



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

VERÔNICA DE JESUS PEREIRA

Modelagem e Simulação da Impregnação do Óleo de Borage
em Membranas de Poliuretano usando CO₂ a Alta Pressão
para Aplicações Médicas



SALVADOR
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL

VERÔNICA DE JESUS PEREIRA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA IMPREGNAÇÃO DO ÓLEO DE
BORAGE EM MEMBRANAS DE POLIURETANO USANDO CO₂ A
ALTA PRESSÃO PARA APLICAÇÕES MÉDICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, sob orientação do Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo e da Prof^a. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa.

SALVADOR
2015

P436 Pereira, Verônica de Jesus

Modelagem e simulação da impregnação do óleo de borage em membranas de poliuretano usando CO₂ a alta pressão para aplicações médicas / Verônica de Jesus Pereira. – Salvador, 2015.

129 f. : il. color.

Orientador: Prof. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

Co-orientadora: Profa. Glória Meyberg Nunes Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2015.

1. Dióxido de carbono. 2. Poliuretano. 3. Modelagem. 4. Óleo de borage. I. Melo, Silvio Alexandre Beisl Vieira de. II. Costa, Glória Meyberg Nunes. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

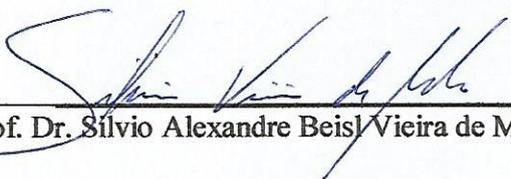
CDD: 547.7

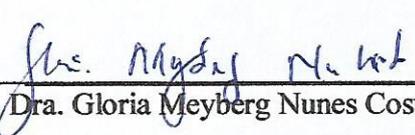
**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA IMPREGNAÇÃO DO ÓLEO DE BORAGE EM
MEMBRANAS DE POLIURETANO USANDO CO₂ A ALTA PRESSÃO PARA
APLICAÇÕES MÉDICAS**

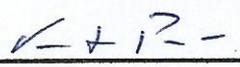
VERÔNICA DE JESUS PEREIRA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Aprovada por¹:


Prof. Dr. Sílvio Alexandre Beisl Vieira de Melo, UFBA


Prof.ª Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa, UFBA


Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, UFRJ


Prof.ª Dra. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque, UFBA

Salvador, BA - BRASIL
Agosto/2015

¹ Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

Dedicatória

A meus pais, Antoniel e Veneranda, exemplos de vida para mim, que me ensinaram a trilhar pelos bons caminhos e a não desistir dos meus objetivos.

A Roberto César, companheiro, amigo, que compartilhou das minhas angustias e medos, sempre me incentivando a seguir em frente e superar as adversidades.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por guiar-me durante essa caminhada e permitir-me alcançar mais uma conquista. “Louvar-te-ei, Senhor, de todo o meu coração; contarei todas as tuas maravilhas. Alegrar-me-ei e exultarei em ti; ao teu nome, ó Altíssimo, eu cantarei louvores (Salmos 9:1-2)”.

Aos meus pais, Veneranda e Antoniel, pelo amor e suporte dedicados a mim durante mais essa etapa da minha vida.

Ao meu noivo, Roberto César, pela paciência e apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Vanessa e Vinícius, e aos meus sobrinhos, Leonardo e Líllian, pelo carinho e alegrias compartilhadas.

A todos os meus familiares, em especial as minhas primas Aline e Daniele, pelo incentivo e por me ouvir e me motivar nos momentos de tensão.

Aos amigos e colegas, obrigada pela torcida.

Sou imensamente grata aos meus orientadores, Silvio e Gloria, por acreditarem na minha capacidade e por exercerem os seus papéis de orientadores com maestria, sempre dispostos a ajudar-me nos momentos de dificuldade e direcionar-me para novas oportunidades.

À FAPESB, pela bolsa de mestrado, e à CAPES, que, através do financiamento ao projeto de cooperação internacional entre a UFBA e a Universidade de Coimbra, intitulado “Tecnologias supercríticas para o desenvolvimento de aplicações farmacêuticas e cosméticas à base de polímeros naturais e de extratos vegetais bioativos”, propiciou os meios para a obtenção dos dados experimentais que foram utilizados na presente dissertação.

“Eu aprendi que todos querem viver no topo da montanha, mas toda felicidade e crescimento ocorre quando você está escalando-a.”

(William Shakespeare)

Resumo

A impregnação de polímeros com princípios ativos de fármacos usando o dióxido de carbono a alta pressão constitui-se em uma das formas de processamento de polímeros para obtenção de sistemas de liberação controlada. A modelagem e a simulação do processo de impregnação são especialmente importantes para a previsão da viabilidade técnica do processo e a escolha das melhores condições operacionais com redução dos esforços experimentais. Nesse sentido, a presente dissertação tem como objetivo modelar e simular a impregnação de membranas de poliuretano com óleo de borage usando CO_2 denso para aplicação no tratamento de feridas dérmicas. Para tanto, é crucial a descrição adequada do comportamento termodinâmico do sistema ternário CO_2 -óleo de borage-poliuretano a alta pressão, que não é uma tarefa trivial, pois necessita de dados de equilíbrio de fases dos sistemas binários correspondentes ainda pouco estudados na literatura.

A modelagem e a simulação do processo de dessorção de CO_2 em poliuretano foram realizadas utilizando-se as soluções analítica e numérica da 2ª. lei de Fick para descrição do fenômeno de transferência de massa. A determinação da quantidade máxima de CO_2 sorvida no poliuretano foi obtida pela extrapolação da curva de dessorção até o tempo zero para diferentes condições de temperatura, pressão e tempo de sorção. O emprego das soluções analítica e numérica da 2ª. lei de Fick geraram resultados semelhantes tanto para o coeficiente de difusão quanto para a quantidade de CO_2 sorvida pelo poliuretano.

A predição do comportamento termodinâmico do óleo de borage em CO_2 denso foi feita a partir da correlação de dados de solubilidade usando a equação de estado de Peng-Robinson com dois tipos de regra de mistura: a clássica e a LCVM. Devido à complexidade do sistema e a ausência de dados experimentais, as propriedades físico-químicas do óleo de borage foram estimadas por métodos de contribuição de grupos. Os resultados da correlação da solubilidade do óleo de borage em CO_2 indicaram que o tipo de regra de mistura não é o fator determinante

para o bom ajuste do modelo aos pontos experimentais, mas sim a quantidade de parâmetros ajustáveis utilizados. Observou-se que apenas a regra de mistura clássica com dois parâmetros ajustáveis dependentes da temperatura é capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento termodinâmico desse sistema.

A modelagem do equilíbrio de fases do sistema ternário foi feita através da predição do coeficiente de partição do óleo de borage entre as fases polimérica e fluida, a partir dos dados experimentais dos sistemas binários, usando-se a teoria do equilíbrio de fases e modelos específicos. Observou-se que, apesar da escassez de dados de equilíbrio de fases para os sistemas binários, é possível fazer uma avaliação qualitativa satisfatória a partir do cálculo preditivo do coeficiente de partição do óleo de borage. Os resultados mostraram que a ordem de grandeza do coeficiente de partição calculado é a mesma dos valores obtidos a partir dos dados experimentais de impregnação.

Palavras-Chave: Modelagem, CO₂ a alta pressão, Poliuretano, Óleo de borage, Impregnação, Equação de estado de Peng-Robinson, Contribuição de grupos.

Abstract

High-pressure carbon dioxide impregnation of polymers with active principle ingredients is a promising process to develop drug delivery systems. Modeling and simulation of the impregnation process is particularly important to evaluate its technical feasibility and select the best operating conditions, reducing the experimental effort. In this context, the present dissertation aims to model and simulate the dense CO₂ impregnation of polyurethane membranes with borage oil for the treatment of dermal wounds. For this purpose, it is crucial to achieve an accurate description of the thermodynamic behavior of the ternary system CO₂-borage oil-polyurethane at high pressure. However, this is not a trivial task because requires phase equilibrium data of the corresponding binary systems, most of them scarce in the literature.

Modeling and simulation of CO₂ desorption from polyurethane was performed using the analytical and numerical solutions of Fick's second law used to describe the mass transfer phenomenon. The determination of the maximum sorption of CO₂ in polyurethane was obtained by extrapolation of the desorption curve up to time zero for different conditions of temperature, pressure and sorption time. The use of analytical and numerical solutions of Fick's second law provided similar results for the diffusion coefficient as well as for the sorption amount of CO₂ by polyurethane.

The prediction of the thermodynamic behavior of borage oil in dense CO₂ was performed using its solubility data calculated by the Peng-Robinson equation of state with two types of mixing rule: the classical and the LCVM ones. The physicochemical properties of borage oil were estimated by group contribution methods. Calculated results for the solubility of borage oil in CO₂ indicated that the number of adjustable parameters is the key-factor for a good fit of the model to the experimental data and the type of mixing rule is not relevant. Classical mixing rules with two adjustable parameters dependent on temperature

were capable of a successful description of the thermodynamic behavior for the system borage oil-CO₂.

Modeling phase equilibria for the ternary system was performed through the prediction of the borage oil partition coefficient between the polymer and the fluid phases using binary systems experimental data and the theory of phase equilibrium with specific models. Despite the limited phase equilibrium data for the binary systems, a satisfactory qualitative assessment of the ternary system behavior from the prediction of the borage oil partition coefficient can be done. The results showed that the magnitude of the calculated partition coefficient value is the same as those obtained from impregnation experimental data.

Keywords: Modeling, Dense CO₂, Polyurethane, Borage oil, Impregnation, Peng-Robinson equation of state, Group contribution.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
NOMENCLATURA	XVII
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Introdução.....	2
1.2. Organização do trabalho.....	3
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Introdução.....	7
2.2. Dióxido de carbono supercrítico.....	7
2.3. Poliuretano.....	9
2.4. Óleo de borage.....	10
2.5. Impregnação de polímeros.....	11
2.6. Teoria da difusão molecular	12
2.6.1. Mecanismos de difusão.....	13
2.7. Sorção do CO_2 em polímeros	14
2.7.1. Modo de sorção de Henry	15
2.7.2. Modo de sorção de Langmuir	15
2.7.3. Modo de sorção dual.....	16
2.7.4. Técnicas de medição da sorção do CO_2 em polímeros.....	16
2.8. Solubilidade de compostos orgânicos em CO_2	20
2.9. Considerações.....	23
CAPÍTULO 3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DE CO_2 EM MEMBRANAS DE POLIURETANO.....	24
3.1. Introdução.....	25
3.2. Fonte de dados Experimentais	26
3.3. Métodos	27
3.3.1. Solução analítica	29
3.3.2. Solução numérica.....	29
3.3.3. Função objetivo.....	30
3.3.4. Lei da potência.....	32
3.4. Resultados.....	33
3.4.1. Mecanismo de difusão	33
3.4.2. Resultados obtidos pela metodologia I	35
3.4.3. Resultados obtidos pela metodologia II.....	38
3.4.4. Resultados obtidos pela metodologia III.....	40
3.4.5. Resultados obtidos pela metodologia IV	49
3.5. Considerações Parciais	54
CAPÍTULO 4. CORRELAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BORAGE EM DIÓXIDO DE CARBONO A ALTA PRESSÃO USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA DE PENG-ROBINSON	56
4.1. Introdução.....	57

4.2.	Dados experimentais utilizados na modelagem.....	58
4.3.	Métodos	59
4.3.1.	Propriedades do óleo de borage por métodos de contribuição de grupo	61
4.3.2.	Modelagem da solubilidade	65
4.3.3.	Equação de estado cúbica de Peng-Robinson.....	65
4.3.4.	Regra de mistura clássica.....	67
4.3.5.	Regra de mistura LCVM.....	69
4.3.6.	Função objetivo.....	70
4.3.7.	Predição da solubilidade	72
4.4.	Resultados.....	73
4.4.1.	Resultados obtidos pela regra de mistura clássica	74
4.4.2.	Resultados para regra de mistura LCVM.....	83
4.5.	Considerações Parciais	86
CAPÍTULO 5. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ÓLEO DE BORAGE, DIÓXIDO DE CARBONO E POLIURETANO A ALTA PRESSÃO .		88
5.1.	Introdução	89
5.2.	Métodos	90
5.3.	Resultados.....	100
5.3.1.	Sistema binário CO ₂ -Poliuretano.....	100
5.3.2.	Sistema binário CO ₂ -óleo de borage.....	108
5.3.3.	Sistema binário óleo de borage-poliuretano	110
5.3.4.	Coefficiente de partição do CO ₂ puro	111
5.3.5.	Coefficiente de partição do óleo de borage em poliuretano e CO ₂	114
5.4.	Considerações Parciais	117
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES		120
6.1.	Conclusões.....	121
6.2.	Sugestões	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		124
APÊNDICE A. SIMULAÇÕES DAS CURVAS DE DESSORÇÃO DE CO ₂		129

Lista de Figuras

Figura 2.1. Estrutura monomérica do poliuretano. Fonte: (TESSER et al., 2004)	10
Figura 2.2. Interações entre o soluto o solvente supercrítico e o polímero no processo de impregnação supercrítica. Fonte: Adaptado(KIKIC; VECCHIONE, 2003)	12
Figura 3.1. Em (1) Carregamento da célula de alta pressão com a amostra; (2) Pressurização com CO ₂ ; (3) Absorção de CO ₂ pelo polímero; (4) Despressurização rápida; (5) Transferência da amostra para a balança; (6) Registro da massa durante a dessorção.....	27
Figura 3.2. M _{CO2} versus t ^{1/2} . (a) 35 °C e ρ _{CO2} = 0,65 g/cm ³ ; (b) 45° C e ρ _{CO2} = 0,75 g/cm ³ ; (c) 55 °C e ρ _{CO2} = 0,85 g/cm ³	34
Figura 3.3. Simulação da dessorção de CO ₂ do poliuretano, após 0,5 h de sorção a 35 °C e ρ _{CO2} = 0,65 g/cm ³ para M ₀ = 0,36 g (a), 0,46 g (b) e 0,47 g (c).....	36
Figura 3.4. Simulação da dessorção de CO ₂ após 0,5 h de sorção a 35 °C e ρ _{CO2} = 0,65 g/cm ³ obtida pela metodologia II.....	39
Figura 3.5. Simulação da dessorção de CO ₂ após 2h a 55 °C e ρ _{CO2} = 0,65 g/cm ³ obtida pela metodologia II.	39
Figura 3.6. Coeficiente de difusão versus tempo de sorção para cada temperatura determinado pela metodologia III. (a) 35 °C, (b) 45 °C e (c) 55 °C.	44
Figura 3.7. Relação entre coeficiente de difusão e temperatura.	45
Figura 3.8. Massa sorvida versus tempo de sorção para cada temperatura determinada pela metodologia III.....	46
Figura 3.9. Relação entre massa de CO ₂ sorvida e temperatura.	48
Figura 3.10. Comparação entre os valores médios do coeficiente de difusão obtidos pelas soluções analítica e numérica.	51
Figura 3.11. Comparação do valor médio da massa inicial de CO ₂ obtidos pelas soluções analítica e numérica	53

Figura 3.12. Comparação entre o erro relativo percentual para as soluções analítica de numérica: (a) T=35°C, (b) T=45°C e (c) T=55°C.....	54
Figura 4.1. Fórmula estrutural dos ácidos graxos: (a) oleico, (b) linoleico, (c) γ -linolênico	62
Figura 4.2. Diagrama de blocos das etapas para estimação de parâmetros.....	71
Figura 4.3. Fluxograma de blocos para predição da solubilidade.....	73
Figura 4.4. Ajuste obtido para um parâmetro ajustável ($k_{ij}=0,018$) independente da temperatura.	76
Figura 4.5. Ajuste obtido para dois parâmetros ajustáveis ($k_{ij}=0,214$ e $l_{ij}=0,339$) independentes da temperatura.	77
Figura 4.6. Ajuste da solubilidade para um parâmetro (k_{ij}) em função da temperatura..	78
Figura 4.7. Ajuste da solubilidade usando k_{ij} e l_{ij} em função da temperatura.....	80
Figura 4.8. Relação dos parâmetros de interação binária com a temperatura.....	81
Figura 4.9. Comparação da predição da solubilidade para 20 e 50 °C em relação às isotermas experimentais.	82
Figura 4.10. Ajuste da solubilidade para a regra LCVM com λ independente temperatura.	84
Figura 4.11. Ajuste para a regra LCVM com λ em função da temperatura.....	86
Figura 5.1. Metodologia de cálculo do parâmetro de Flory-Huggins para os sistemas binários	99
Figura 5.2. Metodologia de cálculo do coeficiente de partição do óleo de borage.	99
Figura 5.3. Influência dos termos da Equação (5.17) na atividade do CO ₂ em função da pressão a 35°C.	102
Figura 5.4. Influência dos termos da Equação (5.17) na atividade do CO ₂ em função da pressão a 55°C.	102

Figura 5.5. Parâmetro χ_{13} em função da pressão para PU 55 (a), PU 70 (b), PU 90 (c)	104
Figura 5.6. Parâmetro χ_{13} em função da fração volumétrica de CO ₂ , obtido através de dados de sorção/dessorção de CO ₂ em poliuretano.	107
Figura 5.7. Coeficiente de partição CO ₂ em elastômero de poliuretano a 42°C	113

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Expoente n da lei da potência (aplicável para os primeiros 60% da fração de liberação) e mecanismo de liberação de droga do sistema polimérico de diferentes geometrias.	33
Tabela 3.2. Resultados obtidos para $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ pela metodologia I.	38
Tabela 3.3. Resultados obtidos para $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ pela metodologia II.	40
Tabela 3.4. Resultados obtidos para $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ pela metodologia III.	41
Tabela 3.5. Resultados obtidos para $T = 45^\circ\text{C}$ pela metodologia III.	41
Tabela 3.6. Resultados obtidos para $T = 55^\circ\text{C}$ pela metodologia III.	42
Tabela 3.7. Valores médios do coeficiente de difusão determinados pela metodologia III	45
Tabela 3.8. Valores médios da massa de CO_2 sorvida determinados pela metodologia III	48
Tabela 3.9. Resultado obtido para $T = 35^\circ\text{C}$ pela metodologia IV.	49
Tabela 3.10. Resultado obtido para $T = 45^\circ\text{C}$ pela metodologia IV.	50
Tabela 3.11. Resultado obtido para $T = 55^\circ\text{C}$ pela metodologia IV.	50
Tabela 3.12. Valores médios do coeficiente de difusão determinados pela metodologia IV.	51
Tabela 3.13. Valores médios da massa de CO_2 sorvida determinados pela metodologia IV.	52
Tabela 4.1. Solubilidade experimental de óleo de Borage (C^{exp}) em CO_2 denso.	59
Tabela.4.2. Composição de ácidos graxos em óleo de Borage (% m/m).....	61
Tabela 4.3. Propriedades dos componentes do óleo de borage.....	73
Tabela 4.4. Propriedades do óleo de borage e dióxido de carbono.....	74

Tabela 4.5. Resultados para regra de mistura clássica com um parâmetro independente da temperatura ($k_{ij}=0,018$)	75
Tabela 4.6. Resultados para regra de mistura clássica com dois parâmetros independentes da temperatura ($k_{ij}=0,214$ e $l_{ij}=0,339$)	76
Tabela 4.7. Resultados para estimação de um parâmetro (k_{ij}) em função da temperatura.	78
Tabela 4.8. Resultados para estimação de dois parâmetros (k_{ij} e l_{ij}) em função da temperatura.	79
Tabela 4.9. Predição da solubilidade usando dois parâmetros (k_{ij} e l_{ij}) em função da temperatura.	82
Tabela 4.10. Resultados para regra de mistura LCVM parâmetro independente da temperatura ($\lambda=0,21$).	84
Tabela 4.11. Resultados para regra de mistura LCVM com λ em função da temperatura	85
Tabela 5.1. Dados de expansão volumétrica de elastômeros de poliuretano em CO ₂ a 42°C.	106
Tabela 5.2. Parâmetros χ_{13} obtidos a partir de dados de sorção/dessorção de CO ₂ em espuma de poliuretano.	107
Tabela 5.3. Parâmetro de solubilidade do CO ₂	109
Tabela 5.4. Parâmetro de solubilidade do óleo de borage.	109
Tabela 5.5. Parâmetros de Flory-Huggins para o sistema binário CO ₂ - óleo de borage.	110
Tabela 5.6. Parâmetro de Flory-Huggins para o sistema binário óleo de borage-poliuretano.	111
Tabela 5.7. Coeficiente de partição do CO ₂ puro em poliuretano	112

Tabela 5.8. Coeficiente de partição de CO ₂ para elastômeros de poliuretano a 42°C. .	114
Tabela 5.9. Coeficiente de partição do óleo de borage e CO ₂ para o sistema ternário .	116
Tabela 5.10. Coeficiente de partição do óleo de borage a partir de dados experimentais de impregnação.....	116

Nomenclatura

Latina

a	Parâmetro de interação molecular
a_i	Atividade do componente i
A_M	Constante da regra de Michelsen
A_V	Constante da regra de Vidal
b	Covolume
C	Concentração
D	Coefficiente de difusão
F	Fluxo mássico
f_i	Fugacidade do componente i
FO	Função objetivo
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
K	Coefficiente de partição
k_{ij}, l_{ij}	Parâmetros de interação binária
L	Espessura
M	Massa
MM	Massa molecular
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
T_b	Temperatura normal de ebulição

T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
v	Volume molar
V	Volume total
v_c	Volume crítico
x	Fração molar da fase polimérica
y	Fração molar da fase fluida
z	Fração mássica
Z	Fator de compressibilidade

Grega

γ_i	Coefficiente de atividade do componente i em base molar
Γ_i	Coefficiente de atividade do componente i em base volumétrica
φ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i
ρ	Densidade
ω	Fator acêntrico
σ_i	Fração volumétrica do componente i
λ	Parâmetro da regra de mistura LCVM
χ	Parâmetro de Flory-Huggins
δ	Parâmetro de solubilidade

Sobrescrito

cal	Calculado
estim	Estimado
exp	Experimental

f	Fase fluida
l	Fase líquida
p	Fase polimérica
^	Mistura
sat	Saturado

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

O processamento de polímeros utilizando fluidos supercríticos, em especial o dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), tem sido alvo de diversos estudos recentes (ADAMI; REVERCHON, 2012; BRAGA et al., 2008; DUARTE; MANO; REIS, 2010; KNEZ et al., 2014). O processo de impregnação supercrítica de polímeros com substâncias bioativas tem despertado o interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada, que permitem a liberação gradativa do medicamento mantendo sua concentração no organismo dentro de níveis terapêuticos eficientes evitando flutuações dependentes da administração (BRAGA et al., 2008; CHAMPEAU et al., 2015).

O tratamento convencional de doenças é feito pela administração de medicamentos em intervalos de tempo regulares. Esta forma de tratamento possui algumas limitações como a baixa biodisponibilidade da droga no organismo e a toxicidade sistêmica. Como exemplo pode-se citar o desenvolvimento de lentes de contato impregnadas com o princípio ativo para o tratamento de doenças oculares, que pode ser uma alternativa para sanar essas limitações que ocorrem no uso de formas farmacêuticas convencionais, como é o caso do colírio (COSTA et al., 2010a; YAÑEZ et al., 2011).

Outra aplicação é a utilização de polímeros impregnados com fármacos para o tratamento de feridas dérmicas, reduzindo a frequência com que a troca do curativo é feita (DIAS et al., 2011). Entre os polímeros utilizados para a fabricação de curativos estão as espumas de poliuretano (DIAS et al., 2012).

O processo de impregnação convencional envolve a dissolução do soluto (fármaco) em um solvente orgânico apropriado e posterior imersão do polímero nesta solução. Em geral, o produto final deve ser tratado para remoção de resíduos do solvente tóxico. Já a impregnação com solvente supercrítico, em especial com o uso do CO₂ supercrítico, permite a obtenção de produtos livres de resíduos orgânicos.

Normalmente, o processo de impregnação supercrítica envolve o estudo do sistema ternário polímero-CO₂-soluto. Para o sucesso dessa técnica, o CO₂ supercrítico deve ter alta difusividade na matriz polimérica levando à expansão do polímero, deve ser capaz de solubilizar o soluto (fármaco) e o fármaco deve ter boa afinidade com o polímero. Portanto, a determinação da viabilidade técnica desse processo e escolha das melhores condições de operação pode ser feita através do estudo prévio dos aspectos cinéticos de transferência de massa e termodinâmicos dos respectivos sistemas binários.

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito do projeto de cooperação internacional UFBA-Universidade de Coimbra, intitulado “Tecnologias supercríticas para o desenvolvimento de aplicações farmacêuticas e cosméticas à base de polímeros naturais e de extratos vegetais bioativos”, com o objetivo de investigar a modelagem e simulação da impregnação do óleo de borage em membranas de poliuretano usando CO₂ supercrítico, para avaliar a viabilidade de produção de curativos a base de poliuretano, impregnados com óleo de borage, a partir das melhores condições operacionais para esse processo.

Nesse contexto, foi feita a modelagem e simulação desse processo para descrição dos aspectos termodinâmicos e de transferência de massa dos sistemas binários poliuretano-CO₂ e CO₂-óleo de borage e do sistema ternário poliuretano-CO₂-óleo de borage. Entretanto, a escassez de dados físico-químicos e de equilíbrio de fases para esses sistemas dificulta a análise precisa de certas propriedades termodinâmicas e de transferência de massa, levando a uma análise qualitativa dos fatores que influenciam esse processo.

1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em capítulos que correspondem a artigos independentes, mas que interagem numa sequência lógica de modo a garantir a sua unidade sobre o tema abordado.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica geral. Inicialmente, é feita uma breve introdução para apresentação dos tópicos que serão abordados. Em seguida são apresentadas as características principais dos componentes envolvidos nesse estudo (dióxido de carbono supercrítico, poliuretano e óleo de borage). A seção seguinte apresenta o conceito de impregnação supercrítica de polímeros ressaltando as premissas e as interações entre as espécies químicas envolvidas neste processo. Por conseguinte, são abordados os conceitos e aspectos importantes da transferência de massa por difusão molecular. E os dois últimos tópicos são dedicados a uma revisão bibliográfica dos estudos sobre solubilidade dos sistemas binários polímero-CO₂ e CO₂.soluto.

No Capítulo 3 apresenta-se a modelagem e a simulação das curvas de dessorção de CO₂ em membrana de poliuretano e a determinação da solubilidade do CO₂ no polímero pela extrapolação gráfica da curva de dessorção. Está dividido em uma breve introdução da importância do estudo, fontes de dados experimentais, seguidas dos métodos empregados para modelagem e simulação do processo de dessorção, resultados e conclusão.

No Capítulo 4 é apresentado o estudo da correlação da solubilidade do óleo de borage em dióxido de carbono denso usando a equação de estado de Peng-Robinson. São utilizados dois tipos de regras de mistura, a regra de mistura clássica e a regra de mistura LCVM, com o objetivo de avaliar a influência de ambas nos resultados da modelagem desse sistema. O capítulo está organizado em introdução, dados experimentais utilizados, métodos, resultados e conclusão.

No Capítulo 5, apresenta-se a modelagem do equilíbrio de fases do sistema ternário CO₂-óleo de borage-poliuretano. Esta modelagem é feita com o cálculo preditivo do coeficiente de partição do óleo de borage entre as fases polimérica e fluida, a partir das propriedades termodinâmicas dos sistemas binários correspondentes. O capítulo é composto pelas seções de introdução, métodos, resultados e conclusão.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Além disso, é apresentado o Apêndice A, com resultados gráficos referentes às simulações das curvas de dessorção para as diferentes metodologias empregadas.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são abordados os conceitos fundamentais relacionados ao tema dessa dissertação, bem como uma revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados ao estudo da termodinâmica e transferência de massa de sistemas envolvendo polímeros, CO₂ supercrítico e compostos orgânicos. Inicialmente é feita uma breve explanação sobre as características relevantes do CO₂ supercrítico, poliuretano e óleo de borage. Na sequência é abordada a teoria da difusão molecular, que é utilizada para descrição do fenômeno de transferência de massa e que desempenha um importante papel no processo de impregnação de polímeros.

Em seguida é apresentada a fundamentação teórica que dá suporte ao estudo do inchamento de polímeros pelo CO₂, apresentando os mecanismos principais do processo de sorção, as técnicas utilizadas para medição da quantidade de CO₂ sorvida por um polímero e uma revisão bibliográfica dos estudos realizados para determinação da sorção de CO₂ em polímeros utilizando essas técnicas. Por fim, é apresentada uma revisão bibliográfica dos modelos termodinâmicos empregados para correlacionar a solubilidade de compostos orgânicos em CO₂ a alta pressão.

2.2. DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

O emprego de solventes orgânicos no processamento de materiais gera produtos com baixo grau de pureza, sendo necessário o tratamento posterior dos mesmos e a eliminação dos resíduos tóxicos. Dessa forma, o uso de fluidos supercríticos tem como vantagens a obtenção de produtos livres de resíduos e a fácil recuperação do solvente supercrítico pela simples variação de pressão e/ou temperatura.

Por estas razões, os fluidos supercríticos vêm ocupando espaço em vários ramos da indústria química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica, de cosméticos e de polímeros,

entre outros. Nesse sentido, a utilização de fluidos supercríticos em processos de impregnação de polímeros para aplicações médicas tem se tornado uma área bastante promissora.

Uma substância pura acima de sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) é chamada de fluido supercrítico. Acima dessas condições, o fluido possui propriedades intermediárias entre às dos líquidos e gases, como o alto poder de solubilização e a elevada difusividade. Em alguns casos, propriedades semelhantes às do estado supercrítico podem ser alcançadas a altas pressões (acima da P_c) e temperaturas próximas à temperatura crítica, conferindo elevada densidade no estado de líquido comprimido (BRUNNER, 1994).

O interesse especial pelo emprego do dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) se deve às suas condições críticas moderadas ($T_c = 31\text{ °C}$ e $P_c = 73\text{ bar}$), que são facilmente alcançadas e permitem o processamento de materiais sensíveis a temperatura, ter características ambientalmente favoráveis e permitir a obtenção de produtos livres de resíduos tóxicos. Além disso, o CO_2 denso atua como um excelente agente plastificante (BERENS et al., 1992; DUARTE et al., 2006; NIKITIN et al., 2003).

O efeito plastificante está relacionado à mudança das propriedades térmicas e mecânicas de um polímero, como a redução da temperatura de transição vítrea, devido à adição de moléculas de baixo peso molecular como o CO_2 (PAINTER; COLLEMAN, 2009). Assim a assimilação do CO_2 permite uma maior movimentação dos segmentos amorfos da cadeia polimérica, aumentando sua flexibilidade e facilitando a difusão da molécula penetrante (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001; PAINTER; COLLEMAN, 2009)

Esta propriedade é especialmente interessante para o processo de impregnação de polímeros, pois o gás sorvido atua como um lubrificante, fazendo com que as cadeias de moléculas adquiram maior mobilidade, causando o amolecimento do polímero e facilitando a incorporação de moléculas maiores.

2.3. POLIURETANO

Polímeros são macromoléculas, com cadeias formadas pela repetição de unidades estruturais (meros) conectadas por ligações químicas, obtidos a partir da reação de monômeros entre si. Quando as unidades básicas são iguais tem-se um homopolímero, e quando há mais de um tipo de unidade básica tem-se um copolímero (VAN KREVELEN; TENIJENHUIS, 2009). A maneira como as unidades monoméricas se arranjam permite a obtenção de uma grande variedade de tipos estruturais de cadeia polimérica.

Entre as várias propriedades importantes no processo de impregnação, tem-se a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, que corresponde à temperatura na qual um polímero passa do estado vítreo para o estado emborrachado. Abaixo da T_g o polímero encontra-se no estado vítreo, o qual é caracterizado pelo maior grau de dureza e fragilidade (material quebradiço), tendo baixa mobilidade da cadeia polimérica. Já o estado emborrachado ocorre acima da T_g , e é caracterizado pela maior mobilidade da cadeia polimérica e pela existência de uma fração de espaços vazios (volume livre) maior, contribuindo para o processo de difusão.

Membranas de poliuretano são polímeros emborrachados utilizados na fabricação de curativos. Estes materiais apresentam propriedades como alto poder absorvente, amortecimento e proteção, isolamento e boa conformação com a superfície do corpo, que são importantes para uso como curativos (DIAS et al., 2012).

Poliuretano (PU) é um polímero formado a partir da reação de adição de isocianatos e poliois controlada por catalisadores, estabilizadores e outras substâncias. A reação entre o polioliol e o isocianato produz um polímero reticulado (*cross-linked* - com ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas) de alto peso molecular, no qual os grupos terminais dependem da razão molar dos reagentes (TESSER et al., 2004). Na fabricação do poliuretano, utiliza-se uma grande variedade de poliois como poliésteres, poliéteres, polibutadieno entre outros,

conferindo a esta classe de polímeros versatilidade nas suas propriedades químicas e físicas. A reação de formação da estrutura monomérica básica desse polímero é exibida na Figura 2.1.

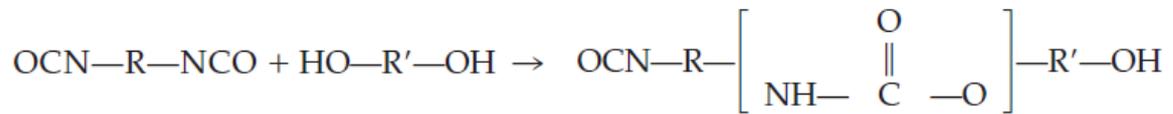


Figura 2.1. Estrutura monomérica do poliuretano. Fonte: (TESSER et al., 2004)

Os radicais R e R' mostrados na Figura 2.1 dependem das moléculas de isocianato e poliol utilizadas para obtenção do poliuretano. Assim, devido à grande variedade dos grupos de átomos que constituem esses polímeros, a estimação de propriedades físico-químicas relacionadas a um tipo específico de poliuretano é uma tarefa não-trivial para a previsão e correlação de propriedades termodinâmicas pertinentes aos sistemas de interesse.

2.4. ÓLEO DE BORAGE

O óleo de borage é proveniente da semente do *Borago officinalis* L., que é uma planta de safra anual nativa da Europa, Ásia Menor e Norte da África (DAUKSAS; VENSKUTONIS; SIVIK, 2002; FARAHPOUR; MAVADDATI, 2012). Ele é rico em ácidos graxos, sendo os principais os ácidos oleico, linoleico e γ -linolênico com 15-20%, 30-40% 18-25% em massa, respectivamente (GASPAR et al., 2003).

O óleo de borage tem sido investigado para uso medicinal por ser rico em ácidos graxos, os quais possuem propriedades relevantes para o tratamento de doenças cardiovasculares, pressão arterial alta, inflamações, doenças de pele, entre outras (FARAHPOUR; MAVADDATI, 2012). Embora haja pesquisas referentes à extração e aplicação do óleo de borage, informações sobre suas propriedades físico-químicas são inexistentes na literatura. Dessa forma, o estudo do comportamento de sistemas envolvendo o

óleo de borage não é uma tarefa trivial, sendo a utilização de métodos de contribuição de grupos uma alternativa para a estimativa de suas propriedades.

2.5. IMPREGNAÇÃO DE POLÍMEROS

A impregnação consiste na incorporação de determinada quantidade de uma substância na matriz polimérica. No método de impregnação por imersão o soluto é dissolvido em um solvente orgânico e posteriormente o polímero é imerso nessa solução. Esse método possui desvantagens como uso de solventes orgânicos tóxicos, ocorrência de reações indesejáveis com o fármaco, dissolução parcial ou total do polímero, produtos com baixa incorporação do fármaco e dispersão heterogênea da droga no polímero (COSTA et al., 2010b). Além disso, a quantidade residual do solvente orgânico no produto é elevada, restringindo a aplicação do produto, por exemplo, para aplicações médicas.

O processo de impregnação supercrítica é viável quando o princípio ativo (soluto) é solúvel no fluido supercrítico, o polímero é passível de intumescimento pela solução supercrítica e o coeficiente de partição é suficiente para permitir o carregamento da matriz com quantidade satisfatória de soluto (KIKIC; VECCHIONE, 2003). As interações envolvidas entre o CO₂ supercrítico, o soluto e o polímero no processo de impregnação estão ilustradas na Figura 2.2.

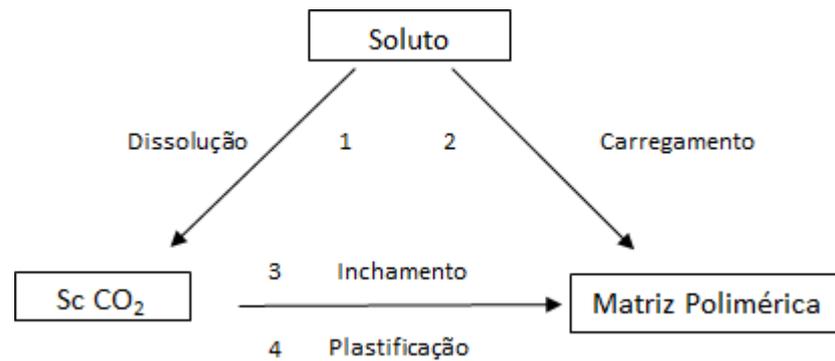


Figura 2.2. Interações entre o soluto o solvente supercrítico e o polímero no processo de impregnação supercrítica. Fonte: Adaptado(KIKIC; VECCHIONE, 2003)

O entendimento do processo de impregnação depende do conhecimento do fenômeno de transporte das moléculas através da matriz polimérica. Além disso, a quantidade de moléculas penetrantes no equilíbrio e a maneira como a sorção ocorrerá dependem da termodinâmica do sistema polímero/penetrante, da natureza e da força das interações intermoleculares, do estado do polímero (vítreo ou emborrachado), da polaridade do fluido supercrítico e das condições de temperatura e pressão (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001; PANTOULA, 2006).

2.6. TEORIA DA DIFUSÃO MOLECULAR

Como pode ser observado nas etapas apresentadas na Figura 2.2, o estudo da transferência de massa neste processo é essencial. A difusão é o processo pelo qual matéria é transportada de uma parte do sistema para outro como resultado do movimento molecular aleatório. A transferência de massa por difusão molecular ocorre na direção de um gradiente de concentração negativo.

A teoria matemática da difusão em substâncias isotrópicas é baseada na hipótese de que a taxa de transferência da espécie que se difunde através de uma unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração em relação à seção normal ao fluxo (CRANK,

1975). A 1ª lei de Fick (1855) estabelece uma relação linear entre o fluxo da substância que se difunde em um meio e o gradiente de concentração entre as superfícies deste meio:

$$F = -D \nabla C \quad (2.1)$$

onde F é a taxa de transferência de massa por unidade de área da seção, D é o coeficiente de difusão e ∇C é o gradiente de concentração em relação ao sistema de coordenadas. Para uma geometria plana, onde a espessura da membrana é bem menor em relação às outras dimensões, a Equação (2.1) pode ser simplificada, resultando na Equação (2.2).

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

onde x é a coordenada espacial normal à seção.

Para um sistema em regime transiente, com difusividade constante e fluxo unidirecional, tem-se a 2ª lei de Fick expressa pela Equação (2.3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Para vários sistemas polímero-penetrante e em condições definidas, D pode ser considerado constante. Enquanto em outros casos, D é dependente da concentração da espécie penetrante, ou seja, $D = f(C)$. Portanto, esse parâmetro depende do mecanismo pelo qual o processo de difusão ocorre.

2.6.1. Mecanismos de difusão

O mecanismo de difusão de moléculas penetrantes depende da estrutura do polímero, pois o fenômeno de transferência de massa difere se o polímero é vítreo ou emborrachado (KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001). A difusão em polímeros pode ser classificada em

três categorias, dependendo da mobilidade relativa entre a espécie penetrante e o polímero (CRANK, 1975; KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

- Caso I ou Difusão Fickiana: a taxa de difusão é muito menor que a de relaxamento do polímero. O polímero responde rapidamente às mudanças em suas condições, de modo que as condições de contorno são independentes do tempo e da cinética de inchamento. Os sistemas que seguem esse tipo de mecanismo são descritos em termos de um simples parâmetro, o coeficiente de difusão. Os polímeros emborrachados geralmente apresentam difusão Fickiana.

- Caso II: a taxa de difusão é muito maior quando comparada ao processo de relaxamento do polímero.

- Caso III ou Difusão não-Fickiana ou Anômala: ocorre quando as taxas de difusão e de relaxamento são comparáveis. Esse comportamento requer dois ou mais parâmetros para descrever os efeitos da difusão e do relaxamento.

A descrição do comportamento do sistema polímero/scCO₂ depende da estimação do coeficiente de difusão e determinação da quantidade máxima de CO₂ sorvida para uma determinada condição de pressão e temperatura. Dessa forma, a obtenção de dados experimentais de transferência de massa do sistema é uma etapa inicial necessária para modelagem e simulação da cinética de sorção do sistema de interesse.

2.7. SORÇÃO DO CO₂ EM POLÍMEROS

A incorporação de substâncias em matrizes poliméricas é chamada de sorção, e corresponde à ação de mecanismos de absorção e adsorção e também o aprisionamento em microcavidades ou aglomerações. O processo de sorção é acompanhado de um aumento da massa da amostra polimérica e da expansão volumétrica do polímero.

A sorção pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da natureza e da força das interações entre as moléculas penetrantes e o polímero. A quantidade de moléculas

sorvida no equilíbrio e a maneira como a sorção ocorrerá dependem da termodinâmica do sistema. Por outro lado, o fenômeno de sorção depende fortemente da cinética de inchamento.

Dentre os modos de sorção mais discutidos na literatura estão os modos de sorção de Henry, de Langmuir e o dual.

2.7.1. Modo de sorção de Henry

No mecanismo de sorção de Henry as principais interações ocorrem entre as cadeias poliméricas, de maneira que a espécie penetrante é dispersa aleatoriamente no polímero. A lei de Henry estabelece uma relação linear entre a concentração da espécie no meio e sua pressão parcial, conforme mostra a Equação (2.4) (JESPERSEN, 2002; KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001).

$$C_D = k_D P \quad (2.4)$$

onde k_D é chamado de coeficiente de solubilidade e P é a pressão.

2.7.2. Modo de sorção de Langmuir

O modo de sorção de Langmuir ocorre quando há predominância de interações entre o polímero e a espécie penetrante, sem interação entre as moléculas de soluto. A difusão ocorre em locais específicos no polímero, a exemplo das microcavidades (JESPERSEN, 2002; KLOPFER; FLACONNÈCHE, 2001). A concentração do penetrante é dada pela Equação (2.5).

$$C_H = \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (2.5)$$

onde C'_H é uma constante de saturação do orifício, b é a constante de afinidade do orifício e P é a pressão.

2.7.3. Modo de sorção dual

Neste tipo de sorção ocorre a composição dos dois modos anteriores. Este mecanismo é comum em polímeros vítreos, onde o coeficiente de difusão é baixo. A difusão das moléculas é descrita pela dissolução normal (difusão nos domínios da lei de Henry) e pela difusão em microcavidades (difusão nos domínios de Langmuir) (KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001; JERPERSEN, 2002).

2.7.4. Técnicas de medição da sorção do CO₂ em polímeros

Existem várias técnicas para a obtenção de dados experimentais de sorção de gases em polímeros, entre as quais os métodos gravimétrico, de oscilação e espectroscópico. Além dos dados de sorção, a interpretação completa das interações entre o fluido e o material polimérico requer o conhecimento do grau de dilatação do polímero, uma vez que a modelagem termodinâmica do sistema necessita de dados de expansão volumétrica e solubilidade do gás no polímero (FLICHY et al., 2002). Entretanto, a depender da técnica empregada, a obtenção simultânea de dados de sorção e inchamento não é possível.

Em técnicas de oscilação, a massa da amostra de polímero é relacionada com as características de ressonância de um cristal piezoelétrico, o qual é fixado no polímero. O material piezoelétrico exibe características de ressonância, as quais dependem linearmente da sua massa. Esta técnica possui limitações quanto à pressão, sendo utilizada até 17 MPa (HILIC; PÁDUA; GROLIER, 2000). O grau de inchamento do polímero pode ser medido de forma independente através da observação da variação das dimensões da amostra com o uso

de uma vídeo-câmera ou um catetômetro (FLICHY et al., 2002).

Entre os métodos de medição de sorção, o gravimétrico é o mais simples e comumente utilizado. Consiste em expor uma amostra de polímero ao CO₂ por um intervalo de tempo em uma célula de alta pressão e posteriormente despressurizar o sistema, com transferência da amostra para uma microbalança que registra a mudança de peso durante a dessorção à pressão atmosférica. Porém a massa de CO₂ contida na amostra de polímero antes da despressurização não é medida. (BERENS et al., 1992). Em alguns casos a microbalança pode ser instalada no interior do vaso de pressão, limitando os experimentos a 12 MPa (HILIC; PÁDUA; GROLIER, 2000).

A técnica de espectroscopia de transmissão de infravermelho *in situ* também tem sido utilizada para medidas de sorção em polímeros (BRANTLEY; KAZARIAN; ECKERT, 2000; DUARTE et al., 2005). Neste caso, a massa de CO₂ contida na amostra pode ser determinada através de medidas de absorbância. Esta técnica fornece mais detalhes sobre a dependência do coeficiente de difusão com a pressão e temperatura e permite ter uma ideia das interações entre o CO₂ e o polímero. O estudo do inchamento da amostra polimérica pode ser associado à observação ótica direta com o uso de uma câmera de vídeo ou um catetômetro.

Outra técnica utilizada é a espectroscopia de infravermelho com refletância total atenuada, que permite a determinação simultânea de dados de sorção e expansão volumétrica (DUARTE et al., 2005; FLICHY et al., 2002; KAZARIAN; MARTIROSYAN, 2002). Este método caracteriza o espectro de absorção tanto do polímero quanto do gás sorvido. Mudanças na absorbância do polímero na região do infravermelho permitem a medida da variação da densidade do polímero e, conseqüentemente, a determinação da expansão volumétrica do polímero, enquanto bandas de absorbância do gás sorvido na faixa do infravermelho fornecem dados de sorção do gás no polímero (FLICHY et al., 2002).

O estudo da incorporação de dióxido de carbono a alta pressão em polímeros

corresponde a uma etapa preliminar de grande importância para a avaliação da viabilidade técnica desse processo, uma vez que o CO₂ deve ser capaz de provocar a expansão volumétrica da matriz polimérica e assim facilitar a difusão das moléculas da substância bioativa.

As técnicas de espectroscopia de infravermelho, com ou sem refletância total atenuada, permitem determinar a sorção de CO₂ de maneira direta e extrair informações sobre as interações entre o CO₂ e o polímero. Embora a técnica espectroscópica de infravermelho associada à refletância total atenuada possua a desvantagem quanto ao limite de pressão que pode ser utilizada, ela apresenta a vantagem em relação à possibilidade de determinação do grau sorção de CO₂ e inchamento do polímero simultaneamente.

A desvantagem da técnica gravimétrica está no fato de não poder medir a massa de CO₂ assimilada pelo polímero, sendo necessária a extrapolação da curva de dessorção até o tempo zero. Entretanto, a melhoria do método gravimétrico pode ser alcançada a partir da modelagem rigorosa da curva de dessorção através do emprego de equações de transferência de massa apropriadas.

Berens et al. (1992) determinaram a quantidade de dióxido de carbono comprimido sorvida em vários polímeros vítreos e emborrachados a partir da técnica gravimétrica. O coeficiente de difusão e a quantidade de CO₂ assimilada pelo polímero foram determinados através da lei de Fick e por extrapolação linear da curva de dessorção até o tempo zero.

Briscoe e Kelly (1996) estudaram a solubilidade de CO₂ em uma série de elastômeros de poliuretano utilizando a técnica de oscilação e a dilatação foi determinada pelo registro de imagens utilizando um sistema de câmera de vídeo. Neste estudo eles concluíram que a sorção do dióxido de carbono e a dilatação do polímero diminuem com o aumento da rigidez dos segmentos das cadeias poliméricas. A modelagem matemática dos dados de sorção não foi realizada para obtenção do coeficiente de difusão dos diferentes tipos de poliuretano.

Nikitin *et al.* (2003) realizaram um estudo do inchamento e impregnação de poliestireno usando CO₂ supercrítico através da observação direta *in situ* e medida da dinâmica de difusão do CO₂. Amostras com diferentes geometrias (retangular e cilíndrica) foram testadas. A observação *in situ* do processo de sorção foi realizada com uma câmera digital associada ao vaso de pressão. O método gravimétrico foi utilizado para determinação do grau de sorção e do coeficiente de difusão nas condições experimentais. Apesar da utilização da técnica de observação *in situ*, dados de expansão volumétrica não foram coletados devido à pequena variação de volume observada.

Duarte *et al.* (2005) realizaram um estudo comparativo entre as técnicas gravimétrica, espectroscópica de infravermelho e espectroscópica de infravermelho com refletância total atenuada para a sorção de CO₂ em um polímero biocompatível. Os resultados mostraram que o método gravimétrico, apesar de simples, fornece dados consistentes com os obtidos pelos métodos espectroscópicos *in situ* para baixas pressões de CO₂. Entretanto as quantidades de CO₂ assimiladas determinadas pelo método gravimétrico são maiores em relação aos de espectroscopia de infravermelho, o que pode ser explicado pela consideração de difusão Fickiana e pela extrapolação gráfica dos dados de dessorção.

Duarte *et al.* (2006) estudaram o grau de sorção e o coeficiente de difusão do CO₂ em um copolímero biocompatível através do método gravimétrico. A lei da difusão de Fick foi utilizada para modelagem do sistema e determinação do coeficiente de difusão, e a quantidade inicial de CO₂ presente na amostra foi obtida pela extrapolação gráfica.

Pantoula e Panayiotou (2006) realizaram um estudo de sorção de CO₂ supercrítico em polímeros vítreos usando as técnicas de oscilação com microbalança de cristal de quartzo e análise de perda de massa (método gravimétrico). Para o método gravimétrico a determinação da quantidade inicial de CO₂ presente no polímero foi estimada pela extrapolação gráfica, assumindo-se que o sistema apresenta comportamento Fickiano.

Os resultados obtidos por essas duas técnicas são consistentes, sendo que o método gravimétrico, ao contrário do método de oscilação, possui a vantagem de poder ser empregado para uma ampla faixa de pressão. Segundo Pantoula e Panayiotou (2006), a técnica de oscilação possibilita uma medição mais rápida quando comparada ao método gravimétrico. Porém, apresenta limitação quanto à faixa de pressão em que pode ser empregada.

Em um trabalho complementar, Pantoula *et al.* (2007) determinaram o inchamento desses polímeros vítreos a partir das técnicas de balança de suspensão magnética e de observação ótica.

Conforme apresentado, há diferentes técnicas de medição do grau de sorção de gases em polímeros. Estas técnicas baseiam-se em princípios diferentes, de modo que variam quanto às condições operacionais que podem ser testadas, o grau de precisão das medições e o custo para empregar cada tecnologia.

2.8. SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM CO₂

A capacidade do CO₂ denso de solubilizar a(s) substância(s) bioativa(s) é uma das premissas necessárias para o sucesso do processo de impregnação de polímeros. Sendo assim, o estudo da solubilidade desses compostos em CO₂ é uma etapa preliminar de grande importância. A solubilidade corresponde à concentração mássica ou fração molar de uma substância em um solvente, a uma dada temperatura e pressão, quando o equilíbrio é estabelecido (BARTLE *et al.*, 1991).

Compostos orgânicos de alto peso molecular apresentam baixa volatilidade à temperatura ambiente, altas temperaturas críticas, e baixa pressão de vapor nessa temperatura. Portanto, as propriedades físicas desses compostos são bastante distintas das do CO₂ e, conseqüentemente, exibem baixa solubilidade ou imiscibilidade no CO₂ em condições subcríticas (BARTLE *et al.*, 1991).

A correlação da solubilidade de substâncias de alto peso molecular em CO₂ denso pode ser feita através de equações empíricas, equações de estado, modelos de solução ou simulação molecular (HIGASHI; IWAI; ARAI, 2001). Algumas equações empíricas para correlação da solubilidade desses tipos de solutos foram propostas por Czubryt, Myers e Gidding (1970), Stahl, Schilz, Schütz e Willing (1978), Chrastil (1982) e, Schimitt e Reid (1985) (HIGASHI; IWAI; ARAI, 2001). Essas equações empíricas relacionam o logaritmo natural da concentração (ou fração molar) do soluto com a densidade do solvente e temperatura.

Equações de estado, como as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, podem ser utilizadas para correlação de dados de solubilidade. Entretanto, o emprego dessas equações necessita do conhecimento das propriedades críticas, do fator acêntrico e de dados de pressão de vapor do soluto. Essas equações permitem prever a solubilidade para várias condições de pressão e temperatura usando parâmetros ajustáveis estimados a partir de dados experimentais para a faixa de pressão e temperatura de interesse (BARTLE et al., 1991).

Muitos estudos sobre solubilidade de compostos sólidos em CO₂ supercrítico são encontrados na literatura e modelos empíricos ou equações de estado são utilizados para correlacionar os dados experimentais. Entretanto, modelos de correlação para solubilidade de compostos líquidos em fluido supercrítico são menos abundantes (NARAYAN; MADRAS, 2014).

Gaspar *et al.* (2003) correlacionaram os dados de solubilidade do óleo de borage em CO₂ denso a partir da equação de Chrastil. O emprego da equação de estado cúbica de Peng-Robinson para correlação e predição da solubilidade do óleo de borage em CO₂ denso se mostra como uma tarefa desafiadora, uma vez que as propriedades críticas, o fator acêntrico a pressão de vapor e a massa molecular não estão disponíveis.

Vieira de Melo *et al.* (2005) fizeram a predição da solubilidade de L-Dopa em dióxido de carbono supercrítico usando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com a regra de mistura LCVM (*Linear Combination of Vidal and Michelsen* – Combinação Linear de Vidal e Michelsen) acoplada ao modelo de contribuição de grupo UNIFAC para cálculo do coeficiente de atividade. Devido à ausência de dados experimentais da solubilidade do L-Dopa em scCO₂, a predição foi feita de maneira completamente preditiva usando como referência dados de solubilidade do ácido cafeico em scCO₂.

Tabernero *et al.* (2014) realizaram a modelagem da solubilidade de princípios ativos sólidos em CO₂ supercrítico com e sem co-solvente utilizando modelos semi-empíricos. Modificações dos modelos de Chrastil González para descrição generalizada de sistemas binários e ternários foram propostas usando a função q-exponencial. Os resultados obtidos para os modelos q-Chrastil e q-González geraram desvios semelhantes aos encontrados pelos modelos de Méndez-Santiago, Teja, Tang, Reddy e Madras e aos moldes originais de Chrastil e Gonzáles.

Khayyat *et al.* (2015) correlacionaram a solubilidade do fármaco maleato de fluvoxamina em CO₂ supercrítico usando quatro modelos de correlação empíricas (Mendez Santiago-Teja, Bartle *et al.*, Chrastil e, Kumar e Johnston), além da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros ajustáveis. Os modelos empíricos produziram melhores resultados do que a equação de estado de Peng-Robinson.

Narayan, Dev e Madras (2015) correlacionaram a solubilidade de ésteres de ácidos dicarboxilícos em CO₂ supercrítico a partir de um modelo semi-empírico baseado na teoria do equilíbrio de fases acoplada ao modelo de coeficiente de atividade de Wilson.

2.9. CONSIDERAÇÕES

A determinação da quantidade de CO₂ sorvida em um polímero pode ser realizada por diversas técnicas. O método gravimétrico, apesar de ser o mais simples, possui limitações quanto à determinação precisa da quantidade de CO₂ sorvida a partir da extrapolação gráfica. A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura realiza a extrapolação linear da curva de desorção até o tempo inicial. Entretanto, essa metodologia pode levar a erros consideráveis.

Conforme apresentado neste capítulo, uma das premissas para o processo de impregnação é a capacidade do CO₂ denso solubilizar a substância bioativa. Muitos trabalhos encontrados na literatura se referem ao estudo da solubilidade de compostos orgânicos sólidos em CO₂ supercrítico. Contudo, estudos envolvendo a solubilidade de compostos de alto peso molecular no estado líquido em scCO₂ são escassos. Além disso, o emprego de equações de estado para a modelagem desses sistemas não é uma tarefa fácil, devido a necessidade do conhecimento de informações sobre temperatura e pressão críticas, pressão de vapor, volume molar e alguns parâmetros moleculares do composto orgânico.

Estudos sobre a modelagem do equilíbrio de fases do sistema ternário CO₂-óleo de borage-poliuretano não foram encontrados na literatura. Além disso, a modelagem e a predição do equilíbrio de fases a alta pressão para o sistema ternário são dificultadas pela escassez ou inexistência de dados de equilíbrio de fases a alta pressão para os sistemas binários correspondentes, constituindo-se num desafio.

**CAPÍTULO 3. MODELAGEM E
SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DE CO₂ EM
MEMBRANAS DE POLIURETANO**

3.1. INTRODUÇÃO

Os fluidos supercríticos, nomeadamente o dióxido de carbono supercrítico (scCO₂), têm sido usados em diversas áreas, entre as quais se destaca o processamento de polímeros (KAZARIAN, 2000). O crescente interesse no uso de dióxido de carbono supercrítico em diversos processos se deve às suas condições críticas moderadas ($T_c = 31\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 7,38\text{MPa}$), às suas características ambientalmente favoráveis, além de ser não inflamável e não tóxico, estar disponível em abundância e permitir a obtenção de produtos livres de resíduos ou coprodutos devido a sua natureza inerte (PANTOULA; PANAYIOTOU, 2006).

O uso de sistemas poliméricos para a liberação controlada de princípios ativos (PAs) é uma estratégia para promover a distribuição do PA no organismo mantendo a sua concentração dentro de níveis terapêuticos eficientes, evitando flutuações dependentes da administração. Neste contexto, pesquisas sobre técnicas de impregnação de fármacos em polímeros biocompatíveis usando dióxido de carbono supercrítico para aplicações médicas têm se tornado bastante promissoras devido à relativa rapidez de processamento e à redução ou eliminação do uso de solventes orgânicos.

A quantidade de droga a ser impregnada pode ser controlada pela mudança de temperatura e pressão, já que estas variáveis afetam a capacidade do dióxido de carbono de intumescer o polímero e de facilitar a entrada da droga na matriz polimérica. Por isso, o conhecimento da quantidade máxima de scCO₂ que é assimilada pela matriz polimérica é crucial para se avaliar a viabilidade de impregnar polímeros com drogas. Assim, antes de investigar o sistema ternário polímero-fármaco-CO₂ é necessário determinar a compatibilidade do polímero com CO₂ em termos de sorção / inchamento.

A quantidade máxima de CO₂ sorvido pelo polímero a alta pressão é difícil de ser determinada experimentalmente. Por isso, uma alternativa é a determinação indireta pelo

estudo da cinética de dessorção, onde o fenômeno de transferência de massa desempenha um papel principal.

Em geral, uma extrapolação linear da porção inicial da curva de dessorção é efetuada até o tempo zero, que corresponde à quantidade inicial de CO₂ presente na matriz polimérica antes de começar a dessorção por despressurização do sistema. Essa quantidade representa o valor máximo que o polímero pode reter quando pressurizado, desde que os estudos de sorção tenham sido conduzidos por um tempo suficiente para que a concentração do equilíbrio tenha sido atingida. No entanto, esta abordagem pode conduzir a erros significativos, pois uma pequena variação do coeficiente angular dessa reta pode levar a grandes diferenças do valor do coeficiente linear, que corresponde ao valor desejado da quantidade máxima de CO₂ presente no polímero.

Neste trabalho, dados experimentais de dessorção do CO₂ em membranas a base de poliuretano, obtidos pelo método gravimétrico, foram utilizados para a modelagem e simulação da cinética do processo em diferentes condições. A quantidade máxima do scCO₂ na matriz polimérica e o coeficiente de difusão foram determinados para as condições estudadas.

3.2. FONTE DE DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais utilizados nesse trabalho foram medidos pela aluna de Doutorado em Engenharia Industrial da UFBA Cinara Vasconcelos, durante seu doutorado sanduíche no *Green and Sustainable LAB*, do Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Tanto a tese dela (ainda em andamento) quanto a presente dissertação de mestrado estão sendo/foram desenvolvidas no âmbito do projeto de cooperação internacional intitulado “Tecnologias supercríticas para o desenvolvimento de aplicações farmacêuticas e cosméticas à base de polímeros naturais e de

extratos vegetais bioativos”. Os dados experimentais inéditos fazem parte de um artigo submetido ao *Journal of Supercritical Fluids* (SILVA et al., 2015).

3.3. MÉTODOS

Conforme apresentando no Capítulo 2, o método gravimétrico é o mais simples e comumente utilizado entre os métodos de medição de sorção. Ele consiste em expor uma amostra de polímero ao CO₂ por um intervalo de tempo em uma célula de alta pressão, de abertura rápida, e posteriormente despressurizar o sistema, com rápida transferência da amostra para uma microbalança que registra a variação de massa durante a dessorção à pressão atmosférica (BERENS et al., 1992).

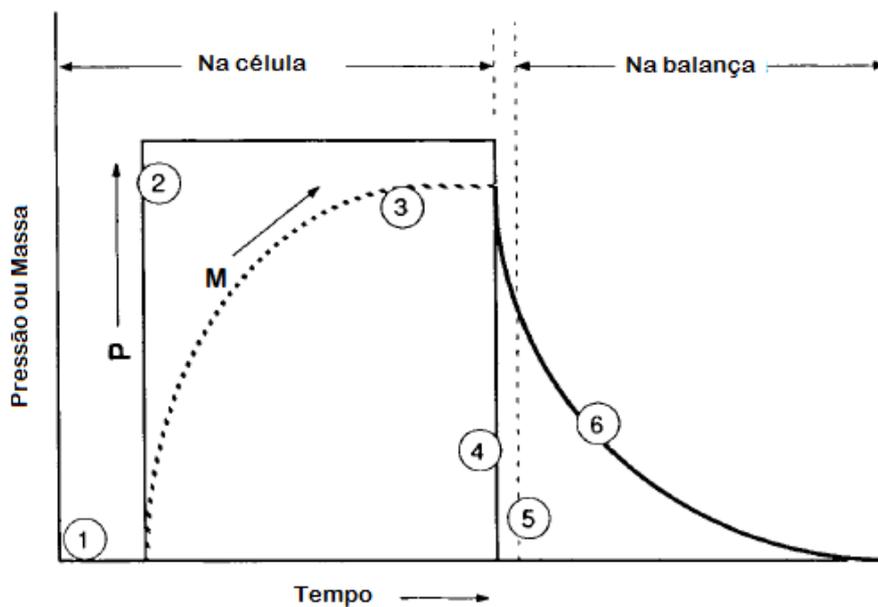


Figura 3.1. Em (1) Carregamento da célula de alta pressão com a amostra; (2) Pressurização com CO₂; (3) Absorção de CO₂ pelo polímero; (4) Despressurização rápida; (5) Transferência da amostra para a balança; (6) Registro da massa durante a dessorção
Fonte: Adaptado de (Berens et al., 1992)

A Figura 3.1 exhibe esquematicamente a variação da massa e pressão do sistema durante esse processo. As etapas representadas por (1), (2) e (3) compreendem a sorção de CO₂ pelo

polímero durante o intervalo de tempo correspondente ao tempo de sorção. As etapas de despressurização do sistema e transferência da amostra para a balança, representadas por (4) e (5), respectivamente, devem ocorrer de forma extremamente rápida para evitar a perda de CO₂ para a atmosfera sem registro na balança. Observa-se que o registro da variação da massa de CO₂ pela balança durante a dessorção ocorre através da etapa representada por (6) e a massa inicialmente contida na amostra de polímero não é medida.

A massa inicialmente presente na amostra (ou seja, a massa de CO₂ sorvida) é determinada por extrapolação da curva de dessorção até o tempo zero. O modelo a ser utilizado no ajuste dos pontos experimentais da massa de CO₂ em função do tempo para a curva de dessorção do sistema polímero-CO₂ requer o emprego de equações de transferência de massa apropriadas.

Conforme apresentado no Capítulo 2, a Equação (2.3) pode ser utilizada para descrever o fenômeno de difusão em regime transiente para um sistema que apresenta difusão Fickiana.

A solução da 2ª lei de Fick requer a especificação de duas condições suplementares. No caso da dessorção de uma espécie em um meio, considera-se as seguintes condições inicial e de contorno:

$$C=C_0 ; 0 < x < L, t = 0 \quad (3.1)$$

$$C=0 ; x = 0, x = L, t > 0 \quad (3.2)$$

onde C_0 é a concentração inicial de CO₂ na amostra e L é a espessura da membrana polimérica. A Equação (2.3) pode ser resolvida de duas maneiras: analiticamente ou numericamente. No presente estudo as duas abordagens são utilizadas.

3.3.1. Solução analítica

Assumindo que existe uma solução produto para a Equação (2.3), podemos resolvê-la pelo método de separação de variáveis (CRANK, 1975):

$$C(x, t) = X(x).T(t) \quad (3.3)$$

A solução analítica para este caso é dada pela Equação (3.4).

$$M(t) = \frac{8M_o}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(\frac{(2n+1)\pi}{l} \right)^2 Dt \right] \quad (3.4)$$

Usando-se essa equação, podem-se determinar os valores de difusividade e massa inicial de CO₂ presente no polímero a partir dos dados experimentais da dessorção de CO₂ em espuma de poliuretano. O cálculo dos valores dessas variáveis foi feito considerando-se a série representada na Equação (3.4), truncada no segundo termo, usando uma rotina computacional implementada em Matlab. Esta aproximação é feita porque o comportamento da curva de dessorção é aproximadamente linear para um curto período de tempo.

3.3.2. Solução numérica

Embora a solução analítica da 2ª lei de Fick seja conhecida para a geometria plana, existem outras geometrias mais complexas ou situações onde o coeficiente de difusão não pode ser considerado constante (quando o meio é anisotrópico). Nestes casos, obter a solução analítica não é uma tarefa trivial e a solução numérica para a 2ª lei de Fick constitui-se numa alternativa mais fácil e rápida para solucionar o problema.

Visando trabalhos futuros envolvendo geometrias mais complexas, como estudos envolvendo lentes de contato, implementou-se o método de diferenças finitas (GILAT;

SUBRAMANIAM, 2008) para a resolução numérica em uma rotina computacional também em Matlab. Portanto, o estudo comparativo entre os resultados obtidos com a solução analítica e a solução numérica serviu de base para avaliar a influência desses dois métodos na estimação do coeficiente de difusão e na determinação da quantidade de CO₂ sorvida.

3.3.3. Função objetivo

Para os dois tipos de solução, analítica e numérica, o algoritmo simplex de Nelder-Mead (LAGARIAS et al., 1998) foi utilizado para busca dos valores ótimos do coeficiente de difusão (D) e da massa inicial de CO₂ (M_0) que minimizam a função objetivo baseada no somatório do quadrado dos erros relativos das massas de CO₂ calculada e experimental da curva de dessorção, como mostra a Equação (3.5). O método de Nelder-Mead minimiza o valor da função objetivo, sem necessidade de informar nenhuma derivada (implícita ou explícita).

$$FO = \sum_i^{NPE} \frac{(M_i^{exp} - M_i^{cal})^2}{(M_i^{exp})^2} \quad (3.5)$$

onde FO é a função objetivo, exp e cal são referentes aos valores experimentais e calculados, respectivamente, M_i é a massa de CO₂ para o ponto experimental i da curva de dessorção e NPE é número de pontos experimentais.

Em consequência da condição inicial, a execução do programa requer a massa inicial de CO₂ (M_0) como dado de entrada. Para superar esse obstáculo, quatro metodologias foram propostas para o ajuste dos pontos experimentais ao modelo. As metodologias I e II consistem em estudos exploratórios para avaliar a sensibilidade do ajuste do modelo em relação a esses parâmetros e foram baseadas somente na solução numérica, sendo descritas a seguir.

I. Para os dados experimentais obtidos para uma dada condição, a quantidade de CO₂ no tempo zero (M_0) foi fixada *a priori*, usando-se como base a extrapolação linear dos dados experimentais, e o valor do parâmetro D foi estimado a partir da solução numérica da Equação (2.3). Em seguida, variaram-se os valores de M_0 aleatoriamente de modo a avaliar a influência desse parâmetro no ajuste dos pontos experimentais ao modelo.

II. Utilizou-se o artifício da translação no eixo temporal: $T = t - t_i$, onde, t é o tempo de dessorção do CO₂ contido no polímero e t_i é o primeiro tempo no qual a massa da amostra foi registrada na balança. Logo, a condição inicial necessária para executar o programa passou a ser o primeiro valor da massa de CO₂ obtida experimentalmente. Com o valor do coeficiente de difusão estimado, empregou-se a Equação (3.4) truncada no segundo termo para obtenção de M_0 .

Considerando a solução analítica truncada no segundo termo e a solução numérica, as seguintes metodologias foram empregadas:

III. Com base na solução analítica truncada no segundo termo, utilizou-se uma rotina computacional em Matlab para busca dos valores ótimos da difusividade (D) e massa inicial (M_0), a partir do algoritmo simplex de Nelder-Mead.

IV. Baseado no método de diferenças finitas para solução numérica da Equação (2.3), uma rotina computacional em Matlab foi desenvolvida para estimação de D e M_0 . O algoritmo simplex de Nelder-Mead também foi empregado neste caso para otimização do problema.

A metodologia I consiste em um estudo exploratório que destaca a importância da determinação precisa da quantidade de CO₂ sorvida no polímero para um bom ajuste do modelo aos pontos experimentais e consequente avaliação do coeficiente de difusão. Já a

metodologia II se mostra também como um estudo exploratório, que emprega um artifício matemático para o cálculo da difusividade sem necessidade de se estimar *a priori* um valor para a massa inicial.

As metodologias III e IV consistem em estimar simultaneamente os valores de D e M_0 que minimizam a função objetivo, distinguindo-se apenas no tipo de solução empregada. A solução analítica empregada na metodologia III não é uma solução exata, pois é truncada no segundo termo.

As simulações foram realizadas para uma série de dados obtidos a diferentes temperaturas, densidades do CO₂ e tempos de sorção de CO₂ supercrítico. A membrana de poliuretano utilizada para a obtenção dos dados experimentais é comercial, apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) menor que 35 °C e temperatura de degradação térmica acima de 300 °C (SILVA et al., 2015).

3.3.4. Lei da potência

A verificação do tipo de mecanismo de transporte de substâncias pode ser feita através da relação conhecida como lei da potência mostrada na Equação (3.6), introduzida por Peppas e colaboradores (KORSMEYER et al., 1983).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = at^n \quad (3.6)$$

onde M_t e M_∞ são as quantidades de substância liberada no tempo t e num tempo infinito, respectivamente, a é uma constante que incorpora as características geométricas e estruturais do sistema polímero/substância, n é o expoente de liberação, indicativo do mecanismo de transporte. Esta equação é válida para um curto intervalo de tempo em que $\frac{M_t}{M_\infty} < 60\%$. A

Tabela 3.1 exhibe os valores de n para diferentes geometrias e mecanismo de liberação

Tabela 3.1. Expoente n da lei da potência (aplicável para os primeiros 60% da fração de liberação) e mecanismo de liberação de droga do sistema polimérico de diferentes geometrias.

Expoente n			Mecanismo de liberação de droga
Filme fino	Cilindro	Esfera	
0,5	0,45	0,43	Difusão Fickiana
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 1,0$	$0,43 < n < 1,0$	Transporte Anômalo (Não-Fickiana)
1,0	1,0	1,0	Liberação de ordem zero (Caso II)

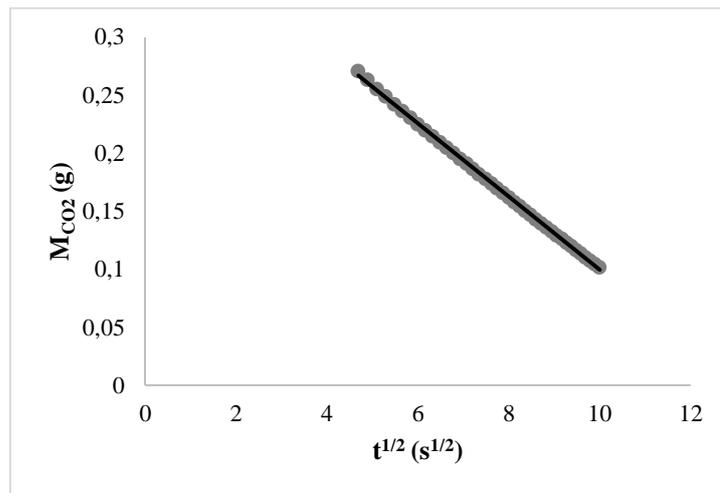
Fonte: Adaptado de (LAO et al., 2011)

Com base nestas avaliações, é possível verificar previamente se o mecanismo de dessorção de CO₂ das amostras de poliuretano é Fickiano, e em caso afirmativo, a modelagem desse sistema poderá ser feita utilizando-se a Equação (2.3).

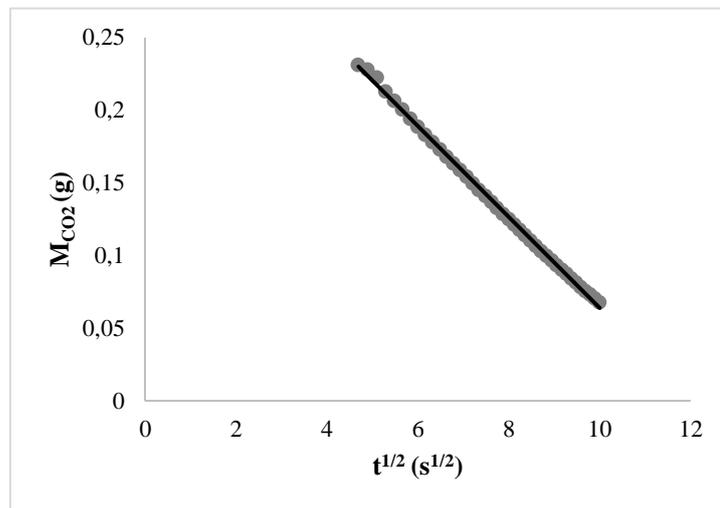
3.4. RESULTADOS

3.4.1. Mecanismo de difusão

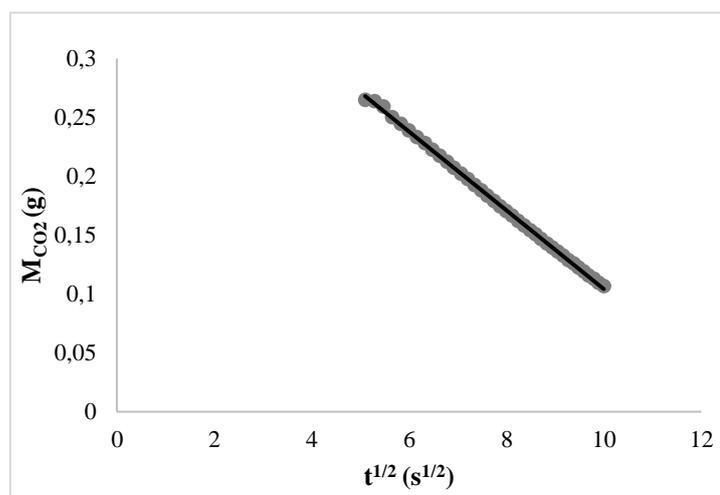
Com base na lei das potências, um estudo prévio do tipo de mecanismo da dessorção de CO₂ foi realizado. Esta análise consistiu em traçar os valores da massa de CO₂ presente na amostra em função da raiz quadrada do tempo para a porção inicial da curva de dessorção. De acordo com a Equação (3.6) e a Tabela 3.1 espera-se obter um comportamento linear, o qual está em concordância com a difusão Fickiana para uma geometria plana.



(a)



(b)



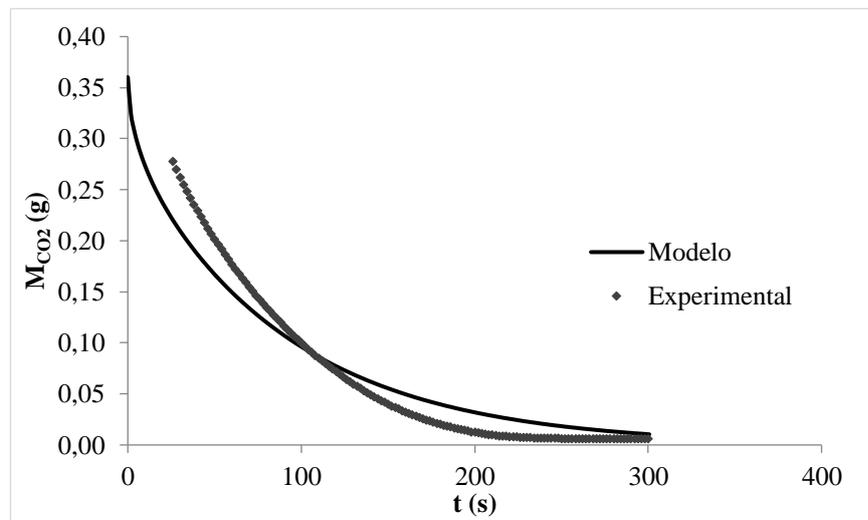
(c)

Figura 3.2. M_{CO_2} versus $t^{1/2}$. (a) 35 °C e $p_{CO_2} = 0,65$ g/cm³; (b) 45 °C e $p_{CO_2} = 0,75$ g/cm³; (c) 55 °C e $p_{CO_2} = 0,85$ g/cm³

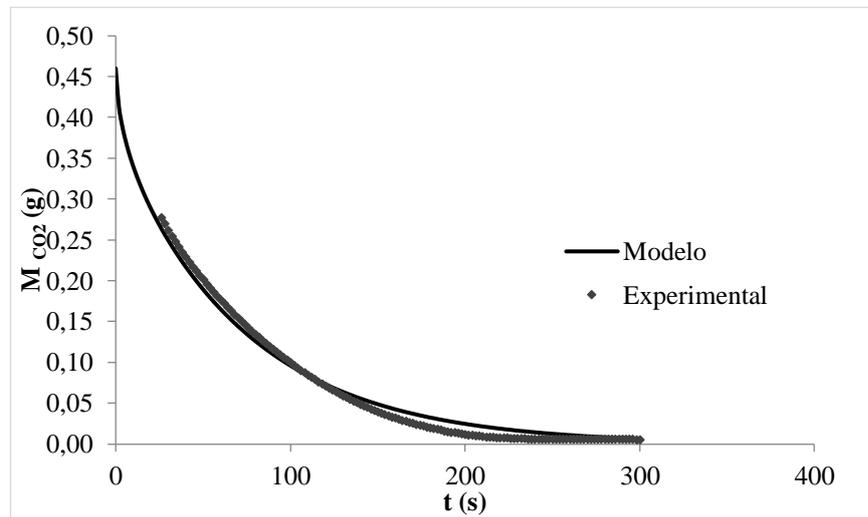
3.4.2. Resultados obtidos pela metodologia I

Partindo-se da extrapolação linear para a porção inicial da curva de dessorção, obtém-se o valor de M_0 , e este valor é fixado para determinação do coeficiente de difusão. Para uma dada condição de temperatura, densidade de CO₂ e tempo de sorção, obteve-se o valor da massa inicial obtida pela extrapolação linear e variou-se de maneira aleatória o valor de M_0 para observar a sensibilidade do ajuste do modelo aos pontos experimentais com relação a esse parâmetro.

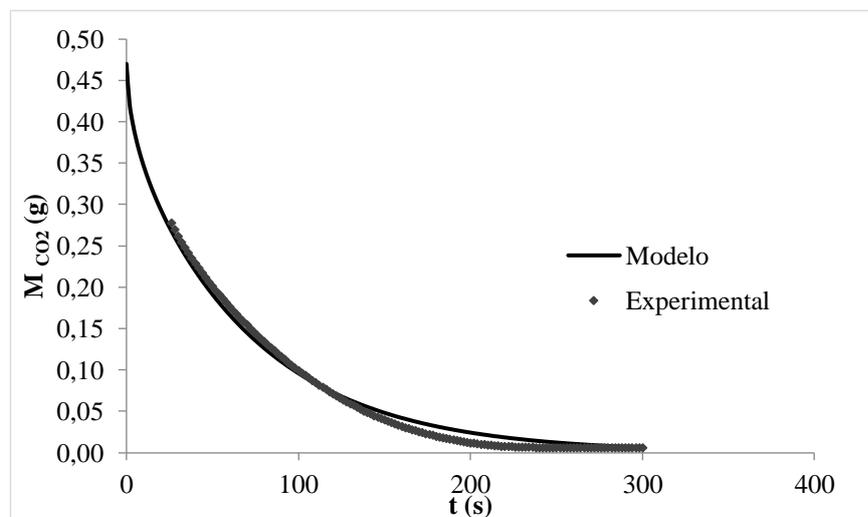
Alguns resultados obtidos a partir dessa metodologia podem ser visualizados na Figura 3.3, a qual é composta por três gráficos originados a partir de atribuições para o valor de M_0 . As curvas foram obtidas a uma determinada condição de pressão, temperatura e tempo de sorção de CO₂ pelo poliuretano. A depender do valor da massa inicial de CO₂ presente no polímero, observa-se que M_0 exerce influência significativa no ajuste do modelo aos pontos experimentais e na estimação do parâmetro D . Os gráficos obtidos por esta metodologia para outras condições experimentais estão contemplados no Apêndice A.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3. Simulação da dessorção de CO₂ do poliuretano, após 0,5 h de sorção a 35 °C e $\rho_{CO_2} = 0,65$ g/cm³ para $M_0 = 0,36$ g (a), 0,46 g (b) e 0,47 g (c)

Na porção inicial da curva de dessorção os mecanismos de transferência de massa são predominantes em relação aos fenômenos termodinâmicos presentes, pois a quantidade de CO₂ presente ainda está distante da quantidade referente ao equilíbrio. Por um curto intervalo de tempo, a variação da quantidade de CO₂ presente do polímero varia de maneira aproximadamente linear, tendendo a um valor constante para um tempo relativamente grande (quantidade referente ao equilíbrio).

Como o interesse é determinar a quantidade de CO₂ solubilizada no polímero, correspondente a massa de CO₂ no início do processo de dessorção, e devido ao comportamento aproximadamente linear da curva no início desse processo, a atenção está voltada principalmente para um bom ajuste do modelo aos pontos experimentais na porção inicial da curva de dessorção. Com nestas premissas, o erro relativo percentual foi calculado para os 100 segundos iniciais da curva de dessorção de CO₂ usando a Equação (3.7). A Tabela 3.2 exhibe os erros relativos percentuais para cada caso avaliado, o que confirma a grande influência do valor de M₀ neste ajuste.

$$Erro(\%) = \frac{100}{NPE} \sum_{i=1}^{NPE} \frac{|M_i^{exp} - M_i^{cal}|}{M_i^{exp}} \quad (3.7)$$

onde os sobrescritos *exp* e *cal* são referentes aos valores experimentais e calculados, respectivamente, M_i é a massa para o ponto experimental i e NPE é número de pontos experimentais para os primeiros 100 segundos da curva de dessorção.

Tabela 3.2. Resultados obtidos para $\rho_{CO_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ pela metodologia I.

T (°C)	Tempo de sorção (h)	M ₀ (g)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	Erro (%)	
35	0,5	0,36	1,89	13,4	
		0,46	2,34	5,6	
		0,47	2,38	5,0	
	2	0,35	1,85	13,5	
		0,45	2,27	5,1	
		0,47	2,36	3,9	
	16	0,35	1,80	12,4	
		0,44	2,21	4,7	
		0,45	2,26	4,1	
		0,5	0,25	2,15	12,0
			0,33	2,69	4,7
			0,35	2,82	3,6
55	2	0,27	2,04	12,0	
		0,36	2,60	4,1	
		0,38	2,73	3,0	
	16	0,24	2,30	13,2	
		0,33	3,00	4,6	
		0,37	3,30	3,2	

3.4.3. Resultados obtidos pela metodologia II

A translação do eixo temporal foi um segundo estudo exploratório para a modelagem dos dados experimentais sem a necessidade de atribuir um valor para a massa inicial de CO₂. Portanto, estimou-se o coeficiente de difusão para dessorção com base apenas nos valores experimentais. Após a estimação do parâmetro D , a quantidade inicial de CO₂ foi calculada a partir da Equação(3.4) truncada no segundo termo.

A Figura 3.4 e a Figura 3.5 mostram os resultados das simulações da cinética de dessorção de CO₂ obtidos para duas condições experimentais diferentes. Pela análise gráfica observa-se que o ajuste do modelo aos pontos experimentais não é satisfatório a partir dessa metodologia. Os gráficos das demais simulações encontram-se no Apêndice A.

Em todos os casos, há um desvio considerável entre o modelo e os dados experimentais entre os 150 e 250 s da curva de dessorção. Tal comportamento mostra que a partir dos 150 s

a 2ª lei de Fick da difusão não descreve adequadamente o comportamento do sistema, ou seja, nessa região o processo de difusão não obedece à lei de Fick.

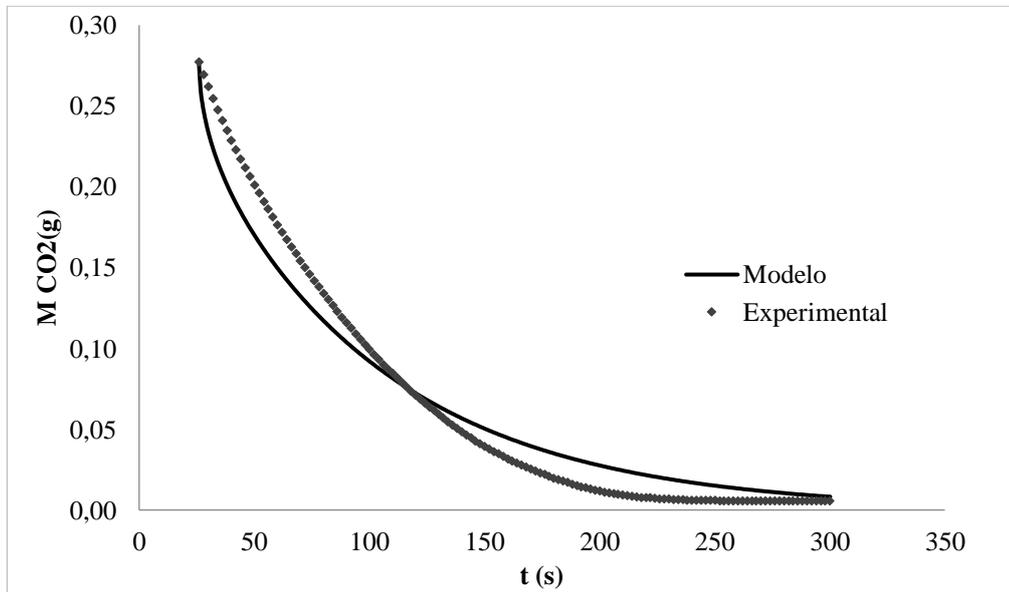


Figura 3.4. Simulação da dessorção de CO₂ após 0,5 h de sorção a 35 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ obtida pela metodologia II.

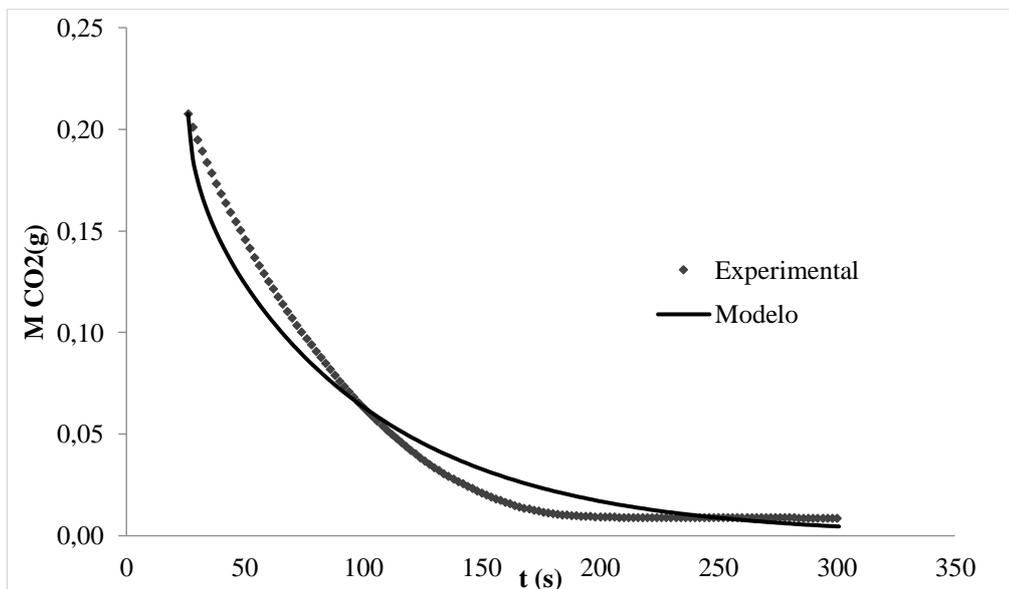


Figura 3.5. Simulação da dessorção de CO₂ após 2h a 55 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ obtida pela metodologia II.

A Tabela 3.3 mostra os valores calculados para o coeficiente de difusão e a massa inicial de CO₂ através dessa metodologia, além dos erros relativos percentuais. Assim como

na metodologia I os desvios relativos percentuais foram calculados para os 100 s iniciais da curva de dessorção de CO₂. Os erros relativos percentuais confirmam a análise gráfica, apresentando valores acima de 10%. Assim, devido a esses resultados insatisfatórios, não foram realizadas simulações para as demais condições experimentais testadas.

Tabela 3.3. Resultados obtidos para $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ pela metodologia II.

T (°C)	Tempo de sorção (h)	M ₀ (g)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	Erro (%)
35	0,5	0,46	2,06	12,5
	2	0,45	2,00	12,7
	16	0,44	1,93	12,1
55	0,5	0,33	2,39	11,3
	2	0,36	2,27	10,4
	16	0,33	2,61	10,5

3.4.4. Resultados obtidos pela metodologia III

3.4.4.1. Cinética de dessorção

A partir da solução analítica representada pela Equação (3.4) truncada no segundo termo foi realizada a modelagem e simulação da curva de dessorção de CO₂ para dados experimentais obtidos em duplicata para as diferentes condições de temperatura, pressão e tempo de sorção.

Foram realizadas duas simulações com base nos dois conjuntos de dados experimentais obtidos para cada condição experimental. Os valores de D e M_0 e seus respectivos desvios padrões são baseados na média dos valores estimados a partir dos dados experimentais das duplicatas. As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 exibem os resultados obtidos a 35, 45 e 55 °C, respectivamente. Os erros relativos percentuais foram calculados para os 100 segundos iniciais da curva de dessorção do CO₂ a partir da Equação (3.7).

Tabela 3.4. Resultados obtidos para T = 35 °C pela metodologia III.

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	2,43 ± 0,05	0,516 ± 0,065	3,8
	0,5	2,57 ± 0,01	0,540 ± 0,027	3,7
	2	2,57 ± 0,13	0,486 ± 0,042	3,6
	4	2,43 ± 0,06	0,507 ± 0,003	3,9
	8	2,82 ± 0,44	0,442 ± 0,037	3,4
	16	2,39 ± 0,02	0,481 ± 0,015	3,0
0,75	0,25	2,15 ± 0,14	0,593 ± 0,004	3,5
	0,5	2,33 ± 0,11	0,532 ± 0,011	3,9
	2	2,25 ± 0,05	0,592 ± 0,019	3,4
	4	2,47 ± 0,08	0,552 ± 0,040	3,8
	8	2,44 ± 0,00	0,511 ± 0,030	3,8
	16	2,42 ± 0,00	0,561 ± 0,058	3,5
0,85	0,25	1,72 ± 0,11	0,904 ± 0,035	2,4
	0,5	1,30 ± 0,10	0,798 ± 0,072	2,5
	2	1,48 ± 0,03	0,753 ± 0,014	2,1
	4	1,39 ± 0,05	0,713 ± 0,051	2,8
	8	1,54 ± 0,02	0,748 ± 0,004	2,6
	16	1,49 ± 0,07	0,772 ± 0,014	2,8

Tabela 3.5. Resultados obtidos para T = 45°C pela metodologia III.

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	3,50 ± 0,07	0,367 ± 0,015	4,4
	0,5	2,86 ± 0,08	0,432 ± 0,000	4,0
	2	3,38 ± 0,21	0,393 ± 0,050	2,1
	4	2,92 ± 0,13	0,381 ± 0,045	2,6
	8	3,37 ± 0,45	0,330 ± 0,037	3,0
	16	3,22 ± 0,11	0,371 ± 0,014	3,0
0,75	0,25	3,29 ± 0,12	0,413 ± 0,047	4,8
	0,5	2,37 ± 0,08	0,480 ± 0,012	3,8
	2	2,58 ± 0,05	0,548 ± 0,002	3,4
	4	2,59 ± 0,17	0,431 ± 0,011	2,6
	8	2,86 ± 0,07	0,440 ± 0,005	4,3
	16	2,98 ± 0,12	0,391 ± 0,017	3,0
0,85	0,25	1,53 ± 0,18	0,625 ± 0,030	2,6
	0,5	1,93 ± 0,10	0,671 ± 0,029	3,5
	2	2,06 ± 0,14	0,643 ± 0,039	3,3
	4	2,10 ± 0,04	0,571 ± 0,003	3,6
	8	2,55 ± 0,14	0,560 ± 0,049	4,5
	16	1,99 ± 0,27	0,569 ± 0,009	2,4

Tabela 3.6. Resultados obtidos para T = 55°C pela metodologia III.

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	4,36 ± 0,19	0,325 ± 0,015	3,9
	0,5	3,12 ± 0,24	0,378 ± 0,006	3,3
	2	3,09 ± 0,38	0,390 ± 0,019	2,8
	4	3,34 ± 0,29	0,317 ± 0,022	2,2
	8	3,48 ± 0,01	0,324 ± 0,006	2,8
	16	3,45 ± 0,25	0,325 ± 0,008	3,0
0,75	0,25	3,78 ± 0,15	0,349 ± 0,001	4,0
	0,5	2,83 ± 0,06	0,455 ± 0,011	3,9
	2	2,60 ± 0,32	0,401 ± 0,020	3,8
	4	3,17 ± 0,11	0,406 ± 0,018	4,4
	8	3,13 ± 0,16	0,418 ± 0,007	4,3
	16	2,82 ± 0,03	0,420 ± 0,029	3,9
0,85	0,25	2,73 ± 0,66	0,440 ± 0,015	3,7
	0,5	2,21 ± 0,03	0,521 ± 0,000	3,2
	2	2,40 ± 0,00	0,513 ± 0,020	3,9
	4	2,58 ± 0,11	0,479 ± 0,046	4,3
	8	2,57 ± 0,25	0,472 ± 0,081	4,3
	16	2,40 ± 0,09	0,498 ± 0,015	4,2

Devido à ausência de informações para a determinação da incerteza das medições dos dados experimentais, realizou-se o cálculo dos erros experimentais a partir dos valores de massa de CO₂ medidos para os ensaios em duplicata com base na Equação (3.8).

$$Erro_{exp}(\%) = \frac{100}{NPE} \sum_{i=1}^{NPE} \frac{|M_i^{exp} - \bar{M}_i|}{\bar{M}_i} \quad (3.8)$$

onde $Erro_{exp}$ corresponde ao erro relativo percentual experimental, i corresponde ao ponto experimental associado ao tempo i da curva de dessorção, M_i^{exp} é o valor da massa medida experimentalmente para o tempo i , NPE é o número de pontos experimentais até os 100 s da curva de dessorção, \bar{M}_i é o valor médio da massa medida experimentalmente com base nas duplicatas para o tempo i .

Os erros associados aos dados experimentais da massa de CO₂ para os ensaios em duplicata são em média 5% para todas as condições experimentais, considerando-se os 100 s iniciais da dessorção. Com base nessa informação, verifica-se que os erros dos valores calculados pelo modelo são menores que o erro dos dados experimentais. Assim, essa abordagem se mostra satisfatória para descrição desse sistema.

Os valores estimados para o coeficiente de difusão do CO₂ em poliuretano durante a dessorção são da ordem de 10^{-4} cm²/s para todas as condições estudadas. Observa-se que para uma dada isoterma, D diminui com o aumento da densidade de CO₂. Já a quantidade inicial de CO₂ presente na amostra, M_0 , aumenta com o aumento de densidade para uma dada temperatura.

Como o coeficiente de difusão é a medida da velocidade de transporte das moléculas ao longo de uma distância, o comportamento do coeficiente de difusão pode ser explicado em termos do caminho livre médio disponível para o fluxo das moléculas de CO₂ durante a dessorção. A maior quantidade de CO₂ presente no polímero contribui para ao aumento dos choques entre as moléculas, reduzindo a velocidade de difusão do CO₂, e conseqüentemente diminuindo o coeficiente de difusão.

Conforme mostra a Figura 3.6, o coeficiente de difusão (D) durante a dessorção possui uma variação significativa para tempos de sorção entre 0,25 e 2 h, e tende a um valor aproximadamente constante para os tempos de sorção entre 2 e 16 h, na maioria das condições estudadas. As oscilações dos valores estimados de D para os ensaios realizados em tempos de sorção menores podem estar associadas às variações nas condições experimentais.

A Tabela 3.7 exhibe de forma resumida os valores médios do coeficiente de difusão para cada condição de temperatura e densidade. Com base nesses valores médios, percebe-se uma relação aproximadamente linear entre o coeficiente de difusão e a temperatura para cada densidade de CO₂, como mostra a Figura 3.7. As Equações (3.9), (3.10), (3.11) permitem fazer

uma estimativa desse parâmetro para outras condições de temperatura, para as densidades de CO₂ de 0,65, 0,75 e 0,85 g/cm³, respectivamente.

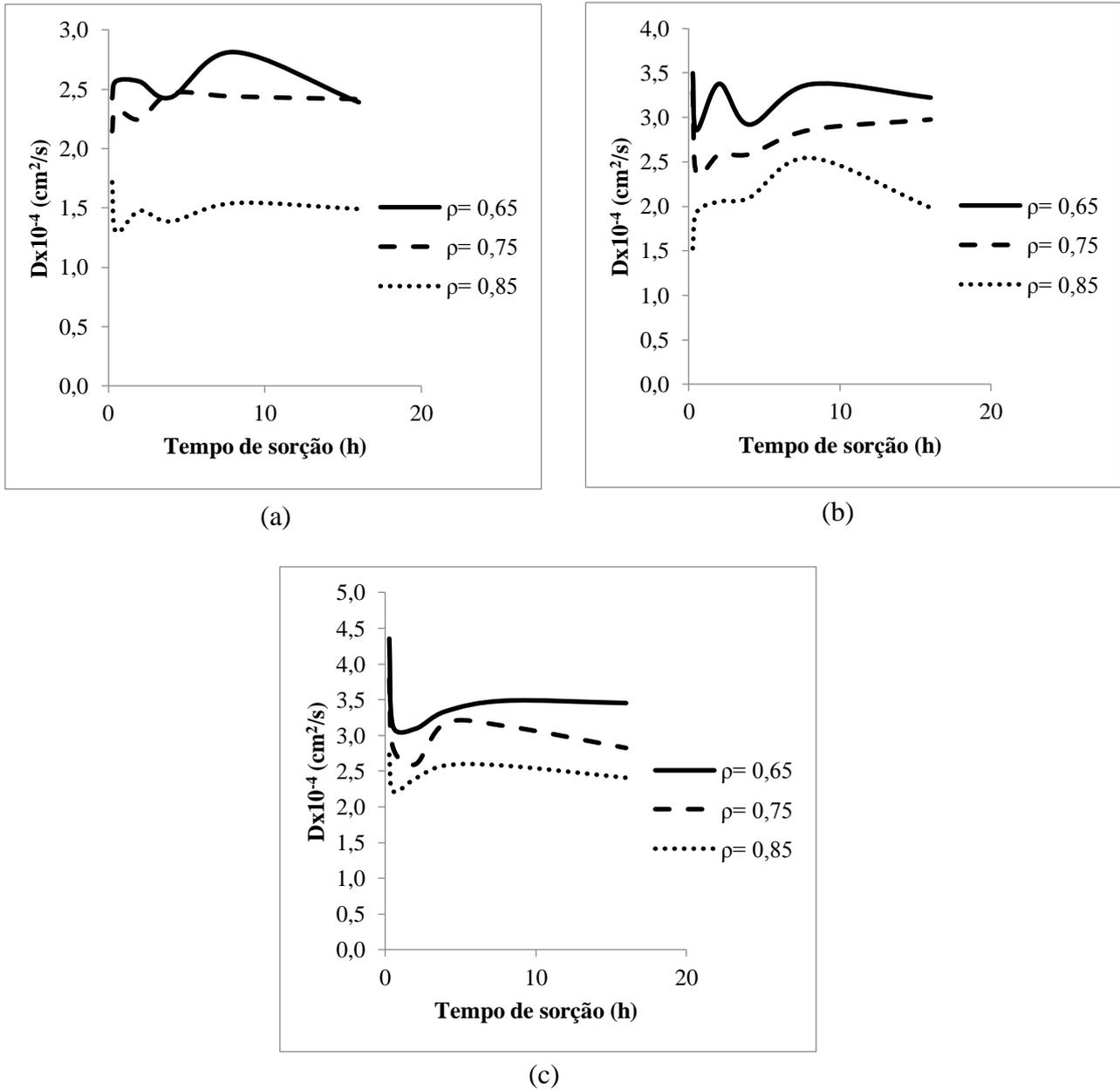


Figura 3.6. Coeficiente de difusão versus tempo de sorção para cada temperatura determinado pela metodologia III. (a) 35 °C, (b) 45 °C e (c) 55 °C.

Tabela 3.7. Valores médios do coeficiente de difusão determinados pela metodologia III

T (°C)	35 °C	45 °C	55 °C
ρ_{CO_2} (g/cm ³)			
0,65	2,53 ± 0,16	3,21 ± 0,26	3,47 ± 0,46
0,75	2,34 ± 0,14	2,78 ± 0,33	3,05 ± 0,42
0,85	1,49 ± 0,14	2,02 ± 0,33	2,48 ± 0,18

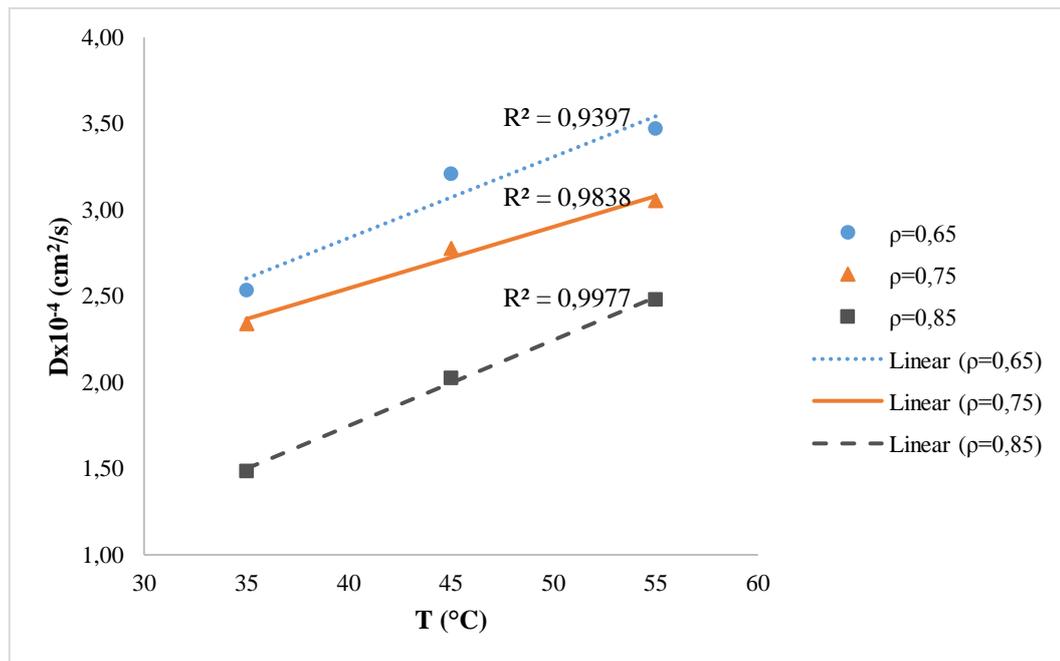


Figura 3.7. Relação entre coeficiente de difusão e temperatura.

$$Dx10^{-4}(cm^2/s)=0,0470 T(^{\circ}C) + 0,9578 \quad (3.9)$$

$$Dx10^{-4}(cm^2/s) = 0,0356 T(^{\circ}C) + 1,1222 \quad (3.10)$$

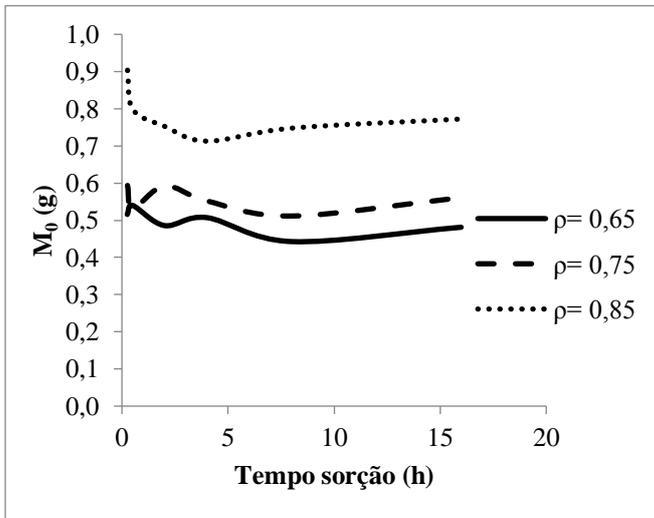
$$Dx10^{-4}(cm^2/s) = 0,0498 T(^{\circ}C) - 0,2445 \quad (3.11)$$

3.4.4.2. Sorção do CO₂ em espuma de poliuretano

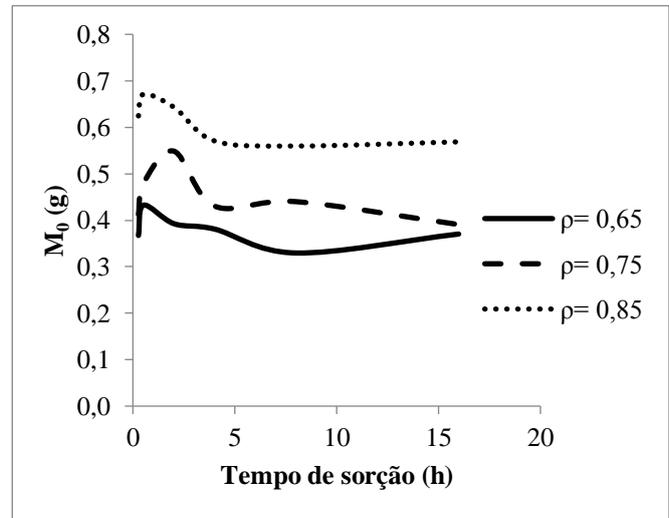
Conforme apresentado na seção 2.7.4, a técnica gravimétrica é utilizada para determinação da quantidade de um gás sorvida em um polímero a partir da determinação da

massa de CO₂ presente na amostra no início do processo de dessorção. Assim, o valor de M_0 determinado pela extrapolação gráfica da curva de dessorção corresponde à quantidade de CO₂ sorvida durante a sorção no vaso de alta pressão.

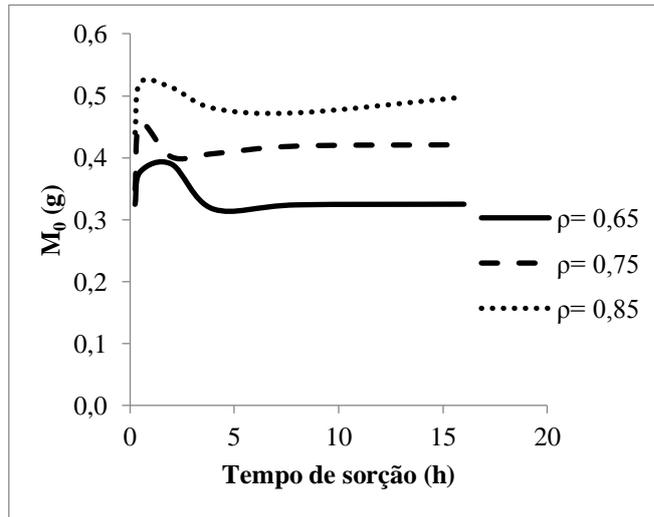
A mostra a influência da densidade do CO₂ na quantidade sorvida para as temperaturas de 35, 45 e 55 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8. Massa sorvida versus tempo de sorção para cada temperatura determinada pela metodologia III. (a) 35 °C, (b) 45 °C e (c) 55 °C.

Conforme a Figura 3.8, os gráficos mostram que os valores de M_0 variam para tempos de sorção entre 0,25 e 2 h, tendendo a um valor aproximadamente constante para os tempos de sorção de 2 a 16 h para todas as condições de temperatura e densidade.

Observa-se que quanto maior a temperatura na qual a sorção é realizada, para uma mesma densidade de CO₂, menor é a quantidade de CO₂ sorvida. Este comportamento se deve ao enfraquecimento das interações entre as moléculas de CO₂ e do poliuretano com o aumento da temperatura. De maneira oposta, o aumento da pressão durante a sorção, logo da densidade, para uma dada temperatura favorece a sorção de CO₂. Assim, o maior grau de sorção, ou seja, a maior quantidade de CO₂ sorvida foi obtida na temperatura de 35 °C e densidade de CO₂ de 0,85g/cm³ e o menor na temperatura de 55 °C e densidade de CO₂ de 0,65 g/cm³.

Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito plastificante do CO₂, o qual é responsável pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas. Neste caso, o aumento da pressão durante a sorção faz com que as moléculas de gás sejam forçadas contra as cadeias de polímero, expandindo os espaços vazios e assim aumentando a sua mobilidade (AIONICESEI; ŠKERGET; KNEZ, 2007).

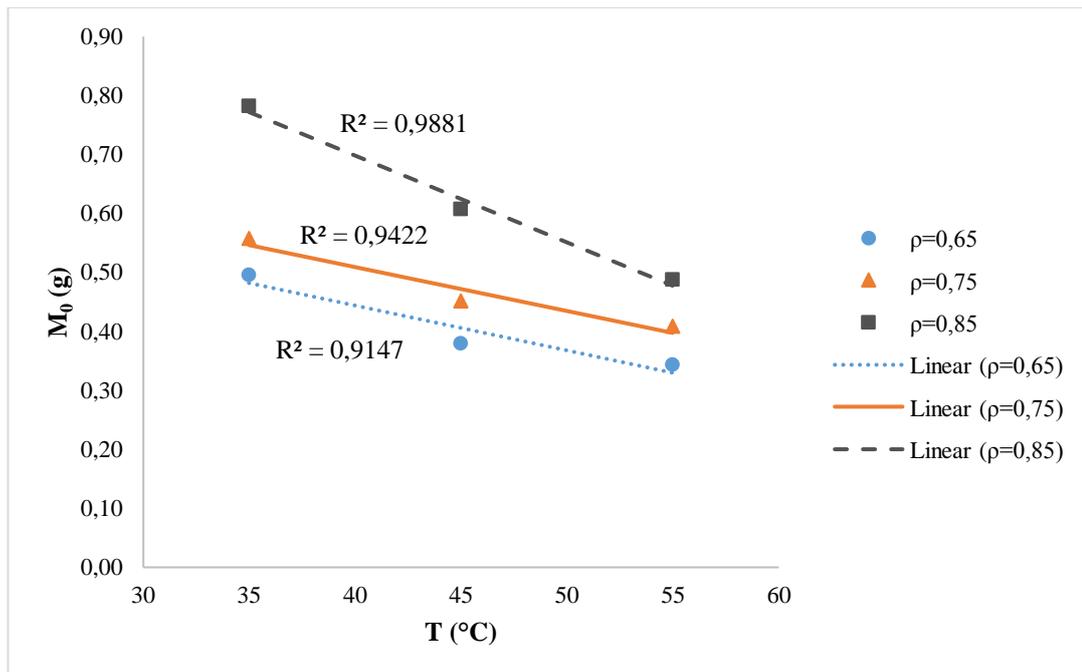
Com relação à temperatura, verifica-se que, para uma dada densidade, o aumento de temperatura reduz a quantidade do CO₂ sorvida no polímero. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e o enfraquecimento das interações CO₂-PU. Em consequência, a quantidade de CO₂ sorvida no equilíbrio em condições de maior temperatura é menor do que para temperaturas mais baixas.

A Tabela 3.8 exhibe de forma resumida os valores médios da massa de CO₂ sorvida para cada condição de temperatura e densidade.

Tabela 3.8. Valores médios da massa de CO₂ sorvida determinados pela metodologia III

T (°C)	35 °C	45 °C	55 °C
ρ_{CO_2} (g/cm ³)		M_0 (g)	
0,65	0,495 ± 0,034	0,379 ± 0,034	0,343 ± 0,032
0,75	0,557 ± 0,033	0,451 ± 0,056	0,408 ± 0,035
0,85	0,781 ± 0,066	0,606 ± 0,046	0,487 ± 0,030

A Figura 3.9 mostra que a quantidade de CO₂ sorvida em função da temperatura para cada densidade de CO₂ estudada segue uma tendência linear, decrescendo com o aumento de temperatura. As Equações (3.12), (3.13) e (3.14) permitem estimar M_0 a partir da temperatura para as densidades de 0,65, 0,75 e 0,85 g/cm³, respectivamente.

Figura 3.9. Relação entre massa de CO₂ sorvida e temperatura.

$$M_0(g) = -0,0076 T(^{\circ}\text{C}) + 0,7480 \quad (3.12)$$

$$M_0(g) = -0,0074 T(^{\circ}\text{C}) + 0,8064 \quad (3.13)$$

$$M_0(g) = -0,0147 T(^{\circ}\text{C}) + 1,2863 \quad (3.14)$$

3.4.5. Resultados obtidos pela metodologia IV

3.4.5.1. Cinética de desorção

O emprego do método das diferenças finitas para solução numérica da Equação (2.3), gerou o conjunto de resultados mostrados nas Tabelas 3.9, 3.10 e 3.11 para as diferentes condições de temperatura (35, 45 e 55 °C, respectivamente). Da mesma forma que nas metodologias anteriores, o erro relativo percentual foi calculado pela Equação (3.7) e foram considerados para efeito de cálculo os 100 segundos iniciais da curva de desorção de CO₂. O emprego da solução numérica confirma a viabilidade da utilização dessa metodologia para descrever o comportamento desse sistema, uma vez que os erros relativos percentuais foram menores que o erro percentual dos dados experimentais (cerca de 5%) obtidos com a Equação (3.8).

Tabela 3.9. Resultado obtido para T = 35°C pela metodologia IV

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	2,21 ± 0,04	0,541 ± 0,068	3,9
	0,5	2,38 ± 0,06	0,566 ± 0,027	3,7
	2	2,40 ± 0,13	0,508 ± 0,044	3,6
	4	2,23 ± 0,06	0,531 ± 0,003	3,9
	8	2,69 ± 0,26	0,452 ± 0,023	3,4
	16	2,19 ± 0,04	0,504 ± 0,015	3,0
0,75	0,25	1,95 ± 0,13	0,623 ± 0,004	3,5
	0,5	2,13 ± 0,11	0,558 ± 0,012	4,0
	2	2,09 ± 0,04	0,620 ± 0,019	3,5
	4	2,26 ± 0,07	0,579 ± 0,042	3,8
	8	2,22 ± 0,00	0,536 ± 0,032	3,8
	16	2,22 ± 0,02	0,588 ± 0,060	3,6
0,85	0,25	1,07 ± 0,10	0,946 ± 0,038	2,5
	0,5	1,18 ± 0,09	0,836 ± 0,075	2,6
	2	1,35 ± 0,03	0,787 ± 0,015	2,2
	4	1,27 ± 0,46	0,745 ± 0,055	2,8
	8	1,41 ± 0,19	0,782 ± 0,005	2,7
	16	1,27 ± 0,46	0,745 ± 0,055	2,8

Tabela 3.10. Resultado obtido para T = 45°C pela metodologia IV

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	3,20 ± 0,05	0,386 ± 0,016	4,4
	0,5	2,62 ± 0,08	0,453 ± 0,000	4,1
	2	3,23 ± 0,15	0,410 ± 0,051	2,2
	4	2,67 ± 0,11	0,399 ± 0,047	2,6
	8	3,10 ± 0,42	0,346 ± 0,039	4,5
	16	2,96 ± 0,09	0,389 ± 0,015	3,0
0,75	0,25	3,01 ± 0,12	0,433 ± 0,049	4,8
	0,5	2,16 ± 0,07	0,503 ± 0,013	3,9
	2	2,41 ± 0,07	0,575 ± 0,003	3,5
	4	2,35 ± 0,15	0,452 ± 0,011	2,6
	8	2,62 ± 0,07	0,462 ± 0,006	4,3
	16	2,73 ± 0,12	0,410 ± 0,018	3,0
0,85	0,25	1,39 ± 0,17	0,655 ± 0,031	2,7
	0,5	1,76 ± 0,08	0,704 ± 0,030	3,5
	2	1,92 ± 0,17	0,672 ± 0,040	3,4
	4	1,91 ± 0,03	0,598 ± 0,003	3,6
	8	2,33 ± 0,13	0,587 ± 0,051	4,5
	16	1,83 ± 0,25	0,595 ± 0,009	2,5

Tabela 3.11. Resultado obtido para T = 55°C pela metodologia IV

Densidade (g/cm ³)	Tempo de sorção (h)	Dx10 ⁻⁴ (cm ² /s)	M ₀ (g)	Erro (%)
0,65	0,25	4,00 ± 0,20	0,341 ± 0,016	3,9
	0,5	2,86 ± 0,24	0,396 ± 0,006	3,3
	2	2,89 ± 0,36	0,408 ± 0,019	2,9
	4	3,11 ± 0,34	0,332 ± 0,023	2,2
	8	3,23 ± 0,03	0,339 ± 0,007	2,8
	16	3,22 ± 0,22	0,341 ± 0,008	3,0
0,75	0,25	3,46 ± 0,14	0,366 ± 0,001	4,0
	0,5	2,59 ± 0,06	0,477 ± 0,012	3,9
	2	2,41 ± 0,29	0,419 ± 0,021	3,9
	4	2,96 ± 0,13	0,425 ± 0,019	4,5
	8	2,89 ± 0,15	0,438 ± 0,008	4,3
	16	2,62 ± 0,03	0,440 ± 0,030	4,0
0,85	0,25	2,50 ± 0,59	0,461 ± 0,017	3,8
	0,5	2,03 ± 0,02	0,546 ± 0,000	3,3
	2	2,24 ± 0,02	0,537 ± 0,022	4,0
	4	2,41 ± 0,09	0,501 ± 0,050	4,4
	8	2,38 ± 0,23	0,494 ± 0,085	4,4
	16	2,21 ± 0,06	0,522 ± 0,016	4,2

Os valores médios do coeficiente de difusão são mostrados na Tabela 3.12. Uma comparação dos valores médios de D obtidos pelas soluções analítica e numérica é mostrada na Figura 3.10. Observa-se que os valores de D determinados a partir da solução numérica da 2ª lei de Fick são semelhantes aos encontrados empregando-se a solução analítica truncada no segundo termo, porém são em média 8,6% menores.

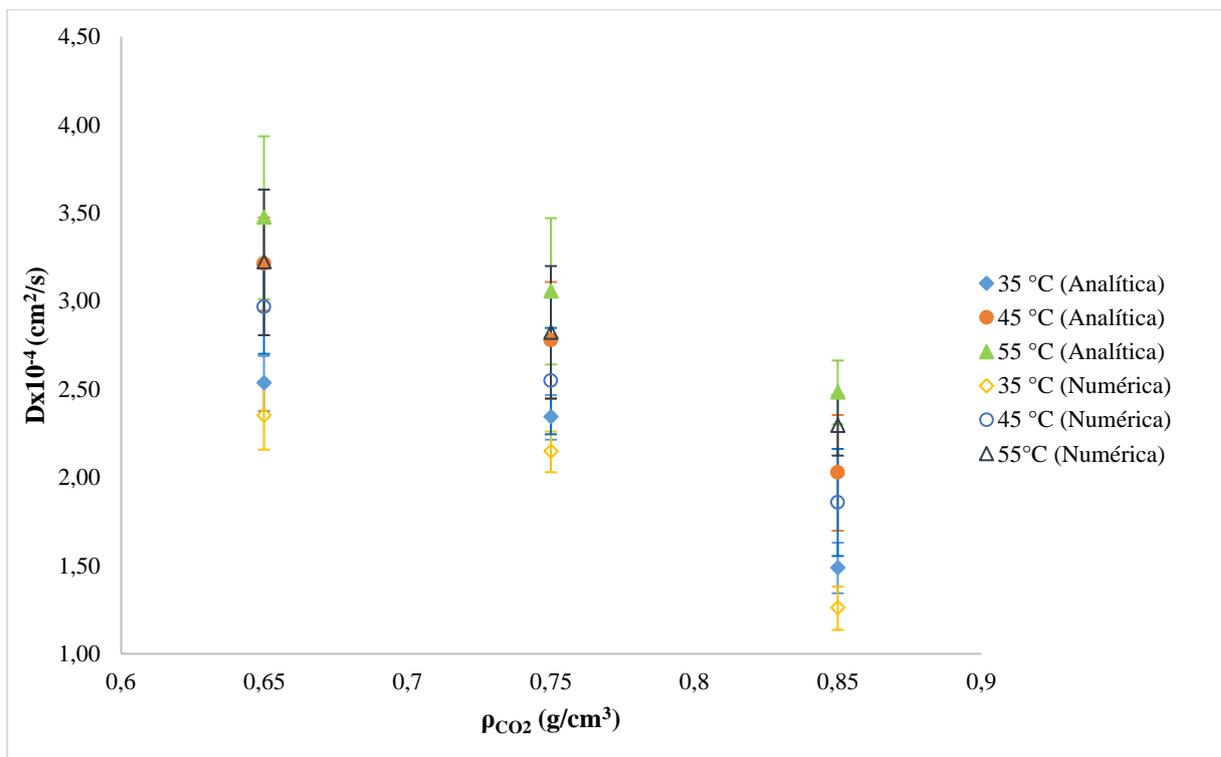


Figura 3.10. Comparação entre os valores médios do coeficiente de difusão obtidos pelas soluções analítica e numérica.

Tabela 3.12. Valores médios do coeficiente de difusão determinados pela metodologia IV

T (°C)	35	45	55
ρ_{CO_2} (g/cm ³)	$Dx10^{-4}$ (cm ² /s)		
0,65	2,35 ± 0,19	2,96 ± 0,26	3,22 ± 0,41
0,75	2,14 ± 0,12	2,55 ± 0,30	2,82 ± 0,37
0,85	1,26 ± 0,12	1,86 ± 0,30	2,29 ± 0,17

3.4.5.2. Sorção do CO₂ em espuma de poliuretano

A massa de CO₂ inicialmente contida na espuma de poliuretano corresponde a quantidade sorvida pelo polímero durante a pressurização do sistema no vaso de alta pressão. Os valores médios de M_0 encontrados utilizando-se solução numérica estão expressos na Tabela 3.13 e a Figura 3.11 exibe a comparação entre os valores médios encontrados pelas soluções analítica e numérica.

Observa-se na Figura 3.11 que os valores médios de M_0 obtidos pela solução analítica truncada no segundo termo e pela solução numérica são semelhantes, embora os resultados encontrados pela solução numérica sejam em média 4,6% maiores.

Tabela 3.13. Valores médios da massa de CO₂ sorvida determinados pela metodologia IV.

T (°C)	35	45	55
ρ_{CO_2} (g/cm³)		M_0 (g)	
0,65	0,517 ± 0,039	0,397 ± 0,035	0,360 ± 0,033
0,75	0,584 ± 0,034	0,473 ± 0,059	0,428 ± 0,036
0,85	0,807 ± 0,076	0,635 ± 0,049	0,510 ± 0,031

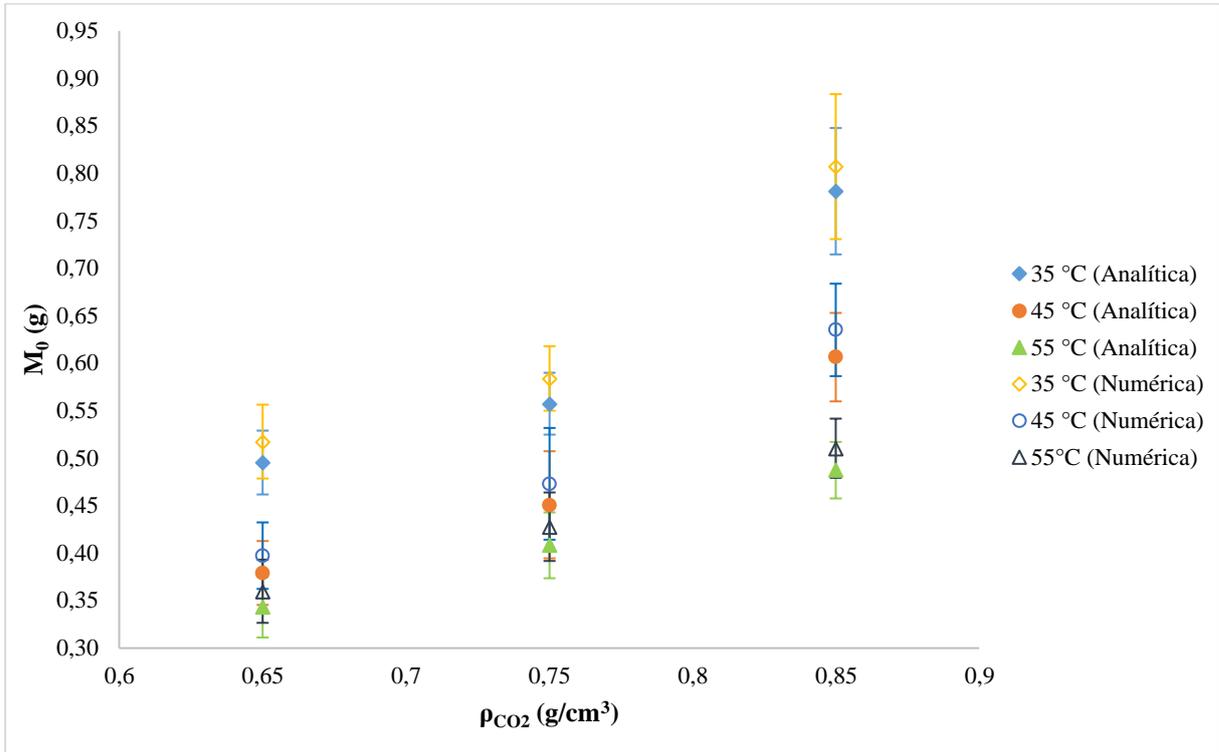


Figura 3.11. Comparação do valor médio da massa inicial de CO₂ obtidos pelas soluções analítica e numérica

Uma comparação mais geral entre os resultados obtidos pelas metodologias III e IV é feita em termos de erro relativo percentual, conforme mostra a Figura 3.12 para as três condições de temperatura estudadas. Conforme pode ser visualizado, os resultados obtidos por essas duas metodologias são bastante próximos. Portanto, a solução numérica pode ser utilizada para simulação do processo de dessorção para uma geometria plana.

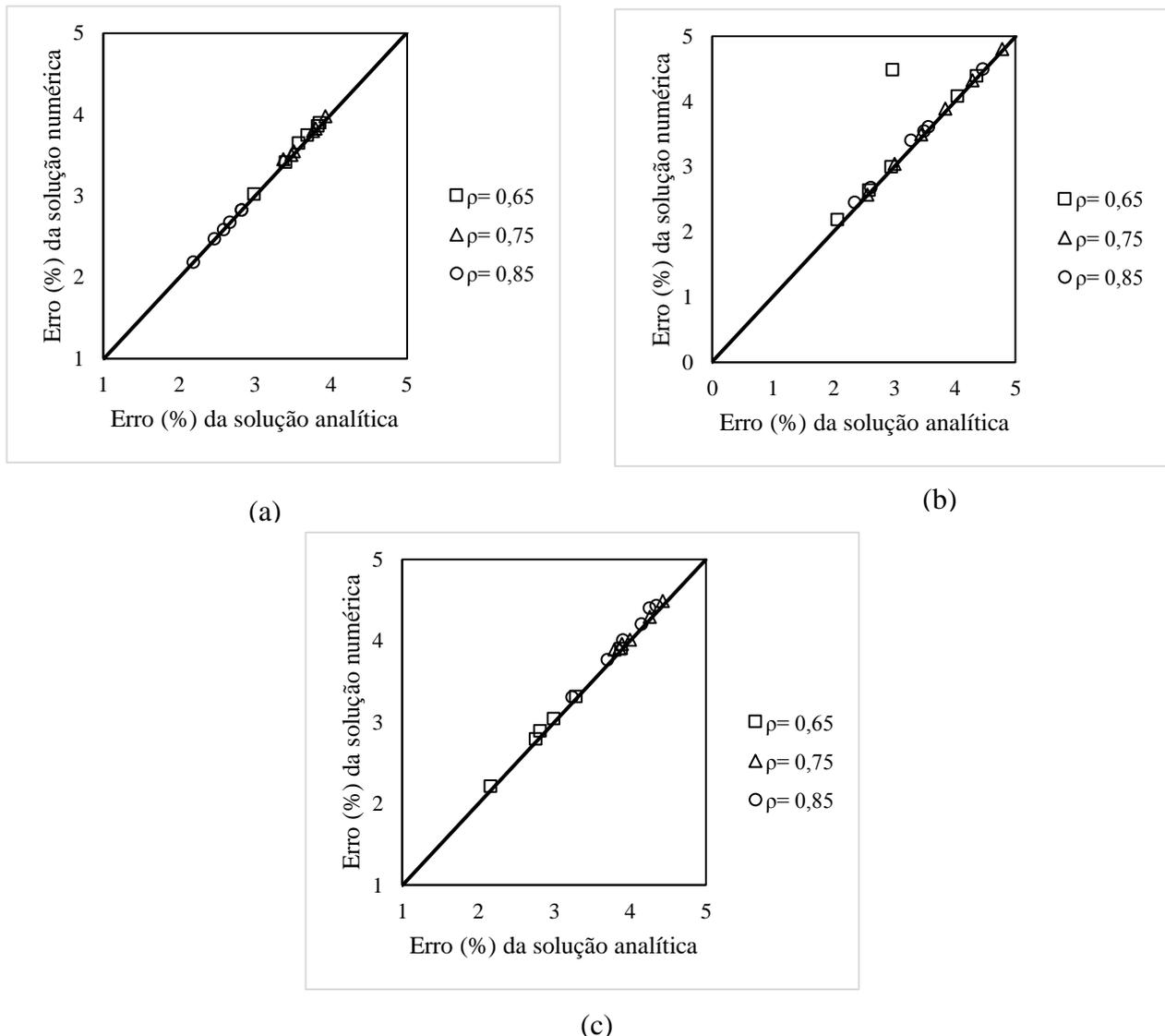


Figura 3.12. Comparação entre o erro relativo percentual para as soluções analítica de numérica: (a) T=35°C, (b) T=45°C e (c) T=55°C.

3.5. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

Os resultados encontrados pela metodologia I evidenciam que a simulação da curva de dessorção de CO₂ em polímeros é bastante sensível à massa inicial de CO₂ presente (M_0), já que, variando-se o valor de M_0 , o valor do erro relativo percentual muda significativamente. A metodologia II não se mostrou satisfatória, pois apresentou resultados com maiores desvios relativos percentuais em relação às demais metodologias.

As metodologias III e IV apresentaram resultados semelhantes em termos de valores do coeficiente de difusão e massa inicial de CO₂ bem como de erro relativo percentual. Além disso, os erros percentuais são menores do que os erros associados aos dados experimentais.

A determinação de M_0 permite avaliar a quantidade do CO₂ sorvida em poliuretano em função da temperatura, da densidade de CO₂ e do tempo de sorção investigados experimentalmente.

Conforme discutido, a massa de CO₂ sorvida pelo poliuretano varia de maneira mais significativa para os menores tempos de sorção testados (0,25 a 2 h). Porém, de modo geral, tende a um valor aproximadamente constante para maiores tempos de sorção, correspondendo à massa de CO₂ que pode ser sorvida no equilíbrio.

Essas informações são importantes para o processo de impregnação com fármacos, pois sinaliza as condições onde a maior quantidade de CO₂ é sorvida pelo polímero bem como o comportamento do sistema polímero-CO₂ para diferentes condições de temperatura e pressão. Além disso, a partir da modelagem desse sistema para as condições testadas experimentalmente pode-se fazer estimativas da difusividade e solubilidade de CO₂ em poliuretano para outras condições através da interpolação ou extrapolação dos resultados obtidos.

Entretanto, apenas esta avaliação não é suficiente para determinar as condições em que o processo de impregnação deve ser realizado uma vez que os comportamentos dos demais sistemas binários, scCO₂-fármaco e polímero-fármaco, também devem ser estudados.

**CAPÍTULO 4. CORRELAÇÃO DA
SOLUBILIDADE DO ÓLEO DE BORAGE
EM DIÓXIDO DE CARBONO A ALTA
PRESSÃO USANDO A EQUAÇÃO DE
ESTADO CÚBICA DE PENG-ROBINSON**

4.1. INTRODUÇÃO

O processo convencional de impregnação de biopolímeros com princípios bioativos requer três procedimentos: a dissolução do bioativo (soluto) em solvente apropriado, a difusão do soluto através da matriz polimérica e a eliminação do solvente residual (DUARTE et al., 2007). Entre as possíveis técnicas destinadas à incorporação de princípios bioativos em biopolímeros, a impregnação usando dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) tem potencial de viabilidade técnica e apresenta vantagens comparativas frente à técnicas tradicionais utilizadas no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada (KIKIC; VECCHIONE, 2003).

O presente trabalho é parte de um projeto de pesquisa que visa a preparação de curativos à base de poliuretano carregados com óleo de borage empregando a metodologia de impregnação com dióxido de carbono supercrítico. O óleo de borage é extraído a partir das sementes de *Borago officinalis L.* e tem sido estudado e aplicado para o tratamento de feridas e diversas doenças de pele, principalmente devido ao seu elevado teor de ácidos graxos bioativos C16-C20, nomeadamente ácidos oleico (15-20 %m/m), linoleico (30-40 %m/m) e γ -linolênico (18-25 %m/m) (FARAHPOUR; MAVADDATI, 2012; GASPAR et al., 2003).

No entanto, antes de investigar o comportamento do sistema poliuretano-CO₂-óleo de borage e proceder a quaisquer esforços experimentais, é recomendável fazer uma avaliação preliminar dos sistemas binários polímero-CO₂, para determinar a máxima quantidade de CO₂ que pode ser assimilada pelo polímero, e do sistema CO₂-soluto, para se conhecer a quantidade máxima de soluto que pode se dissolver no CO₂, ambas em condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão. Dessa forma, se a solubilidade do soluto no CO₂ e a capacidade de sorção do CO₂ pelo polímero forem adequadas, infere-se a quantidade aproximada de soluto que será impregnado no polímero pela ação do CO₂, considerando-se

que as interações moleculares entre polímero e soluto não afetam o processo. No presente capítulo, apresenta-se a modelagem e a simulação da solubilidade do óleo de borage em CO₂ a partir de dados experimentais obtidos da literatura (GASPAR et al., 2003), visando identificar as melhores condições para o processo de impregnação desse bioativo no poliuretano.

A determinação da solubilidade do óleo de borage em CO₂ requer dados de equilíbrio de fases a alta pressão, que são de difícil obtenção, onerosos e consomem tempo. Não por acaso os dados experimentais de solubilidade do óleo de borage em CO₂ supercrítico encontrados na literatura são escassos. Por isso, uma alternativa é dispor de modelos robustos capazes de correlacionar um número limitado de dados experimentais e, após validados, prever a solubilidade do óleo de borage em CO₂ para outras condições de pressão e temperatura.

Neste capítulo, dados experimentais de solubilidade do óleo de borage em CO₂ denso (quase crítico ou supercrítico) e das correspondentes densidades da mistura binária foram correlacionados usando-se a equação de estado cúbica de Peng-Robinson.

4.2. DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA MODELAGEM

Os dados experimentais de solubilidade do óleo de borage em CO₂ a alta pressão para diferentes pressões, temperaturas e densidade de CO₂ puro foram extraídos da literatura (GASPAR et al., 2003) e estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Solubilidade experimental de óleo de Borage (C^{exp}) em CO_2 denso.

P (bar)	T (°C)	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C^{exp} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
60	10	883,8	1,90
	25	190,5	0,11
	40	149,2	0,00
	55	129,6	0,00
100	10	921,9	2,80
	25	819,5	1,75
	40	629,3	0,26
	55	327,1	0,13
200	10	980,8	5,07
	25	915,2	5,77
	40	840,8	4,39
	55	755,5	2,05
300	10	1020,2	6,93
	25	966,8	9,87
	40	910,3	9,9
	55	850,6	9,96

Fonte: Adaptado de (Gaspar *et al.*, 2003)

4.3. MÉTODOS

A previsão da solubilidade de uma certa substância em CO_2 denso pode ser feita a partir da estimação de parâmetros e validação de um modelo que seja capaz de descrever o comportamento do sistema binário para condições de temperatura e pressão diferentes daquelas em que os dados experimentais foram medidos. Devido à escassez de dados de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 -óleo de borage, uma metodologia alternativa foi desenvolvida para ajustar uma equação de estado (EDE) aos dados de solubilidade apresentados na Tabela 4.1.

Neste estudo, a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, apresentada em detalhes a seguir, foi selecionada para descrever o comportamento desse sistema. Associada à equação de Peng-Robinson, dois tipos de regra de mistura foram testados a fim de avaliar o desempenho dessas duas abordagens no ajuste do modelo aos pontos experimentais:

- a) Regra de mistura clássica
- b) Regra de mistura LCVM (*Linear Combination of Vidal and Michelsen Rules* - Combinação linear das regras de Vidal e Michelsen).

Devido à ausência de dados experimentais de solubilidade do óleo de borage em CO₂ expresso em termos de fração molar, utilizou-se dados de coeficiente de solubilidade encontrados na literatura (GASPAR et al., 2003) para fazer essa correlação. O coeficiente de solubilidade pode ser relacionado com a densidade e a fração mássica do soluto conforme mostrado na Equação (4.1).

$$C_i^f = z_i^f \rho^f \quad (4.1)$$

onde C_i^f é o coeficiente de solubilidade do soluto na fase fluida, z_i^f é a fração mássica do soluto e ρ^f é a densidade da fase fluida.

A descrição do sistema necessita das propriedades de cada componente envolvido. Apesar do óleo de borage ser uma mistura de ácidos graxos, neste trabalho ele foi considerado um pseudocomponente e, assim, o sistema em estudo é avaliado como binário.

De acordo com a regra das fases (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999), a descrição de um sistema binário monofásico requer a determinação de três propriedades intensivas independentes (temperatura, pressão e composição). Entretanto, os dados experimentais apresentados na Tabela 4.1 fornecem apenas duas propriedades intensivas (temperatura e pressão), sendo necessário especificar mais uma para solucionar o problema. Considerou-se que a densidade da fase fluida é igual à densidade do CO₂, o que é uma boa aproximação, pois a fração molar do soluto nessa fase é proporcionalmente muito menor do que a fração molar do CO₂. Assim pode-se fazer uma estimativa para a fração molar do óleo de borage a partir do coeficiente de solubilidade experimental, conforme a Equação (4.2).

$$y_2^{exp} = \frac{C^{exp} MM_f}{MM_2 \rho^{CO_2}} \quad (4.2)$$

onde y_2^{exp} é a fração molar de óleo de borage experimental, C^{exp} é o coeficiente de solubilidade experimental, ρ^{CO_2} é a densidade do CO_2 , MM_2 é a massa molar do óleo de borage e MM_f é a massa molar da fase fluida dada pela Equação (4.3), em termos de fração mássica dos componentes da mistura (os índices 1 e 2 referem-se ao CO_2 e ao óleo de borage, respectivamente).

$$MM_f = \frac{1}{\left(\frac{z_1}{MM_1} + \frac{z_2}{MM_2}\right)} \quad (4.3)$$

4.3.1. Propriedades do óleo de borage por métodos de contribuição de grupo

A composição de ácidos graxos no óleo foi considerada com base nos dados fornecidos na Tabela.4.2. Como a composição de óleos vegetais varia com as estações do ano e com a região onde as plantas são cultivadas, apenas os ácidos oleico, linoleico e γ -linolênico foram avaliados por serem preponderantes em relação aos demais, com as frações mássicas normalizadas iguais a 0,21, 0,50 e 0,29, respectivamente. As estruturas desses ácidos são mostradas na Figura 4.1.

Tabela.4.2. Composição de ácidos graxos em óleo de Borage (% m/m)

Ácido graxo	Composição (% m/m)
Palmítico	9 - 12
Estearico	3- 5
Oleico	15 - 20
Linoleico	30 - 40
γ-linolênico	18 - 25

Fonte: Adaptado de (Gaspar *et al.*, 2003)

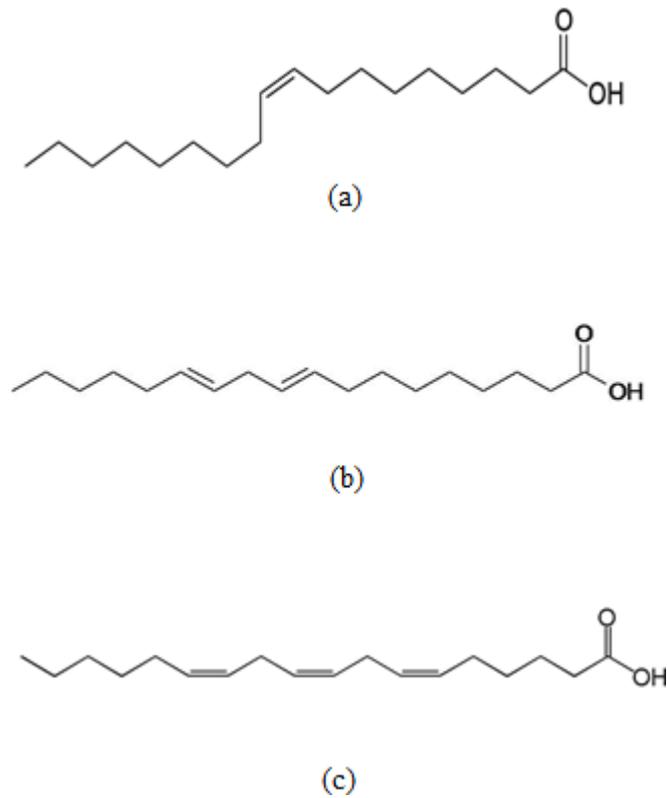


Figura 4.1. Fórmula estrutural dos ácidos graxos: (a) oleico, (b) linoleico, (c) γ -linolênico

O emprego da equação de estado requer o conhecimento das propriedades físico-químicas do óleo de borage. Devido à ausência de dados experimentais, as propriedades críticas, a temperatura normal de ebulição e o fator acêntrico do óleo de borage foram estimados através de métodos de contribuição de grupos (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977). O método de Lydersen foi usado para calcular a temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), conforme mostrado nas Equações (4.4) e (4.5).

$$T_c = T_b [0,567 + \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2]^{-1} \quad (4.4)$$

$$P_c = MM [0,34 + \Sigma \Delta_p]^{-2} \quad (4.5)$$

onde Δ_T e Δ_P são as quantidades avaliadas pelas contribuições dos grupos de átomos, MM corresponde a massa molar e T_b é a temperatura normal de ebulição, que pode ser calculada pelo método de Joback mostrado na Equação (4.6).

$$T_b = 198 + \sum_k N_k(tbk) \quad (4.6)$$

sendo N_k o número de vezes que o grupo k aparece na molécula, tbk a contribuição de cada grupo de átomos.

O fator acêntrico (ω) foi calculado pelo método de Edmister expresso na Equação (4.7).

$$\omega = \frac{3\theta(\log(P_c) - 1)}{7(1 - \theta)} \quad (4.7)$$

sendo $\theta = T_b/T_c$, e P_c deve estar em atm.

Como o óleo de borage corresponde a uma mistura formada por três tipos de ácidos graxos principais (oleico, linoleico e γ -linolênico), o método pseudocrítico foi utilizado para calcular as propriedades críticas dessa mistura em função da fração molar conforme mostram as Equações (4.8) a (4.12) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci} \quad (4.8)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{v_{cm}} \quad (4.9)$$

$$Z_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i Z_{ci} \quad (4.10)$$

$$v_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i v_{ci} \quad (4.11)$$

$$\omega_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i \omega_i \quad (4.12)$$

onde

y_i = fração molar do componente i da mistura;

T_{cm} = temperatura pseudocrítica da mistura;

P_{cm} = pressão pseudocrítica da mistura;

Z_{cm} = fator de compressibilidade pseudocrítico da mistura;

v_{cm} = volume molar pseudocrítico da mistura;

ω_{cm} = fator acêntrico pseudocrítico da mistura.

Embora haja divergência entre os métodos de contribuição de grupo para o cálculo de T_c e P_c , a fração molar dos ácidos graxos na fase fluida rica em CO_2 é relativamente muito menor comparada à fração molar do CO_2 . Assim, as propriedades do óleo terão um peso proporcionalmente muito menor no cálculo das propriedades da mistura do que as do CO_2 .

4.3.2. Modelagem da solubilidade

A fração molar de óleo de borage na fase rica em CO₂ é calculada a partir dos critérios de isofugacidade do soluto entre a rica em CO₂ e a fase rica em óleo. Devido à baixa solubilidade do CO₂ na fase rica em óleo, pode-se supor que o CO₂ denso não se dissolve nessa fase. Por conseguinte, a solubilidade de óleo de borage em CO₂ denso é expressa pela Equação (4.13), assumindo que o coeficiente de fugacidade do óleo de borage puro é igual a 1, para uma dada pressão e temperatura.

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{\hat{\phi}_2 P} \exp \left[\frac{v_2^l (P - P_2^{sat})}{RT} \right] \quad (4.13)$$

onde y_2 é a fração molar do óleo de borage na fase rica em CO₂, P_2^{sat} é a pressão de vapor do óleo de borage puro, v_2^l é o volume molar do óleo de borage na fase líquida e $\hat{\phi}_2$ é o coeficiente de fugacidade do óleo de borage na fase rica em CO₂.

A estimativa da pressão de vapor de óleo foi obtida pela Equação (4.14). Os parâmetros A e B foram estimados a partir da temperatura de ebulição normal e da temperatura crítica obtidas pelos métodos de contribuição de grupo de Joback e Lydersen, respectivamente. O volume molar v_2^l foi estimado pela equação de Gunn e Yamada (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977).

$$P_2^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (4.14)$$

4.3.3. Equação de estado cúbica de Peng-Robinson

Existem várias equações de estado empíricas e teóricas que são utilizadas para descrever o comportamento de fluidos reais a alta pressão. Dentre as equações de estado cúbicas empíricas, as equações de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PENG;

ROBINSON, 1976) são as mais utilizadas para modelar o equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo CO₂ supercrítico e geram resultados com boa precisão (HARUKI et al., 2012; VIEIRA DE MELO et al., 1999, 2005). A equação de estado cúbica de Peng-Robinson, expressa pela Equação (4.15), foi escolhida para correlacionar a solubilidade do óleo de borage em CO₂ a alta pressão, por ser uma equação simples, ter boa convergência e seus parâmetros serem fáceis de estimar.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (4.15)$$

onde P é a pressão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, v é o volume molar, $a(T)$ é o parâmetro de interação molecular e depende da temperatura, b é o parâmetro que leva em conta o tamanho das moléculas (covolume). Os parâmetros da equação de Peng-Robinson para um componente puro são calculados a partir das Equações (4.16), (4.17) e (4.18).

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} f(T_{ri}) \quad (4.16)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.17)$$

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (4.18)$$

Os termos, $f(T_{ri})$, T_{ri} e m_i são calculados pelas Equações (4.19), (4.20) e (4.21), respectivamente.

$$f(T_{ri}) = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{ri}})]^2 \quad (4.19)$$

$$T_{ri} = T/T_{ci} \quad (4.20)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (4.21)$$

onde T_{ci} é a temperatura crítica, P_{ci} é a pressão crítica e ω_i é o fator acêntrico do componente i .

Os parâmetros a e b da equação de Peng-Robinson são calculados usando-se regras de mistura. No presente trabalho, duas regras de mistura foram utilizadas:

- a) Regra de mistura clássica, com um ou dois parâmetros ajustáveis;
- b) Método LCVN acoplado ao modelo UNIFAC para o coeficiente atividade, com apenas um parâmetro ajustável.

4.3.4. Regra de mistura clássica

Os parâmetros a e b da mistura representam as forças de interação molecular e as diferenças de tamanho entre as moléculas, respectivamente. Sendo assim, as regras de mistura devem ser capazes de descrever esses parâmetros a partir dos parâmetros das substâncias puras que formam a mistura, ponderados pela sua fração molar. Usualmente as regras de mistura clássica proposta por van der Waals para a e b são da forma quadrática, conforme mostrado nas Equações (4.22) e (4.23).

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (4.22)$$

$$b = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad (4.23)$$

onde y_i e y_j são as frações molares dos componentes da mistura e os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são calculados através de regras de combinação. O parâmetro cruzado a_{ij} pode ser expresso na forma de uma média geométrica, conforme mostra a Equação (4.24), com um parâmetro ajustável, k_{ij} , para corrigir os desvios da não idealidade da mistura cujas propriedades não podem ser consideradas apenas como a soma das contribuições individuais dos componentes, já que as suas moléculas interagem entre si.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.24)$$

O parâmetro cruzado b_{ij} , que tem a característica de volume, pode ser determinado pela média aritmética dos parâmetros b_i dos componentes puros, adicionando um parâmetro ajustável, l_{ij} , para corrigir as diferenças de tamanho entre as moléculas, conforme a Equação (4.25).

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (4.25)$$

Os parâmetros de interação binária ou simplesmente parâmetros de interação, k_{ij} e l_{ij} , são determinados minimizando-se a diferença entre dados experimentais e calculados de propriedades de sistemas binários. Esses parâmetros são considerados parâmetros de ajuste e

não possuem significado físico rigoroso, podendo ser constantes, funções da temperatura, ou até funções da densidade da mistura. Assim, os parâmetros de interação de uma EDE estimados para um determinado sistema binário devem ser utilizados somente por esta EDE e para as faixas de temperatura e pressão consideradas. No presente trabalho, os parâmetros de interação são estimados a partir dos pontos experimentais de solubilidade.

O coeficiente de fugacidade usando a equação de Peng-Robinson e regra de mistura clássica é determinado pela Equação (4.26).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (1 - Z) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_i y_i a_{ij}}{a} - \frac{b_j}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad (4.26)$$

onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura, Z é o fator de compressibilidade da mistura, A e B são calculados pelas Equações (4.27) e (4.28).

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.27)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.28)$$

4.3.5. Regra de mistura LCVM

A combinação linear das regras de mistura de Vidal e Michelsen (LCVM) consiste em outra forma de calcular o termo atrativo da equação de estado cúbica acoplado ao modelo UNIFAC para o coeficiente de atividade (BOUKOUVALAS et al., 1994). A Equação (4.29) mostra a expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade usando a equação de Peng-Robinson e a regra de mistura LCVM.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{P(v-b)}{RT} - \frac{\bar{\alpha}_i}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v(1+\sqrt{2})b}{v(1-\sqrt{2})b} \right] \quad (4.29)$$

O parâmetro b é calculado pela regra de mistura linear clássica mostrada na Equação (4.30).

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (4.30)$$

Os demais termos da Equação (4.29) são calculados como segue:

$$\alpha = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M} \sum_i y_i \ln \frac{b}{b_i} + \sum_i y_i \alpha_i \quad (4.31)$$

$$\bar{\alpha}_i = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \ln \gamma_i + \frac{1-\lambda}{A_M} \left(\ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) + \alpha_i \quad (4.32)$$

onde A_V e A_M são as constantes referentes as regras de Vidal e Michelsen, respectivamente. Para a equação de Peng-Robinson $A_V = -0,623$ e $A_M = -0,53$. O coeficiente de atividade do componente i , γ_i , é calculado através do modelo de contribuição de grupo UNIFAC e λ é o parâmetro que determina as contribuições relativas das regras de mistura de Vidal e Michelsen. Neste trabalho λ foi estimado através do ajuste dos pontos experimentais de coeficiente de solubilidade do óleo de borage.

4.3.6. Função objetivo

Uma rotina computacional em linguagem Fortran foi desenvolvida para solucionar este problema e o método numérico simplex foi utilizado para estimar o(s) parâmetro(s) da regra

de mistura que minimizam a função objetivo apresentada na Equação (4.33)¹.

$$FO = \min \sum_{i=1}^{NEP} \frac{|C_i^{exp} - C_i^{cal}|}{C_i^{exp}} \quad (4.33)$$

onde FO é o valor da função objetivo, NEP é o número de pontos experimentais, C_i^{exp} é o coeficiente de solubilidade experimental e C_i^{cal} é o coeficiente de solubilidade calculado.

Um esquema da lógica de programação implementada para estimação dos parâmetros é mostrado na Figura 4.2.

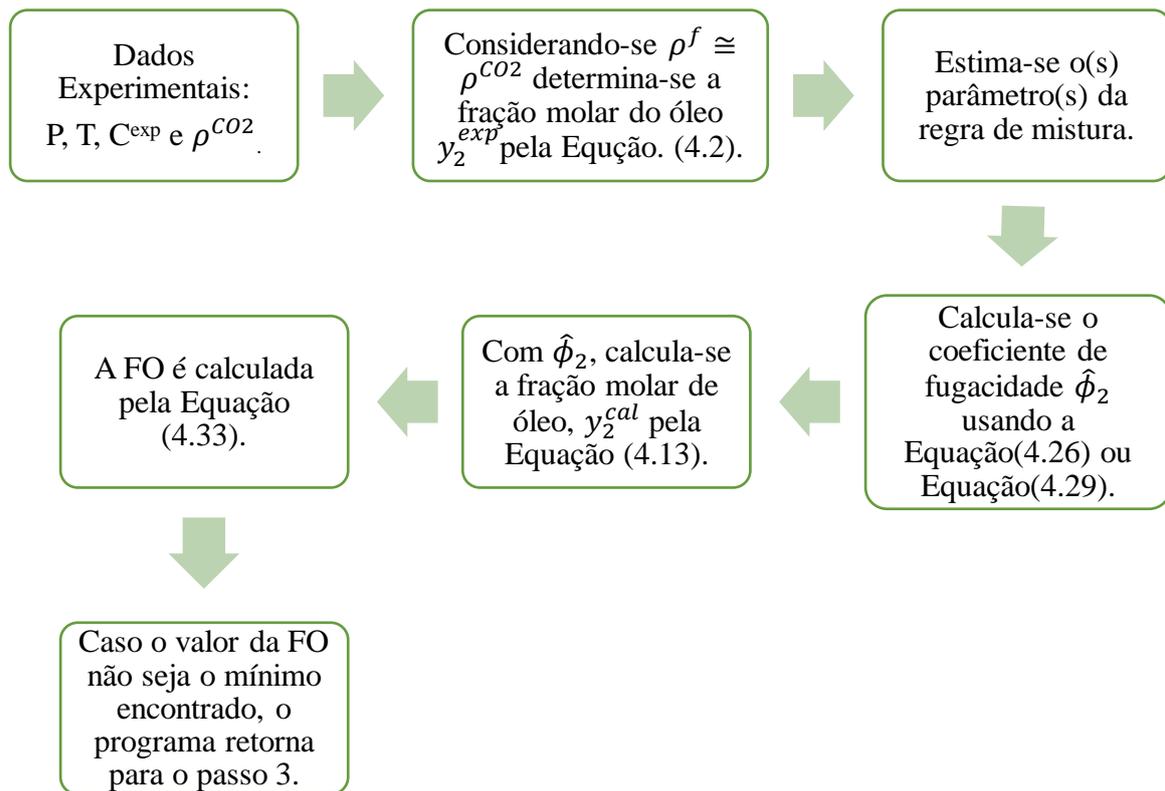


Figura 4.2. Diagrama de blocos das etapas para estimação de parâmetros.

¹ Para os pontos experimentais com coeficiente de solubilidade igual a zero calculou-se a função objetivo da seguinte forma: $FO = |C_i^{exp} - C_i^{cal}|$.

4.3.7. Predição da solubilidade

Sendo conhecidos temperatura, pressão e os parâmetros ajustáveis, calcula-se a solubilidade do óleo de borage, expressa em termos de fração molar. Na prática, este problema é extremamente sensível à estimativa inicial da fração molar do soluto, pois sua ordem de grandeza é muito pequena. Além disso, o critério de convergência para o programa é expresso em termos de fração molar para uma dada condição de temperatura e pressão como mostra a Equação (4.34).

$$\epsilon = \frac{|y_2^{estim} - y_2^{cal}|}{y_2^{cal}} \quad (4.34)$$

onde ϵ é o erro relativo entre o valor estimado e o calculado para a fração molar do óleo, y_2^{estim} é a fração molar do óleo de borage estimada e y_2^{cal} é a fração molar do óleo calculada pela Equação (4.13).

A predição da solubilidade também foi realizada em uma rotina computacional em linguagem Fortran com o método numérico simplex para determinar a fração molar do óleo. O diagrama de blocos para esse cálculo é mostrado na Figura 4.3.

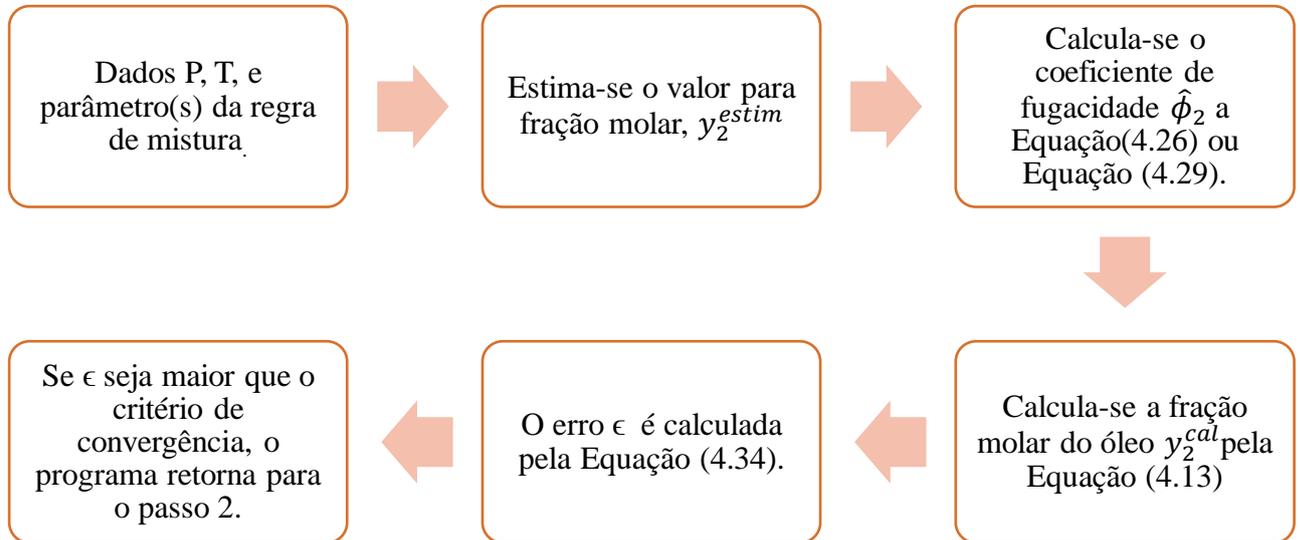


Figura 4.3. Fluxograma de blocos para predição da solubilidade.

4.4. RESULTADOS

Conforme descrito anteriormente, as propriedades dos ácidos graxos foram determinadas através dos métodos de contribuição de grupo e estão exibidas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Propriedades dos componentes do óleo de borage

Ácido graxo	T_c (K)	T_b (K)	P_c (atm)	v_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Z_c	ω
Oleico	932,9	754,5	13,6	1047	0,185	0,239
Linoleico	933,8	752,2	13,7	1039	0,185	0,241
γ-linolênico	935,2	749,9	13,8	1031	0,185	0,241

As propriedades do óleo, determinadas através do método pseudocrítico, e as propriedades do CO_2 estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Propriedades do óleo de borage e dióxido de carbono

	MM (g.mol ⁻¹)	T _c (K)	P _c (atm)	ω
Óleo de borage	280,29	934,0	13,67	0,240
CO ₂	44,01	304,2	72,830	0,224

4.4.1. Resultados obtidos pela regra de mistura clássica

A princípio, os parâmetros de interação foram considerados independentes da temperatura, sendo estimados para a faixa de 10 a 55 °C. Posteriormente foi feita a estimação dos parâmetros para cada temperatura.

4.4.1.1. Parâmetros independentes da temperatura

A regra de mistura clássica foi utilizada de duas formas: considerando um parâmetro de interação binária, k_{ij} , e dois parâmetros, k_{ij} e l_{ij} . Os erros relativos percentuais foram calculados utilizando-se a Equação (4.35)².

$$\Delta C (\%) = 100 \frac{|C_i^{exp} - C_i^{cal}|}{C_i^{exp}} \quad (4.35)$$

onde ΔC é o erro relativo percentual, C_i^{exp} é o coeficiente de solubilidade experimental e C_i^{cal} é o coeficiente de solubilidade calculado.

Os resultados obtidos com um único parâmetro ajustável, k_{ij} , para cada ponto experimental estão apresentados na Tabela 4.5. Observa-se que há diferenças significativas entre os dados de solubilidade experimentais e os calculados. O ajuste do modelo aos pontos experimentais da solubilidade usando o valor de $k_{ij}=0,018$ pode ser visualizado graficamente

² Para os pontos experimentais com coeficiente de solubilidade igual a zero calculou-se o erro da seguinte forma: $\Delta C (\%) = 100|C_i^{exp} - C_i^{cal}|$.

na Figura 4.4 e conclui-se que a utilização de um único parâmetro independente da temperatura não representa satisfatoriamente o sistema.

Tabela 4.5. Resultados para regra de mistura clássica com um parâmetro independente da temperatura ($k_{ij}=0,018$)

T (°C)	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-4}$ (mol)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	60	853,43	0,71	1,90	0,39	79,60
	100	913,00	0,52	2,80	0,30	89,22
	200	999,83	0,27	5,07	0,17	96,56
	300	1054,37	0,17	6,93	0,11	98,39
25	60	195,71	0,00	0,11	0,00	99,79
	100	780,07	1,59	1,75	0,79	54,89
	200	917,43	1,01	5,77	0,59	89,85
	300	987,35	0,67	9,87	0,42	95,78
40	60	153,47	0,00	0,00	0,00	0,01
	100	565,46	1,58	0,26	0,57	118,99
	200	827,47	2,54	4,39	1,33	69,61
	300	919,99	1,92	9,90	1,11	88,75
55	60	132,95	0,00	0,00	0,00	0,02
	100	325,84	0,17	0,13	0,04	72,44
	200	728,83	4,43	2,05	2,05	0,00
	300	849,99	4,26	9,96	2,28	77,08

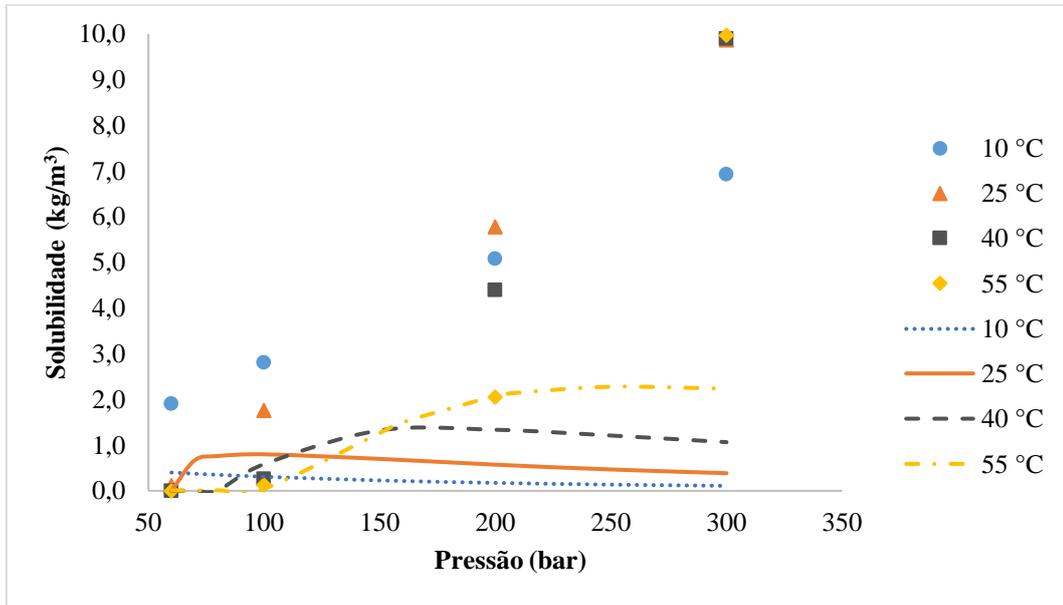


Figura 4.4. Ajuste obtido para um parâmetro ajustável ($k_{ij}=0,018$) independente da temperatura.

Os resultados obtidos pela estimação de dois parâmetros ajustáveis para a faixa de temperatura de 10 a 55 °C são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Resultados para regra de mistura clássica com dois parâmetros independentes da temperatura ($k_{ij}=0,214$ e $l_{ij}=0,339$)

T (°C)	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-3}$ (mol)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	60	856,22	0,13	1,90	0,71	62,69
	100	916,55	0,20	2,80	1,17	58,23
	200	1005,42	0,45	5,07	2,89	42,99
	300	1061,57	0,92	6,93	6,18	10,81
25	60	195,66	0,00	0,11	0,00	99,94
	100	782,46	0,21	1,75	1,03	40,95
	200	923,70	0,68	5,77	3,97	31,14
	300	997,33	1,57	9,87	9,87	0,00
40	60	153,47	0,00	0,00	0,00	0,01
	100	565,84	0,07	0,26	0,26	0,00
	200	832,06	0,79	4,39	4,15	5,55
	300	929,63	2,16	9,90	12,69	28,19
55	60	132,95	0,00	0,00	0,00	0,01
	100	325,85	0,01	0,13	0,01	90,52
	200	730,78	0,71	2,05	3,31	61,44
	300	859,12	2,64	9,96	14,30	43,57

Observa-se que os erros relativos percentuais, apesar de altos, são menores em relação ao ajuste obtido com um parâmetro apenas.

A Figura 4.5 exibe o ajuste a partir dessa abordagem. Observa-se que o ajuste obtido com dois parâmetros gera resultados qualitativamente muito mais coerentes quando comparados aos gerados com um único parâmetro. Entretanto, os valores de coeficiente de solubilidade encontrados usando dois parâmetros independentes da temperatura ainda divergem significativamente dos pontos experimentais.

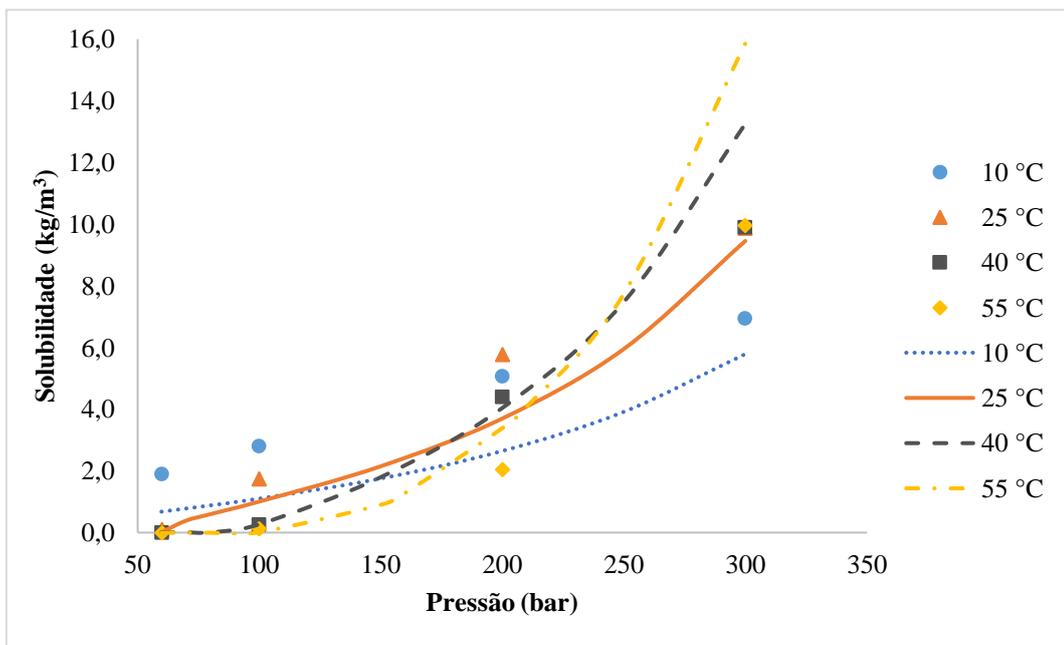


Figura 4.5. Ajuste obtido para dois parâmetros ajustáveis ($k_{ij}=0,214$ e $l_{ij}=0,339$) independentes da temperatura.

4.4.1.2. Parâmetros dependentes da temperatura

Diante dos resultados insatisfatórios obtidos para os parâmetros independentes da temperatura, a estimação destes foi realizada individualmente para cada temperatura. O erro relativo percentual foi calculado utilizando-se a Equação (4.35). A estimação de apenas um parâmetro, k_{ij} , para cada temperatura fornece os resultados mostrados na Tabela 4.7 e Figura

4.6. Observa-se que mesmo para cada temperatura, o emprego de um único parâmetro de interação não fornece um bom ajuste aos dados experimentais.

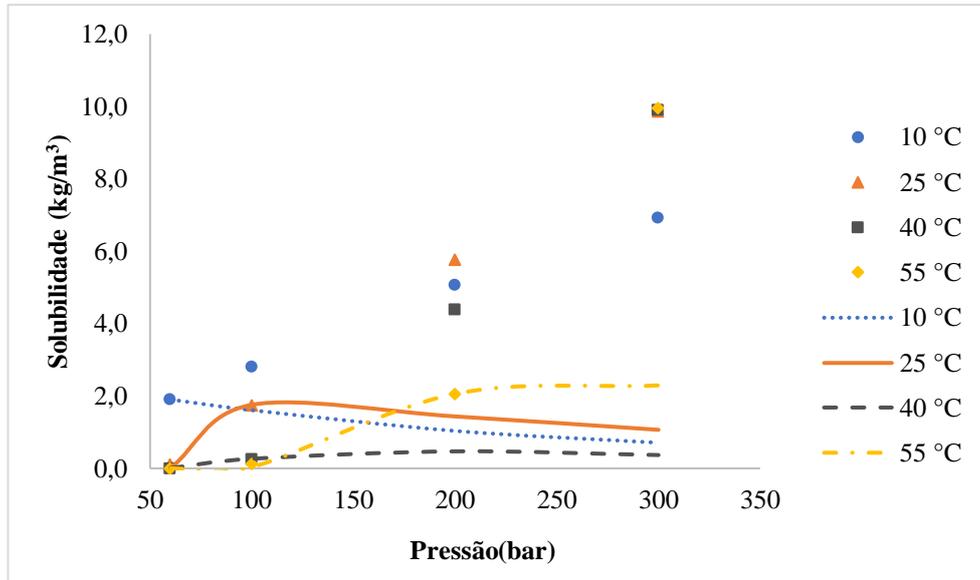


Figura 4.6. Ajuste da solubilidade para um parâmetro (k_{ij}) em função da temperatura.

Tabela 4.7. Resultados para estimação de um parâmetro (k_{ij}) em função da temperatura.

T (°C)	k_{ij}	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-4}$ (mol)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	-0,017	60	853,8	3,50	1,90	1,90	0,00
		100	913,4	2,77	2,80	1,60	42,68
		200	1000,2	1,63	5,07	1,03	79,63
		300	1054,8	1,06	6,93	0,71	89,82
25	-0,002	60	195,7	0,00	0,11	0,00	99,73
		100	780,3	3,53	1,75	1,75	0,00
		200	917,8	2,46	5,77	1,43	75,24
		300	987,7	1,70	9,87	1,06	89,29
40	0,046	60	153,5	0,00	0,00	0,00	0,01
		100	565,4	0,72	0,26	0,26	0,00
		200	827,0	0,89	4,39	0,47	89,33
		300	919,4	0,63	9,90	0,36	96,31
55	0,018	60	133,0	0,00	0,00	0,00	0,02
		100	325,8	0,17	0,13	0,04	72,44
		200	728,8	4,43	2,05	2,05	0,00
		300	850,0	4,26	9,96	2,28	77,08

Por outro lado, o emprego da regra de mistura clássica com dois parâmetros ajustáveis dependentes da temperatura fornece resultados bastante satisfatórios como pode ser visto na Tabela 4.8 e na Figura 4.7. De modo geral, os valores dos erros relativos percentuais são satisfatórios. Entretanto, alguns pontos apresentam erros relativos percentuais consideráveis, o que pode ser explicado pela ordem de grandeza extremamente baixa da fração molar do soluto.

Tabela 4.8. Resultados para estimação de dois parâmetros (k_{ij} e l_{ij}) em função da temperatura.

T (°C)	k_{ij} / l_{ij}	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-3}$ (mol)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	0,12 / 0,22	60	855,6	0,38	1,90	2,05	7,83
		100	915,7	0,48	2,80	2,80	0,00
		200	1003,9	0,73	5,07	4,62	8,81
		300	1059,5	1,03	6,93	6,93	0,01
25	0,16 / 0,27	60	195,7	0,00	0,11	0,00	99,90
		100	782,1	0,35	1,75	1,75	0,00
		200	922,6	0,87	5,77	5,06	12,34
		300	995,4	1,57	9,87	9,87	0,00
40	0,20 / 0,32	60	153,5	0,00	0,00	0,00	0,01
		100	565,8	0,07	0,26	0,26	0,00
		200	831,7	0,68	4,39	3,56	18,86
		300	928,9	1,69	9,90	9,90	0,00
55	0,26 / 0,38	60	133,0	0,00	0,00	0,00	0,01
		100	325,8	0,00	0,13	0,01	93,76
		200	730,9	0,44	2,05	2,05	0,00
		300	859,9	1,84	9,96	9,96	0,00

Conforme esperado, os erros relativos percentuais são menores em comparação com os obtidos para os parâmetros independentes da temperatura. Observa-se que na maioria dos casos há um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais. A exceção está no ponto correspondente à temperatura de 40°C e pressão de 300 bar, para o qual o valor calculado da solubilidade é de 12,93 kg/m³ ($y_2^{cal}=2,21 \times 10^{-3}$) e o valor experimental é 9,90 kg/m³

($y_2^{exp}=1,72 \times 10^{-3}$). Esse resultado mostra que a descrição desse sistema não é trivial uma vez que a fração molar do óleo em CO_2 é extremamente pequena e a diferença de tamanho entre as moléculas que compõem o óleo e as moléculas de CO_2 é grande.

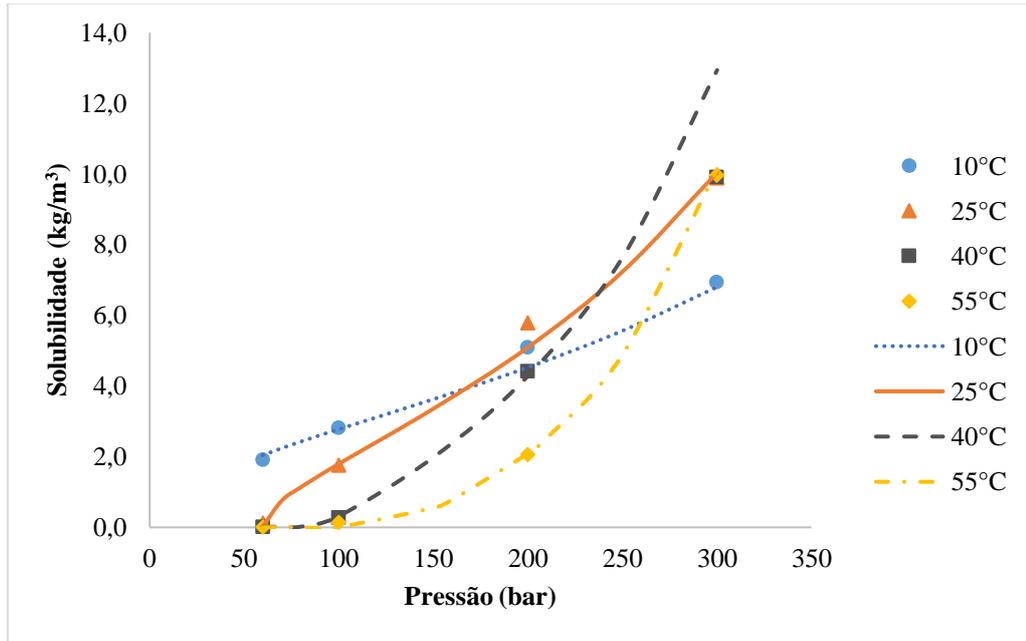


Figura 4.7. Ajuste da solubilidade usando k_{ij} e l_{ij} em função da temperatura.

Observa-se que os valores de k_{ij} e l_{ij} aumentam com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 4.8. Esta tendência permite obter uma correlação linear desses parâmetros em função da temperatura, para a faixa de 10 a 55 °C, pelas Equações (4.36) e (4.37).

$$k_{ij} = 0,0030 T(^{\circ}\text{C}) + 0,0849 \quad (4.36)$$

$$l_{ij} = 0,0035 T(^{\circ}\text{C}) + 0,1836 \quad (4.37)$$

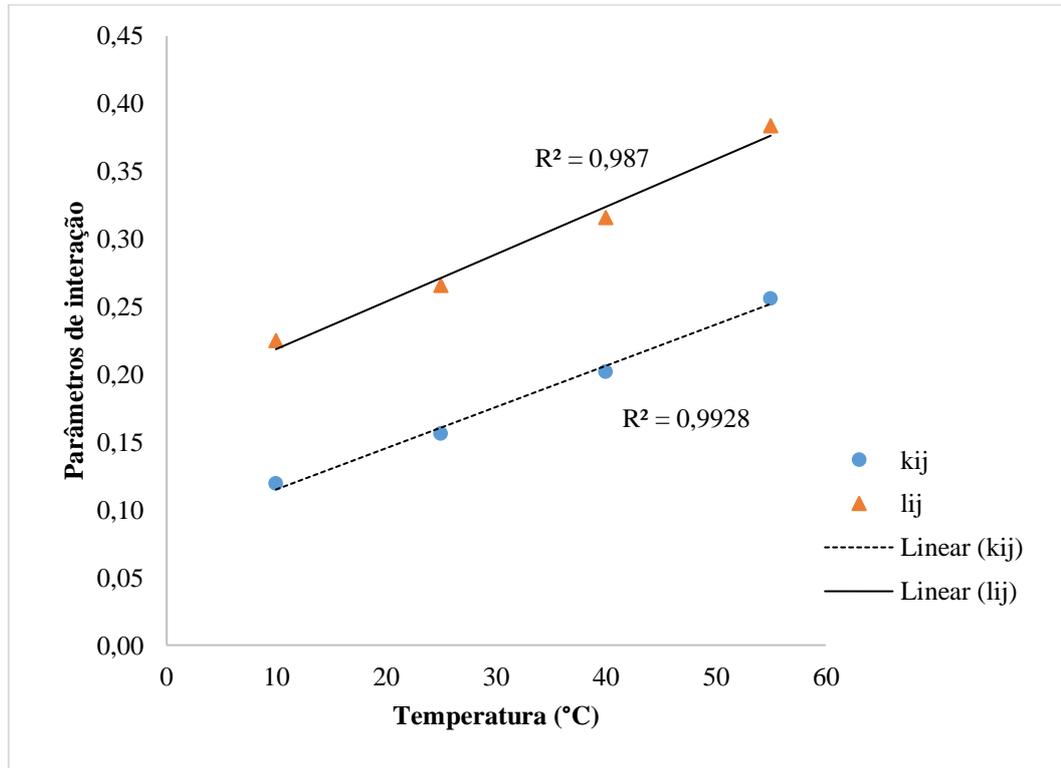


Figura 4.8. Relação dos parâmetros de interação binária com a temperatura

Para predição da solubilidade utilizou-se o critério de convergência com base no erro relativo para a fração molar do óleo, conforme mostrado na Equação (4.34). Os valores preditos da solubilidade empregando-se k_{ij} e l_{ij} estimados a partir das Equações (4.36) e (4.37) para temperaturas intermediárias (20 e 50 °C) são exibidos na Tabela 4.9. A Figura 4.9 mostra que o comportamento da solubilidade do óleo de borage para estas isotermas segue a tendência esperada em relação às isotermas experimentais.

Tabela 4.9. Predição da solubilidade usando dois parâmetros (k_{ij} e l_{ij}) em função da temperatura.

T (°C)	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-3}$ (mol)	C^{cal} (kg/m ³)
20	60	721,12	0,22	1,00
	70	760,28	0,28	1,34
	80	789,06	0,33	1,65
	100	832,01	0,42	2,21
	150	902,79	0,62	3,55
	200	950,79	0,83	5,01
	250	987,51	1,10	6,78
	300	1017,21	1,40	9,01
50	60	138,74	0,00	0,00
	70	176,88	0,00	0,00
	80	225,14	0,00	0,00
	100	376,04	0,00	0,02
	150	658,11	0,21	0,89
	200	765,39	0,56	2,72
	250	833,13	1,10	5,76
	300	883,41	2,00	11,07

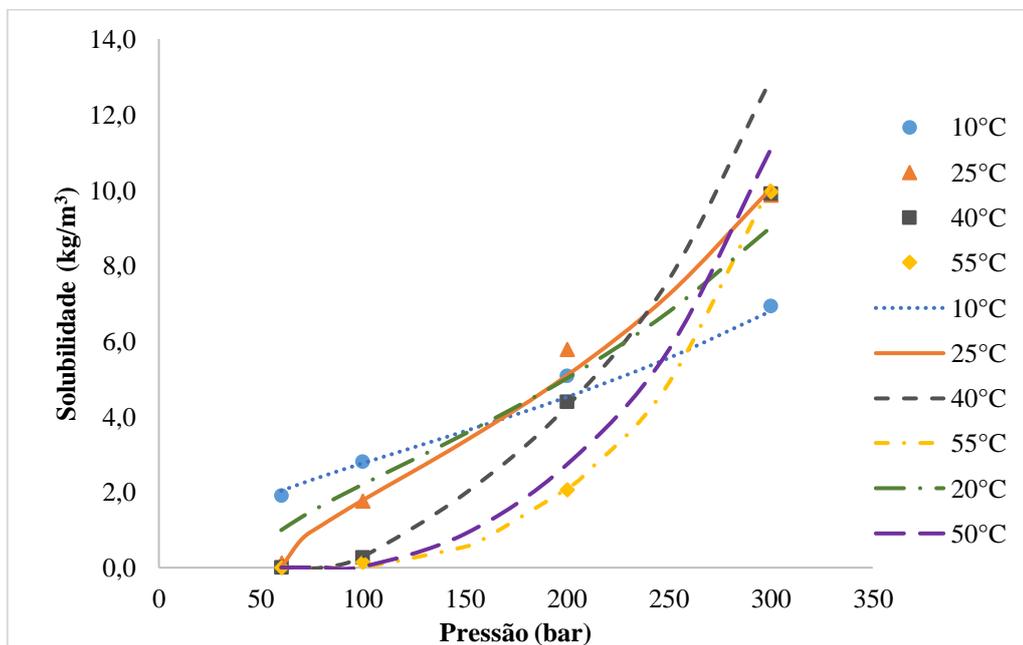


Figura 4.9. Comparação da predição da solubilidade para 20 e 50 °C em relação às isotermas experimentais.

Diante dos resultados obtidos com a regra de mistura clássica pode-se concluir que a correlação da solubilidade do óleo de borage em CO₂ denso não é satisfatória quando se emprega apenas um parâmetro ajustável. Em relação à utilização de dois parâmetros

ajustáveis, conclui-se que o comportamento do sistema só é satisfatoriamente descrito quando esses parâmetros são estimados para cada temperatura.

4.4.2. Resultados para regra de mistura LCVM

De modo semelhante ao estudo realizado com a regra de mistura clássica, inicialmente estimou-se um único valor do parâmetro λ para a faixa de temperatura de 10 a 55 °C. Posteriormente, fez-se a estimação do parâmetro para cada temperatura.

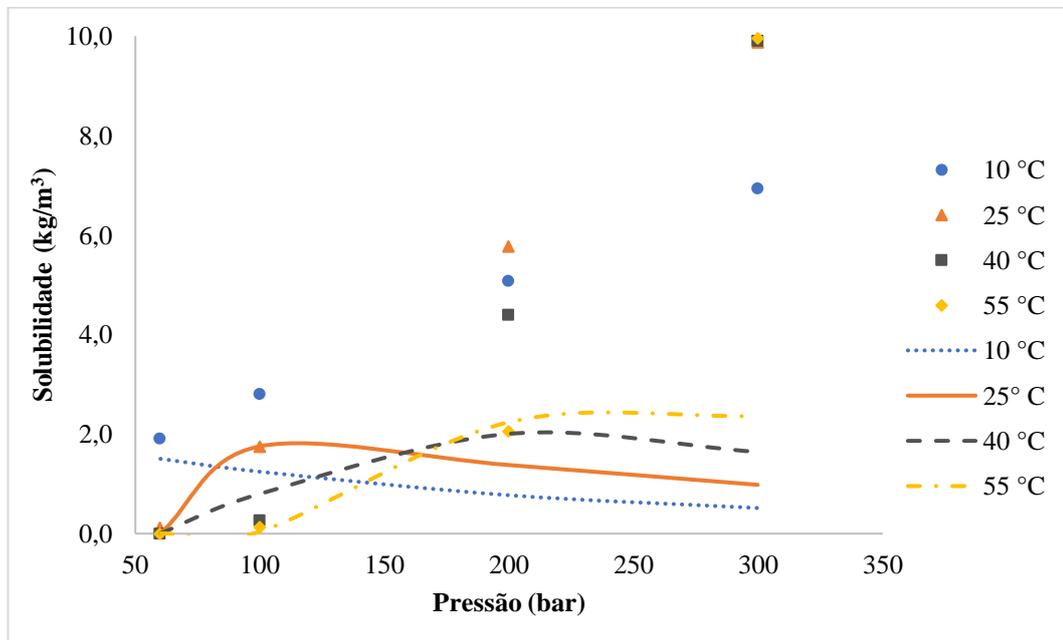
4.4.2.1. Parâmetro λ independente da temperatura

Seguindo-se a lógica de programação esquematizada na Figura 4.2, o parâmetro λ que pondera as contribuições das regras de combinação de Vidal e Michelsen foi estimado considerando-se simultaneamente todas as isotermas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.10 e os erros relativos percentuais foram calculados usando a Equação (4.35).

Observa-se que há diferenças significativas entre os valores calculados e os erros são bastante elevados, com valor médio igual a 63,73%. A Figura 4.10 exibe o gráfico desses resultados e confirma a ineficiência dessa abordagem para descrição do sistema CO₂-óleo de borage.

Tabela 4.10. Resultados para regra de mistura LCVM parâmetro independente da temperatura ($\lambda=0,21$).

T (°C)	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-4}$ (molar)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	60	853,75	2,76	1,90	1,50	21,12
	100	913,32	2,14	2,80	1,24	55,76
	200	1000,17	1,21	5,07	0,76	84,92
	300	1054,72	0,76	6,93	0,51	92,69
25	60	195,73	0,00	0,11	0,00	99,72
	100	780,29	3,53	1,75	1,75	0,00
	200	917,76	2,36	5,77	1,37	76,22
	300	987,73	1,56	9,87	0,97	90,12
40	60	153,47	0,00	0,00	0,00	0,01
	100	565,50	2,20	0,26	0,79	204,76
	200	827,64	3,81	4,39	2,00	54,50
	300	920,23	2,81	9,90	1,63	83,50
55	60	132,95	0,00	0,00	0,00	0,00
	100	325,84	0,18	0,13	0,04	70,94
	200	728,86	4,83	2,05	2,24	9,17
	300	850,04	4,41	9,96	2,36	76,26

Figura 4.10. Ajuste da solubilidade para a regra LCVM com λ independente temperatura.

4.4.2.2. *Parâmetro λ dependente da temperatura*

Diante do resultado insatisfatório para o parâmetro independente da temperatura, e na tentativa de obter resultados melhores, estimou-se λ para cada isoterma. Os valores calculados a partir dessa abordagem encontram-se na Tabela 4.11. Os erros relativos percentuais ainda são elevados e, apesar de haver uma redução do erro médio percentual (51,08%) em relação ao obtido com o parâmetro independente da temperatura, o resultado se mostra insatisfatório.

A Figura 4.11 exibe o comportamento dos valores calculados em relação aos pontos experimentais e confirma a ineficiência desse modelo para descrever o sistema.

Tabela 4.11. Resultados para regra de mistura LCVM com λ em função da temperatura

T (°C)	λ	P (bar)	ρ^f (kg/m ³)	$y_2^{cal} \cdot 10^{-4}$ (mol)	C^{exp} (kg/m ³)	C^{cal} (kg/m ³)	ΔC (%)
10	0,24	60	853,80	3,50	1,90	1,90	0,00
		100	913,38	2,74	2,80	1,59	43,21
		200	1000,24	1,57	5,07	1,00	80,30
		300	1054,79	1,00	6,93	0,67	90,35
25	0,21	60	195,73	0,00	0,11	0,00	99,72
		100	780,29	3,53	1,75	1,75	0,00
		200	917,76	2,36	5,77	1,37	76,22
		300	987,73	1,56	9,87	0,97	90,12
40	0,04	60	153,47	0,00	0,00	0,00	0,00
		100	565,35	0,72	0,26	0,26	0,00
		200	827,03	0,85	4,39	0,44	89,88
		300	919,34	0,56	9,90	0,32	96,74
55	0,20	60	132,95	0,00	0,00	0,00	0,00
		100	325,84	0,17	0,13	0,04	72,22
		200	728,83	4,43	2,05	2,05	0,00
		300	849,97	4,00	9,96	2,14	78,48

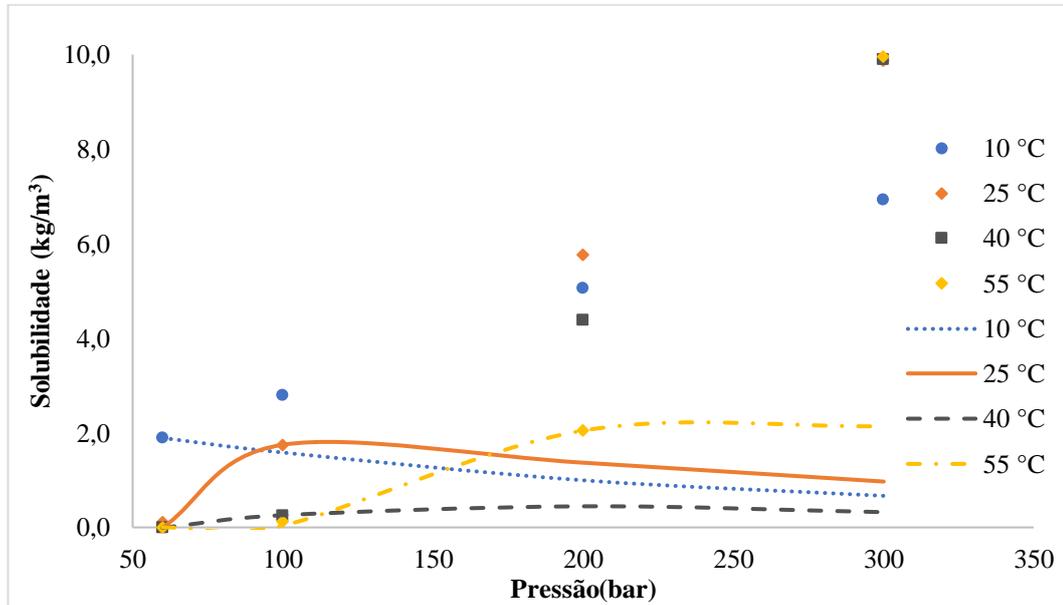


Figura 4.11. Ajuste para a regra LCVM com λ em função da temperatura

4.5. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

O estudo do sistema CO₂-óleo de borage teve o objetivo de prever as condições onde a solubilidade do óleo de borage no CO₂ é maior visando identificar as melhores condições para o processo de impregnação do poliuretano. A escassez de dados de equilíbrio de fases desse sistema impôs dificuldades para essa avaliação, deixando como alternativa a modelagem do sistema a partir de dados de coeficiente de solubilidade.

O emprego da equação de Peng-Robinson com regra de mistura clássica e dois parâmetros ajustáveis gerou resultados satisfatórios. A estimação dos parâmetros de interação binária, k_{ij} e l_{ij} , em função da temperatura levou a resultados melhores do que os alcançados com esses parâmetros independentes da temperatura e permitiu obter uma correlação para o cálculo desses parâmetros em outras temperaturas.

O cálculo da solubilidade usando a equação de Peng-Robinson, com a regra de mistura LCVM ou com a regra de mistura clássica e apenas um parâmetro, não fornece uma boa concordância com os dados experimentais. Estes resultados mostram que este sistema não pode ser descrito com apenas um parâmetro ajustável.

Portanto, os resultados encontrados para a estimação dos parâmetros da equação de Peng-Robinson usando duas regras de mistura mostram que a estrutura da regra não tem influência significativa na descrição do sistema, mas sim a quantidade de parâmetros ajustáveis. Uma explicação para esse desempenho é a natureza complexa da mistura e fração molar do óleo de borage em CO₂ extremamente pequena. Além disso, o cálculo das propriedades do óleo por métodos de contribuição de grupo é mais um fator que contribui para uma análise quantitativa menos precisa.

Entretanto, a partir dos parâmetros k_{ij} e l_{ij} estimados é possível fazer uma inferência confiável da solubilidade desse óleo em CO₂ a alta pressão para a faixa de temperatura estudada. Além disso, essa metodologia pode ser empregada para a avaliação de outros sistemas onde há escassez de dados de equilíbrio de fases e se deseja determinar os valores desses parâmetros para prever o comportamento nas condições de interesse.

**CAPÍTULO 5. MODELAGEM DO
EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA
ÓLEO DE BORAGE, DIÓXIDO DE
CARBONO E POLIURETANO A ALTA
PRESSÃO**

5.1. INTRODUÇÃO

Estudos sobre a influência de fluidos supercríticos no processamento de materiais poliméricos, tais como extração, impregnação de aditivos / bioativos em polímeros, misturas (blendas) poliméricas, formação de cristais, entre outros, vêm sendo realizados há algum tempo (Kazarian, 2000). A técnica de impregnação de polímeros com substâncias bioativas usando CO₂ supercrítico é vantajosa em relação a técnicas de convencionais devido a possibilidade de obter produtos livres de resíduos tóxicos. Além disso, a incorporação de fármacos em polímeros utilizando dióxido de carbono supercrítico pode ser realizada de maneira rápida e controlada.

A impregnação supercrítica é viável quando a substância bioativa (soluto) é solúvel no fluido supercrítico, que deve promover a expansão volumétrica do polímero, e o coeficiente de partição do soluto entre a fase polimérica e a fase fluida deve ser tal que permita o carregamento da matriz polimérica com quantidade suficiente de soluto (Kikic e Vecchione, 2003). O coeficiente de partição é uma medida da tendência do soluto se distribuir preferencialmente entre a fase polimérica e a fase fluida. Portanto, essa é uma propriedade termodinâmica fundamental para indicar a viabilidade do processo de impregnação.

Nos Capítulos 3 e 4 são apresentados estudos dos sistemas binários CO₂- poliuretano e CO₂-óleo de borage, respectivamente. No presente capítulo, é apresentado um estudo do equilíbrio de fases do sistema ternário poliuretano-CO₂-óleo de borage a alta pressão, tomando-se como base o cálculo do coeficiente de partição do óleo de borage entre as fases fluida e polimérica.

A determinação experimental do coeficiente de partição para esse sistema ternário não é uma tarefa trivial, pois depende da fração volumétrica do óleo na fase polimérica, de grande dificuldade para ser medida a alta pressão, e dados na literatura são extremamente escassos.

Dessa forma, o objetivo desse estudo é prever a distribuição do óleo de borage entre a fase polimérica e a fase fluida a partir de dados dos sistemas binários, utilizando a teoria do equilíbrio termodinâmico de fases. Dados experimentais de impregnação de óleo de borage em poliuretano referenciados nesse trabalho foram medidos pela aluna de doutorado em engenharia industrial da UFBA Cinara Vasconcelos, durante seu doutorado sanduíche no *Green and Sustainable LAB*, do Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Os dados experimentais inéditos fazem parte do conteúdo de um artigo submetido ao *Journal of Supercritical Fluids* (SILVA et al., 2015).

5.2. MÉTODOS

A modelagem e a predição do coeficiente de partição do soluto entre as fases polimérica e fluida pode ser realizada através de dados de solubilidade dos sistemas binários CO₂-soluto, polímero-CO₂ e polímero-soluto. Entretanto, a escassez de dados para esses sistemas dificulta esta análise e leva a aproximações que permitem fazer uma avaliação qualitativa dos fatores que influenciam a distribuição do soluto entre as fases.

Da definição de coeficiente de partição, tem-se:

$$K_i \equiv \frac{C_i^p}{C_i^f} \quad (5.1)$$

onde K_i é o coeficiente de partição do componente i , C_i^p é a concentração molar do componente i na fase polimérica e C_i^f é a concentração molar do componente i na fase fluida, rica em CO₂. A concentração molar é calculada conforme a Equação (5.2).

$$C_i = \frac{n_i}{V^{fase}} \quad (5.2)$$

sendo n_i o número de mols do componente i na fase e V^{fase} é o volume total da fase, que pode ser expresso pela Equação (5.3).

$$V^{fase} = \frac{n_{total}}{\rho^{fase}} \quad (5.3)$$

onde n_{total} é o número de mols total da fase e ρ^{fase} é a densidade molar da fase.

Dessa forma, podemos substituir a Equação (5.3) na Equação (5.2) e obter a Equação (5.4) correlacionado a concentração em termos de fração molar do componente i (y_i).

$$C_i = y_i \rho^{fase} \quad (5.4)$$

Portanto, para a fase fluida tem-se:

$$C_i^f = y_i^f \rho^f \quad (5.5)$$

onde ρ^f é a densidade da fase fluida rica em CO₂. Ao se trabalhar com polímero, devido à grande diferença entre a massa molecular do polímero e a massa molecular do outro componente, é mais adequado se utilizar o conceito de fração volumétrica do componente, ao invés de fração molar, definido na Equação (5.6).

$$\sigma_i = \frac{V_i}{V^{fase}} \quad (5.6)$$

onde σ_i é a fração volumétrica do componente i e V_i corresponde ao volume ocupado pelo componente i na fase polimérica e V^{fase} é o volume total da fase polimérica.

Substituindo-se a Equação (5.6) na Equação (5.2), obtém-se a Equação (5.7) para a fase polimérica.

$$C_i^p = \rho_i^p \sigma_i^p \quad (5.7)$$

onde, ρ_i^p é a densidade molar do componente i na fase polimérica, a qual foi aproximada para densidade do líquido puro saturado devido à ausência de dados experimentais dos volumes parciais molares do polímero e espécies que se difundem.

Portanto, a expressão do coeficiente de distribuição pode ser reescrita conforme a Equação (5.8).

$$K_i = \frac{\rho_i^p \sigma_i^p}{y_i^f \rho^f} \quad (5.8)$$

A fim de determinar a relação entre σ_i^p e y_i^f utiliza-se o critério de isofugacidade do componente i nas duas fases, conforme a Equação (5.9).

$$\hat{f}_i^p = \hat{f}_i^f \quad (5.9)$$

onde \hat{f}_i^p é a fugacidade de i na fase polimérica e \hat{f}_i^f é a fugacidade de i na fase fluida.

Para que se possa explicitar a composição das fases envolvidas no equilíbrio, é importante relacionar as fugacidades com atividade e coeficiente de fugacidade. O coeficiente de

atividade (γ_i^p) e o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i^f$) nas fases polimérica e fluida são definidos pelas Equações (5.10) e (5.11), respectivamente.

$$\gamma_i^p = \frac{\hat{f}_i^p}{x_i^p f_i^p} \quad (5.10)$$

$$\hat{\phi}_i^f = \frac{\hat{f}_i^f}{y_i^f P} \quad (5.11)$$

onde x_i^p é a fração molar de i na fase polimérica, f_i^p é a fugacidade do componente i puro, y_i^f é a fração molar de i na fase fluida e P é a pressão do sistema.

Assim, o critério de isofugacidade passa a ser expresso pela Equação (5.12).

$$\gamma_i^p x_i^p f_i^p = \hat{\phi}_i^f y_i^f P \quad (5.12)$$

O coeficiente de atividade está relacionado à atividade do componente i na fase polimérica pela Equação (5.13).

$$a_i^p = \gamma_i^p x_i^p = \Gamma_i^p \sigma_i^p \quad (5.13)$$

onde γ_i^p é o coeficiente de atividade do componente i em base molar na fase polimérica e Γ_i^p é o coeficiente de atividade do componente i em base volumétrica na fase polimérica.

A partir da Equação (5.12) pode-se reescrever a atividade em base volumétrica conforme expresso na Equação (5.14).

$$a_i^p = \Gamma_i^p \sigma_i^p = \frac{y_i^f \hat{\phi}_i^f P}{f_i^p} \quad (5.14)$$

A influência da pressão na fugacidade do componente i considerando temperatura e composição constante é expressa pela Equação (5.15).

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (5.15)$$

onde \bar{v}_i é o volume parcial molar do componente i na mistura (fase polimérica), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

A integração da Equação (5.15) entre a pressão de saturação e a pressão de interesse leva à expressão da fugacidade do componente i na fase polimérica em função da pressão para uma determinada temperatura, como mostra a Equação (5.16).

$$f_i^p = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{\bar{v}_i}{RT} (P - P_i^{sat}) \right] \quad (5.16)$$

onde φ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i puro na pressão de saturação na temperatura T , P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i na temperatura T . O termo exponencial é o chamado fator de Poynting ou fator de correção de Poynting e expressa a influência da pressão na fugacidade do componente na fase líquidas.

Substituindo-se a Equação (5.16) na Equação (5.14) obtém-se a Equação (5.17) para o cálculo da atividade do componente i .

$$a_i^p = \Gamma_i^p \sigma_i^p = \frac{\hat{\varphi}_i^f y_i^f P}{\varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{\bar{v}_i}{RT} (P - P_i^{sat}) \right]} \quad (5.17)$$

Dessa forma, pode-se substituir a relação $\frac{\sigma_i^p}{y_i^f}$ na Equação (5.8), para calcular o coeficiente de distribuição através da Equação (5.18).

$$K_i = \frac{\rho_i^p \hat{\varphi}_i^f P}{\rho^f \Gamma_i^p \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{\bar{v}_i}{RT} (P - P_i^{sat}) \right]} \quad (5.18)$$

O grande desafio está na determinação do coeficiente de atividade em base volumétrica (Γ_i^p). A teoria de Flory-Huggins é baseada no modelo de rede, que é bastante utilizado para descrição termodinâmica de soluções envolvendo polímeros. A expressão de Flory-Huggins para o cálculo da atividade de um solvente em um polímero que não apresentada ligações cruzadas (*cross-linked*) é dada pela Equação (5.19).

$$\ln a_1 = \ln(1 - \sigma_3) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \sigma_3 + \chi_{13} \sigma_3^2 \quad (5.19)$$

onde σ_3 é fração volumétrica do polímero, r é a razão entre o volume molar do polímero e do solvente, χ_{13} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Entretanto, a espuma de poliuretano estudada é um polímero reticulado (*cross-linked*) e uma expressão estendida para descrição da termodinâmica envolvendo esse tipo de polímero também foi desenvolvida por Flory (FLORY, 1969). A expressão para o cálculo da atividade do CO₂ (índice 1) em um polímero reticulado (*cross-linked*), índice 3, a partir desse modelo é apresentada na Equação (5.20). O índice 2 é reservado para o sistema ternário envolvendo dois penetrantes.

$$\ln a_1 = \ln(1 - \sigma_3) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \sigma_3 + \chi_{13} \sigma_3^2 + v_1 \left(\frac{v_e}{V_0}\right) \left(\sigma_3^{\frac{1}{3}} - \frac{\sigma_3}{2}\right) \quad (5.20)$$

onde v_1 é o volume molar do solvente, v_e é o número efetivo de cadeias na rede expressa em mol e V_0 é o volume do polímero não intumescido, ou seja, o seu volume original.

Para o sistema ternário, as atividades do CO₂ (1) e do óleo de borage (2) no polímero reticulado (3) são descritas pelas Equações (5.21) e (5.22) (SHIM, 1990).

$$\begin{aligned} \ln a_1 = \ln \sigma_1 + (1 - \sigma_1) - \sigma_2 \left(\frac{v_1}{v_2} \right) + (\chi_{12} \sigma_2 + \chi_{13} \sigma_3)(\sigma_2 + \sigma_3) \\ - \chi_{23} \left(\frac{v_1}{v_2} \right) \sigma_2 \sigma_3 + v_1 \left(\frac{v_e}{V_0} \right) \left(\sigma_3^{\frac{1}{3}} - \frac{\sigma_3}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \ln a_2 = \ln \sigma_2 + (1 - \sigma_2) - \sigma_1 \left(\frac{v_2}{v_1} \right) + (\chi_{21} \sigma_1 + \chi_{23} \sigma_3)(\sigma_1 + \sigma_3) \\ - \chi_{13} \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \sigma_1 \sigma_3 + v_2 \left(\frac{v_e}{V_0} \right) \left(\sigma_3^{\frac{1}{3}} - \frac{\sigma_3}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.22)$$

onde χ_{ji} é definido por:

$$\chi_{ji} = \chi_{ij} \left(\frac{v_j}{v_i} \right) \quad (5.23)$$

A fração volumétrica para o sistema binário é calculada da seguinte forma:

$$\sigma_1 = \frac{\frac{\Delta V}{V_0}}{\frac{\Delta V}{V_0} + 1} \quad (5.24)$$

onde ΔV é a variação de volume da fase polimérica devida à assimilação do solvente supercrítico.

Para o sistema ternário as frações volumétricas dos penetrantes 1 e 2 são dadas por (SHIM, 1990):

$$\sigma_1 = \frac{\frac{\Delta V}{V_0}}{\frac{\Delta V}{V_0} + S_2 \left(\frac{\rho_3}{\rho_2} \right) + 1} \quad (5.25)$$

$$\sigma_2 = \frac{S_2 \left(\frac{\rho_3}{\rho_2} \right)}{\frac{\Delta V}{V_0} + S_2 \left(\frac{\rho_3}{\rho_2} \right) + 1} \quad (5.26)$$

onde S_2 corresponde à sorção, em gramas do soluto (óleo de borage) por grama de polímero, ρ_2 é a densidade do óleo de borage e ρ_3 é a densidade do polímero (poliuretano).

O parâmetro de Flory-Huggins é geralmente determinado a partir de experimentos de expansão volumétrica de polímeros reticulados (*cross-linked*), ou seja, polímeros insolúveis devido à estas ligações cruzadas (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009). Uma alternativa à escassez de dados desse tipo para os sistemas binários de interesse consiste em utilizar modelos baseados em métodos de contribuição de grupos quando a estrutura das espécies envolvidas é conhecida.

O parâmetro de interação polímero-solvente (χ) pode ser relacionado com o parâmetro de solubilidade (δ) definido pela teoria de Scatchard-Hildebrand, conforme mostra a Equação (5.27) (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

$$\chi \approx 0,34 + \frac{v_s}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (5.27)$$

onde v_s é o volume molar do solvente, e δ_p e δ_s são os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, respectivamente.

Como o processo de impregnação é realizado em condições supercríticas, o parâmetro de solubilidade do CO₂ nessas condições é normalmente determinado pela Equação (5.28) proposta por Giddings *et al.* (1968).

$$\delta_1 = 0,326(P_c)^{0,5} \frac{\rho_r}{\rho_{r(liq)}} \quad (5.28)$$

onde δ_1 é o parâmetro de solubilidade do CO₂ em (cal/cm³)^{0,5}, P_c é a pressão crítica do gás em psia, ρ_r é a densidade reduzida, definida como ρ_1/ρ_c , onde ρ_1 é a densidade do CO₂ e ρ_c é a densidade crítica do CO₂, e $\rho_{r(liq)}$ é a densidade reduzida do CO₂ em seu ponto normal de ebulição, que é igual a 2,66 (GIDDINGS *et al.*, 1968).

Conhecendo-se os valores dos parâmetros de Flory-Huggins dos sistemas binários, as Equações (5.21) e (5.22) podem ser utilizadas para determinação da atividade do CO₂ e óleo de borage, respectivamente, no sistema ternário CO₂-óleo de borage-poliuretano. Dessa forma, a predição do coeficiente de distribuição do óleo de borage em poliuretano e dióxido de carbono a alta pressão pode ser realizada.

A Figura 5.1 exibe de forma esquemática o procedimento de cálculo empregado para a obtenção dos parâmetros de interação dos sistemas binários. A fração molar pequena do óleo de borage em CO₂ e a ausência de dados de equilíbrio de fases para o sistema binário poliuretano-óleo de borage dificulta a obtenção dos parâmetros de interação desses sistemas, que podem ser determinados alternativamente pelo emprego de métodos baseados em contribuição de grupos, que permitem uma avaliação qualitativa dos sistemas estudados.

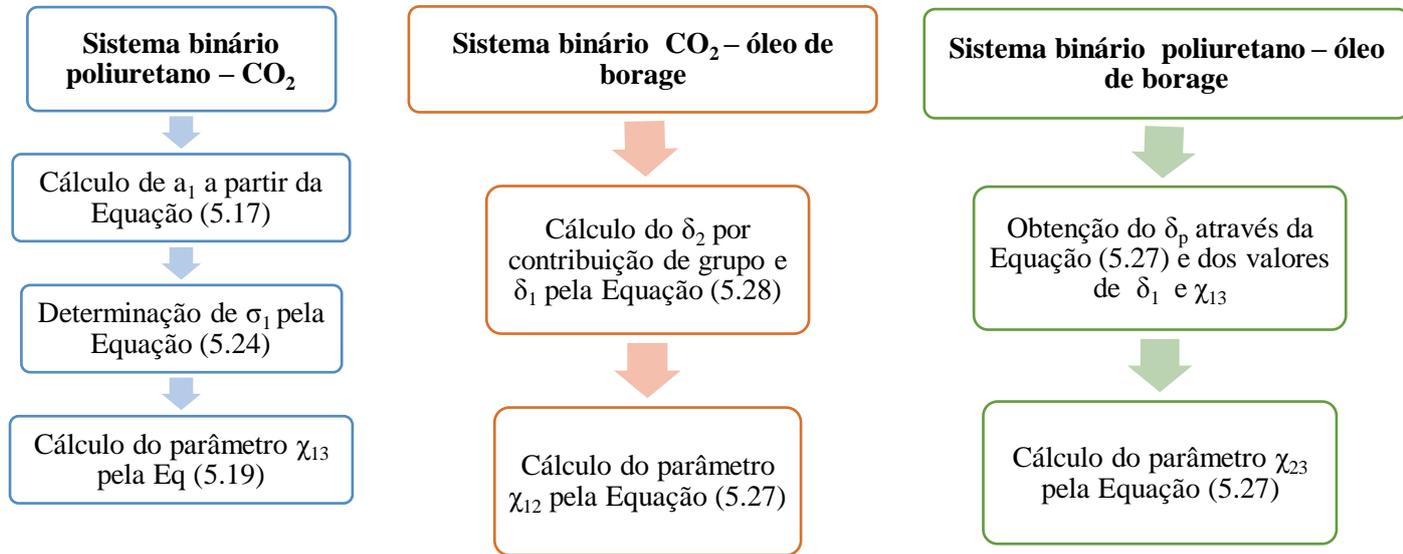


Figura 5.1. Metodologia de cálculo do parâmetro de Flory-Huggins para os sistemas binários

O grande desafio para o cálculo do coeficiente de partição do óleo de borage entre as fases fluida e polimérica está na determinação preditiva do grau de sorção desse óleo em poliuretano (S_2). A Equação (5.17) poderia ser utilizada em conjunto com a Equação (5.22) para determinação de S_2 , entretanto, conforme apresentado no Capítulo 4, a fração molar do óleo na fase fluida é baixa e, conseqüentemente, o valor do $\hat{\phi}_2$ é também baixo, e ambos inviabilizam essa abordagem. Assim, uma maneira de superar esse obstáculo é o cálculo da atividade do CO_2 (a_1) pela Equação (5.17) e determinar S_2 através da Equação (5.21).

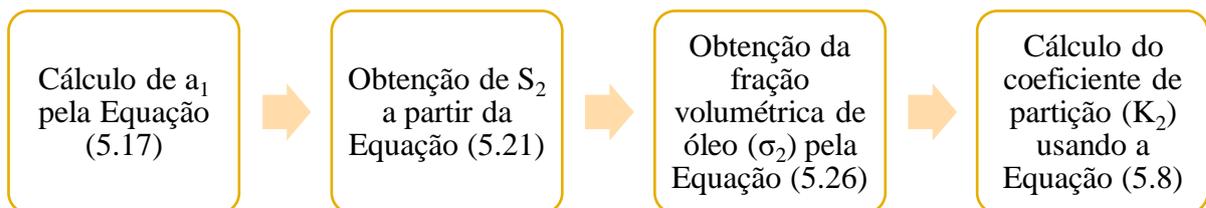


Figura 5.2. Metodologia de cálculo do coeficiente de partição do óleo de borage.

A Figura 5.2 mostra de forma esquemática o procedimento de cálculo para determinação de do coeficiente de partição do óleo de borage entre as fases polimérica e fluida (K_2).

5.3. RESULTADOS

Conforme o diagrama esquemático da Figura 5.1, serão apresentados inicialmente os cálculos dos parâmetros de Flory-Huggins para os sistemas binários CO₂-poliuretano, CO₂-óleo de borage e óleo de borage-poliuretano. Posteriormente, é feito um estudo do coeficiente de partição do CO₂ puro entre as fases fluida e polimérica. E por fim são apresentados os valores calculados do coeficiente de partição do óleo de borage para o sistema ternário CO₂-óleo de borage-poliuretano, seguindo a metodologia apresentada na Figura 5.2.

5.3.1. Sistema binário CO₂-Poliuretano

O estudo do sistema binário CO₂-poliuretano objetiva determinar o parâmetro de interação de Flory-Huggins. Conforme esquematizado na Figura 5.1, a atividade do CO₂ foi calculada através da Equação (5.17) que envolve o cálculo das variáveis P_1^{sat} , $\hat{\phi}_1^f$, ϕ_1^{sat} e \bar{v}_1 . O cálculo foi feito para as temperaturas de 35 e 55 °C e pressões de 1 a 300 bar, pois os dados experimentais do coeficiente de partição do óleo de borage foram obtidos nessas faixas de temperatura e pressão.

A pressão de saturação do CO₂ foi calculada por extrapolação da curva de pressão de vapor para condições acima da temperatura crítica, pela Equação (5.29) (SHIM, 1990).

$$\log_{10} P = 4,703 - 863,2/T \quad (5.29)$$

onde P corresponde à pressão de saturação, em bar, e T é a temperatura, em Kelvin.

O volume parcial molar do CO₂ na fase polimérica (\bar{v}_1) foi considerado como sendo igual ao volume molar do CO₂ líquido saturado e calculado através da Equação (5.30) (Shim, 1990).

$$v_1^L \left(\text{cm}^3 / \text{mol} \right) = 45,787 - 0,001187 T + 0,0006651 T^2 \quad (5.30)$$

onde v_1^L é o volume molar do CO₂ líquido saturado na temperatura T , em °C.

Os coeficientes de fugacidade φ_1^{sat} e $\hat{\varphi}_1^f$ foram determinados usando-se a equação de estado de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), sendo que $\hat{\varphi}_1^f$ é igual ao coeficiente de fugacidade do CO₂ puro a P e T do sistema. Em alguns casos, o fator de Poynting e os coeficientes de fugacidade são desconsiderados, expressando-se a atividade como sendo apenas a razão da pressão do sistema e da pressão de saturação da espécie. Uma avaliação da influência desses termos foi feita para verificar as condições em que se podem aplicar simplificações sem introduzir grandes erros.

A Figura 5.3 mostra o comportamento de a_1 em função da pressão à temperatura de 35°C com simplificações da Equação (5.17) e a expressão completa. Observa-se que a atividade pode ser considerada como P/P_1^{sat} para pressões até 89 bar, a partir daí divergindo significativamente para pressões mais altas. Simplificações considerando-se, além do termo P/P_1^{sat} , a razão $\varphi_1/\varphi_1^{sat}$ ou o fator de correção de Poynting não trazem resultados satisfatórios para pressões abaixo de 89 bar e também divergem do resultado alcançado usando a Equação (5.17) para altas pressões.

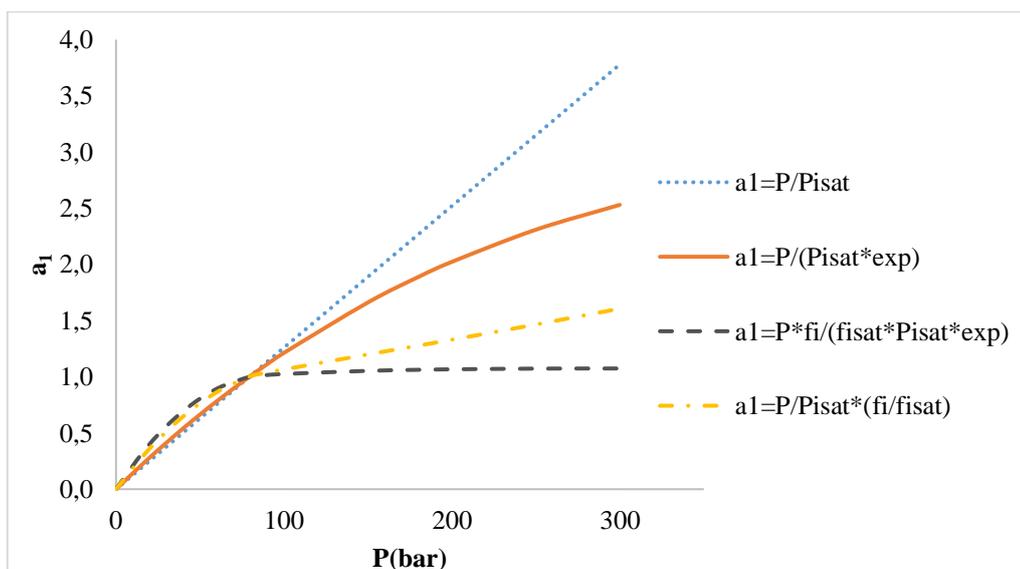


Figura 5.3. Influência dos termos da Equação (5.17) na atividade do CO₂ em função da pressão a 35°C.

A 55°C o comportamento é semelhante ao obtido a 35°C, sendo a simplificação da equação para o cálculo da atividade como P/P_1^{sat} válida para pressões baixas, conforme mostra a Figura 5.4. As demais simplificações trazem erros tanto a baixas quanto a altas pressões. Como as condições estudadas são a altas pressões, consideraram-se todos os termos da Equação (5.17) para o cálculo da atividade do CO₂.

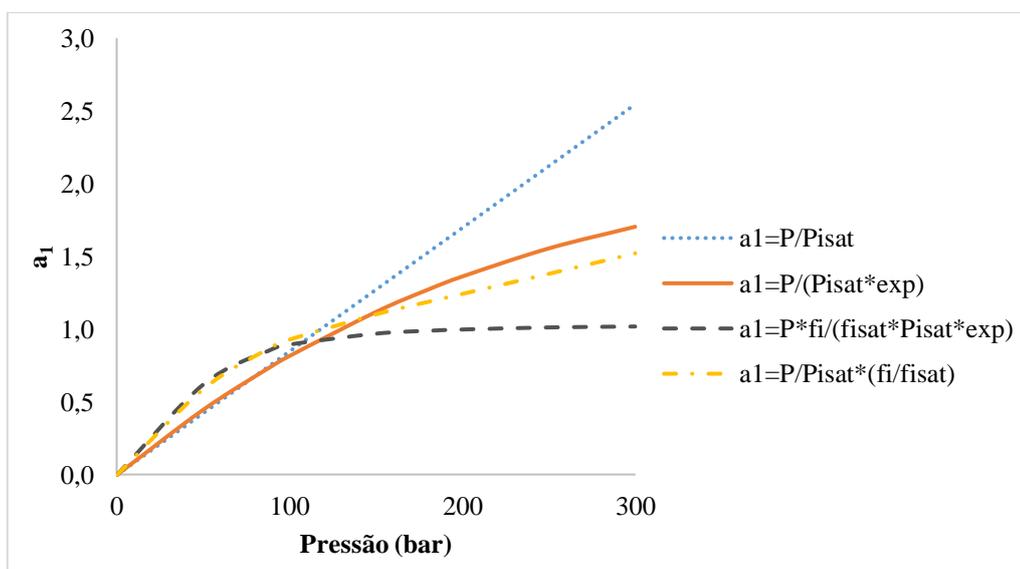
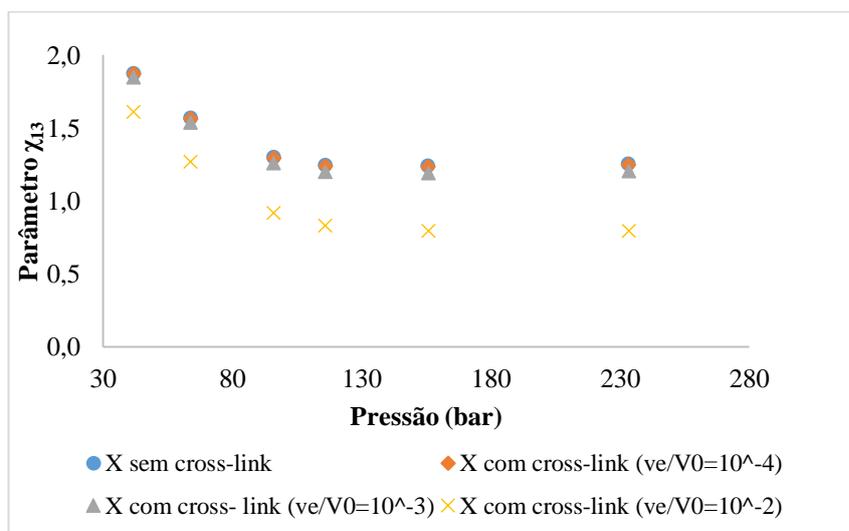


Figura 5.4. Influência dos termos da Equação (5.17) na atividade do CO₂ em função da pressão a 55°C.

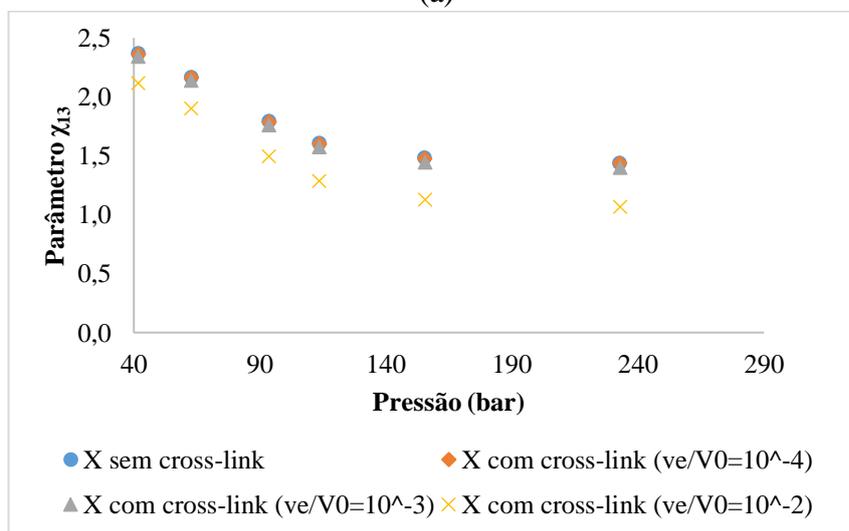
De posse dos valores de atividade do CO₂, o parâmetro χ_{13} pode ser determinado através da Equação (5.20). A fração volumétrica do poliuretano (σ_3) é experimentalmente obtida através de medidas da sua expansão volumétrica em contato com o CO₂ e o número efetivo de cadeias na rede (ν_e) depende da estrutura molecular do polímero. Entretanto, a ausência de dados de expansão volumétrica da espuma de poliuretano em contato com o dióxido de carbono e a ausência de informações sobre a estrutura molecular desse polímero utilizado nos ensaios de impregnação dificultam este cálculo.

Briscoe e Kelly (1996) determinaram experimentalmente a expansão volumétrica para três tipos de elastômeros de poliuretano (PU 55, PU 70 e PU 90 expostos a CO₂ para uma faixa de pressão de 0 a 230 bar na temperatura de 42 °C. Essa série de elastômeros de poliuretano diferenciam-se pelo teor de segmentos rígidos que possuem, tendo o PU 55 a menor quantidade de segmentos rígidos. Com base nos dados de expansão linear versus pressão, determinaram-se os as frações volumétricas do poliuretano (σ_3) e os parâmetros de interação de Flory-Huggins para esses três tipos de borracha de poliuretano foram calculados pela Equação (5.20), com o intuito de avaliar a ordem de grandeza desses parâmetros.

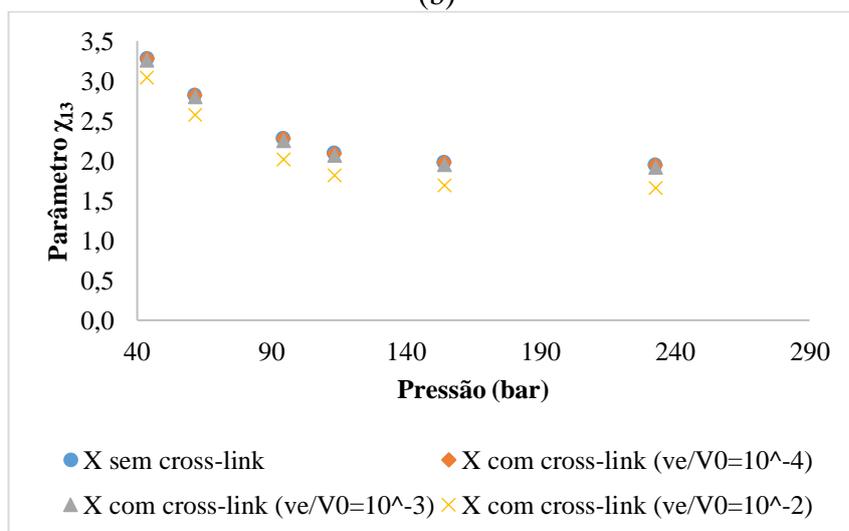
A consideração do termo que leva em conta a estrutura reticulada do polímero (*cross-link*) na Equação (5.20) requer informações sobre a estrutura polimérica para determinar o número efetivo de cadeias na rede (ν_e). A escassez de dados dessa natureza limita a determinação precisa do parâmetro de Flory-Huggins. Apesar disso, a avaliação da influência desse termo nos valores obtidos para χ_{13} foi realizada e pode ser vista na Figura 5.5.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5. Parâmetro χ_{13} em função da pressão para PU 55 (a), PU 70 (b), PU 90 (c)

A influência do número efetivo de cadeias na rede (ν_e) é pequena para ordens de grandeza de 10^{-4} a 10^{-3} , sendo mais significativa a partir de 10^{-2} . Para o poliuretano com maior grau de dureza (PU 90) a influência desse termo é ainda menor em comparação aos polímeros menos rígidos (PU 55 e PU 70). Este resultado pode ser explicado pelo menor grau de expansão sofrida pelo PU 90, e conseqüentemente menor variação da fração volumétrica, como pode ser visto na Tabela 5.1.

O efeito plastificante corresponde à mudança das propriedades mecânicas do polímero, como abaixamento da sua temperatura de transição vítrea (T_g), devido à inserção de moléculas de baixo peso molecular na matriz polimérica. Até cerca de 130 bar, o efeito plastificante causado pelo CO₂ predomina em relação ao efeito de pressurização do meio, favorecendo a sorção do CO₂. Acima desse valor, o efeito da pressurização do sistema comprime as cadeias poliméricas e predomina em relação ao efeito plastificante, diminuindo o volume livre disponível e reduzindo a mobilidade molecular (BRISCOE; KELLY, 1996).

Esses efeitos se refletem no valor do parâmetro de Flory-Huggins, conforme mostra a Tabela 5.1 (valores obtidos sem considerar o *cross-link*). O aumento da pressão até 130 bar contribui para a diminuição do parâmetro de Flory-Huggins, indicando um maior grau de sorção do CO₂ no poliuretano. Acima de 130 bar, o efeito da pressão predomina em relação ao efeito plastificante, e o parâmetro χ_{13} permanece aproximadamente constante, já que a fração volumétrica do CO₂ varia pouco. Este comportamento é percebido nos três tipos de poliuretano e é consistente com a teoria.

Tabela 5.1. Dados de expansão volumétrica de elastômeros de poliuretano em CO₂ a 42°C.

Poliuretano	P (bar)	ΔV (mm ³)	$\Delta V/V_0$	σ_1	σ_3	χ_{13}^3
PU 55	42	25,45	0,05	0,05	0,95	1,88
	64	56,13	0,11	0,10	0,90	1,57
	96	123,31	0,24	0,19	0,81	1,30
	116	147,67	0,29	0,22	0,78	1,24
	156	168,51	0,33	0,25	0,75	1,24
	233	177,98	0,35	0,26	0,74	1,25
PU 70	42	14,08	0,03	0,03	0,97	2,36
	63	25,50	0,05	0,05	0,95	2,16
	94	53,24	0,10	0,09	0,91	1,79
	114	74,27	0,15	0,13	0,87	1,60
	155	99,76	0,19	0,16	0,84	1,48
	233	114,91	0,22	0,18	0,82	1,44
PU 90	44	4,97	0,01	0,01	0,99	3,28
	62	11,31	0,02	0,02	0,98	2,82
	95	27,01	0,05	0,05	0,95	2,28
	113	35,71	0,07	0,07	0,93	2,09
	154	43,82	0,09	0,08	0,92	1,98
	233	47,68	0,09	0,09	0,91	1,94

Fonte dos dados experimentais: (BRISCOE; KELLY, 1996)

O interesse desse trabalho é determinar o parâmetro de interação do CO₂ com a mesma membrana de poliuretano utilizada nos estudos de sorção/dessorção de CO₂ apresentada no Capítulo 3. Contudo, devido à ausência de dados experimentais de inchamento desse poliuretano e à escassez de informações sobre a estrutura molecular do mesmo, utilizou-se uma metodologia alternativa para determinação aproximada do parâmetro χ_{13} com base nas quantidades de CO₂ sorvidas pela membrana para diferentes condições.

As quantidades de CO₂ assimiladas na espuma de poliuretano (M_0) foram determinadas previamente no Capítulo 3 para as temperaturas de 35 e 55 °C e estão apresentadas na Tabela 5.2. A massa de CO₂ foi convertida em termos de volume de CO₂, utilizando-se o volume molar do CO₂ líquido na temperatura do sistema obtido pela Equação (5.30). Este valor foi estimado como a variação do volume sofrida pela amostra de poliuretano (ΔV).

³ Os valores de χ_{13} foram obtidos sem considerar o termo da Equação (5.19) referente ao *cross-link*.

Tabela 5.2. Parâmetros χ_{13} obtidos a partir de dados de sorção/dessorção de CO₂ em espuma de poliuretano.

T (°C)	P (bar)	M ₀ (g)	ΔV (cm ³)	$\Delta V/V_0$	σ_1	σ_3	χ_{13}
35	89	0,50	0,52	0,16	0,14	0,86	1,53
	113	0,56	0,59	0,18	0,15	0,85	1,50
	189	0,78	0,83	0,25	0,20	0,80	1,35
55	149	0,34	0,37	0,11	0,10	0,90	1,77
	198	0,41	0,44	0,13	0,12	0,88	1,69
	300	0,49	0,53	0,16	0,14	0,86	1,63

Os parâmetros de Flory-Huggins foram determinados através da Equação (5.20) desprezando-se o termo referente ao *cross-link*. Observa-se uma variação linear desse parâmetro com a fração volumétrica de CO₂ para as temperaturas de 35 e 55 °C, como mostra a Figura 5.6. Uma relação linear entre os parâmetros de interação (χ_{13}) e as frações volumétricas de CO₂ foi determinada para cada temperatura, conforme as Equações (5.31) e (5.32).

$$\chi_{13}(35^{\circ}\text{C}) = -2,8392\sigma_1 + 1,9248 \quad (5.31)$$

$$\chi_{13}(55^{\circ}\text{C}) = -3,7055\sigma_1 + 2,1405 \quad (5.32)$$

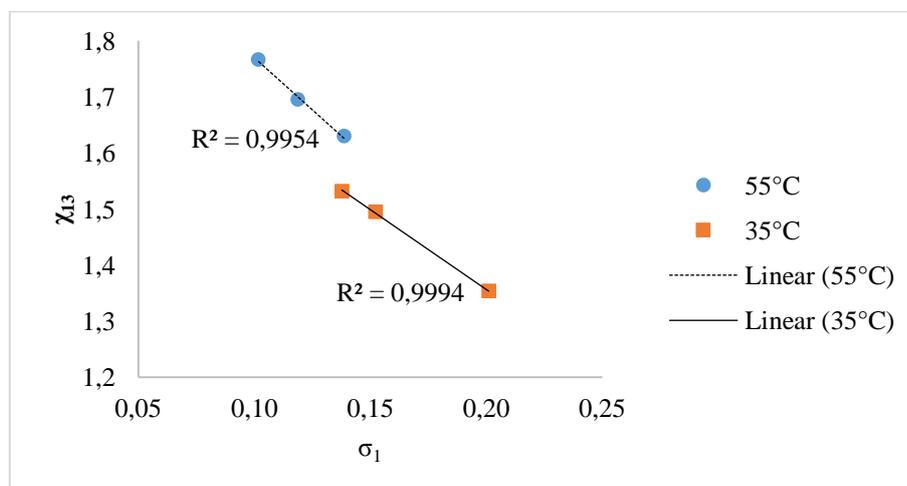


Figura 5.6. Parâmetro χ_{13} em função da fração volumétrica de CO₂, obtido através de dados de sorção/dessorção de CO₂ em poliuretano.

Portanto, percebe-se que a ordem de grandeza para os parâmetros χ_{13} determinados com essa metodologia alternativa é a mesma dos obtidos para os elastômeros de poliuretano PU 55, PU 70 e PU 90, para os quais há dados de expansão volumétrica. Além disso, o comportamento levemente decrescente desse parâmetro em função da pressão para cada isoterma, como mostrado na Tabela 5.2, também está de acordo com o observado para os elastômeros PU 55, PU 70 e PU 90 a pressões mais altas.

5.3.2. Sistema binário CO₂-óleo de borage

Devido à ausência de dados de expansão volumétrica do sistema binário CO₂-óleo de borage ou dados de equilíbrio líquido-vapor, a determinação do parâmetro χ_{12} foi realizada de maneira alternativa por métodos de contribuição de grupo. Conforme esquematizado na Figura 5.1, o parâmetro de interação de Flory-Huggins desse sistema foi obtido de forma aproximada a partir dos valores dos parâmetros de solubilidade (δ) das espécies envolvidas pelo emprego da Equação (5.27).

Apesar de esses resultados apresentarem baixa precisão, esta abordagem permite uma avaliação qualitativa do sistema. Vale ressaltar que neste caso, mesmo não envolvendo um polímero, trata-se do parâmetro de interação polímero-solvente em termos de parâmetro de solubilidade (conceito básico de solução regular), que pode ser expresso em qualquer sistema mesmo não envolvendo explicitamente polímero.

O parâmetro de solubilidade do CO₂ supercrítico (δ_I) foi determinado pela expressão proposta por Giddings, Equação (5.28). A densidade do CO₂ (ρ_1) foi obtida a partir da equação de estado cúbica de Peng-Robinson (ver Capítulo 4). Os valores encontrados para δ_I estão na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetro de solubilidade do CO₂.

T (°C)	P (bar)	ρ_1 (g/cm³)	ρ_r	δ_1 (MPa)^{0,5}
35	89	0,65	1,39	11,37
	113	0,75	1,60	13,12
	189	0,85	1,81	14,87
55	149	0,65	1,39	11,37
	198	0,75	1,60	13,12
	300	0,85	1,81	14,87

O parâmetro de solubilidade do óleo de borage (δ_2) foi determinado através do método de contribuição de grupo proposto por Fedors (1974) (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009). Como o óleo de borage é constituído por uma mistura de ácidos graxos (oleico, linoleico e γ -linolênico), o parâmetro δ_2 foi determinado pelo somatório dos parâmetros de cada ácido ponderado pela sua fração molar. As contribuições de cada ácido graxo e o valor final do parâmetro do óleo de borage, (δ_2) para as temperaturas de 35 e 55 °C podem ser vistos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Parâmetro de solubilidade do óleo de borage.

Ácidos graxos	y_i (molar)	δ_i (MPa)^{0,5}	
		35 (°C)	55 (°C)
Oleico	0,21	19,38	19,18
Linoleico	0,50	20,37	20,15
γ-Linolênico	0,29	21,60	21,37
δ_2 (MPa)^{0,5}		20,52	20,30

A aplicação da Equação (5.26) leva à obtenção dos parâmetros de interação χ_{12} conforme exposto na Tabela 5.5. Percebe-se que para uma dada isoterma, o parâmetro de interação de Flory-Huggins diminui com o aumento da pressão indicando que a solubilidade do óleo de borage em CO₂ aumenta nesse sentido. Esta tendência está de acordo com os resultados apresentados no Capítulo 4.

Tabela 5.5. Parâmetros de Flory-Huggins para o sistema binário CO₂- óleo de borage.

T (°C)	P(bar)	v ₁ (cm ³ /mol)	δ ₁ (MPa) ^{0,5}	δ ₂ (MPa) ^{0,5}	χ ₁₂
35	89	67,71	11,37	20,52	2,55
	113	58,68	13,12	20,52	1,59
	189	51,78	14,87	20,52	0,98
55	149	67,71	11,37	20,30	2,45
	198	58,68	13,12	20,30	1,52
	300	51,78	14,87	20,30	0,93

Apesar de não haver dados experimentais que permitam a validação dos valores encontrados por esta metodologia para o parâmetro χ_{12} , observa-se que a ordem de grandeza desse parâmetro é aceitável, podendo ser utilizado para uma avaliação qualitativa do sistema.

5.3.3. Sistema binário óleo de borage-poliuretano

A obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases do poliuretano em contato com o óleo de borage a alta pressão não é trivial e não existem dados na literatura, porque o componente gasoso (CO₂) presente nos outros sistemas binários, responsável pela elevação da pressão, não se faz presente nesse binário. Assim, uma forma de determinar o parâmetro de Flory-Huggins (χ_{23}) para esse sistema de maneira preditiva é através do emprego da Equação (5.27), onde os parâmetros de solubilidade são calculados por métodos de contribuição de grupo.

Entretanto, as estruturas monoméricas dos polímeros classificados como poliuretanos são bastante variáveis, dificultando a determinação dos grupos de átomos envolvidos. Os ensaios de sorção/dessorção, realizados pela aluna de Doutorado Cinara Vasconcelos durante o seu doutorado sanduíche em Portugal, foram feitos em membrana de poliuretano comercial e informações sobre a estrutura monomérica desse polímero não foram fornecidas pelo fabricante. Uma alternativa, portanto, para superar esse obstáculo foi obter os parâmetros de solubilidade do poliuretano (δ_3) a partir dos valores dos parâmetros de Flory-Huggins do

sistema CO₂-poliuretano (χ_{13}) determinados anteriormente em conjunto com a Equação (5.27). Os valores obtidos para δ_3 a partir dessa metodologia encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetro de Flory-Huggins para o sistema binário óleo de borage-poliuretano.

T (°C)	P (bar)	V_2 (cm ³ /mol)	δ_3 (MPa) ^{0,5}	δ_2 (MPa) ^{0,5}	χ_{23}
35	89	465,23	18,09	20,52	1,41
	113	464,37	20,23	20,52	0,36
	189	461,98	21,95	20,52	0,71
55	149	465,70	18,52	20,30	0,65
	198	464,05	20,71	20,30	0,44
	300	461,20	22,91	20,30	1,68

Posteriormente, conhecendo-se δ_2 e δ_3 podem-se obter os parâmetros de interação χ_{23} (Tabela 5.6). O volume molar do óleo de borage empregado na Equação (5.27) foi obtido através da equação de estado de Peng-Robinson, com as propriedades críticas e o fator acêntrico calculados por contribuição de grupo, conforme apresentado previamente no Capítulo 4.

A Equação (5.27) não é usual para uma descrição quantitativa precisa da solução polimérica, mas fornece um guia para descrição qualitativa da solubilidade de uma substância em um polímero. A ordem de grandeza dos valores calculados para χ_{23} é aceitável e indica que esta metodologia pode ser utilizada para uma descrição qualitativa do sistema.

5.3.4. Coeficiente de partição do CO₂ puro

O coeficiente de partição do dióxido de carbono puro (K_I) em poliuretano foi calculado a partir da Equação (5.8), sendo a fração molar da fase fluida (y_i^f) igual a 1. Os cálculos foram realizados para as temperaturas de 35 e 55 °C para a espuma de poliuretano usadas no

processo de impregnação, e as frações volumétricas de CO₂ nessas condições foram obtidas pelos dados de quantidade de CO₂ sorvida, como apresentado na seção 5.3.1.

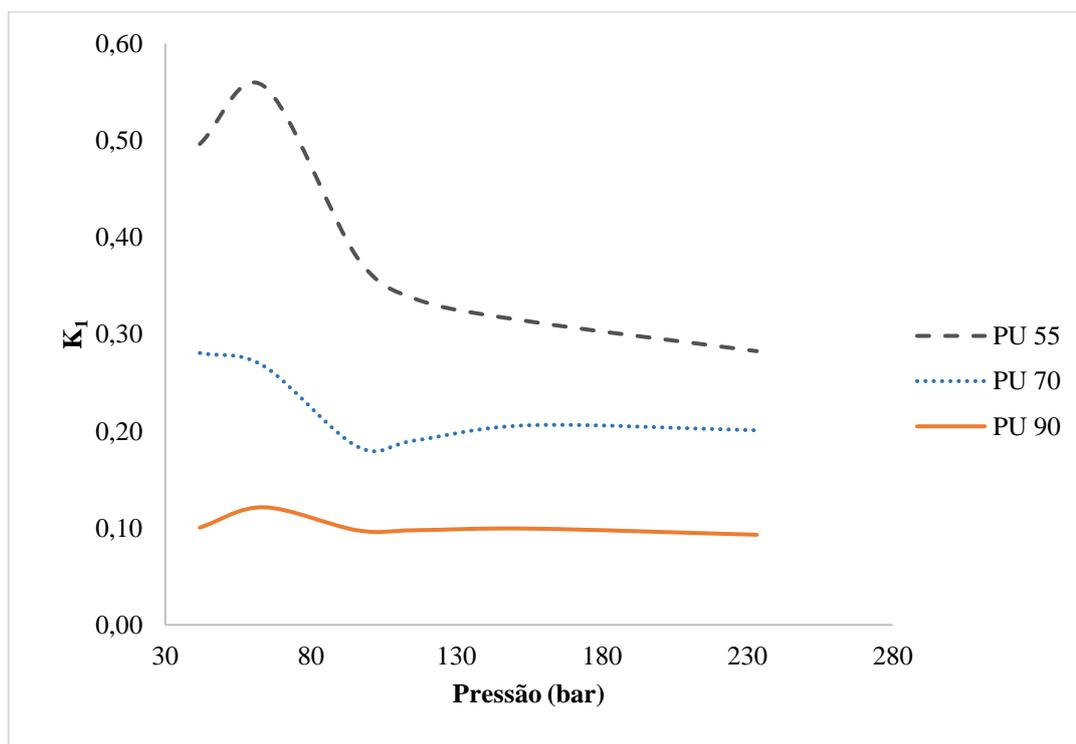
A densidade do CO₂ na fase polimérica (ρ_1^p) foi considerada constante para uma dada isoterma e igual à densidade molar do líquido saturado, a qual pode ser obtida por extrapolação usando a Equação (5.30), e a densidade da fase fluida (ρ^f) foi calculada pela equação de estado de Peng-Robinson. Os valores obtidos do K_1 para espuma de poliuretano nas temperaturas de 35 e 55°C estão mostrados na Tabela 5.7.

Observa-se que há pouca variação nos valores de K_1 para as faixas de pressão analisadas. Apesar do aumento da pressão proporcionar um aumento na fração volumétrica do CO₂ na fase polimérica, há também um aumento da densidade da fase fluida de tal forma que para altas pressões, não há variações significativas do coeficiente de partição do CO₂.

Tabela 5.7. Coeficiente de partição do CO₂ puro em poliuretano

T (°C)	P (bar)	σ_1	ρ_1^f (mol/cm³)	K_1
35	89	0,14	0,01	0,223
	130	0,15	0,02	0,192
	183	0,20	0,02	0,226
55	160	0,10	0,01	0,147
	210	0,12	0,02	0,147
	300	0,14	0,02	0,149

Para um estudo do coeficiente de partição do CO₂ para uma faixa mais ampla de pressão, utilizaram-se os dados de expansão para os elastômeros de poliuretano, (PU 55, PU 70 e PU 90) obtidos a temperatura de 42°C (Briscoe e Kelly, 1996), que corresponde a uma temperatura intermediária na faixa examinada neste trabalho (35 e 55°C). Conforme mostra a Figura 5.7 e a Tabela 5.8, há variações consideráveis no coeficiente de partição para o elastômero mais flexível, PU 55, e quase nenhuma variação para o polímero mais rígido, P 90, ficando o PU 70 com um comportamento intermediário em relação aos demais.

Figura 5.7. Coeficiente de partição CO_2 em elastômero de poliuretano a 42°C

A pressão abaixo de 90 bar, o coeficiente de partição aumenta com o aumento de pressão. Isto ocorre devido ao aumento da densidade molar da fase fluida, porém sua ordem de grandeza é de 10^{-3} , e ao aumento da fração volumétrica do CO_2 no polímero em decorrência do efeito plastificante. Para pressão acima de 90 bar, observa-se uma menor variação do K_1 , já que nessas condições o efeito da pressão domina em relação ao efeito plastificante causado pelo CO_2 , fazendo com que a fração volumétrica σ_1 não aumente significativamente. Por outro lado, a densidade do CO_2 na fase fluida aumenta com a pressão e o balanço entre essas duas grandezas promove uma redução mais atenuada do coeficiente de partição.

Tabela 5.8. Coeficiente de partição de CO₂ para elastômeros de poliuretano a 42°C.

	P (bar)	σ_1	ρ_1^f (mol/cm³)	K_1
PU 55	42	0,05	0,002	0,50
	64	0,10	0,004	0,56
	96	0,19	0,011	0,38
	116	0,22	0,014	0,34
	156	0,25	0,017	0,31
	233	0,26	0,019	0,28
PU 70	42	0,010	0,002	0,280
	64	0,022	0,004	0,267
	96	0,050	0,011	0,184
	116	0,065	0,014	0,190
	156	0,079	0,017	0,206
	233	0,085	0,019	0,201
PU 90	42	0,010	0,002	0,101
	64	0,022	0,004	0,122
	96	0,050	0,011	0,098
	116	0,065	0,014	0,098
	156	0,079	0,017	0,100
	233	0,085	0,019	0,093

Dessa maneira, pode-se concluir que os valores obtidos de K_1 em função da pressão para uma dada isoterma, para a espuma de poliuretano estudada apresentam comportamento coerente com os obtidos para os elastômeros de poliuretano para pressões mais elevadas. Esse resultado proporciona maior confiança nos valores determinados para a fração volumétrica de CO₂ no polímero a partir dos dados de sorção/dessorção, uma vez que foram utilizados na Equação (5.8) para o cálculo do coeficiente de partição.

5.3.5. Coeficiente de partição do óleo de borage em poliuretano e CO₂

A grande questão da obtenção do coeficiente de partição do óleo de borage (K_2) para o sistema ternário usando a Equação (5.8) está na determinação das frações volumétricas dos

componentes, que dependem da sorção S_2 , em gramas do soluto por grama de polímero. Uma tentativa empregada para superar esse obstáculo foi utilizar a Equação (5.17) para o cálculo de a_2 em conjunto com a Equação (5.22), e daí obter o valor de S_2 . Entretanto, o estudo da solubilidade do óleo de borage em CO₂ denso apresentado no Capítulo 4 (Tabela 4.8) mostrou que a fração molar do óleo na fase fluida é muito pequena (menor que 10^{-3}). Conseqüentemente, a ordem de grandeza do coeficiente de fugacidade do óleo na mistura ($\hat{\phi}_2^f$) é também pequena, dificultando a determinação de S_2 pela aplicação direta da Equação (5.22).

Uma alternativa para resolver esta questão consistiu em calcular a atividade do CO₂ a partir da Equação (5.17) e posteriormente obter o valor de S_2 que satisfaz a Equação (5.21). O coeficiente de fugacidade do CO₂ na fase fluida ($\hat{\phi}_i^f$) foi obtido usando-se a equação de Peng-Robinson com os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) determinados no estudo do sistema binário CO₂-óleo de borage (Capítulo 4). Com o valor de S_2 obtêm-se as frações volumétricas σ_1 e σ_2 pelo uso das Equações (5.25) e (5.26), sendo que o termo $\Delta V/V_0$ foi obtido pelos dados de sorção/dessorção de CO₂.

A densidade da espuma de poliuretano é 1,093 g/cm³ (SILVA et al., 2015) e as densidades do óleo de borage como líquido saturado foram obtidas através da equação de Gunn e Yamada (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1999) para as temperaturas de 35 e 55 °C. Os coeficientes de partição K_1 e K_2 foram calculados usando a Equação (5.8) e os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.9. Os coeficientes de partição do CO₂ (K_1) não diferem significativamente dos determinados para o sistema binário (Tabela 5.7), pois a quantidade de óleo de borage solubilizada na fase fluida é tão pequena que não influencia significativamente no valor do coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_1^f$ obtido pela equação de Peng-Robinson.

Tabela 5.9. Coeficiente de partição do óleo de borage e CO₂ para o sistema ternário

T (°C)	P (bar)	S ₂ (g óleo/g PU)	σ_1	σ_2	y_2^f	K ₁	K ₂
35	89	1,00x10 ⁻⁴	0,14	1,57x10 ⁻⁴	8,85x10 ⁻⁵	0,223	0,286
	113	1,25x10 ⁻²	0,15	1,89x10 ⁻²	2,54x10 ⁻⁴	0,201	9,963
	189	1,00x10 ⁻⁴	0,20	1,45x10 ⁻⁴	7,94x10 ⁻⁴	0,225	0,020
55	149	8,80x10 ⁻³	0,10	1,43x10 ⁻²	1,36x10 ⁻⁴	0,153	16,230
	198	1,00 x10 ⁻⁴	0,12	1,62 x10 ⁻⁴	4,33x10 ⁻⁴	0,151	0,048
	300	1,00 x10 ⁻⁴	0,14	1,58 x10 ⁻⁴	1,87x10 ⁻³	0,150	0,009

O coeficiente de partição do óleo de borage predito através dessa metodologia mostra que as melhores condições para o processo de impregnação a 35 e 55 °C seriam a 113 bar e 149 bar, respectivamente. Dados experimentais de impregnação obtidos pela aluna de doutorado Cinara Vasconcelos estão em fase de publicação no *Journal of Supercritical Fluids* (SILVA et al., 2015) e foram utilizados para determinação de K₂ conforme mostra a Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Coeficiente de partição do óleo de borage a partir de dados experimentais de impregnação

T (°C)	P (bar)	S ₂ (g óleo/g PU)	σ_1	σ_2	y_2^f	K ₂
35	89	3,20x10 ⁻⁵	0,14	5,01x10 ⁻⁵	8,85x10 ⁻⁵	0,092
	189	7,20x10 ⁻⁵	0,20	1,04x10 ⁻⁴	7,94x10 ⁻⁴	0,015
55	300	1,32x10 ⁻⁴	0,14	2,09x10 ⁻⁴	1,87x10 ⁻³	0,012

Observa-se que os valores preditos de K₂ são bastante próximos dos valores experimentais, exceto para 35 °C e 89 bar, e apresentam a mesma ordem de grandeza. As discrepâncias observadas estão relacionadas à grande sensibilidade na determinação da fração volumétrica e ao emprego do método de Flory-Huggins com parâmetros de interação estimados por contribuição de grupo, devido à ausência de dados experimentais.

5.4. CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

A predição do comportamento termodinâmico do sistema ternário polímero-solvente-soluto não é uma tarefa fácil, principalmente quando não há dados experimentais de equilíbrio de fases disponíveis e nem uma descrição detalhada da estrutura molecular do polímero. A predição de propriedades termodinâmicas, como o coeficiente de partição, através dos sistemas binários é uma proposta para uma análise qualitativa do sistema ternário de interesse. Porém, a precisão da predição do comportamento termodinâmico do sistema ternário depende fortemente da precisão dos resultados gerados nas etapas preliminares envolvendo os sistemas binários.

Os parâmetros de Flory-Huggins do sistema binário CO₂-poliuretano, determinados a partir dos dados de sorção/dessorção, possuem ordem de grandeza semelhante às encontradas para os parâmetros dos elastômeros de poliuretano (PU 55, PU 70 e PU 90) através de dados de expansão. Além disso, a tendência de redução do parâmetro com o aumento de pressão está de acordo com o comportamento de aumento da solubilidade do CO₂ no polímero. A falta de informações sobre a estrutura molecular da espuma de poliuretano utilizada impossibilita a determinação mais confiável desses parâmetros.

Apesar dos parâmetros de interação de Flory-Huggins do sistema CO₂-óleo de borage terem sido determinados a partir do cálculo dos parâmetros de solubilidade das espécies, o comportamento em função da pressão para uma dada isoterma mostra-se de acordo com a tendência do coeficiente de solubilidade do óleo em CO₂ denso. O aumento de pressão favorece a solubilização do óleo no dióxido de carbono e, conseqüentemente, a tendência do parâmetro χ_{12} é diminuir.

Os parâmetros de Flory-Huggins para o sistema óleo de borage-poliuretano são os menos confiáveis, uma vez que não há dados experimentais de solubilidade e a estrutura

polimérica não é conhecida. Os valores encontrados para esses parâmetros em função da pressão para cada isoterma não seguem uma tendência linear. Entretanto, a ordem de grandeza desses parâmetros é aceitável e são úteis para uma análise qualitativa do sistema ternário.

O coeficiente de partição do CO₂ puro em poliuretano indica que não há grande variação no valor a altas pressões. Para avaliar o comportamento dessa propriedade a pressões mais baixas utilizaram-se os dados de expansão volumétrica dos elastômeros PU 55, PU 70 e PU 90. Verifica-se que a baixas pressões há um aumento do coeficiente de partição com o aumento de pressão e, a altas pressões, esta propriedade diminui com o aumento da pressão, tendendo a um valor praticamente constante.

O cálculo do coeficiente de partição do óleo de borage no sistema ternário não é simples, pois depende da fração volumétrica do óleo na fase polimérica, que não é possível de ser obtida a alta pressão, e a sua ordem de grandeza é baixa, sendo bastante sensível a qualquer imprecisão dos termos envolvidos na sua determinação. As frações volumétricas de óleo, σ_2 , não seguem uma tendência linear com a pressão para uma dada temperatura e isso se reflete nos coeficientes de partição de óleo de borage preditos.

Os valores preditos possuem ordem de grandeza semelhante aos obtidos através dos dados experimentais de impregnação da espuma de poliuretano e mostram-se satisfatórios para uma avaliação qualitativa do comportamento do sistema ternário. As discrepâncias verificadas estão associadas às aproximações realizadas durante os cálculos devido à ausência de dados experimentais para os sistemas binários e à grande sensibilidade na predição das frações volumétricas. Além disso, a termodinâmica do sistema estudado é bastante complexa, pois envolve um soluto que consiste em uma mistura de moléculas de alto peso molecular e um tipo de poliuretano, o qual não possui uma estrutura molecular única e nenhuma informação sobre a estrutura da espuma utilizada está disponível.

Assim, a modelagem do sistema ternário apresentada permite fazer uma avaliação quantitativa mais confiável desde que sejam conhecidas as propriedades físico-químicas do soluto de interesse, a estrutura molecular do polímero bem como dados de solubilidade dos sistemas binários.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

O emprego da solução analítica truncada no segundo termo e da solução numérica da 2ª lei de Fick para modelagem do fenômeno de transferência de massa do sistema CO₂-PU forneceu resultados bastante semelhantes tanto para o coeficiente de difusão quanto para a massa de CO₂ presente inicialmente no polímero, evidenciando a viabilidade de aplicação da solução numérica para sistemas com geometrias mais complexas.

O emprego da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura clássica, com um parâmetro ajustável, e da regra de mistura LCVM mostrou que ambas são incapazes de descrever o comportamento do sistema binário CO₂-óleo de boragem. Porém, o uso da regra de mistura clássica com dois parâmetros ajustáveis gerou resultados bastante satisfatórios, desde que os parâmetros de interação binária sejam estimados em função da temperatura.

A modelagem e predição do equilíbrio de fases do sistema ternário CO₂-óleo de boragem-poliuretano não é uma tarefa trivial, pois trata-se da modelagem de um sistema complexo, e com muito poucos dados experimentais disponíveis. Sendo assim, o estudo prévio dos sistemas binários correspondentes é importante para descrição desse sistema.

Apesar das aproximações realizadas para o estudo do sistema ternário, os resultados obtidos para o coeficiente de partição apresentam ordem de grandeza semelhante à obtida a partir dos dados experimentais de impregnação. Os desvios encontrados estão relacionados à dificuldade de determinação da fração volumétrica do óleo na fase polimérica, que não é possível de ser obtida a alta pressão, e a sua ordem de grandeza é baixa, sendo bastante sensível a qualquer imprecisão dos termos envolvidos na sua determinação.

6.2. SUGESTÕES

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros, sugere-se:

- a) Realizar um estudo da incerteza dos dados de dessorção de CO₂ no polímero obtidos pelo método gravimétrico para uma avaliação mais precisa dos erros referentes à técnica de medição e dos erros relacionados ao modelo de transferência de massa empregado;
- b) Testar a validade da rotina computacional desenvolvida para simulação da curva de dessorção de CO₂ com a estimação de D e M_0 para sistemas envolvendo outros polímeros, inclusive com geometrias diferentes da plana;
- c) Medição experimental das propriedades físico-químicas (massa molecular e pressão de vapor) do óleo de borage visando avaliar a influência da determinação precisa dessas propriedades na correlação da solubilidade em CO₂ a alta pressão usando a equação de Peng-Robinson;
- d) Verificar a possibilidade de estimar simultaneamente as propriedades críticas e a pressão de vapor a partir de um único método, a exemplo do método de Marrero e Gani (MARRERO e GANI, 2001);
- e) Correlacionar os parâmetros a e b da equação de Peng-Robinson a partir de dados de pressão de saturação e densidade.
- f) Verificar se a utilização de outros ácidos, presentes no óleo de borage em menores quantidades, para estimar as propriedades do óleo interfere de maneira significativa na modelagem da solubilidade do óleo em CO₂.
- g) Determinar experimentalmente a expansão volumétrica da espuma de poliuretano empregada nesse estudo para obtenção do parâmetro de Flory-Huggins de forma mais precisa e comparação com os valores obtidos pela metodologia empregada nesse trabalho;

- h) Aplicar a metodologia empregada nesse trabalho para o cálculo preditivo do coeficiente de partição para outros sistemas, desde que haja informações das propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e de dados experimentais do equilíbrio de fases dos sistemas binários.

Referências Bibliográficas

ADAMI, R.; REVERCHON, E. Composite polymer-Fe₃O₄ microparticles for biomedical applications, produced by Supercritical Assisted Atomization. **Powder Technology**, v. 218, p. 102–108, mar. 2012.

AIONICESEI, E.; ŠKERGET, M.; KNEZ, Ž. Measurement and Modeling of the CO₂ Solubility in Poly (ethylene glycol) of Different Molecular Weights. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 185–188, 2007.

BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; JAFAR, S. A.; SHILSTONE, G. F. Solubilities of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 20, n. 4, p. 713, 1991.

BERENS, A. R.; HUWARD, G. S.; KORSMEYER, R. W.; KUNIG, F. W. Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, n. 2, p. 231–242, 1992.

BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIF. **Fluid Phase Equilibria**, v. 92, p. 75–106, 1994.

BRAGA, M. E. M.; PATO, M. T. V.; SILVA, H. S. R. C.; FERREIRA, E. I.; GIL, M. H.; DUARTE, C. M. M.; DE SOUSA, H. C. Supercritical solvent impregnation of ophthalmic drugs on chitosan derivatives. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 2, p. 245–257, 2008.

BRANTLEY, N. H.; KAZARIAN, S. G.; ECKERT, C. A. In Situ Ftir Measurement of Carbon Dioxide Sorption into Poly(Ethylene Terephthalate) at Elevated Pressures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 4, p. 764–775, 2000.

BRISCOE, B. J.; KELLY, C. T. The effect of structure on gas solubility and gas induced dilation in a series of poly(urethane) elastomers. **Polymer**, v. 37, n. 15, p. 3405–3410, 1996.

BRUNNER, G. **Gas Extraction**. First ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1994.

CHAMPEAU, M.; THOMASSIN, J.-M.; TASSAING, T.; JÉRÔME, C. Drug loading of polymer implants by supercritical CO₂ assisted impregnation: A review. **Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society**, v. 209, p. 248–259, 10 jul. 2015.

COSTA, V. P.; BRAGA, M. E. M.; DUARTE, C. M. M.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A.; GIL, M. H.; DE SOUSA, H. C. Anti-glaucoma drug-loaded contact lenses prepared using supercritical solvent impregnation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, n. 1-3, p. 165–173, 2010a.

COSTA, V. P.; BRAGA, M. E. M.; GUERRA, J. P.; DUARTE, A. R. C.; DUARTE, C. M. M.; LEITE, E. O. B.; GIL, M. H.; DE SOUSA, H. C. Development of therapeutic contact lenses using a supercritical solvent impregnation method. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 3, p. 306–316, 2010b.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

DAUKSAS, E.; VENSKUTONIS, P. R.; SIVIK, B. Supercritical fluid extraction of borage (*Borago officinalis* L.) seeds with pure CO₂ and its mixture with caprylic acid methyl ester. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, p. 211–219, 2002.

DIAS, A. M. A.; BRAGA, M. E. M.; SEABRA, I. J.; DE SOUSA, H. C. Supercritical Solvent Impregnation of Natural Bioactive Compounds in N-carboxybutylchitosan and Agarose Membranes for the Development of Topical Wound Healing Applications. In: **Technologies for Medical Sciences**. [s.l.] Springer Book, 2012. p. 243 – 266.

DIAS, A. M. A.; BRAGA, M. E. M.; SEABRA, I. J.; FERREIRA, P.; GIL, M. H.; DE SOUSA, H. C. Development of natural-based wound dressings impregnated with bioactive compounds and using supercritical carbon dioxide. **International journal of pharmaceutics**, v. 408, n. 1-2, p. 9–19, 15 abr. 2011.

DUARTE, A. R. C.; ANDERSON, L. E.; DUARTE, C. M. M.; KAZARIAN, S. G. A comparison between gravimetric and in situ spectroscopic methods to measure the sorption of CO₂ in a biocompatible polymer. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n. 2, p. 160–165, 2005.

DUARTE, A. R. C.; MANO, J. F.; REIS, R. L. Novel 3D scaffolds of chitosan–PLLA blends for tissue engineering applications: Preparation and characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 3, p. 282–289, set. 2010.

DUARTE, A. R. C.; MARTINS, C.; COIMBRA, P.; GIL, M. H. M.; DE SOUSA, H. C.; DUARTE, C. M. M. Sorption and diffusion of dense carbon dioxide in a biocompatible polymer. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 3, p. 392–398, 2006.

DUARTE, A. R. C.; SIMPLICIO, A. L.; VEGA-GONZÁLEZ, A.; SUBRA-PATERNAULT, P.; COIMBRA, P.; GIL, M. H.; DE SOUSA, H. C.; DUARTE, C. M. M. Supercritical fluid impregnation of a biocompatible polymer for ophthalmic drug delivery. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 42, n. 3 SPEC. ISS., p. 373–377, 2007.

FARAHPOUR, M. R.; MAVADDATI, A. H. Effects of borage extract in rat skin wound healing model, histopathological study. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 6, n. 5, p. 651–656, 2012.

FLICHY, N. M. B.; KAZARIAN, S. G.; LAWRENCE, C. J.; BRISCOE, B. J. An ATR-IR study of poly (dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: Simultaneous measurement of sorption and swelling. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 4, p. 754–759, 2002.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1969.

GASPAR, F.; LU, T.; MARRIOTT, R.; MELLOR, S.; WATKINSON, C.; AL-DURI, B.; SANTOS, R.; SEVILLE, J. Solubility of echium, borage, and lunaria seed oils in compressed CO₂. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, n. 1, p. 107–109, 2003.

GIDDINGS, J. C.; MYERS, M. N.; MCLAREN, L.; KELLER, R. A. High Pressure Gas Chromatography of Nonvolatile Species. **Science**, v. 162, n. 3849, p. 67–73, 4 out. 1968.

GILAT, A.; SUBRAMANIAM, V. **Métodos Numéricos para Engenheiros e Cientistas**. [s.l.] Bookman, 2008.

HARUKI, M.; FUKUI, N.; KIHARA, S.; TAKISHIMA, S. Measurement and prediction of the solubilities of aromatic polyimide monomers in supercritical carbon dioxide with acetone. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 54, p. 261–265, nov. 2012.

HIGASHI, H.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Solubilities and diffusion coefficients of high boiling compounds in supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 10, p. 3027–3044, maio 2001.

HILIC, S.; PÁDUA, A. A. H.; GROLIER, J.-P. E. Simultaneous measurement of the solubility of gases in polymers and of the associated volume change. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 11, p. 4236, 2000.

JESPERSEN, H. T. **Study of sorption and modification of polymer films in supercritical carbon dioxide - Sorption, desorption and metal impregnation**. [s.l.] University of Copenhagen, 2002.

KAZARIAN, S. G. Polymer Processing with Supercritical Fluids. **Polymer Science**, v. 42, n. 1, p. 78–101, 2000.

KAZARIAN, S. G.; MARTIROSYAN, G. G. Spectroscopy of polymer/drug formulations processed with supercritical fluids: In situ ATR-IR and Raman study of impregnation of ibuprofen into PVP. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 232, n. 1-2, p. 81–90, 2002.

KHAYYAT, Y.; KASHKOULI, S. M.; ESMAEILZADEH, F. Solubility of fluvoxamine maleate in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 399, p. 98–104, ago. 2015.

KIKIC, I.; VECCHIONE, F. Supercritical impregnation of polymers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 4-5, p. 399–405, 2003.

KLOPFER, M. H.; FLACONNÈCHE, B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 223–244, 2001.

KNEZ, Ž.; MARKOČIČ, E.; LEITGEB, M.; PRIMOŽIČ, M.; KNEZ HRNČIČ, M.; ŠKERGET, M. Industrial applications of supercritical fluids: A review. **Energy**, v. 77, p. 235–243, 2014.

KORSMEYER, R. W.; GURNY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25–35, 1983.

LAGARIAS, J. C.; REEDS, J. A.; WRIGHT, M. H.; WRIGHT, P. E. Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions. **SIAM Journal on Optimization**, v. 9, n. 1, p. 112–147, 1998.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 183-184, p. 183–208, 2001.

NARAYAN, R. C.; DEV, J. V.; MADRAS, G. Experimental determination and theoretical correlation for the solubilities of dicarboxylic acid esters in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 101, p. 87–94, jun. 2015.

NARAYAN, R. C.; MADRAS, G. Simple three parameter equations for correlating liquid phase compositions in subcritical and supercritical systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 100–105, nov. 2014.

NIKITIN, L. N.; GALLYAMOV, M. O.; VINOKUR, R. A.; NIKOLAEC, A. Y.; SAID-GALIYEV, E. E.; KHOKHLOV, A. R.; JESPERSEN, H. T.; SCHAUMBURG, K. Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 26, n. 3, p. 263–273, 2003.

PAINTER, P. C.; COLLEMAN, M. M. **Essentials of Polymer Science and Engineering**. Lancaster, Pennsylvania: DEStech Publications, Inc., 2009.

PANTOULA, M.; PANAYIOTOU, C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 2, p. 254–262, abr. 2006.

PANTOULA, M.; VON SCHNITZLER, J.; EGGERS, R.; PANAYIOTOU, C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. Part II-Swelling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, n. 3, p. 426–434, 2007.

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

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **Properties of Gases and Liquids**. Fifth ed.[s.l.] McGraw-Hill Companies, Inc., 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. A. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Third ed.[s.l.] Prentice- Hall, Inc, 1999.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. Third ed.[s.l.] McGraw-Hill, 1977.

SHIM, J.-J. **Thermodynamics and Phase Equilibria of Polymer-Solute-Supercritical Fluid Systems by Supercritical Fluid Chromatography**. [s.l.] The University of Texas at Austin, 1990.

SILVA, C. V.; PEREIRA, V. J.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; COSTA, G. M. N.; SOUSA, H. C. DE; DIAS, A. M. A.; BRAGA, M. E. M. Supercritical CO₂ sorption as an important parameter to optimize impregnation of polyurethane based material (submitted). **Journal of Supercritical Fluids**, 2015.

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

TABERNEIRO, A.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; MAMMUCARI, R.; MARTÍN DEL VALLE, E. M.; FOSTER, N. R. Modelling solubility of solid active principle ingredients in sc-CO₂ with and without cosolvents: A comparative assessment of semiempirical models based on Chrastil's equation and its modifications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 91–102, set. 2014.

TESSER, R.; DI SERIO, M.; SCLAFANI, A.; SANTACESARIA, E. Modeling of polyurethane foam formation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 3, p. 1875–1886, 2004.

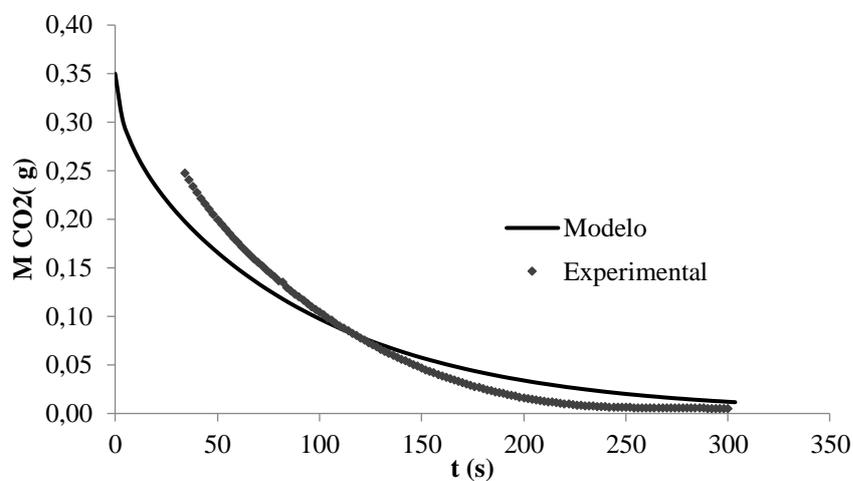
VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers**. Fourth ed.[s.l.] Elsevier B.V., 2009.

VIEIRA DE MELO, S. A. B.; COSTA, G. M. N.; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Modeling high-pressure vapor-liquid equilibrium of limonene, linalool and carbon dioxide systems. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 2, p. 107–117, 1999.

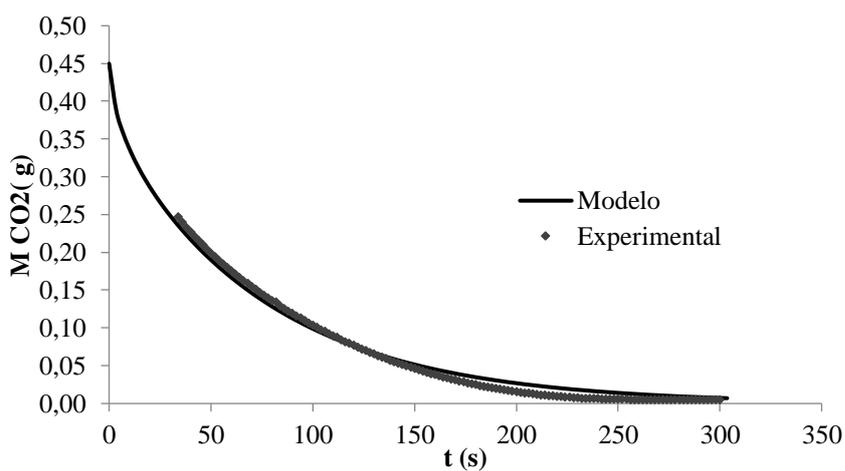
VIEIRA DE MELO, S. A. B.; VIEIRA DE MELO, R. L. F.; COSTA, G. M. N.; ALVES, T. L. M. Solubility of l-Dopa in supercritical carbon dioxide: prediction using a cubic equation of state. v. 34, p. 231–236, 2005.

YAÑEZ, F.; MARTIKAINEN, L.; BRAGA, M. E. M.; ALVAREZ-LORENZO, C.; CONCHEIRO, A.; DUARTE, C. M. M.; GIL, M. H.; DE SOUSA, H. C. Supercritical fluid-assisted preparation of imprinted contact lenses for drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 3, p. 1019–1030, 2011.

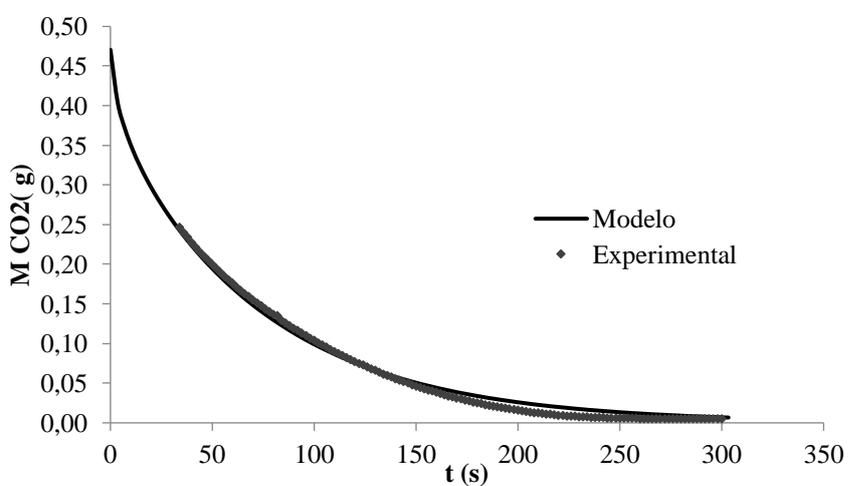
**Apêndice A. Simulações das curvas de
dessorção de CO₂**

A.1. Simulação das curvas de dessorção obtidos pela metodologia I

(a)

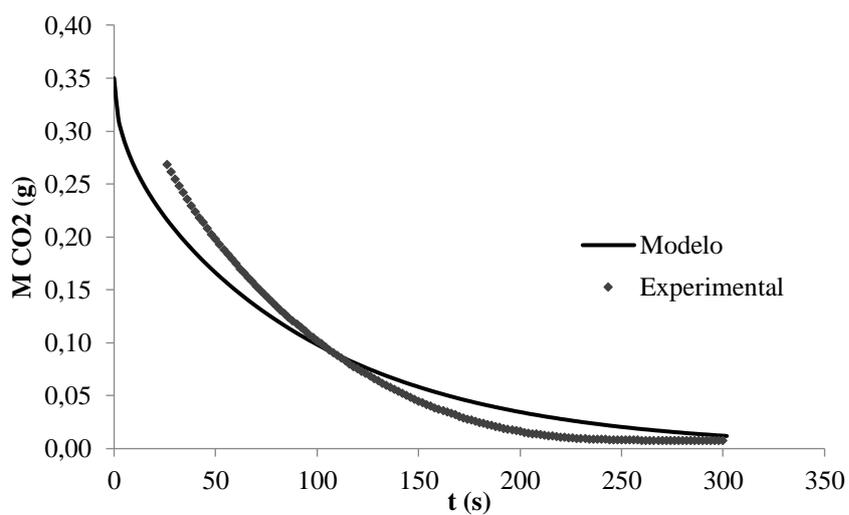


(b)

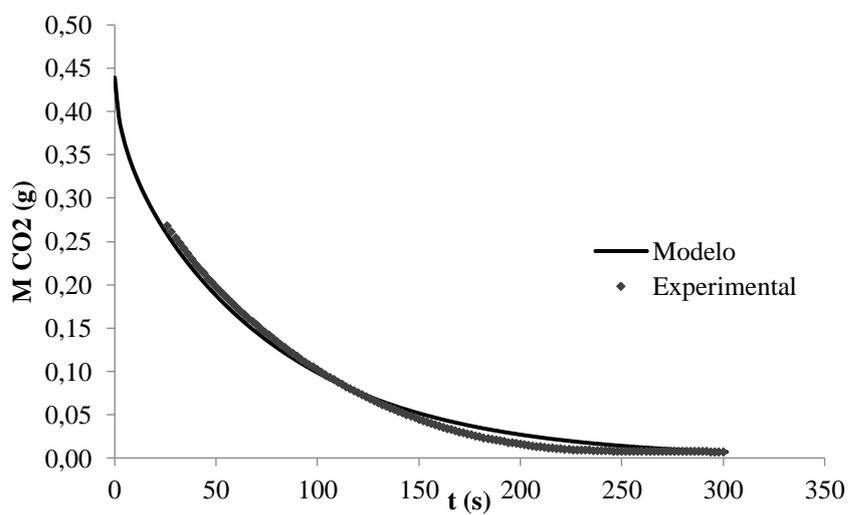


(c)

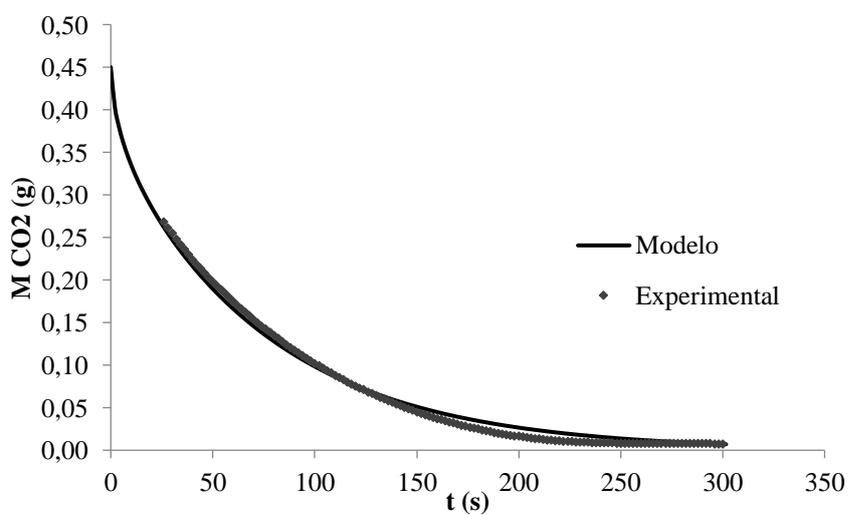
Figura A.1. Curva de dessorção de CO_2 em poliuretano após 2 h de sorção a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ para (a) $M_0 = 0,35 \text{ g}$; (b) $M_0 = 0,45 \text{ g}$ e (c) $M_0 = 0,47 \text{ g}$.



(a)



(b)



(c)

Figura A.2. Curva de dessorção de CO₂ em poliuretano após 16 h de sorção a 35 °C e $\rho_{CO_2} = 0,65$ g/cm³ para (a) $M_0 = 0,35$ g; (b) $M_0 = 0,44$ g e (c) $M_0 = 0,45$ g.

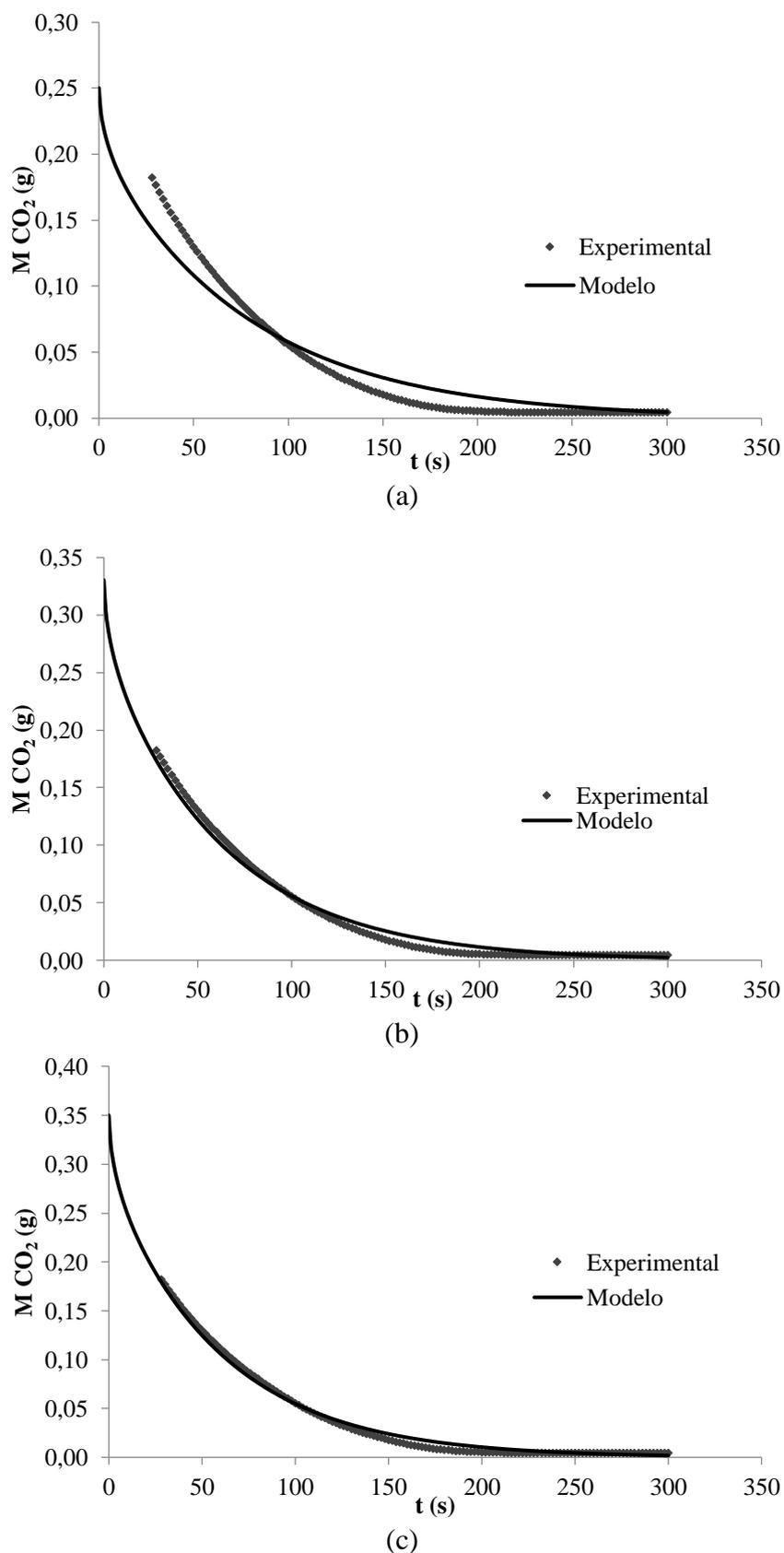
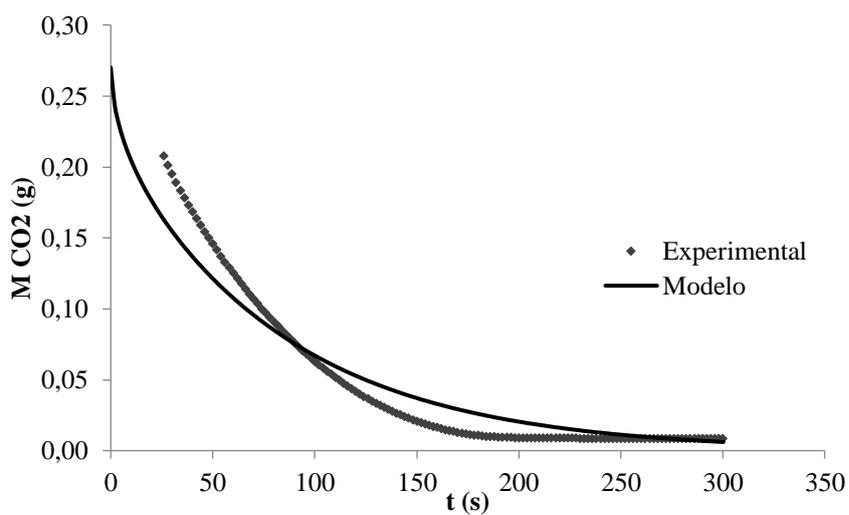
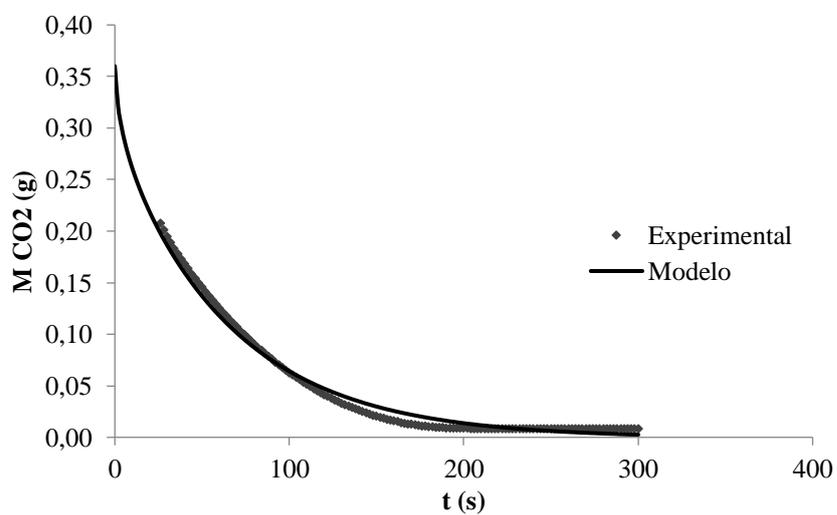


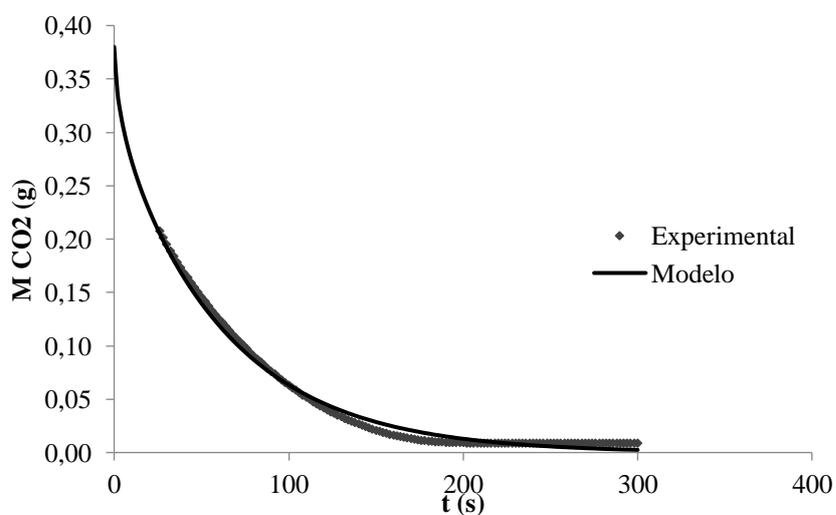
Figura A.3. Curva de dessorção de CO₂ em poliuretano após 0,5 h de sorção a 55 °C e $\rho_{CO_2} = 0,65$ g/cm³ para (a) $M_0 = 0,25$ g; (b) $M_0 = 0,33$ g e (c) $M_0 = 0,35$ g.



(a)



(b)



(c)

Figura A.4. Curva de dessorção de CO₂ em poliuretano após 2 h de sorção a 55 °C e $\rho_{CO_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$ para (a) $M_0 = 0,27 \text{ g}$; (b) $M_0 = 0,36 \text{ g}$ e (c) $M_0 = 0,38 \text{ g}$.

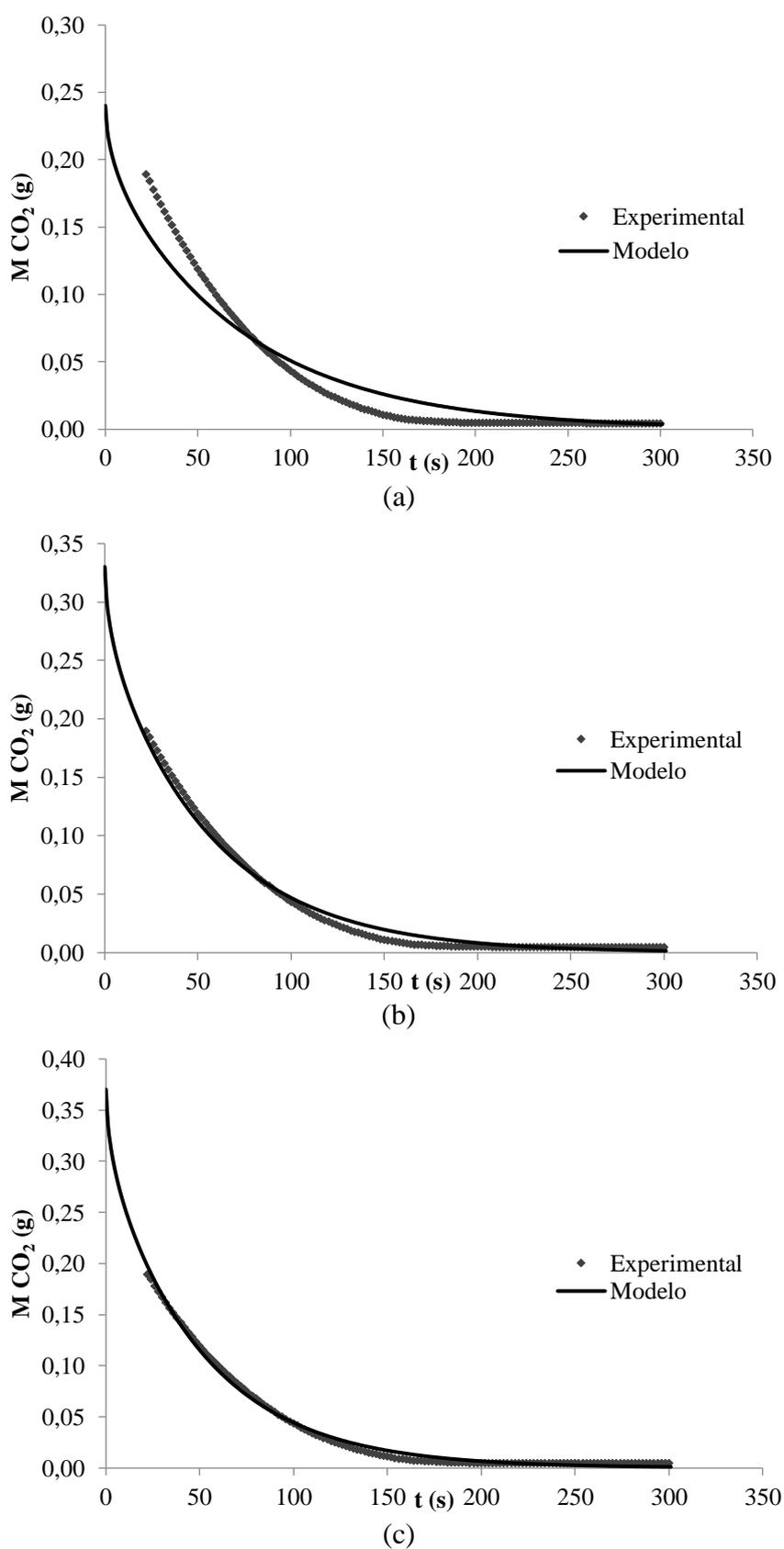
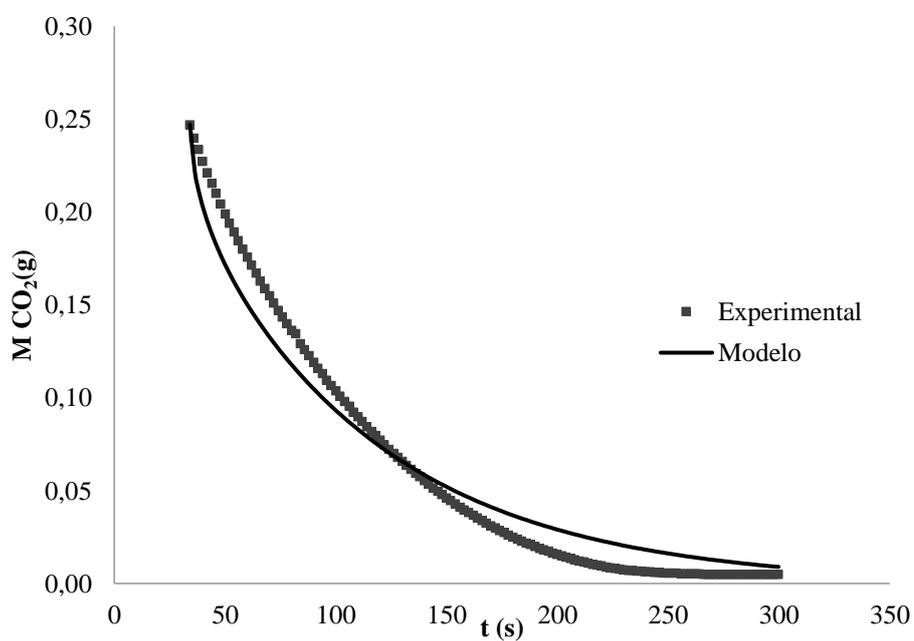
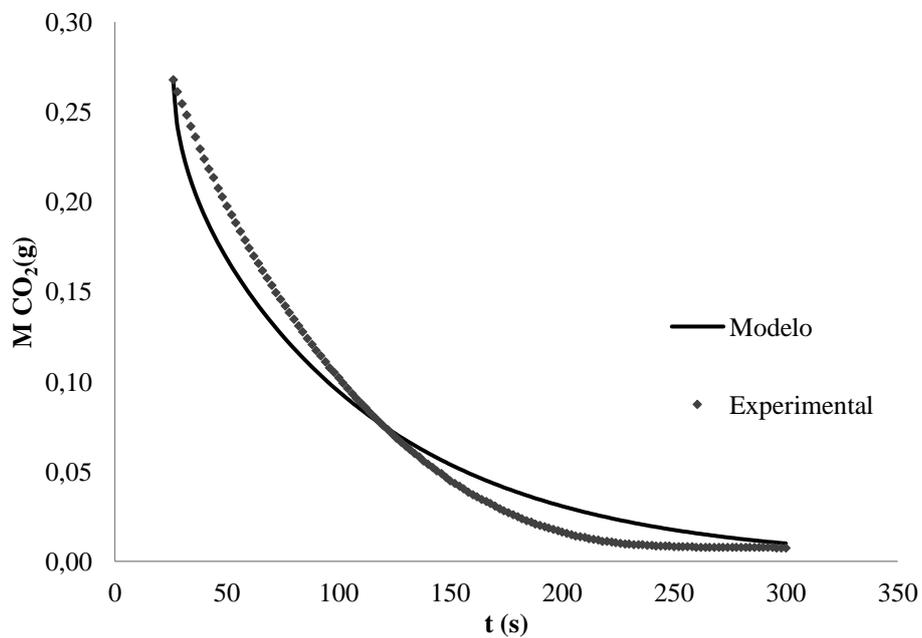


Figura A.5. Curva de dessorção de CO₂ em poliuretano após 16 h de sorção a 55 °C e $\rho_{CO_2} = 0,65$ g/cm³ para (a) $M_0 = 0,24$ g; (b) $M_0 = 0,33$ g e (c) $M_0 = 0,37$ g.

A.2. Simulação das curvas de dessorção obtidas pela metodologia IIFigura A.6. Simulação da dessorção de CO₂ após 2 h a 35 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$.Figura A.7. Simulação da dessorção de CO₂ após 16 h a 35 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$.

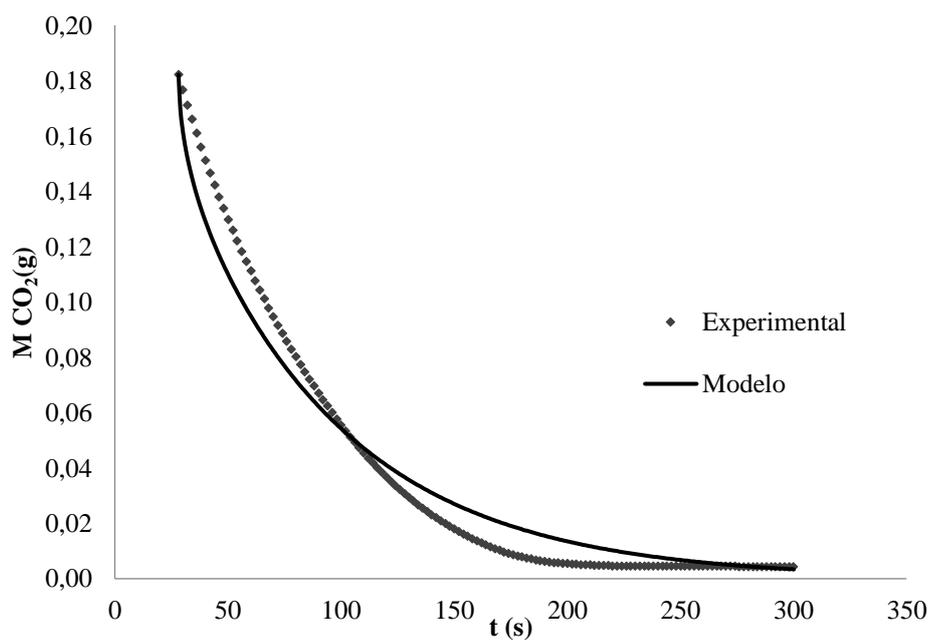


Figura A.8. Simulação da dessorção de CO₂ após 0,5 h a 55 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$.

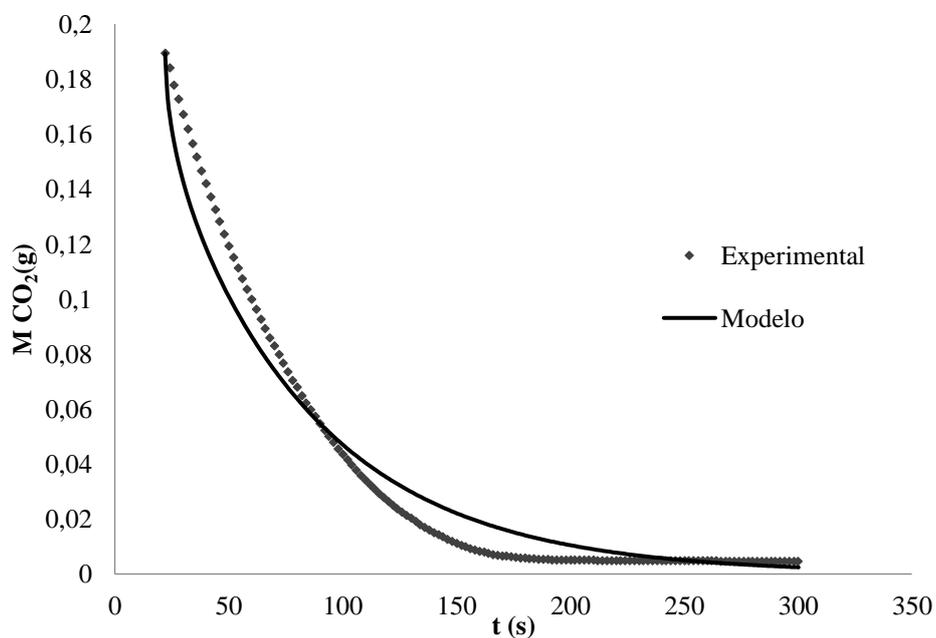


Figura A.9. Simulação da dessorção de CO₂ após 16 h a 55 °C e $\rho_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ g/cm}^3$.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

