

**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS
MISSÕES – CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

JOÃO PAULO BENDER

**EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS E
MONÔMEROS:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

**ERECHIM, RS – BRASIL
FEVEREIRO DE 2008**

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCAMPATÍVEIS E
MONÔMEROS:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

JOÃO PAULO BENDER

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

FEVEREIRO DE 2008

**EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCOMPATÍVEIS E
MONÔMEROS:
DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM**

João Paulo Bemder

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

José Vladimir de Oliveira, D. Sc
Orientador

Marcos Lúcio Corazza, D. Sc
Orientador

Fernanda de Castilhos Corazza, D. Sc.
Membro

Marcelo S. Zabaloy, D. Sc.
Membro

Erechim, Fevereiro de 2008

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Este trabalho é dedicado

Aos meus pais, Nilson e Carmen pelo amor, carinho, apoio e compreensão, dando-me força e acima de tudo muito incentivo, para que eu pudesse concretizar mais este sonho. Minha eterna gratidão e admiração.

As minhas irmãs, Michelli e Daiane pelo amor e carinho.

A minha querida namorada Joane pelo apoio, carinho, amor e acima de tudo pela compreensão.

AGRADECIMENTOS

È muito difícil agradecer-se publicamente por uma ajuda recebida, quando esta ajuda se origina de muitas fontes. Posso esquecer de alguém ou valorizar alguns em detrimento de outros. Mas como é importante agradecer, o benefício compensa o risco de alguma omissão. Se esta houver, será involuntária e me resta pedir desculpas por ela.

À Deus por iluminar meus caminhos.

Aos orientadores José Vladimir de Oliveira e Marcos Lúcio Corazza pela compreensão paciência, dedicação, ensinamentos e principalmente pela amizade que foi cultivada durante todos esses anos. Meus sinceros agradecimentos a vocês que jamais mediram esforços para que eu tivesse uma boa formação.

Aos meus grandes amigos Marcio e Bernardo pela paciência, dedicação e companheirismo. Agradeço a Deus por ter colocado pessoas como vocês no meu caminho. Obrigado por vocês existirem e fazerem parte da minha vida.

Ao professor e amigo Elton por toda a ajuda e conhecimento repassado durante a realização desta dissertação de mestrado. Além de um grande amigo tenho você como um exemplo de pessoa, por sua dedicação e seriedade. Continue assim...

Ao “manager” Gustavo do laboratório de Termodinâmica pela amizade e auxílio durante a realização desta dissertação.

As Bolsistas Mirian, Alana e Taline por todo o auxílio durante a etapa experimental do trabalho.

A todos os meus amigos dos laboratórios de Termodinâmica e Biotecnologia, pelo convívio e pela amizade.

Aos professores do Programa por contribuir para a minha formação e crescimento profissional, em especial: Débora, Fernanda, Helen, Eunice, Corazza, Vladimir, Marcos Di Luccio e Alexandre.

Ao professor Papa pela estadia em Curitiba e pelo conhecimento repassado durante essa etapa.

Aos meus colegas de mestrado pela amizade, ajuda e companheirismo: Adriana, Cilda, Elisângela, Karina, Jarbas, Pihetra e Marcio. Apreendi muito com vocês.

A CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual a realização desse trabalho seria impossível.

Ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI – Campus de Erechim por possibilitar a realização deste trabalho.

A imaginação é mais importante que o
conhecimento.

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

EQUILÍBRIO DE FASES DE POLÍMEROS BIOCAMPATÍVEIS E MONÔMEROS: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELAGEM

João Paulo Bender

Fevereiro/2008

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Marcos Lúcio Corazza

Nos últimos anos, a utilização de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis tem se tornado foco de atenção no âmbito das reações de polimerização, impregnação, encapsulamento e produção de novos materiais. Dentro deste contexto o estudo termodinâmico de sistemas poliméricos biodegradáveis é um aspecto fundamental no que tange o conhecimento das variáveis de processo. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é investigar o comportamento de fases a altas pressões de sistemas binários contendo monômeros de lactonas em dióxido de carbono e sistemas ternários do polímero poli(ϵ -caprolactona) do cosolvente diclorometano em dióxido de carbono. Os experimentos foram realizados usando uma célula de volume variável numa faixa de temperatura de 303 a 343K. Nos sistemas investigados foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Diagramas P-x e/ou P-T foram construídos para estes sistemas, cabendo citar que os sistemas binários apresentaram comportamento de fases semelhantes ao Tipo V. Os sistemas ternários demonstraram transições de fases do tipo LCST. Os sistemas com monômeros foram modelados utilizando a equação de Peng-Robinson e os sistemas poliméricos foram modelados com a equação de estado SAFT na sua versão original. A equação de Peng-Robinson foi capaz de correlacionar, de forma qualitativa,

os diagramas de fases dos sistemas dióxido de carbono + ϵ -caprolactona e dióxido de carbono + δ -hexalactona, com a utilização de dois parâmetros ajustados por isoterma. Já a modelagem dos sistemas ternários, onde foi empregada a equação SAFT, o modelo não conseguiu descrever o equilíbrio líquido-líquido, enquanto que as transições líquido-líquido-vapor, foram representadas de forma eficiente pelo modelo.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering

**PHASE EQUILIBRIA OF THE BIOCOMPATIBLE POLYMER AND
MONOMERS:
EXPERIMENTAL DATA AND MODELING**

João Paulo Bender

February/2008

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Marcos Lúcio Corazza

In recent years, the utilization of biodegradable polymers has been attracted particular attention in the scope of polymerization, impregnation and encapsulation reaction and even in the production of new materials. In this context the thermodynamic study of polymeric systems is a fundamental aspect with respect to knowledge of process variable. In this way, the objective of this work was to investigate the phase behavior at high pressures of binary systems with lactones monomers in carbon dioxide and ternary systems with the poly(ϵ -caprolactone) + dichloromethane + carbon dioxide. The experiments were performed in a high-pressure variable-volume view cell in the temperature range 303-343K. In the investigated systems, the vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-liquid phase transitions were observed. P-x or/and P-T diagrams were constructed, allowing to cite that the binary systems showed a type V phase behavior. The ternary systems exhibited LCST behavior. The systems with monomers were modeled using the equation of Peng-Robinson and the polymeric systems were modeled with the original SAFT equation of state. The equation of Peng-Robinson was able to correlate, so that qualitative, the phase diagrams of systems carbon dioxide + ϵ -caprolactone and carbon dioxide + δ -hexalactone, with the utilization of two fitting parameters for isotherm. Already the modeling of ternary systems, where was employed the SAFT model, the model not obtain describe the equilibrium of liquid-liquid

phase transitions, while the equilibrium of liquid-liquid-vapor phase transitions was describe so that efficient for SAFT model.