

MODELAMIENTO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES COMERCIALES EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Pedro Arce*, Martín Aznar
Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP
P.O. Box 6066, 13081-970, Campinas – SP, Brasil

RESÚMEN

Los polímeros biodegradables han recibido mucha atención como materiales para reducir problemas ambientales causados por los desechos producidos por los plásticos convencionales. La producción de estos materiales ha sido estudiada y sus aplicaciones comerciales están aumentando progresivamente. En este trabajo, el comportamiento termodinámico de dos polímeros biodegradables comerciales con fluidos supercríticos fue estudiado: polilactida – dimetil éter y poli(succinato de butileno) – dióxido de carbono. La ecuación de estado (EdE) no cúbica Perturbed Chain - SAFT (PC-SAFT) y Sanchez-Lacombe (SL) fueron usadas para correlacionar el equilibrio líquido-vapor (ELV) para estos dos sistemas binarios ajustando un parámetro de interacción binario dependiente de la temperatura. Los resultados fueron comparados con los datos experimentales cubriendo un amplio rango de presiones y temperaturas. Para comparación, los mismos datos fueron predichos usando la tradicional EdE cúbica Peng-Robinson (PR). Los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT y SL y los dos parámetros de componente puro de la EdE PR fueron obtenidos por regresión ajustando datos de componente puro (datos de presión-volumen-temperatura, PVT, para polímeros y presión de vapor y volumen molar saturado para los fluidos). La estimación de los parámetros de componente puro y de los parámetros de interacción binarios fue efectuada usando el método modificado de máxima verosimilitud con una función objetivo que incluye la presión. La búsqueda de los parámetros óptimos fue efectuada sobre un amplio intervalo de soluciones probables. Una excelente concordancia fue obtenida con la EdE PC-SAFT, mientras que el desempeño de las EdEs SL y PR fueron menos satisfactorias.

Palabras Claves: Biodegradable, Polímeros, Equilibrio líquido-vapor, Cúbica, No-cúbica, Ecuación de Estado, relaciones PVT

1. INTRODUCCIÓN

Un polímero biodegradable es un polímero de elevado peso molecular que, debido a la acción de macro y/o micro organismos o enzimas, degrada a los componentes de bajo peso molecular [1]. Los polímeros biodegradables han recibido mucha atención como materiales para reducir problemas de contaminación ambiental causados por desechos de polímeros convencionales. En la década de los 60's, PLA fue propuesta como un material biocompatible, biodegradable y bioreabsorbente en aplicaciones biomédicas [2]. En años recientes, las preocupaciones ambientales han permitido un aumento en el interés por la PLA, tanto como por otros polímeros biodegradables, como una alternativa a la comodidad de los tradicionales plásticos [3]. La PLA tiene la ventaja de ser no solamente biodegradable sino también renovable desde que el material base para su fabricación, el ácido láctico, puede ser producido por fermentación microbiana de la biomasa. La PLA es un polímero muy conocido en aplicaciones en el campo biomédico. Este ha sido usado por más de 20 años en dispositivos quirúrgicos tales como suturas. En el campo biomédico, la PLA es altamente aceptada debido a sus buenas propiedades mecánicas combinadas con su biocompatibilidad y su capacidad para degradar tanto en vivo como en vitro [4]. El polímero PBS también es conocido comercialmente como Bionelle, es un poliéster alifático biodegradable. Imaizumi y colaboradores [5] encontraron que el PBS tiene propiedades visco elásticas y capacidad de procesamiento para extrusión directa mediante la formación de espuma gaseosa. Por estas razones, es importante conocer la ubicación de las fronteras de fases para mezclas: polímero-solvente en la producción industrial de estas partículas de los polímeros biodegradables.

En este trabajo, se estudió el comportamiento termodinámico de dos polímeros biodegradables comerciales con fluidos supercríticos: polilactida – dimetil éter [6] y poli(succinato de butileno) – dióxido de carbono [7]. Las EdEs no cúbicas: PC-SAFT [8] y SL [9] y la bien conocida EdE cúbica PR [10] fueron usadas para correlacionar el equilibrio líquido-vapor de estos dos sistemas binarios, ajustando un parámetro de

* Autor correspondiente: Tel. +55-19-37883962; fax: +55-19-37883965.

E-mail: parce@feq.unicamp.br (P. Arce).

Abreviaciones: PLA, polilactida; PBS, poli(succinato de butileno); DME, dimetil éter; CO₂, dióxido de carbono

interacción binario dependiente de la temperatura (k_{ij}), el cual fue encontrado usando el método modificado de la máxima verosimilitud [11] incluyendo la presión en la función objetivo. La búsqueda de los parámetros óptimos fue hecha sobre un amplio intervalo de soluciones probables usando rutinas computacionales especiales las cuales fueron implementadas considerando la posibilidad de encontrar múltiples soluciones.

2. MODELOS TERMODINÁMICOS

2.1. PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY, PC-SAFT

La EdE PC-SAFT [8] tiene dos términos (uno que hace referencia a la cadena de esfera dura y el otro calcula la contribución debido a la dispersión),

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{pert} \quad (1)$$

donde $\tilde{a} = A / NkT$. La contribución de la cadena de esfera dura fue obtenida por Chapman y colaboradores [12] y estuvo basada en la teoría de perturbación termodinámica de primer orden:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) + \tilde{a}^{ideal} \quad (2)$$

donde g^{hs} es la función de distribución radial para segmentos en el sistema de esfera dura y \bar{m} es calculada como:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (3)$$

La contribución de esfera dura está dada por la siguiente relación:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{\xi_2}{1 - \xi_3} \left(3\xi_1 + \frac{\xi_2^2}{\xi_3(1 - \xi_3)} \right) + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right] \quad (4)$$

y la función de distribución radial depende del diámetro de segmento, así:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} \left[1 + \frac{\xi_2 d_{i,j}^1}{1 - \xi_3} \left(3 + \frac{2d_{i,j}^1}{1 - \xi_3} \right) \right] \quad (5)$$

donde $d_{i,j}^l = \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^l$ y $\xi_{l(l=0,1,2,3)} = (\pi/6)\rho \sum_k x_k m_k d_k^l$ donde d_i puede ser calculada de acuerdo con:

$d_i = \sigma_{ii} [1 - 0.12 \exp(-3\varepsilon_{ii}/kT)]$. La contribución debido a la perturbación [13] es calculada de los términos de perturbación de primer (\tilde{a}_1) y segundo orden (\tilde{a}_2):

$$\tilde{a}^{pert} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (7)$$

donde:

$$\tilde{a}_1 = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m_{i,j} \varepsilon_{ij}^1 \sigma_{i,j}^2} \quad (8)$$

$$\tilde{a}_2 = -\pi\rho \bar{m} \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m_{i,j} \varepsilon_{i,j}^2 \sigma_{i,j}^3} \quad (9)$$

donde $\overline{m_{i,j} \varepsilon_{i,j}^l \sigma_{i,j}^k} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^l \sigma_{ij}^k$. Reglas de combinación convencionales son usadas para determinar los parámetros de cruce:

$$\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (10)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - \kappa_{ij}) \quad (11)$$

donde κ_{ij} es el parámetro que evalúa las interacciones entre los segmentos de los fluidos. Hasta aquí, m , σ y ε son los parámetros de componente puro para el modelo termodinámico PC-SAFT. El término para el facto de compresibilidad es::

$$\left(Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right) = \left[\bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right] \quad (12)$$

donde η es definido como: $\eta = \xi_3$. Otros términos pueden ser expresados como:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{l=0}^6 a_l(\bar{m}) \eta^l \quad (13)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{l=0}^6 b_l(\bar{m}) \eta^l \quad (14)$$

donde $a_l(\bar{m})$ y $b_l(\bar{m})$ dependen del número de segmentos, así:

$$a_l(\bar{m}) = a_{0l} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1l} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2l} \quad (15)$$

$$b_l(\bar{m}) = b_{0l} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1l} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2l} \quad (16)$$

Estas constantes, a_{0l} , a_{1l} , y a_{2l} tanto como b_{0l} , b_{1l} , y b_{2l} fueron ajustadas a propiedades termofísicas de n-alcános puros [14].

2.2. SANCHEZ-LACOMBE, SL

La EdE de gas reticulada, SL [9] está compuesta de un término de atracción del tipo van der Waals con un término de repulsión del gas reticulado. En su expresión reducida, la EdE SL es:

$$\rho_R^2 + P_R + T_R \left[\ln(1 - \rho_R) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \rho_R \right] = 0 \quad (17)$$

donde P_R , T_R y ρ_R son definidos como: $P_R = P/P^*$, $T_R = T/T^*$ y $\rho_R = \rho/\rho^*$. El número de sitios reticulados ocupados por una molécula, r , es:

$$r = \frac{MW \cdot P^*}{RT^* \rho^*} \quad (18)$$

donde T^* , P^* y ρ^* son los tres parámetros característicos y son definidos como: $T^* = \varepsilon^*/R$, $P^* = \varepsilon^*/v^*$ y $\rho^* = MW/rv^*$. Para mezclas, es necesario definir la temperatura, presión y el volumen molar compacto de la mezcla. El parámetro característico de mezcla de la temperatura es:

$$T_{mix}^* = \frac{\varepsilon_{mix}^*}{R} \quad (19)$$

donde la regla de mezcla para ε_{mix}^* es:

$$\varepsilon_{mix}^* = \frac{1}{v_{mix}^*} \sum_i \sum_j \varphi_i \varphi_j \varepsilon_{ij}^* v_{ij}^* \quad (20)$$

y el término de cruce, ε_{ij}^* , es:

$$\varepsilon_{ij}^* = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - \kappa_{ij}) \quad (21)$$

donde κ_{ij} es un parámetro ajustable el cual toma en cuenta las interacciones entre la moléculas i e j. La fracción de volumen del componente i, φ_i , es:

$$\varphi_i = \frac{w_i / \rho_i v_i}{\sum_j (w_j / \rho_j v_j)} \quad (22)$$

La densidad puede ser expresada como:

$$v_R = \frac{1}{\rho_R} = \frac{V}{V^*} \quad (23)$$

donde $V^* = N(rv_{mix}^*)$, . La regla de mezcla para v_{mix}^* es:

$$v_{mix}^* = \sum_i \sum_j \varphi_i \varphi_j v_{ij}^* \quad (24)$$

donde el término de cruce, v_{ij}^* , es el promedio aritmético de los volúmenes característicos de componente puro de las moléculas:

$$v_{ij}^* = 1/2(v_{ii}^* + v_{jj}^*) \quad (25)$$

La regla de mezcla para el número de sitios que una mezcla ocupa (r_{mix}) es:

$$\frac{1}{r_{mix}} = \sum_i \frac{\varphi_i}{r_i} \quad (26)$$

El parámetro característico de la presión es:

$$P_{mix}^* = \frac{RT_{mix}^*}{V_{mix}^*} \quad (27)$$

2.3. PENG-ROBINSON, PR

La EdE PR [10] puede ser escrita en la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{[V(V+b)+b(V-b)]} \quad (28)$$

Los parámetros de la EdE PR (a y b) son calculados usando las siguientes reglas de mezclas:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (29)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (30)$$

El término de cruce, a_{ij} , es

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \kappa_{ij}) \quad (31)$$

donde κ_{ij} es un parámetro ajustable. Los parámetros de componente puro (a_i y b_i) son calculados a partir de sus propiedades críticas:

$$a_i = 0.4572 a_{(T_R)} (R T_{C,i})^2 / P_{C,i} \quad (32)$$

$$b_i = 0.0778 R T_{C,i} / P_{C,i} \quad (33)$$

donde: $a_{(T_R)} = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2$ y el parámetro m es definido en términos del factor acéntrico, como:

$$m = 0.3746 + 1.5423 w - 0.2699 w^2 \quad (34)$$

En este estudio, como es bien conocido, los polímeros no poseen propiedades críticas, entonces la evaluación de los parámetros de energía y co-volumen del polímero, a y b , respectivamente (Ecs. 32 y 33) en la EdE PR (Ec. 28) es obtenido por ajuste de datos experimentales PVT data con un simple conjunto de parámetros (a/MW) y (b/MW) para varios MWs del polímero.

3. PHASE EQUILIBRIUM

Definida la EdE para mezclas, se puede aplicar las relaciones convencionales de la fugacidad para cálculos ELV:

$$x_i \hat{\phi}_i^{L(T,P,x_i)} = y_i \hat{\phi}_i^{V(T,P,y_i)} \quad (35)$$

donde x e y son las composiciones. El coeficiente de fugacidad parcial, $\hat{\phi}_i$, requerido para cálculos en el equilibrio de fases (Ec. 35), es calculado a partir de relaciones termodinámicas exactas:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z \quad (36)$$

En este trabajo, el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla, es obtenido por diferenciación numérica de la presión con respecto al número de moles del respectivo componente para luego integrar la Ec. (36). Esta diferenciación permite la combinación de cualquier EdE con cualquier regla de mezcla y elimina la necesidad de incómodas determinaciones analíticas de esta propiedad [15]

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este trabajo, se estudió el comportamiento termodinámico a altas presiones de dos sistemas binarios los cuales incluyen dos polímeros biodegradables: polilactida y poli(succinato de butileno) y dos solventes supercríticos: CO₂ y dimetil éter.

4.1. COMPONENTE PURO

Los parámetros de componente puro de las EdEs PC-SAFT y SL para los solventes fueron obtenidos ajustando datos de presión de vapor y volumen molar para líquidos puros saturados [16] mientras que los parámetros de componente puro de las EdEs PC-SAFT, SL y PR de cada polímero biodegradable fueron obtenidos ajustando datos PVT de componente puro [17] sobre un rango de presiones apropiadas en los cálculos de ingeniería. La función de minimización usada en el método modificado de máxima verosimilitud

[11] fue $1/NP \sum_l |P_l^{\text{exp}} - P_l^{\text{calc}}| / P_l^{\text{exp}}$. Los parámetros característicos ajustados de cada modelo termodinámico fueron usados para calcular la desviación promedio del volumen específico experimental de $1/NP \sum_l |v_l^{\text{exp}} - v_l^{\text{calc}}| / v_l^{\text{exp}}$ donde NP es el número de datos experimentales. Nuestra búsqueda consiste en

usar un intervalo por cada parámetro a optimizar [15]. Cada intervalo requiere de un límite inferior, límite superior y un incremento. Cuando comienza el proceso de cálculo de cada parámetro, nuestro método toma el límite inferior como valor de partida en el método de optimización. Las desviaciones son salvadas para comparación con otras desviaciones. Para otra iteración, un incremento es adicionado al último valor de partida y el nuevo valor de partida es usado para comenzar un nuevo proceso de optimización, y así sucesivamente hasta que se alcanza el valor del límite superior. Cada parámetro encontrado en una optimización individual es llamado de *óptimo local*, mientras que el mejor óptimo local (el que reporta la desviación menor) es llamado de *óptimo global*. Las Tablas 1 y 2 muestran los 5 mejores parámetros óptimos locales para los polímeros PBS y PLA, respectivamente, usando el modelo termodinámico PC-SAFT siendo que el primero de ellos corresponde a los parámetros del óptimo global. Un método similar fue usado para calcular los parámetros de los solventes.

En la EdE PC-SAFT se encontró una relación entre el número de segmentos y el peso molecular del polímero. Para obtener el parámetro m/MW de cada polímero biodegradable fueron usados diferentes MWs del polímero. Así, se encontró una variación proporcional entre m y MW del polímero, la cual fue deducida por una regresión simple. Los otros parámetros (σ y ϵ/k) se mostraron ser independientes del MW del polímero. También se encontró una relación entre los parámetros a y b en la EdE PR con el peso molecular del polímero. Estas relaciones de cada polímero biodegradable estudiado en este trabajo son mostradas en las Figuras 1 y 2 para PBS y PLA, respectivamente.

Tabla 1. Los cinco parámetros óptimos de la EdE PC-SAFT para PBS usando datos experimentales [17]

MW (mol.g)	m	σ (Å)	ϵ/k (K)	ΔP (*)	Δv^L (**)
29000.0	14702.3214	1.4932	411.3652	0.9742	2.5054
	14775.1243	1.5054	419.8745	0.9932	2.5055
	14600.1415	1.5012	401.0215	1.0237	2.5072
	14874.2131	1.5047	431.3652	1.0365	2.5074
	14805.3265	1.5065	421.3652	1.0845	2.5080

Tabla 2. Los cinco parámetros óptimos de la EdE PC-SAFT para PLA usando datos experimentales [17]

MW (mol.g)	m	σ (Å)	ϵ/k (K)	ΔP (*)	Δv^L (**)
30000.0	13402.5081	1.7522	577.2365	1.6487	2.1787
	13474.3216	1.7517	579.9872	1.6549	2.1876
	13551.4115	1.7512	580.4125	1.6721	2.1952
	13424.8563	1.7525	574.1370	1.6933	2.2365
	13498.3652	1.7531	581.7408	1.7263	2.2798

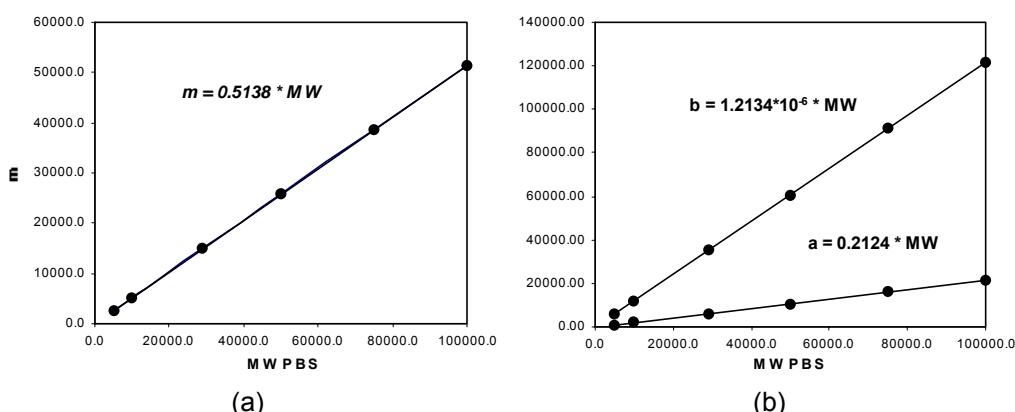


Figura 1. Dependencia del parámetro óptimo de la EdE PC-SAFT (número de segmentos) (a) y parámetros de la EdE (b) con el peso molecular del polímero PBS

$$(*) \Delta P = \frac{1}{NP} \sum_l \frac{|P_l^{\text{exp}} - P_l^{\text{calc}}|}{P_l^{\text{exp}}}$$

$$(**) \Delta v^L = \frac{1}{NP} \sum_l \frac{|v_l^{\text{exp},L} - v_l^{\text{calc},L}|}{v_l^{\text{exp},L}}$$

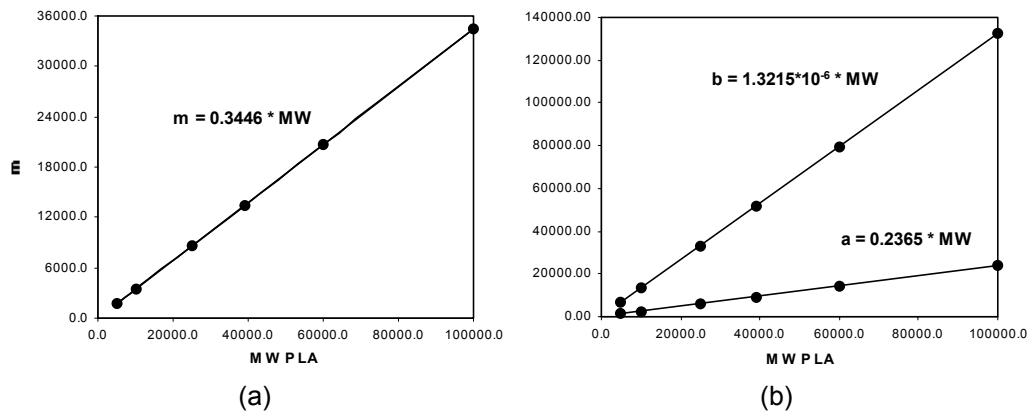


Figura 2. Dependencia del parámetro óptimo de la EdE PC-SAFT (número de segmentos) (a) y parámetros de la EdE PR (b) con el peso molecular del polímero PLA

La Tabla 3 muestra un resumen de los parámetros de componente puro para los modelos: PC-SAFT, SL y PR, los cuales son usados en este trabajo. Las propiedades críticas de los solventes usados en la EdE PR fueron obtenidos de [16].

Tabla 3. Parámetros de componente puro usados en este trabajo

EdE	Parámetros	DME	CO ₂	PLA	PBS
PC-SAFT	m/MW (mol g) ⁻¹	0.0505	0.0482	0.3446	0.5138
	σ (Å)	3.2302	2.7352	1.7522	1.4932
	ε/k (K)	209.4574	166.2143	577.2365	411.3652
SL	T* (K)	412.12	301.23	693.12	710.25
	P* (MPa)	342.13	585.61	511.21	531.21
	ρ* (Kg/m ³)	890.21	1532.53	1232.14	1211.42
PR	a/MW (m ⁶ .MPa/mol.g ²)	----	----	0.2365	0.2124
	b/MW *10 ⁻⁶ (m ³ /mol.g)	----	----	1.3215	1.2134

4.2. EQUILIBRIO POLÍMERO – SOLVENTE

Para el cálculo del equilibrio de fases fue considerado que en la fase vapor solamente existe solvente y que el polímero es monodisperso. Los parámetros de interacción binarios fueron determinados por ajuste de datos experimentales líquido-vapor usando el método modificado de máxima verosimilitud [11] minimizando la función objetiva, FO:

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{1}{\sigma_{P_i}^2} \left(\frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}|}{P_i^{\text{exp}}} \right) + \frac{1}{\sigma_{T_i}^2} \left(\frac{|T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}|}{T_i^{\text{exp}}} \right) + \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{1}{\sigma_{x_{i,j}}^2} |x_{i,j}^{\text{exp}} - x_{i,j}^{\text{calc}}| \right] \quad (37)$$

Los factores de peso: σ_P , σ_T y σ_x han sido introducidos para equilibrar las desviaciones en los puntos experimentales. Las solubilidades de CO₂ en PBS y DME en PLA son mostrados en las Figuras 3 y 5 en términos de la presión en el punto de turbamiento versus el porcentaje en masa del polímero en la solución a diferentes temperaturas y en las Figuras 4 y 6 en términos de la presión en el punto de turbamiento versus la temperatura a diferentes porcentajes en masa del polímero en la solución modelados con dos EdEs no cúbicas (PC-SAFT y SL) y una EdE cúbica (PR). La Tabla 4 muestra los parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura para cada sistema binario. Se puede apreciar que los parámetros de interacción binarios pueden variar en forma inversa con la temperatura. Cuando fue empleada la relación fue directa, muchas veces no se alcanzaba la convergencia.

Para el sistema: CO₂ – PBS, el porcentaje en masa del polímero varía en forma lineal con la presión a una temperatura dada, las pendientes solamente cambian cuando cambia la temperatura (Figura 3). En la Figura 4, se puede deducir casi lo mismo, la pendiente temperatura – presión a un porcentaje en masa del polímero dado, cambiar mas lentamente. En la misma figura, es importante resaltar que cuando la presión

en el punto de turbamiento permanece constante, un incremento de la temperatura provoca una disminución del porcentaje en masa del polímero. Es lo mismo a decir que la solubilidad del polímero disminuye.

Tabla 4. Parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura

Sistema	k_{ij}		
	PC-SAFT	SL	PR
PBS – CO ₂	$0.0085 + 23.45 / T$	$0.0125 + 25.61 / T$	$0.04321 - 51.41 / T$
PLA – DME	$0.0103 + 31.23 / T$	$0.0186 + 14.36 / T$	$0.0522 - 12.84 / T$

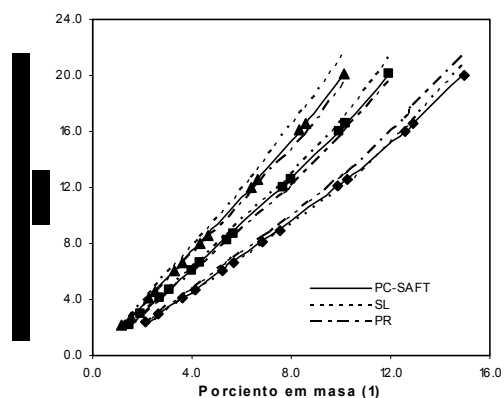


Figura 3. Isotermas de la presión en el punto de turbamiento del sistema binario: CO₂ (2) - PBS (1). Proyección del porcentaje en masa del polímero contra la presión a: \blacklozenge = 393.15 K, \blacksquare = 423.15 K y \blacktriangle = 453.15 K ($MW_{\text{PBS}} = 29000$).

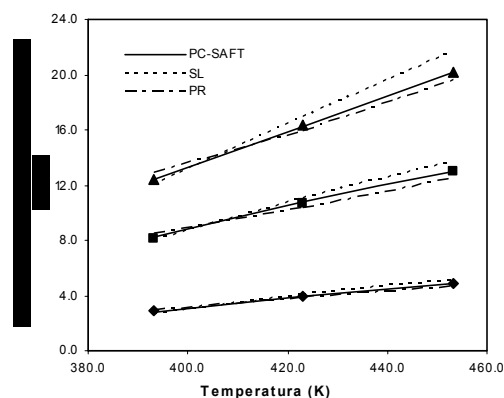


Figura 4. Curvas de los puntos de turbamiento del PBS (2) en CO₂ (1). Proyección de la temperatura contra la presión a diferentes porcentajes en masa del polímero: \blacklozenge = 2.64%, \blacksquare = 6.85% y \blacktriangle = 10.12% ($MW_{\text{PBS}} = 29000$).

La Figura 5 muestra las isotermas de la presión – concentración del polímero para el sistema: DME – PLA. La máxima presión en el punto de turbamiento se alcanza cuando el porcentaje en masa del polímero es similar a 5.00 para cada isoterma. Las curvas presión – temperatura en los puntos de turbamiento son presentados en la Figura 6. Las curvas de los puntos de turbamiento tienen similares pendientes para todas las concentraciones del polímero y estas curvas casi no varían a porcentajes altos en masa del polímero en la solución de 14.67.

En la Tabla 5 es mostrada las desviaciones globales en términos de la presión obtenidos para los tres modelos termodinámicos estudiados en este trabajo. Está claro deducir que los modelos no cúbicos PC-SAFT y SL tienen mayor éxito en el modelamiento de estos dos sistemas binarios poliméricos. Quizás la gran diferencia que existe entre estos modelos y la EdE cúbica PR es que las EdEs PC-SAFT y SL tienen en cuenta la estructura de las moléculas, sobretodo la EdE PC-SAFT que estudia a los polímeros a nivel de sus segmentos, mientras que el estudio de la EdE PR está basado en el componente sin estudiar las fuerzas intermoleculares a los cuales los componentes de alto peso molecular están propensos.

Tabla 5. Resultados en términos de las desviaciones en la presión

Sistema	ΔP		
	PC-SAFT	SL	PR
PBS – CO ₂	0.7209	2.2594	3.5817
PLA – DME	0.7495	2.6302	4.4584

Las desviaciones medias fueron calculadas usando el siguiente criterio:

$$\Delta P = \frac{1}{NP} \sum_i \frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}|}{P_i^{\text{exp}}} * 100 \quad (38)$$

donde NP representa el número de puntos experimentales.

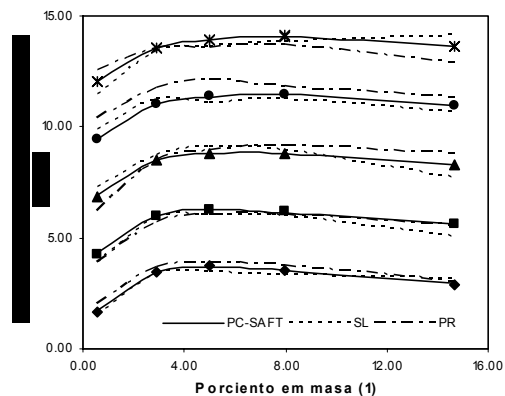


Figura 5. Isothermas de los puntos de turbamiento del sistema binario: DME (2) - PLA (1). Proyección del porcentaje en masa del polímero contra la presión a: $\diamond = 333.15$ K, $\blacksquare = 343.15$ K, $\blacktriangle = 353.15$ K, $\bullet = 363.15$ K y $* = 373.15$ K ($MW_{PLA} = 30000$).

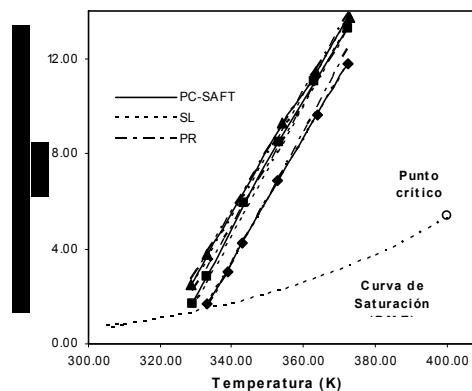


Figura 6. Curvas de los puntos de turbamiento de PLA (2) en DME (1). Proyección de la temperatura contra la presión a diferentes porcentajes en masa del polímero en la solución: $\diamond = 0.57$, $\blacksquare = 5.00$, $\blacktriangle = 14.67$ ($MW_{PLA} = 30000$).

5. CONCLUSIONES

La presión en el punto de turbamiento puede ser modelada usando EdEs no cúbicas y cúbicas en sistemas conteniendo polímeros biodegradables y solventes. Para el sistema binario: PBS – CO₂, cuando el porcentaje en masa del polímero aumenta, la presión en el punto de turbamiento aumenta también a una temperatura dada, mientras que a un porcentaje en masa del polímero en la solución, la presión en el punto de turbamiento tiene un ligero incremento cuando la temperatura aumenta. Para el sistema: PLA – DME, la presión en el punto de turbamiento permanece relativamente constante a las variaciones de los porcentajes en masa del polímero a una temperatura determinada, mientras que la presión en el punto de turbamiento aumenta cuando aumenta la temperatura a un determinado porcentaje en masa del polímero en la solución. En ambos sistemas poliméricos, las solubilidades del polímero en el solvente aumenta cuando disminuye la temperatura a una presión dada. En todos los casos, La EdE PC-SAFT tiene el mayor desempeño para modelar estos dos sistemas binarios en términos de las desviaciones de la presión, el modelo de LS también tiene un éxito comparado con el desempeño de la EdE PR.

Lista de símbolos

a	parámetro de componente puro, parámetro de energía
A	energía libre de Helmholtz
b	parámetro de componente puro, parámetro de co-volumen
d	diámetro del segmento dependiente de la temperatura
EoS	ecuación de estado
k	constante de Boltzmann
m	número de segmentos
\bar{m}	promedio del número de segmentos
MW	peso molecular
n	número de moles
N	número total de moléculas
NC	número de componentes
NP	números de puntos experimentales
P	presión
P*	parámetro característico de la presión
PVT	presión – volumen - temperatura
R	constante de gas ideal
T	temperatura absoluta
T*	parámetro característico de la temperatura
v	volumen molar
v*	volumen molar compacto
V	volumen
V*	volumen compacto de la mezcla

w	fracción en masa
x	fracción molar en la fase líquida
y	fracción molar en la fase vapor
Z	factor de compresibilidad

Letras griegas

Δ	incremento
ε	parámetro de interacción de energía
η	densidad reducida
κ	parámetro ajustable de interacción binario dependiente de la temperatura
ξ	parámetro auxiliar
π	constante
ρ	densidad total del número de moléculas; densidad del sistema
ρ^*	parámetro característico de la densidad
σ	diámetro del segmento
ω	factor acéntrico
$\hat{\phi}$	coeficiente de fugacidad parcial

Superíndices

calc	calculada
exp	experimental
hc	cadena dura
hs	esfera dura
pert	perturbación

Subíndices

C	propiedad crítica
i,j	componente
l,k	especies
mix	mezcla
R	propiedad reducida

AGRADECIMIENTOS

PA agradece el apoyo económico de la **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo**, FAPESP (Brasil), a través de la beca de estudios 01/13822-1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. KARLSSON, AC. ALBERTSON, Polym. Eng. Sci., 38 (1998) 1251.
- [2] R.K. KULKARNI, S.G. MOORE, A.F. HIGYELI, F. LEONARD, J. Biomed. Mater. Res., 5 (1971) 169.
- [3] J.M. MAYER, D.L. KAPLAN, Trends Polym. Sci., 2 (1994) 227.
- [4] S. JACOBSEN, H.G. FRITZ, R. JEROME, Polym. Eng. Sci., 39 (1999) 1311.
- [5] M. IMAIZUMI, R. FUJIHARA, J. SUZUKI, K. YOSHIKAWA, R. ISHIOKA, M. TAKAHASHI, J. Jpn. Soc. Polym. Proces., 11 (1999) 432.
- [6] Y.M. KUK, B.C. LEE, Y.W. LEE, J.S. LIM, J. Chem. Eng. Data., 46 (2001) 1344.
- [7] Y. SATO, T. TAKIKAWA, A. SORAKUBO, S. TAKISHIMA, H. MASUOKA, M. IMAIZUMI, Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2000) 4813.
- [8] J. GROSS, G. SADOWSKI, Fluid Phase Equilibria, 168 (2000) 183.
- [9] I. SANCHEZ, R. LACOMBE, J. Phys. Chem., 80 (1976) 2352.
- [10] D.Y. PENG, D.B. ROBINSON, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15 (1976) 59.
- [11] L. STRAGEVITCH, S.G. D'AVILA, Braz. J. Chem. Eng., 14 (1997).
- [12] W.G. CHAPMAN, K.E. GUBBINS, G. JACKSON, M. RADOSZ, Fluid Phase Equilibria, 52 (1989) 31.
- [13] J.A. BARKER, D. HENDERSON, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2856.
- [14] J. GROSS, G. SADOWSKI, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244.
- [15] P. ARCE, Master dissertation. State University of Campinas, Sao Paulo, Brazil, 2001.
- [16] DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- [17] Y. SATO, K. INOHARA, S. TAKISHIMA, H. MASUOKA, M. IMAIZUMI, H. YAMAMOTO, M. TAKASUGI, Polym. Eng. Sci., v. 40 (2000) 2602.