; *sd*, desvio padrão. Variáveis expandidas de incerteza com 95% de confiança: *U*(*P*) = 0,10 MPa; *U*(CO<sub>2</sub>) = 0,0015; *U*(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0,0007; *U*(ε - CL) = 0,0007.

As Tabelas 4 a 7 mostram os dados experimentais de transição de fase medidos para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) respectivamente para as conversões de 2,5%, 5,0% 10,0% e 15,0% de monômero em polímero. Nessas situações, foram observadas transições de fase equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB) equilíbrio líquido-líquido (ELL). A transição de fase equilíbrio líquido-líquido (ELL) caracteriza-se pelo aparecimento de uma nova fase líquida que se estende no topo da célula de equilíbrio, seguida pela turvação completa do sistema durante a sua despressurização e este comportamento de fase ocorreu especialmente nas frações superiores de  $\text{CO}_2$  supercrítico para cada conversão. Observou-se que para este sistema as pressões de transição de fase estão compreendidas entre 7,42 e 26,99 MPa.

Além disso, não foi possível obter as pressões de transição de fase para algumas condições, tais como altas temperaturas combinadas com altas frações mássicas de  $\text{CO}_2$  e de PCL, pois nestes casos não houve solubilização do sistema. Ou seja, a pressão necessária para solubilização corresponderia a valores acima da pressão máxima de segurança do equipamento adotada em 27,0 MPa, o que justifica alguns campos em branco nas Tabelas 4 a 7.

Tabela 4 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 2,5% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição	<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição
$w_1' = 59,95\% (w_3' + w_4' = 40,05\%)$				$w_1' = 71,25\% (w_3' + w_4' = 28,75\%)$			
323,15	7,55	0,02	ELV-PB	323,15	8,95	0,02	ELV-PB
333,15	8,88	0,02	ELV-PB	333,15	10,85	0,02	ELL
343,15	10,53	0,02	ELV-PB	343,15	14,32	0,03	ELL
353,15	12,36	0,01	ELV-PB	353,15	18,52	0,05	ELL
$w_1' = 65,02\% (w_3' + w_4' = 34,98\%)$				$w_1' = 72,49\% (w_3' + w_4' = 27,51\%)$			
323,15	8,09	0,01	ELV-PB	323,15	9,10	0,05	ELV-PB
333,15	9,87	0,01	ELV-PB	333,15	12,39	0,07	ELV-PB
343,15	11,92	0,02	ELV-PB	343,15	16,40	0,02	ELL
353,15	13,89	0,01	ELV-PB	353,15	20,32	0,02	ELL
$w_1' = 67,51\% (w_3' + w_4' = 32,49\%)$				$w_1' = 73,74\% (w_3' + w_4' = 26,26\%)$			
323,15	8,43	0,03	ELV-PB	323,15	11,02	0,02	ELL
333,15	10,19	0,02	ELV-PB	333,15	14,86	0,04	ELL
343,15	12,44	0,04	ELV-PB	343,15	18,83	0,02	ELL
353,15	14,37	0,06	ELV-PB	353,15	22,48	0,08	ELL
$w_1' = 68,74\% (w_3' + w_4' = 31,26\%)$				$w_1' = 75,04\% (w_3' + w_4' = 24,96\%)$			
323,15	8,61	0,02	ELV-PB	323,15	14,53	0,03	ELL
333,15	10,48	0,02	ELV-PB	333,15	18,18	0,03	ELL
343,15	12,12	0,02	ELV-PB	343,15	22,60	0,05	ELL
353,15	14,81	0,06	ELV-PB	353,15	-	-	-
$w_1' = 70,09\% (w_3' + w_4' = 29,91\%)$				$w_1' = 76,24\% (w_3' + w_4' = 23,76\%)$			
323,15	8,81	0,02	ELV-PB	323,15	16,91	0,04	ELL
333,15	10,76	0,04	ELV-PB	333,15	20,65	0,01	ELL
343,15	13,08	0,02	ELV-PB	343,15	26,34	0,01	ELL
353,15	17,21	0,03	ELL				
$w_1' = 77,48\% (w_3' + w_4' = 22,52\%)$				$w_1' = 77,48\% (w_3' + w_4' = 22,52\%)$			
				323,15	22,07	0,08	ELL
				333,15	26,02	0,05	ELL

Tabela 5 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 5,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição	<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição
$w_1' = 59,99\%$ ( $w_3' + w_4' = 40,01\%$ )				$w_1' = 71,22\%$ ( $w_3' + w_4' = 28,78\%$ )			
323,15	7,42	0,02	ELV-PB	323,15	9,10	0,03	ELL
333,15	8,99	0,07	ELV-PB	333,15	12,05	0,05	ELL
343,15	10,72	0,03	ELV-PB	343,15	15,82	0,03	ELL
353,15	12,65	0,05	ELV-PB	353,15	20,01	0,04	ELL
$w_1' = 65,04\%$ ( $w_3' + w_4' = 34,96\%$ )				$w_1' = 72,51\%$ ( $w_3' + w_4' = 27,49\%$ )			
323,15	8,16	0,04	ELV-PB	323,15	10,73	0,02	ELL
333,15	9,97	0,01	ELV-PB	333,15	14,72	0,02	ELL
343,15	12,03	0,03	ELV-PB	343,15	19,01	0,01	ELL
353,15	14,05	0,05	ELV-PB	353,15	22,77	0,03	ELL
$w_1' = 67,58\%$ ( $w_3' + w_4' = 32,42\%$ )				$w_1' = 73,81\%$ ( $w_3' + w_4' = 26,19\%$ )			
323,15	8,50	0,04	ELV-PB	323,15	14,02	0,01	ELL
333,15	10,21	0,03	ELV-PB	333,15	18,37	0,01	ELL
343,15	12,07	0,21	ELV-PB	343,15	23,88	0,02	ELL
353,15	15,11	0,09	ELV-PB	353,15	-	-	-
$w_1' = 68,79\%$ ( $w_3' + w_4' = 31,21\%$ )				$w_1' = 74,99\%$ ( $w_3' + w_4' = 25,01\%$ )			
323,15	8,72	0,02	ELV-PB	323,15	17,21	0,03	ELL
333,15	10,53	0,02	ELV-PB	333,15	21,21	0,02	ELL
343,15	12,66	0,01	ELV-PB	343,15	26,99	0,01	ELL
353,15	15,78	0,01	ELL	353,15	-	-	-
$w_1' = 69,98\%$ ( $w_3' + w_4' = 30,02\%$ )				$w_1' = 76,27\%$ ( $w_3' + w_4' = 23,73\%$ )			
323,15	8,75	0,03	ELV-PB	323,15	20,22	0,03	ELL
333,15	10,85	0,05	ELV-PB	333,15	24,07	0,04	ELL
343,15	14,19	0,16	ELV-PB	343,15	-	-	-
353,15	18,28	0,03	ELL	353,15	-	-	-

$w_1'$  denota fração mássica de CO<sub>2</sub> em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e ( $w_3' + w_4'$ ) denota a fração mássica da mistura ε-CL + PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; ELV-PB, equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha; ELL, equilíbrio líquido-líquido; *T*, temperatura do sistema; *P*, pressão do sistema; *sd*, desvio padrão. Variáveis expandidas de incerteza com 95% de confiança:  $U(T) = 0.50 K$ ;  $U(P) = 0.10 MPa$ ;  $U(CO_2) = 0.0014$ ;  $U(CH_2Cl_2) = 0.0007$ ;  $U(\epsilon - CL) = 0.0007$ ;  $U(PCL) = 4.28 \times 10^{-5}$ .

Tabela 6 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 10,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição	<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição
$w_1' = 59,44\%$ ( $w_3' + w_4' = 40,56\%$ )				$w_1' = 71,22\%$ ( $w_3' + w_4' = 28,78\%$ )			
323,15	7,44	0,05	ELV-PB	323,15	10,85	0,05	ELL
333,15	8,88	0,01	ELV-PB	333,15	15,18	0,05	ELL
343,15	10,63	0,03	ELV-PB	343,15	19,28	0,02	ELL
353,15	12,61	0,01	ELV-PB	353,15	24,15	0,03	ELL
$w_1' = 65,00\%$ ( $w_3' + w_4' = 35,00\%$ )				$w_1' = 72,54\%$ ( $w_3' + w_4' = 27,46\%$ )			
323,15	8,00	0,01	ELV-PB	323,15	13,88	0,01	ELL
333,15	9,50	0,01	ELV-PB	333,15	16,75	0,02	ELL
343,15	11,50	0,03	ELV-PB	343,15	21,39	0,01	ELL
353,15	13,60	0,02	ELV-PB	353,15	25,80	0,10	ELL
$w_1' = 67,55\%$ ( $w_3' + w_4' = 32,45\%$ )				$w_1' = 73,75\%$ ( $w_3' + w_4' = 26,25\%$ )			
323,15	8,53	0,04	ELV-PB	323,15	16,96	0,04	ELL
333,15	10,19	0,01	ELV-PB	333,15	21,04	0,01	ELL
343,15	12,70	0,05	ELV-PB	343,15	25,73	0,02	ELL
353,15	16,48	0,03	ELL	353,15	-	-	-
$w_1' = 68,70\%$ ( $w_3' + w_4' = 31,30\%$ )				$w_1' = 74,97\%$ ( $w_3' + w_4' = 25,03\%$ )			
323,15	8,78	0,01	ELV-PB	323,15	21,23	0,02	ELL
333,15	10,74	0,01	ELV-PB	333,15	-	-	-
343,15	13,81	0,01	ELL	343,15	-	-	-
353,15	18,12	0,02	ELL	353,15	-	-	-
$w_1' = 69,99\%$ ( $w_3' + w_4' = 30,01\%$ )							
323,15	9,00	0,08	ELV-PB				
333,15	11,20	0,20	ELV-PB				
343,15	16,61	0,04	ELL				
353,15	20,90	0,06	ELL				

$w_1'$  denota fração mássica de CO<sub>2</sub> em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e ( $w_3' + w_4'$ ) denota a fração mássica da mistura ε-CL + PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; ELV-PB, equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha; ELL, equilíbrio líquido-líquido; *T*, temperatura do sistema; *P*, pressão do sistema; *sd*, desvio padrão. Variáveis expandidas de incerteza com 95% de confiança:  $U(T) = 0.50 K$ ;  $U(P) = 0.10 MPa$ ;  $U(CO_2) = 0.0014$ ;  $U(CH_2Cl_2) = 0.0007$ ;  $U(\epsilon - CL) = 0.0006$ ;  $U(PCL) = 7.80 \times 10^{-5}$ .

Tabela 7 - Resultados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 15,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição	<i>T/K</i>	<i>P/MPa</i>	<i>sd/MPa</i>	Tipo de Transição
$w_1' = 59,88\%$ ( $w_3' + w_4' = 40,12\%$ )				$w_1' = 70,06\%$ ( $w_3' + w_4' = 29,94\%$ )			
323,15	7,47	0,01	ELV-PB	323,15	13,46	0,03	ELL
333,15	9,00	0,05	ELV-PB	333,15	17,28	0,02	ELL
343,15	10,79	0,04	ELV-PB	343,15	21,05	0,13	ELL
353,15	12,83	0,03	ELV-PB	353,15	-	-	-
$w_1' = 65,09\%$ ( $w_3' + w_4' = 34,91\%$ )				$w_1' = 71,26\%$ ( $w_3' + w_4' = 28,74\%$ )			
323,15	8,23	0,03	ELV-PB	323,15	16,09	0,01	ELL
333,15	9,86	0,03	ELV-PB	333,15	20,33	0,02	ELL
343,15	12,35	0,05	ELV-PB	343,15	24,33	0,02	ELL
353,15	15,77	0,05	ELL	353,15	-	-	-
$w_1' = 67,49\%$ ( $w_3' + w_4' = 32,51\%$ )				$w_1' = 72,52\%$ ( $w_3' + w_4' = 27,48\%$ )			
323,15	8,56	0,05	ELV-PB	323,15	19,58	0,02	ELL
333,15	11,20	0,02	ELV-PB	333,15	24,09	0,01	ELL
343,15	15,20	0,02	ELL	343,15	-	-	-
353,15	19,35	0,05	ELL	353,15	-	-	-
$w_1' = 68,75\%$ ( $w_3' + w_4' = 31,25\%$ )							
323,15	8,83	0,03	ELV-PB				
333,15	12,99	0,01	ELV-PB				
343,15	17,02	0,03	ELL				
353,15	22,01	0,02	ELL				

$w_1'$  denota fração mássica de CO<sub>2</sub> em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e ( $w_3' + w_4'$ ) denota a fração mássica da mistura ε-CL + PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; ELV-PB, equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha; ELL, equilíbrio líquido-líquido; *T*, temperatura do sistema; *P*, pressão do sistema; *sd*, desvio padrão. . Variáveis expandidas de incerteza com 95% de confiança:  $U(T) = 0.50 K$ ;  $U(P) = 0.10 MPa$ ;  $U(CO_2) = 0.0014$ ;  $U(CH_2Cl_2) = 0.0007$ ;  $U(\varepsilon - CL) = 0.0006$ ;  $U(PCL) = 0.0001$ .

A Tabela 8 mostra os parâmetros de interação binários ( $k_{12}$ ,  $k_{14}$ ,  $k_{24}$ ,  $k_{15}$ ,  $k_{25}$  e  $k_{45}$ ) estimados neste estudo por um ajuste global. Os valores do desvio absoluto (AD) e da raiz do desvio médio quadrático (rmsd) obtidos foram 0,3259 e 0,3855 MPa, respectivamente.

Tabela 8 - Parâmetros de interação binária da PC-SAFT EoS ajustados neste trabalho para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5).

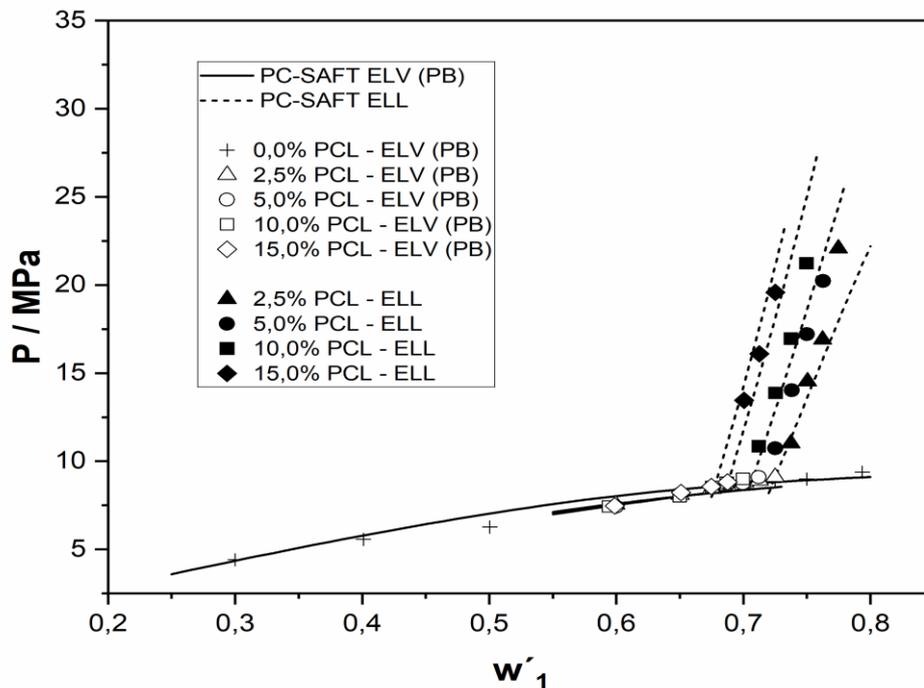
T/K	i – j	k <sub>ij</sub>	DA/MPa	rmsd/MPa
323,15 -353,15	1 – 2	0,0407		
	1 – 4	0,0600	0,3259	0,3855
	2 – 4	-0,0188		
	1 – 5	0,0520		
	2 – 5	-0,0006		
	4 – 5	0,0380		

#### 4.1 ANÁLISE GRÁFICA POR ISOTERMAS

Para melhorar a visualização dos dados disponíveis nas Tabelas 3 a 7, as Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram os diagramas de pressão (P) vs. Fração mássica de dióxido de carbono supercrítico ( $w'_1$ ) em temperatura constante, constituindo as isotermas de 323,15 K, 333,15 K, 343,15 K e 353,15 K, respectivamente.

Nas Figuras 23 a 26, os símbolos sem preenchimento correspondem aos dados experimentais de transições de fase equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB), enquanto os símbolos com preenchimento representam os dados experimentais de transições de fase equilíbrio líquido-líquido (ELL). Por outro lado, as curvas contínuas correspondem aos valores numéricos de ELV-PB provenientes da simulação resultante da modelagem termodinâmica empregando a PC-SAFT EoS, enquanto as curvas tracejadas representam os valores numéricos da modelagem para ELL.

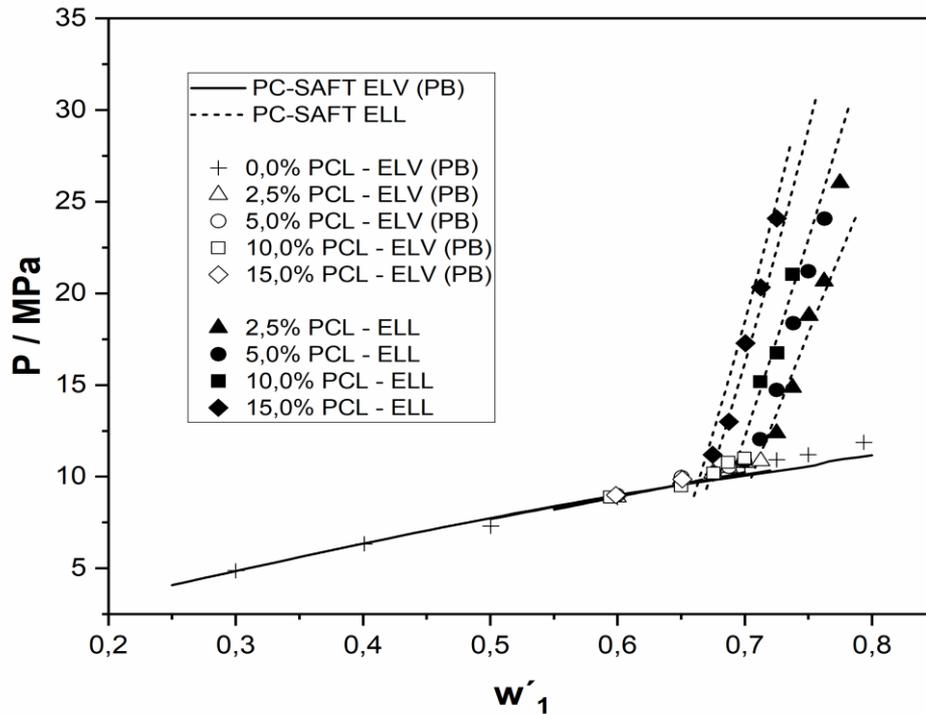
Figura 23 - Diagrama P- $w'_1$  para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) +  $\epsilon$ -CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ( $\epsilon$ -CL + PCL) de 1:1 a 323,15 K. em base livre de diclorometano,



Fonte: O autor.

Como pode ser visto nas Figuras 23 a 26, para maiores frações de PCL em relação à  $\epsilon$ -CL, ou seja, dependendo do aumento da conversão da reação de polimerização, uma menor fração mássica de CO<sub>2</sub> foi necessária em todas as isotermas para que houvesse uma mudança no tipo de transição de fase de equilíbrio líquido-vapor (ELV-PB) para o equilíbrio líquido-líquido (ELL). Por exemplo, na Figura 23 ( $T = 323,15$  K), observa-se que a mudança na transição de fase de equilíbrio líquido-vapor (ELV-PB) para equilíbrio líquido-líquido (ELL) para uma conversão de 2,5% de PCL ocorreu a 73,75% de fração mássica de CO<sub>2</sub> nesta temperatura na pressão de 11,02 MPa. Aumentando a conversão para 15,0% nesta mesma temperatura, a mudança no tipo de transição ocorre em uma fração mássica de 70,0% de CO<sub>2</sub> a uma pressão de 13,46 MPa.

Figura 24 - Diagrama P-w<sub>1</sub> para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 a 333,15 K. em base livre de diclorometano,



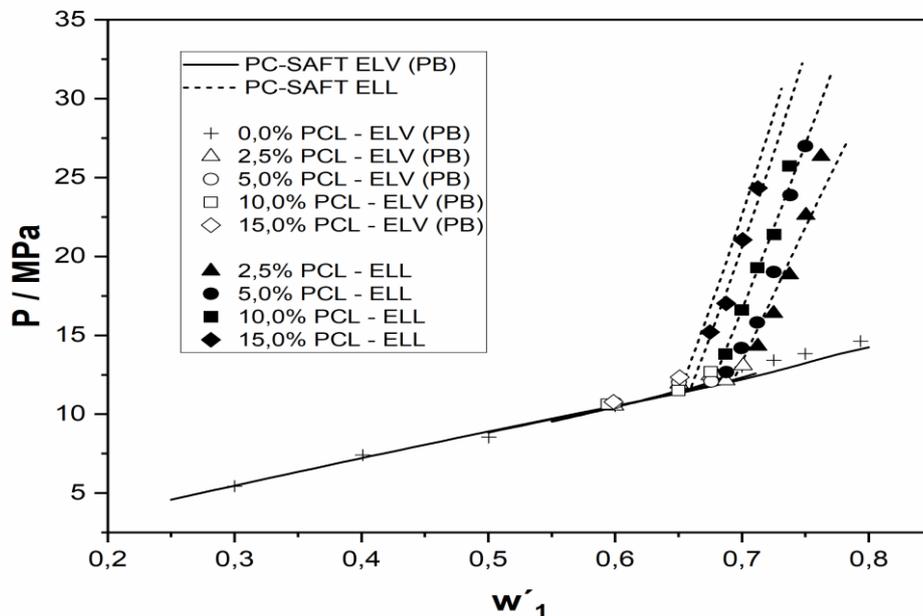
Fonte: O autor.

Na Figura 24, nota-se que para uma conversão 2,5% de PCL, a mudança no tipo de transição de fase de equilíbrio líquido-vapor (PB) para equilíbrio líquido-líquido (ELL) aconteceu na composição de 71,25% em termos de fração mássica de CO<sub>2</sub> na temperatura de 333,15 K a uma pressão de 10,85 MPa. Aumentando as conversões para 5,0 e 10,0% de PCL nessa mesma temperatura, a mudança no tipo de transição de ELV-PB para ELL continuou na mesma fração mássica de 71,25% de CO<sub>2</sub>, porém em pressões de transição de fase bem mais elevadas: 12,05 e 15,18 MPa, respectivamente. Já com o aumento da conversão para 15,0% de PCL, a mudança no tipo transição de ELV-PB para ELL aconteceu em uma pequena diminuição na fração mássica de CO<sub>2</sub> para 70,0% a uma pressão de transição de 17,28 MPa.

Na Figura 25, observa-se que analisando a temperatura constante em T = 343,15 K, na menor conversão (PCL = 2,5%) a mudança no tipo de transição de ELV-PB para ELL ocorreu a uma fração mássica de 71,25% CO<sub>2</sub> na pressão de 14,32 MPa.

A adição de polímero influenciou na redução da quantidade de CO<sub>2</sub> no meio reacional para que houvesse mudança no tipo de transição de fase a partir de uma fração de 10,0% de PCL, cuja mudança de ELV-PB para ELL ocorreu na fração mássica de 68,75% de CO<sub>2</sub> a uma pressão de transição de 13,81 MPa. Aumentando a conversão para 15,0% de PCL, a mudança de ELV-PB para ELL ocorreu a uma fração de CO<sub>2</sub> ainda menor, correspondendo a 67,50% de CO<sub>2</sub> e pressão de transição 15,20 MPa.

Figura 25 - Diagrama P-w<sub>1</sub> para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 a 343,15 K.

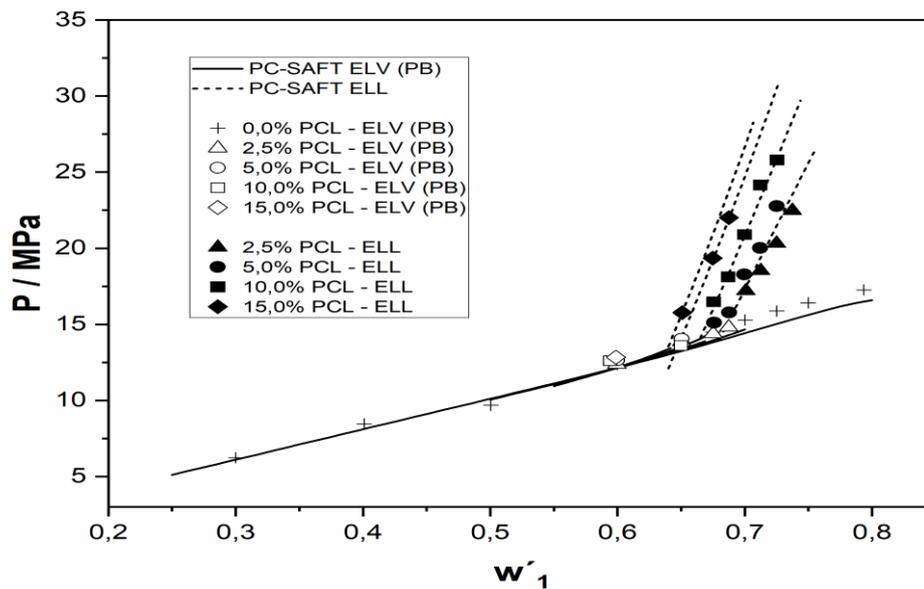


Fonte: O autor.

Pela Figura 26, foi possível observar que a temperatura de 353,15 K foi aquela em que a adição de polímero surtiu mais efeito no comportamento de fases do sistema estudado, visto que para cada incremento na conversão de monômero em polímero analisada houve uma redução na fração mássica de CO<sub>2</sub> necessária para mudança nas transições de ELV-PB para ELL. Para 2,5% de conversão, o surgimento de ELL aconteceu na fração mássica de 70,0% de CO<sub>2</sub> a uma pressão de transição de 17,21 MPa. Aumentando a conversão para 5,0% de PCL, a fração mássica de CO<sub>2</sub> necessária para o surgimento de ELL reduziu para 68,75% e a pressão necessária para a transição foi de 15,78 MPa. Já para 10,0% de PCL, a mudança de ELV-PB

para ELL ocorreu na fração mássica de 67,50% de CO<sub>2</sub> a uma pressão de transição de 16,48 MPa. Por fim, na conversão de 15,0% de PCL, verificou-se a menor fração mássica de CO<sub>2</sub> deste trabalho necessária para a ocorrência na mudança de transição de fase de ELV-PB para ELL: 65,0% de CO<sub>2</sub> na pressão de 15,77 MPa.

Figura 26 - Diagrama P-w'<sub>1</sub> para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 a 353,15 K, em base livre de diclorometano.



Fonte: O autor.

De uma maneira geral, as Figuras 23 a 26 mostram que a substituição de ε-CL por PCL praticamente não teve efeito para baixas frações mássicas de CO<sub>2</sub>, prevalecendo o equilíbrio líquido-vapor representado pelos símbolos brancos sem preenchimento, os quais se encontram praticamente sobrepostos nesses gráficos. Portanto, pode-se afirmar que a substituição de ε-CL por PCL só teve efeito a partir de uma dada composição de CO<sub>2</sub> no meio reacional para cada temperatura da seguinte maneira: 65,0% de fração mássica de CO<sub>2</sub> na temperatura mais alta (T = 353,15 K, Figura 26) e na maior conversão (PCL = 15,0%); e 73,75% de fração mássica CO<sub>2</sub> na temperatura mais baixa (T = 323,15 K, Figura 23) e menor conversão (PCL = 2,5%) analisados, de modo que dentro dessa faixa de valores, pequenas

variações na composição de CO<sub>2</sub> no meio reacional resultaram em grandes alterações no comportamento de fases desse sistema.

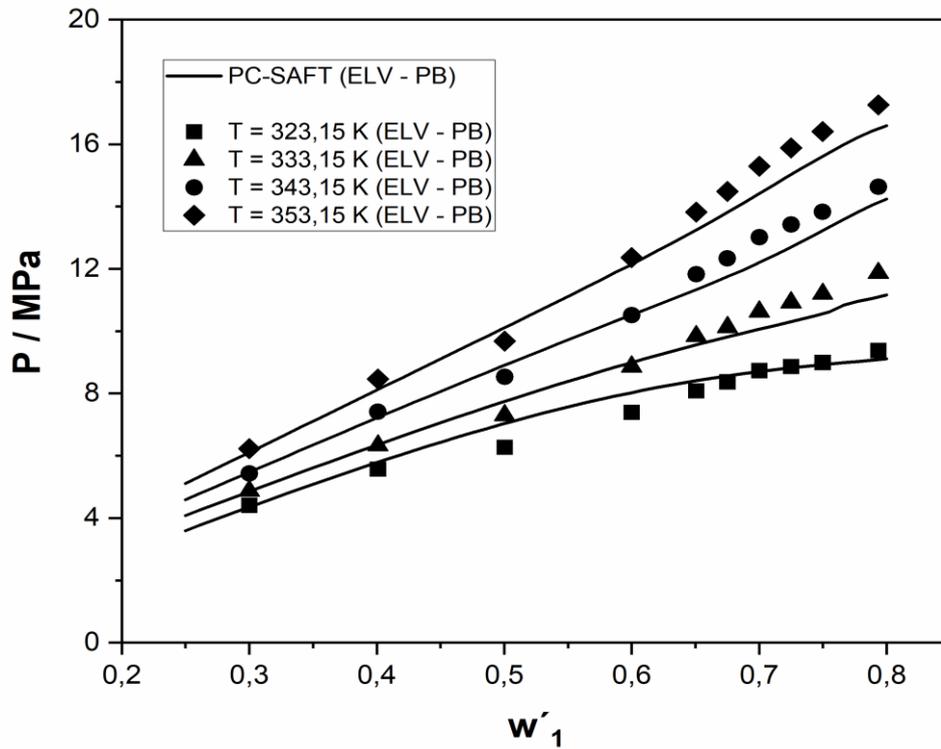
#### 4.2 ANÁLISE GRÁFICA POR CONVERSÃO FIXA

Outra maneira de representar a visualização dos dados das Tabelas 3 a 7 consiste em plotar diretamente os dados disponíveis nas mesmas, ou seja, os mesmos diagramas de pressão (P) vs. fração mássica de dióxido de carbono supercrítico ( $w'_1$ ), porém, mantendo a conversão fixa e variando as temperaturas, conforme esquematizado nas Figuras 27 a 31.

Diferentemente das isotermas (Figuras 23 a 26), nas Figuras 27 a 31 os símbolos com preenchimento foram utilizados para representar os dados experimentais de ELV-PB, enquanto aqueles sem preenchimento representam os dados experimentais de ELL. Já para as curvas provenientes dos dados numéricos da simulação resultante da modelagem termodinâmica, manteve-se a mesma representação utilizada anteriormente.

Conseqüentemente, cada um dos gráficos representados nas Figuras 27 a 31 serão constituídos exatamente por quatro curvas, as quais correspondem às quatro temperaturas de trabalho, ou seja, 323,15 K, 333,15 K, 343,15 K e 353,15 K. O gráfico representado na Figura 27 representa os dados do branco, isto é, formado pelo sistema ternário sem a adição de polímero ou, em outras palavras, para 0,0% de conversão. Neste caso, apenas transições de fase do tipo ELV-PB foram observadas e verifica-se que a equação de estado PC-SAFT representou muito bem esses dados experimentais.

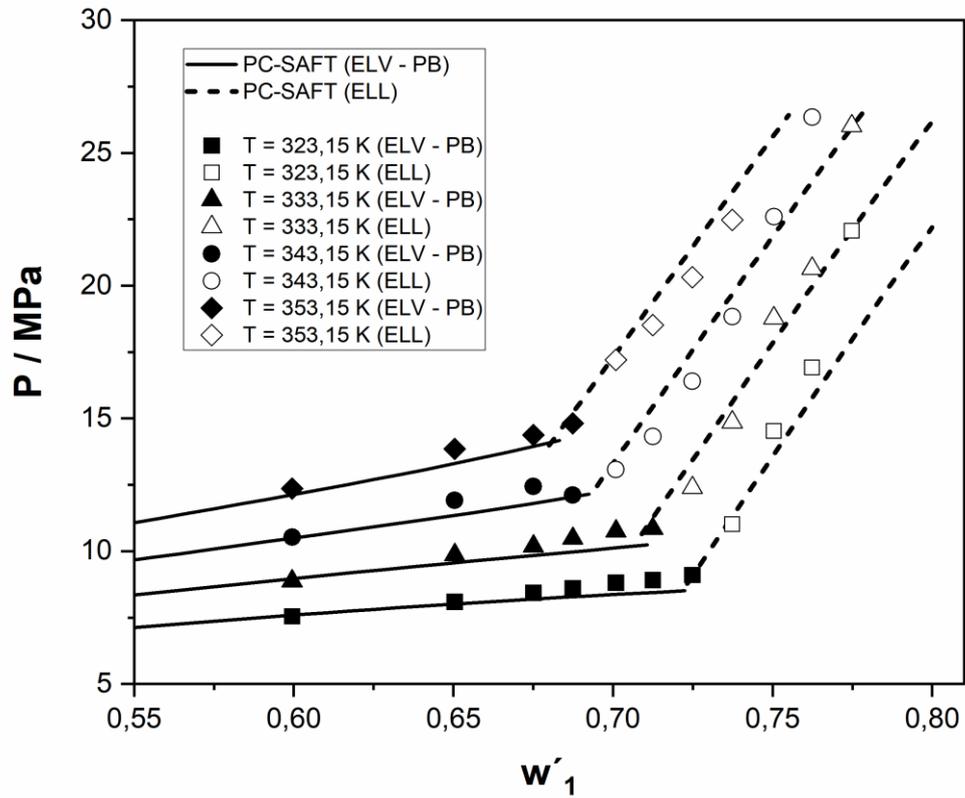
Figura 27 - Diagrama  $P-w'_1$  para o sistema ternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) na razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\epsilon\text{-CL}$  de 1:1, em base livre de diclorometano, representando diretamente os dados da Tabela 3.



Fonte: O autor.

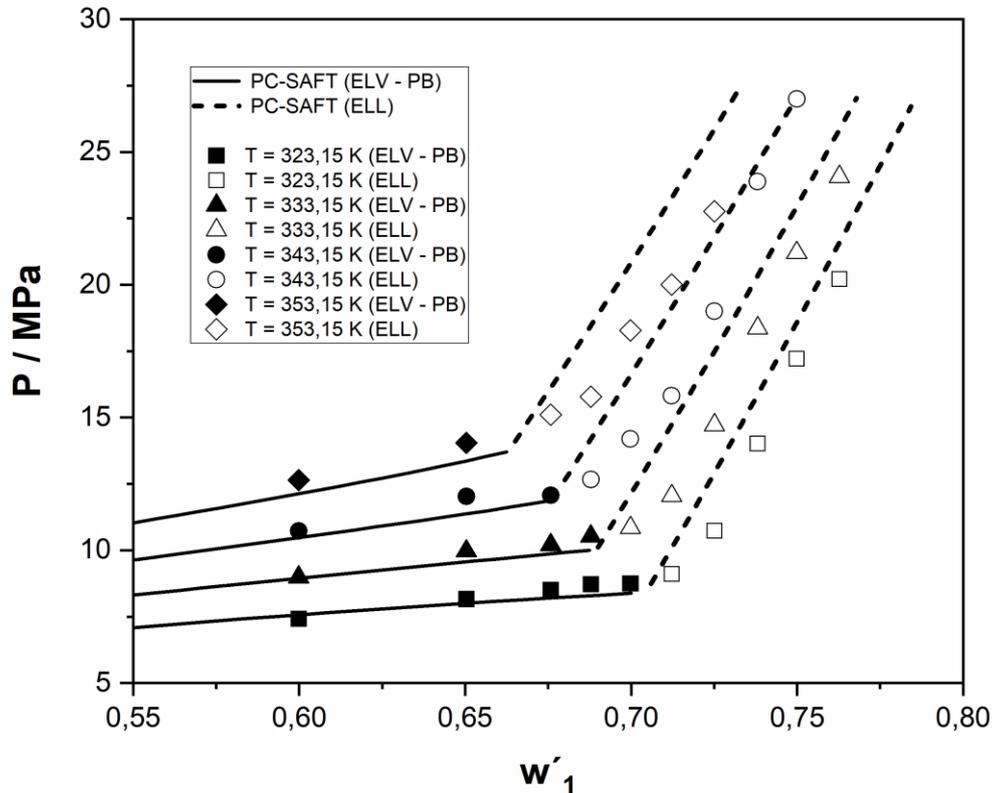
Nas Figuras 28 e 29 tem-se os diagramas de pressão ( $P$ ) vs. ( $w'_1$ ) para as conversões de monômero em polímero de 2,5% e 5,0%, respectivamente. Em ambos os gráficos pode-se observar que a modelagem termodinâmica pela PC-SAFT EoS representou positivamente os dados experimentais de equilíbrio de fases, principalmente em temperaturas mais amenas e para transições do tipo ELV-PB. Nas temperaturas mais elevadas, especialmente em 353,15 K, houve uma pequena discrepância em relação aos dados de equilíbrio de líquido-líquido (ELL), porém dentro de uma margem satisfatória.

Figura 28 - Diagrama  $P-w'_1$  para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) na razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon\text{-CL}$  + PCL) de 1:1 com 2,5% de PCL, em base livre de diclorometano, representando diretamente os dados da Tabela 4.



Fonte: O autor.

Figura 29 - Diagrama P- $w'_1$  para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) na razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 5,0% de PCL, em base livre de diclorometano, representando diretamente os dados da Tabela 5.



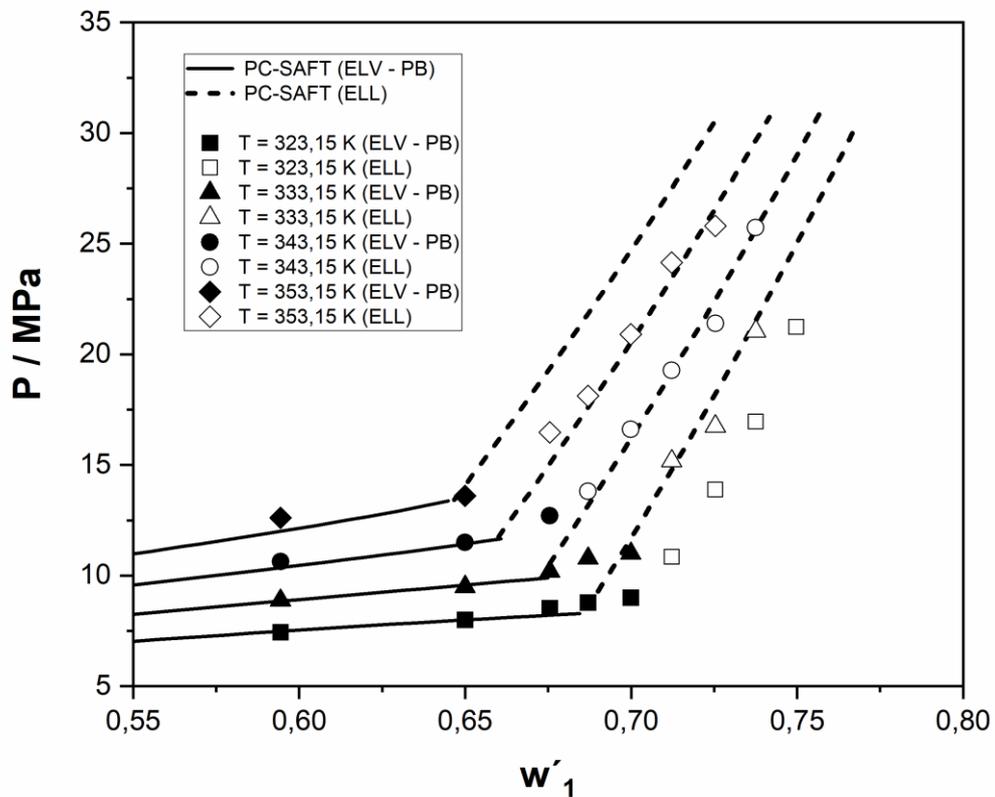
Fonte: O autor.

Por fim, nas Figuras 30 e 31 estão disponibilizados os gráficos de pressão (P) vs. ( $w'_1$ ) para as conversões de monômero em polímero de 10,0% e 15,0%, respectivamente. Na Figura 30, verifica-se que os dados experimentais de ELL para 10,0% de PCL foram mais discrepantes em relação às demais conversões representadas nos outros gráficos, inclusive na temperatura mais baixa de 323,15 K. Tal fato pode ser atribuído provavelmente à complexidade do sistema, visto que o mesmo é multicomponente sendo constituído de macromoléculas, ou ainda pelo fato da modelagem ter sido realizada por meio de ajuste global.

Na Figura 31 há um número menor de dados experimentais em virtude do sistema constituído por 15,0% de PCL exigir pressões de transição de fases

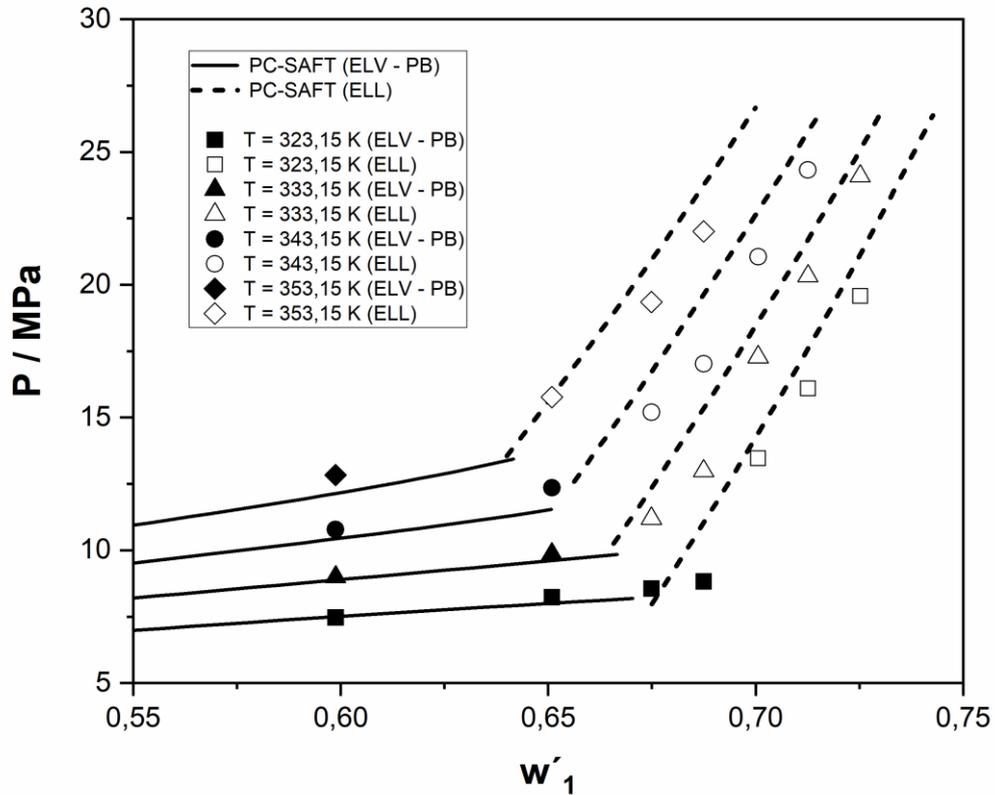
superiores à pressão máxima de segurança do aparato experimental utilizado (27,0 MPa), especialmente em condições de maiores temperaturas e composições de  $\text{scCO}_2$  no meio reacional. Contudo, os dados registrados estão bem ajustados ao modelo PC-SAFT EoS, principalmente para as transições ELV-PB.

Figura 30 - Diagrama  $P-w'_1$  para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) na razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon\text{-CL}$  + PCL) de 1:1 com 10,0% de PCL, em base livre de diclorometano, representando diretamente os dados da Tabela 6.



Fonte: O autor.

Figura 31 - Diagrama  $P-w'_1$  para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) na razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon\text{-CL}$  + PCL) de 1:1 com 15,0% de PCL, representando diretamente os dados da Tabela 7.



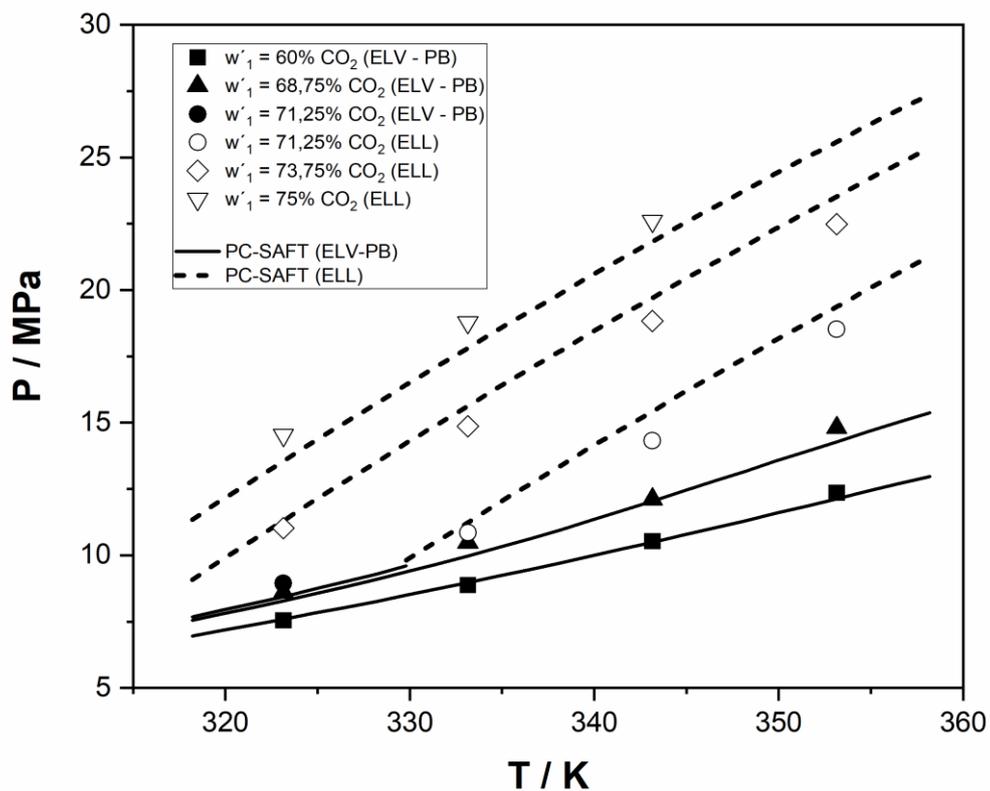
Fonte: O autor.

De uma maneira geral, infere-se a partir dos gráficos das Figuras 27 a 31 que à medida que se aumenta a temperatura, a mudança no tipo de transição de fase de ELV-PB para ELL ocorre para menores frações mássicas de  $\text{CO}_2$  em uma dada conversão e isso é evidenciado através da intersecção entre as curvas de ELV-PB e ELL. Além disso, para uma mesma conversão de monômero em polímero (mesma fração de PCL), o aumento da temperatura ocasiona uma elevação na pressão de transição de fases para uma mesma composição de  $\text{CO}_2$  no meio reacional, independentemente do tipo de transição. Essa característica será abordada logo adiante por meio dos gráficos  $P$  vs.  $T$  (pressão em função da temperatura).

### 4.3 ANÁLISE DE GRÁFICOS P-T POR CONVERSÃO FIXA

As Figuras 32 a 35 mostram os diagramas P-T para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) para as conversões de 2,5, 5,0, 10,0 e 15,0% de PCL, respectivamente. Assim como nas Figuras 27 a 31, nesses gráficos os símbolos com preenchimento também foram utilizados para representar os dados experimentais de ELV-PB, enquanto aqueles sem preenchimento representam os dados experimentais de ELL.

Figura 32 - Diagrama P-T para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) com 2,5% de conversão em base livre de diclorometano.

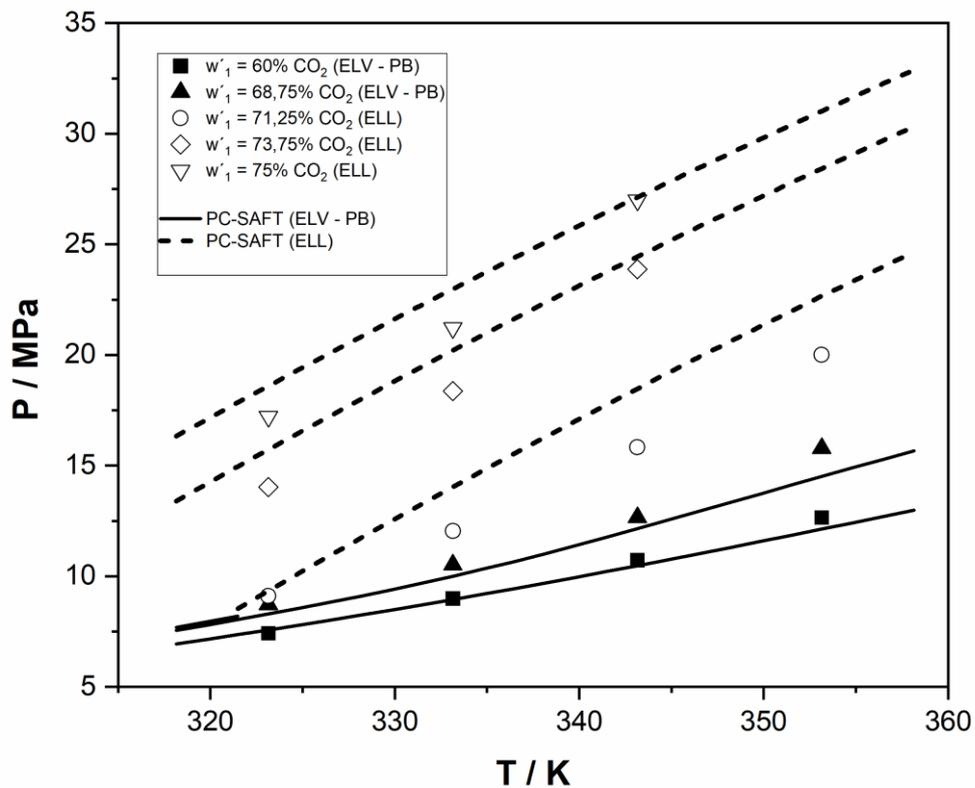


Fonte: O autor.

Cada curva dos gráficos correspondem a uma determinada fração mássica de  $\text{CO}_2$  supercrítico no meio reacional. Neste intervalo de composição avaliado, observou-se que o aumento da temperatura resultou em maiores pressões

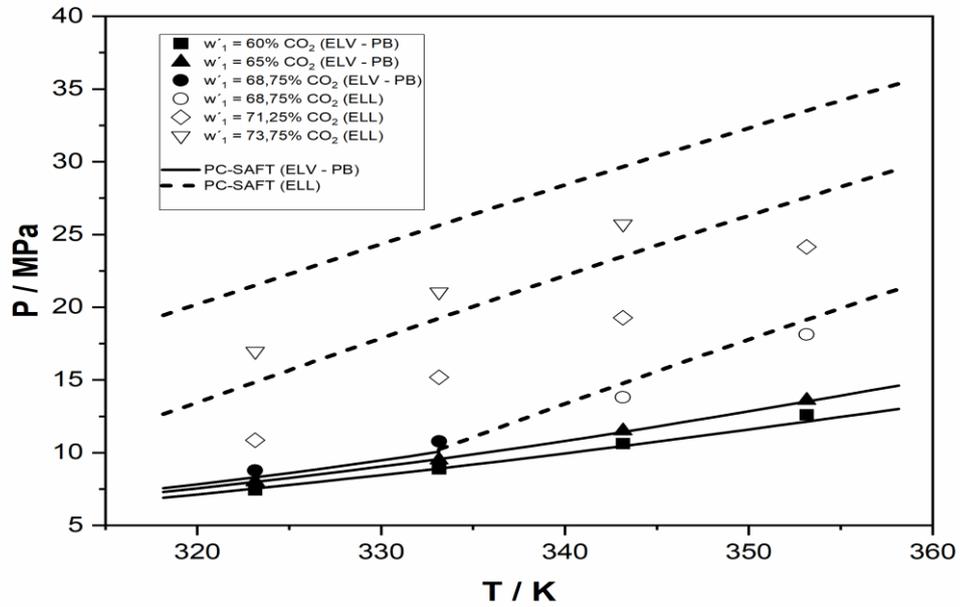
necessárias para solubilizar o sistema e esse comportamento é o característico *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), discutido na seção 2,4 deste trabalho. Conforme descrito por Rebelatto et al., (2018), um aumento na temperatura do sistema faz com que o composto mais volátil, neste caso o scCO<sub>2</sub>, expanda-se muito mais em relação ao ε-CL e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Então, isso resulta em um aumento no volume da solução e, portanto, uma pressão maior é necessária para se obter um sistema monofásico homogêneo. Esse tipo de comportamento também foi encontrado no trabalho de Mayer et al., (2020).

Figura 33 - Diagrama P-T para o sistema quaternário CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + ε-CL (3) + PCL (4) com 5,0% de conversão em base livre de diclorometano.



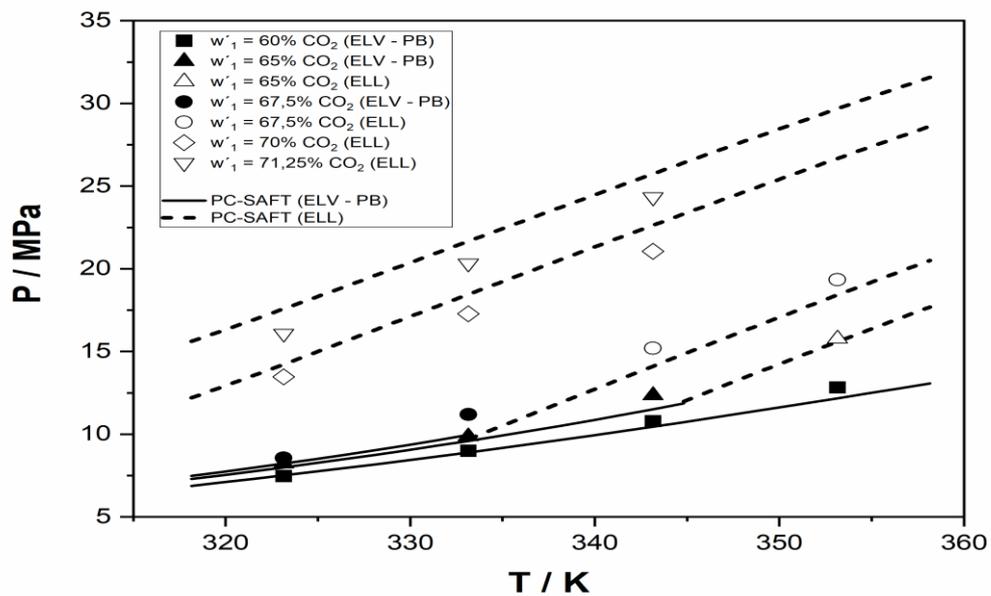
Fonte: O autor.

Figura 34 - Diagrama P-T para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) com 10,0% de conversão em base livre de diclorometano.



Fonte: O autor.

Figura 35 - Diagrama P-T para o sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4) com 15,0% de conversão em base livre de diclorometano.



Fonte: O autor.

As mudanças no tipo de transição de fase na modelagem também estão representadas aqui pela intersecção entre as curvas de ELV-PB e ELL. Conforme já foi demonstrado anteriormente, os gráficos das Figuras 32 a 35 também comprovam que mantendo a conversão fixa, uma diminuição na temperatura ocasiona em maiores frações mássicas de CO<sub>2</sub> para a ocorrência da mudança no tipo de transição de ELV-PB para ELL, sendo a recíproca também verdadeira.

#### 4.4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS PC-SAFT

Conforme já foi dito, o modelo PC-SAFT EoS foi usado para prever o comportamento do equilíbrio de fases para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5). Embora não tenha sido adicionada ao sistema, a água foi considerada como componente para a modelagem do equilíbrio de fases, visto que se encontra presente na ε-CL e no CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, além de atuar como iniciador da reação de e-ROP. Portanto, a fração molar da água foi calculada através dos resíduos de água presentes na ε-CL e no CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Para a determinação dos parâmetros de interação binários, um ajuste global foi realizado. Inicialmente, os dados experimentais foram ajustados usando todas as combinações possíveis de parâmetros binários. Isso mostra que os parâmetros envolvendo o H<sub>2</sub>O são desprezíveis ( $k_{ij} = 0$ ) devido à sua concentração muito baixa. Portanto, um novo ajuste foi empregado considerando apenas os parâmetros binários entre o CO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ε-CL e PCL. Essa abordagem se mostrou eficiente para prever o comportamento do equilíbrio de fases, ou seja, mostra a robustez desse modelo, com AD e rsmd iguais a 0,3259 e 0,3855 MPa, respectivamente.

O bom desempenho da PC-SAFT EoS torna-se mais evidente quando os gráficos representados nas Figuras 23 a 35 deste trabalho são analisados e, portanto, este modelo pode ser usado para a descrição do sistema multicomponente contendo CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5), especialmente para os dados de equilíbrio líquido-vapor. A PC-SAFT EoS representou positivamente os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV-PB) e satisfatoriamente os dados correspondentes ao equilíbrio líquido-líquido (ELL) em alta pressão.

Os dados obtidos com a realização deste trabalho são extremamente úteis e importantes para um melhor entendimento das reações de polimerização envolvendo

$\epsilon$ -CL utilizando  $\text{CO}_2$  supercrítico como solvente e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como co-solvente. Ademais, os dados são inéditos em relação à influência da composição do  $\text{scCO}_2$  no meio reacional e servem de base para a obtenção das melhores condições para a condução da reação de polimerização.

## 5 CONCLUSÕES

O comportamento de fase do sistema quaternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\epsilon\text{-CL}$  (3) + PCL (4), nas razões mássicas entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:(\epsilon\text{-CL} + \text{PCL})$  fixada em 1: 1 na faixa de temperatura compreendida entre 323,15 a 353,15 K, foi estudado a fim de fornecer subsídios para um melhor entendimento da reação de polimerização da PCL em altas pressões variando as composições de  $\text{CO}_2$  supercrítico no meio reacional.

No sistema ternário, ou seja, para conversão nula de reação, foram observadas apenas transições de fase ELV-PB, resultando em pressões de transição entre 4,41 a 17,26 MPa, enquanto no sistema quaternário foram observadas as transições ELV-PB e ELL, resultando em pressões de transição de fase entre 7,42 a 26,99 MPa. Portanto, os dados do teste “branco” possibilitaram inferir que o aumento de frações mássicas de  $\text{CO}_2$  em pelo menos até 80,0% da composição global não interferem no tipo de transição de fase do sistema, influenciando apenas no aumento das pressões de transição.

Por meio das isotermas  $P-w'_1$ , conclui-se que o aumento da quantidade de  $\text{CO}_2$  resulta no aumento da pressão de transição em cada temperatura numa mesma fração de PCL. Além disso, com o aumento da conversão da reação de polimerização, foi necessária uma menor fração de  $\text{CO}_2$  em todas as isotermas para que houvesse uma mudança no tipo de transição de fase de ELV-BP para ELL. Ademais, a adição de polímero praticamente não influenciou o comportamento de fases do sistema estudado para baixas frações de  $\text{CO}_2$ , visto que mudanças significativas só ocorreram a partir de uma composição mássica de  $\text{CO}_2$  em torno de 67,5% para todas as conversões e temperaturas analisadas.

Os diagramas  $P-w'_1$  por fração fixa de PCL possibilitaram extrair as mesmas conclusões obtidas nos gráficos  $P-w'_1$  a temperatura constante, porém representados de uma maneira diferente. Além disso, foi observado que para uma dada conversão de monômero em polímero, o aumento da temperatura provoca uma diminuição nos valores de frações de  $\text{CO}_2$  para que ocorra uma mudança no tipo de transição de fase de ELV-BP para ELL.

Finalmente, através dos diagramas P-T verificou-se que houve aumento das pressões de transição com o aumento da temperatura, caracterizando um comportamento *Lower Critical Solution Temperature* (LCST) na faixa de composição

e temperatura investigados. De forma geral, a partir do ajuste global empregado a PC-SAFT EoS representou positivamente os dados de equilíbrio líquido-vapor do tipo ponto de bolha (ELV-PB) e satisfatoriamente os dados correspondentes ao equilíbrio líquido-líquido (ELL) em alta pressão, ressalvadas algumas discrepâncias para este último. Portanto, os dados reportados neste trabalho são importantes para o desenvolvimento e otimização da síntese de polímeros em meio fluido supercrítico, servindo de base para a determinação das melhores condições para as reações de polimerização, otimização de processos e modelagem cinética.

### 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de fases da poli( $\epsilon$ -caprolactona) variando a composição de dióxido em estado supercrítico utilizando outros co-solventes, como clorofórmio, acetona, dentre outros;
- Estudar o comportamento de fases da poli( $\epsilon$ -caprolactona) de diferentes massas molares variando a composição de dióxido de carbono supercrítico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Ed. Manole, Barueri, São Paulo, 2007.
- AL-AZEMI, T. F., KONDAVETI, L., BISHT, K. S., Solventless enantioselective ring-opening polymerization of substituted  $\epsilon$ -caprolactones by enzymatic catalysis. **Macromolecules**, v. 35, n. 9, p. 3380–3386, 2002.
- ALBERTSSON, A.; SRIVASTAVA, R. K. Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, p. 1077–1093, 2008.
- ALBUQUERQUE, M. C. C. et al. Aplicações de enzimas na síntese e na modificação de polímeros. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 699-708, 2014.
- ALVES, S. S., **Synthesis of poly (urethane esters) based on poly (hydroxybutyrate) and poly (caprolactone) polyols**. 2008. 82p. Dissertation - Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, State University of Campinas, Campinas, São Paulo.
- ANDRADE, J. M. **Efeito de dióxido de carbono e propano pressurizados na atividade catalítica de D-Hidantoinase**. 2008. 85p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- ARCE-CASTILLO, P. F. **Modelagem do equilíbrio multifásico e de fenômenos críticos em sistemas ternários contendo dióxido de carbono + polímero + co-solvente usando equações de estado**. 2005. 241 f. Tese (Doutorado) – Unicamp – SP Cidade universitária “Zeferino Vaz”. Campinas, SP, 2005.
- ATES, Z.; THORNTON, P. D.; HEISE, A. Side-chain functionalisation of unsaturated polyesters from ring-opening polymerisation of macrolactones by thiol–ene click chemistry. **Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.309-312, 2011.
- BANG, C.-H.; LEE, B.-S. Modeling phase behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone) solutions at high Pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 483, p. 116-121, 2019.
- BENDER, J. P. **Equilíbrio de fases de polímeros biocompatíveis e monômeros: dados experimentais e modelagem**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) – Curso Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2008.
- BENDER, J. P. **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, J. P. et al. Phase behavior of the ternary system [poly( $\epsilon$ -caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane]. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 229-233, 2010a.

BENDER, J. P. et al. Phase behavior of binary systems of lactones in carbon dioxide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 48-53, 2010b.

BERGEOT, V. et al. Anionic ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in supercritical carbon dioxide: parameters influencing the reactivity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 28, p. 249-261, 2004.

BIANCHIN, E. **Polimerização de ( $\epsilon$ -caprolactona) utilizando novozym 435 em dióxido de carbono supercrítico**. 2011. 51 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Erechim, 2011.

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

BRUNNER, G. **Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. Ed. Betz-Druck, Darmstadt, Germany, 1994.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

CAMPELLO, S. L. **Um novo método para investigar cinéticas de polimerização baseado em RMN**. 2007. 117 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CCEN. Ciência de Materiais, Recife, 2007.

CANEVAROLO JR. S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 280 p.

CANEVAROLO JR. S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2007. 448 p.

CHAPMAN, W. G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E. Phase equilibria of associating fluids Chain molecules with multiple bonding sites, **Molecular Physics**, v. 65, n.5, p. 1057-1079, 1988.

CHEN, B.; MILLER, E.M.; MILLER, L.; MAIKNER, J.J.; GROSS, R.A. Effects of Macroporous Resin Size on *Candida antarctica* Lipase B Adsorption, Fraction of Active Molecules, and Catalytic Activity for Polyester Synthesis. **Langmuir**, v. 23, p. 1381-1387, 2007.

CHEN, S.; RADOSZ, M. Density-tuned polyolefin phase equilibria. 1. Binary solutions of alternating poly(ethylene-propylene) in subcritical and supercritical propylene, 1-

butene, and 1-hexene. Experiment and flory-patterson model. **Macromolecules**, v. 25, n. 12, p. 3089–3096, 1992.

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

COMIM ROSSO, S.R.; BIANCHIN, E.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J.V.; FERREIRA, S.R.S. Enzymatic Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) in Supercritical Carbon Dioxide Medium by means of a Variable-Volume View Reactor. **J. of Supercritical Fluids**, p. 1-9, 2013.

CORAZZA, M. L. **Equilíbrio de fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO<sub>2</sub>-SC**. [s.l.] Universidade Estadual de Maringá, 2002.

COSTA, Gloria 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.

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

DALLA-VECCHIA, R.; NASCIMENTO, M. G.; SOLDI, E V. Aplicações Sintéticas de Lipases Imobilizadas em Polímeros. **Química Nova**, v. 27, p. 623-630, 2004.

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

DARNEY, P. D.; KLAISLE C. M.; MONROE, S. E.; COOK, C. E. PHILLIPS, N. R.; SCHINDLER, A. Evaluation of a 1-year levonorgestrel-releasing contraceptive implant-sideeffects, release rates and biodegradability. **Fertility and Sterility**, v.58, n.1, p137143, 1992.

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

de PAZ, E. et al. Determination of phase equilibrium (solid-liquid-gas) in poly( $\epsilon$ -caprolactone)-carbon dioxide systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 2781-2785, 2010.

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.

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

ELIAS, H.G., **An Introduction to Polymer Science**, VHC, Weinheim, 1997.

FARIA, A. U. **Biodegradação de polipropileno (PP), de polihidroxibutirato (PHB) e da blenda PP/PHB (1:1) por microrganismos de rio poluído e efluente bruto de refinaria de petróleo.** 2009. 52 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2009.

FRANCHETTI, 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.

GIRARDI, D. G. L. et al. Phase behaviour and thermodynamic modelling of the ternary system (carbon dioxide +  $\epsilon$  caprolactone + chloroform), **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 155, p. 106381, 2021.

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

GROSS, J; SADOWSKI, G. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41 p. 5510-5515, 2002.

GROSS, J; SADOWSKI, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 1084-1093, 2002.

GROSS, J; SADOWSKI, G. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 1244-1260, 2001.

HABULIN, M.; KNEZ, Z. Activity and stability of lipases from different sources in supercritical carbon dioxide and near-critical propane, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, p. 1260-1266, 2001.

HIKI, S.; MIYAMOTO, M.; KIMURA, Y. Synthesis and characterization of hydroxyterminated [RS]-poly(3-hydroxybutyrate) and its utilization to copolymerization with Lactide to obtain a biodegradable thermoplastic elastomer, **Polymer** , v. 41, p. 7369-7379, 2000.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. . **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 29, p. 2284-2294, 1990.

JELLINEK, H. H. G.; Kachi, H. **Degradation and stabilization of polymers**, v.2, Elsevier, USA, 1989.

JOHNSON, P. M.; KUNDU, S.; BEERS, K. L. Modeling enzymatic kinetic pathways for ring-opening lactone polymerization. **Biomacromolecules**, v. 12, p. 3337-3343, 2011.

KALOGIANNIS, C. G.; PANAYIOTOU, C. G. Bubble and cloud points of the systems poly( $\epsilon$ -caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane or chloroform. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, p. 107-111, 2006.

KOBAYASHI, S.; MAKINO, A. Makino, Enzymatic Polymer Synthesis: An opportunity for Green Polymer Chemistry. **Chemical Reviews**, n.109, p.5288-5353, 2009.

KOBAYASHI, S.; UYAMA, H.; KIMURA, S. Enzymatic polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, n.12, p. 3793-3818, 2001.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Prediction of liquid-liquid equilibrium for binary polymer solutions with simple activity coefficient models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 5, p. 1823-1834, 1995.

KUMAR, K.; MADRAS, G.; MODAK, J. Enzymatic synthesis of ethyl palmitate in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 1568-1573, 2004.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484-3504, 2009.

LEE, C. S. et al. Multinuclear NMR study of enzyme hydration in an organic solvent. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 57, n. 6, p. 686-693, 1998.

LI, Q.; LI, G.; YU, S.; ZHANG, Z.; MA, F.; FENG, Y. Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by a novel thermophilic lipase from *Fervido bacterium nodosum*. **Process Biochemistry**, v. 46, p. 253–257, 2011.

LOEKER, F. C. et al. Enzyme-catalyzed ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, v.37, n.7, p.; 2450-2453, 2004.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros**. Determinação de peso molecular e análise térmica. E-papers. Rio de Janeiro, 2001.

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

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.

MAYER, D. A. et al. Effect of different polymer molar mass on the phase behavior of carbon dioxide  $\beta$  dichloromethane  $\beta$   $\epsilon$ -caprolactone  $\beta$  poly( $\epsilon$ -caprolactone) system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 521, p. 112687, 2020.

MAYER, D. A. et al. High pressure phase equilibrium data for the ternary system containing carbon dioxide, dichloromethane, and  $\epsilon$ -caprolactone. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, p. 2036-2044, 2019.

MAYER, D. A. **Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of  $\epsilon$ -caprolactone and poly( $\epsilon$ -caprolactone) systems at high pressures**. 2020. 132 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

MCHUGH, M. e KRUKONIS, V. **Supercritical Fluid Extration**, Stonenham, Butterworth-Heinenamm, 1994.

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

MESIANO, A.J.; BECKMAN, E.J.; RUSSEL, A.J. Supercritical Biocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 623-633, 1999.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

NASCIMENTO, J. C. **Determinação experimental de dados de equilíbrio de fases da reação de polimerização da poli( $\omega$ -pentadecalactona) a altas pressões**. 2019. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2019.

NDIAYE, P. M. **Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO<sub>2</sub> propano e n-butano**. Tese (Doutorado) – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

NETO, D. B. G. **Equilíbrio de fases de sistemas com alcanoaminas e tensoativos em alta pressão: montagem e teste de um aparato experimental**. 2016. 90 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2016.

NETO, T. A. **Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de poli-hidroxitirato (PHB), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e pó de madeira**. 2011. 116 f. Dissertação (mestrado em gestão e tecnologia industrial), Programa de Pós-Graduação, Faculdade de tecnologia Senai – CIMATEC, Salvador, 2011.

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

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

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. 832 p.

OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D. Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO<sub>2</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4450-4454, 2000.

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

RAMOS, J. C. **Polímeros quirais: Polipirróis e politiofenos modificados com R(-) ou S(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoi)- $\alpha$ -fenilglicina**. 2007. 96p. Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

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

REBELATTO, E. A. **Equilíbrio de fases de sistemas contendo dióxido de carbono,  $\omega$ -pentadecalactona e cossolventes em altas pressões: dados experimentais e modelagem termodinâmica**. 2018. 165 f. Tese (Doutorado) – Curso Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

REBELLATO, E. et al. High-pressure phase equilibrium data for systems containing carbon dioxide,  $\omega$ -pentadecalactone, chloroform and water, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 122, p. 125-132, 2018.

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

REZWAN, K.; CHEN, Q.Z.; BLAKER, J.J.; BOCCACCINI, A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, p. 3413-3431, 2006.

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

SANTOS, R. D. **Produção enzimática de poli( $\epsilon$ -caprolactona) em dióxido de carbono supercrítico**. 2011. 81 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2011.

SANTOS, R.D.; ROSSO COMIM, S.R.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H.; DI LUCCIO, M.; FERREIRA S.R.S.; OLIVEIRA, J.V. Lipase-catalyzed synthesis of poly( $\epsilon$ -caprolactone) in supercritical carbon dioxide. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, p. 280–283, 2012.

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

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

SCHWACH, G.; COUDANE, J.; ENGEL, R.; VERT, M. Zn lactate as initiator of DL-lactide ring opening polymerization and comparison with Sn octoate, **Polym. Bull. (Berlin)**, v, 37, p. 771–776, 1996.

SCOTT, R. L.; VAN KONYNENBURG, P. H. Static properties of solutions. van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. **Discussions of the Faraday Society**, v. 52, p. 87-97, 1970.

SINHA, V.R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; TREHAN. A. Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, p. 1–23, 2004.

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

THURECHT, K. et al. Kinetics of enzymatic ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, v. 39, p. 7967–7972, 2006.

VALETTE, P.; de CHOUDENS, Le bois la pâte, le papier. **Centre technique de l'industrie des papiers**, Cartons et cellulose. Grenoble, 1989.

VAN KONYNENBURG, P. H.; 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**, v. 298, n. 1442, p. 495-540, 1980.

VARMA, I.K.; ALBERTSSON, A.C.; RAJKHOWA, R.; SRIVASTAVA, R.H. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 949-981, 2005.

VENERAL, J. G. et al. Continuous enzymatic synthesis of polycaprolactone in packed bed reactor using pressurized fluids. **Chemical Engineering Science**. v. 175, p. 139-147, 2018.

VENERAL, J. G. **Produção enzimática de poli( $\epsilon$ -caprolactona) em reator de leito empacotado utilizando fluido pressurizado**. 2014. 201 f. Dissertação (mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

VERT, M.; LI, M.S.; SPENLEHAUER, G.; GUERIN, P. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.3, p.432–446, 1992.

VIEIRA DE MELO, S. A. **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja Usando CO<sub>2</sub> Supercrítico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

WERTHEIN, M. S. Thermodynamic perturbation-theory of polymerization. **Journal of Chemical Physic**, v. 87, p. 7323-7331, 1987.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER D. W. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p.1217–1256, 2010.

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

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

## APÊNDICE A – Tabelas de Frações Molares para o Sistema Multicomponente

**Tabela A1** - Frações molares para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5) para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 0,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A PCL possui massa molar média ( $\bar{M}_w$ ) de 14.000 g.mol<sup>-1</sup> e dispersão de 1,4.

$w_1'$ (%)	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
30,01	0,321153	0,388013	0,002318	0,288516	0,000000
40,09	0,424733	0,328809	0,001964	0,244494	0,000000
50,04	0,524965	0,271519	0,001622	0,201894	0,000000
60,00	0,623354	0,215282	0,001286	0,160078	0,000000
65,07	0,672708	0,187072	0,001117	0,139102	0,000000
67,51	0,696289	0,173594	0,001037	0,129080	0,000000
70,01	0,720334	0,159851	0,000955	0,118861	0,000000
72,51	0,744263	0,146173	0,000873	0,108691	0,000000
74,98	0,767793	0,132724	0,000793	0,098690	0,000000
79,35	0,809150	0,109086	0,000652	0,081113	0,000000

$w_1'$  denota a fração mássica de CO<sub>2</sub> para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ε-CL de 1:1 em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_1$ : fração molar de CO<sub>2</sub>;  $x_2$ : fração molar de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_3$ : fração molar de H<sub>2</sub>O;  $x_4$ : fração molar de ε-CL;  $x_5$ : fração molar de PCL.

**Tabela A2** - Frações molares para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5) para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 2,5% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A PCL possui massa molar média ( $\bar{M}_w$ ) de 14.000 g.mol<sup>-1</sup> e dispersão de 1,4.

$w_1'$ (%)	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
59,95	0,622989	0,215570	0,001287	0,160252	0,000003
65,02	0,672246	0,187355	0,001119	0,139277	0,000003
67,51	0,696309	0,173510	0,001037	0,129052	0,000003
68,74	0,708154	0,166829	0,000996	0,124019	0,000002
70,09	0,721121	0,159417	0,000952	0,118508	0,000002
71,25	0,732236	0,153063	0,000914	0,113785	0,000002
72,49	0,744091	0,146286	0,000874	0,108747	0,000002
73,74	0,756012	0,139471	0,000833	0,103681	0,000002
75,04	0,768380	0,132401	0,000791	0,098426	0,000002
76,24	0,779770	0,125891	0,000752	0,093586	0,000002
77,48	0,791511	0,119179	0,000712	0,088596	0,000002

$w_1'$  denota a fração mássica de CO<sub>2</sub> para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ε-CL de 1:1 em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_1$ : fração molar de CO<sub>2</sub>;  $x_2$ : fração molar de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_3$ : fração molar de H<sub>2</sub>O;  $x_4$ : fração molar de ε-CL;  $x_5$ : fração molar de PCL.

**Tabela A3** - Frações molares para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5) para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 5,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A PCL possui massa molar média ( $\bar{M}_w$ ) de 14.000 g.mol<sup>-1</sup> e dispersão de 1,4.

$w_1'$ (%)	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
59,99	0,623302	0,215354	0,001286	0,160051	0,000006
65,04	0,672461	0,187251	0,001118	0,139165	0,000005
67,58	0,697005	0,173219	0,001034	0,128737	0,000005
68,79	0,708655	0,166559	0,000995	0,123787	0,000005
69,98	0,720086	0,160024	0,000955	0,118930	0,000005
71,22	0,731969	0,153231	0,000915	0,113881	0,000004
72,51	0,744300	0,146181	0,000873	0,108642	0,000004
73,81	0,756698	0,139094	0,000831	0,103375	0,000004
74,99	0,767923	0,132676	0,000792	0,098605	0,000004
76,27	0,780071	0,125731	0,000751	0,093444	0,000004

$w_1'$  denota a fração mássica de CO<sub>2</sub> para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ε-CL de 1:1 em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_1$ : fração molar de CO<sub>2</sub>;  $x_2$ : fração molar de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_3$ : fração molar de H<sub>2</sub>O;  $x_4$ : fração molar de ε-CL;  $x_5$ : fração molar de PCL.

**Tabela A4** - Frações molares para o sistema multicomponente CO<sub>2</sub> (1) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) + H<sub>2</sub>O (3) + ε-CL (4) + PCL (5) para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (ε-CL + PCL) de 1:1 com 10,0% de PCL em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A PCL possui massa molar média ( $\bar{M}_w$ ) de 14.000 g.mol<sup>-1</sup> e dispersão de 1,4.

$w_1'$ (%)	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
59,44	0,617966	0,218448	0,001304	0,162270	0,000013
65,00	0,672117	0,187484	0,001119	0,139269	0,000011
67,55	0,696758	0,173395	0,001035	0,128803	0,000010
68,70	0,707830	0,167063	0,000997	0,124100	0,000010
69,99	0,720221	0,159978	0,000955	0,118836	0,000009
71,22	0,732007	0,153239	0,000915	0,113830	0,000009
72,54	0,744625	0,146024	0,000872	0,108471	0,000008
73,75	0,756162	0,139427	0,000832	0,103570	0,000008
74,97	0,767768	0,132791	0,000793	0,098641	0,000008

$w_1'$  denota a fração mássica de CO<sub>2</sub> para a razão mássica entre CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ε-CL de 1:1 em base livre de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_1$ : fração molar de CO<sub>2</sub>;  $x_2$ : fração molar de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $x_3$ : fração molar de H<sub>2</sub>O;  $x_4$ : fração molar de ε-CL;  $x_5$ : fração molar de PCL.

**Tabela A5** - Frações molares para o sistema multicomponente  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2) +  $\text{H}_2\text{O}$  (3) +  $\epsilon\text{-CL}$  (4) + PCL (5) para a razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : ( $\epsilon\text{-CL}$  + PCL) de 1:1 com 15,0% de PCL em base livre de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A PCL possui massa molar média ( $\bar{M}_w$ ) de  $14.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e dispersão de 1,4.

$w_1'$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
59,88	0,622319	0,216002	0,001289	0,160372	0,000019
65,09	0,673032	0,186998	0,001116	0,138838	0,000016
67,49	0,696221	0,173736	0,001037	0,128991	0,000015
68,75	0,708352	0,166798	0,000995	0,123840	0,000014
70,06	0,720932	0,159603	0,000952	0,118498	0,000014
71,26	0,732429	0,153028	0,000913	0,113617	0,000013
72,52	0,744471	0,146141	0,000872	0,108503	0,000013

$w_1'$  denota a fração mássica de  $\text{CO}_2$  para a razão mássica entre  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\epsilon\text{-CL}$  de 1:1 em base livre de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $x_1$ : fração molar de  $\text{CO}_2$ ;  $x_2$ : fração molar de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $x_3$ : fração molar de  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $x_4$ : fração molar de  $\epsilon\text{-CL}$ ;  $x_5$ : fração molar de PCL.