

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SOLUÇÕES DE
AÇÚCARES UTILIZANDO COSMO-SAC**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

GIULIA DUCATTI RINALDI

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SOLUÇÕES DE
AÇÚCARES UTILIZANDO COSMO-SAC**

GIULIA DUCATTI RINALDI

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador:
Profa. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

PORTO ALEGRE, RS
2019

Rinaldi, Giulia D.

Estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido de Soluções
de Açúcares Utilizando COSMO-SAC / Giulia Ducatti
Rinaldi. -- 2019.

62 f.

Orientador: Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento
de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

COSMO-SAC, açúcar, soluções de açúcar,
solubilidade. I. Staudt, Paula B., orient. II. Título.

Agradecimentos

À minha família, meus maiores exemplos, por todo amor, motivação e incentivo. O apoio incondicional a nunca desistir dos meus sonhos foram essenciais durante a minha trajetória.

Aos meus amigos por todo carinho, risos compartilhados e incentivos a ser uma pessoa melhor que sempre foram fundamentais.

À minha professora orientadora Paula Bettio Staudt por todo suporte, disposição e, principalmente, por todos ensinamentos. Possuo enorme admiração por ti e sem o teu grande apoio esse trabalho não existiria.

Sou imensamente grata a todos por toda ajuda e incentivo.

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a utilização do modelo termodinâmico COSMO-SAC (COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient) para a predição do equilíbrio sólido-líquido de sistemas contendo os seguintes açúcares: frutose, glicose, sacarose e xilose em soluções aquosas e em diferentes solventes. A eficácia da predição da solubilidade foi avaliada através da comparação dos resultados calculados com dados experimentais. Também foi avaliada a influência da entalpia e da temperatura de fusão e da variação da capacidade calorífica do sistema (ΔC_p) na determinação da solubilidade. Os resultados obtidos variaram dependendo do sistema avaliado, sendo encontrados erros entre 66,4 % e 10,1 % para a solubilidade dos açúcares sem o termo ΔC_p e de 24,4% a 4,91% quando considerada a adição do termo ΔC_p na equação da solubilidade. Conclui-se que, apesar dos elevados erros para alguns sistemas, o modelo preditivo COSMO-SAC conseguiu representar qualitativamente os dados experimentais e possui a grande vantagem de ser altamente preditivo e não necessitar ajustes de parâmetros para cada sistema. Assim, o modelo COSMO-SAC é muito útil para casos onde apenas se possui o conhecimento das substâncias envolvidas.

Palavras-chave: COSMO-SAC, açúcar, soluções de açúcar, solubilidade.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Carboidratos	3
2.1.1 Açúcares	4
2.1.2 Conformação dos monossacarídeos	6
2.2 Termodinâmica de soluções de açúcares	7
2.2.1 Equilíbrio Sólido-Líquido	8
2.2.1.1 Equacionamento Equilíbrio Sólido-Líquido	9
2.2.2 Propriedades de fusão dos açúcares	10
2.2.3 Hidratação de açúcares	12
2.3 Modelos termodinâmicos para o cálculo de solubilidade	13
2.3.1 Modelo COSMO-SAC	15
3 Metodologia	19
3.1 Equilíbrio Sólido-Líquido	19
3.2 Modelo COSMO-SAC e Simulações	19
3.3 Dados experimentais	22
3.4 Validação Resultados	23
4 Resultados e Discussão	25
4.1 Representação das moléculas estudadas	25
4.2 Influência da entalpia e temperatura de fusão na solubilidade	26
4.2.1 Frutose	28
4.2.2 Glicose	30
4.2.3 Sacarose	32
4.2.4 Xilose	33
4.3 Solubilidade da sacarose em diferentes solventes	35
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	39

5.1 Conclusões.....	39
Referências Bibliográficas	41

Lista de Figuras

Figura 2.1	Exemplos de (a) Monossacarídeo: D-Glicose; (b) Oligossacarídeo: Lactose e (c) Polissacarídeo: Ágar. Adaptado de Hui (2006).	4
Figura 2.2	Possíveis conformações encontradas para a molécula de frutose. Adaptado de Flood et al. (1996).	6
Figura 2.3	Diagrama de fases da D-Glicose-Água. Adaptado de Young (1957). .	13
Figura 3.1	Roteiro de simulação para o cálculo da solubilidade do açúcar em solução em dada temperatura.	20
Figura 3.2	Interface do programa computacional JCOSMO utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade dos açúcares.	22
Figura 4.1	Representação das moléculas (a) β - D- Frutopirranose; (b) β - D- Glicopirranose; (c) Sacarose e (d) β - D- Xilopirranose com o modelo COSMO-SAC.	26
Figura 4.2	Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da frutose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Crestani et al. (2013), Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1993), Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da frutose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Macedo e Peres (2001), Crestani et al. (2013). . .	29
Figura 4.3	Resultados obtidos para a solubilidade da frutose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de ΔC_p fornecido por: Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da frutose em água fornecidos por: Crestani et al. (2013), Macedo e Peres (2001), Nowak et al. (2009).	30
Figura 4.4	Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da glicose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Crestani et al. (2013), Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1993), Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da glicose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Macedo e Peres (2001), Crestani et al. (2013). . .	31

Figura 4.5	Resultados obtidos para a solubilidade da glicose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de C_p fornecido por: Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da glicose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009).	31
Figura 4.6	Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1993), Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da sacarose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Peres e Macedo (1997) e Bouchard et al. (2007).	32
Figura 4.7	Resultados obtidos para a solubilidade da sacarose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de C_p fornecido por: Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da frutose em água fornecidos por: Bouchard et al. (2007), Peres e Macedo (1997), Nowak et al. (2009).	33
Figura 4.8	Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da xilose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Ferreira et al. (2003), Spiliotis e Tassios (2000), Jónsdóttir et al. (2002). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da xilose em água fornecidos por: Jónsdóttir et al. (2002), Martínez et al. (2011), Guo et al. (2017) e Gong et al. (2012).	34
Figura 4.9	Resultados obtidos para a solubilidade da xilose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de ΔC_p fornecido por: Jónsdóttir et al. (2002) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da xilose em água fornecidos por: Gong et al. (2012), Guo et al. (2017), Martínez et al. (2011) e Jónsdóttir et al. (2002).	35
Figura 4.10	Solubilidade da sacarose em (a) Dimetilsufóxido (b) Morfolina. Dados termodinâmicos utilizados na curva sem o termo ΔC_p fornecido por Raemy e Schweizer (1983) e na curva com o termo ΔC_p fornecido por Gaïda et al. (2006). Comparado com dados experimentais da solubilidade da sacarose em diferentes solventes fornecidos por Kononenko e Herstein (1956).	36
Figura 4.11	Solubilidade da sacarose em (a) N-metilpirrolidona (b) N,N-dimetilformamida. Dados termodinâmicos utilizados na curva sem o termo ΔC_p fornecido por Raemy e Schweizer (1983) e na curva com o termo ΔC_p fornecido por Gaïda et al. (2006). Comparado com dados experimentais da solubilidade da sacarose em diferentes solventes fornecidos por Kononenko e Herstein (1956).	37

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Proporções das conformações dos açúcares em solução aquosa. Adaptado de Spiliotis e Tassios (2000).	7
Tabela 2.2	Fontes das quais os autores Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003) retiraram os dados de ΔH_f e T_f utilizados em seus trabalhos para a predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa.	11
Tabela 3.1	Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons.	21
Tabela 3.2	Parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações com o modelo COSMO-SAC para os açúcares frutose e glicose e suas respectivas referências.	22
Tabela 3.3	Parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações com o modelo COSMO-SAC para os açúcares sacarose e xilose e suas respectivas referências.	23
Tabela 4.1	Erro médio relativo da influência de ΔH_f e T_f na predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa.	27
Tabela 4.2	Erro médio relativo da influência da implementação do termo do ΔC_p na predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa. . .	28
Tabela 4.3	Erro Médio Relativo da predição de solubilidade da sacarose em diferentes solventes em relação aos resultados experimentais de Kononenko e Herstein (1956).	35

Lista de Símbolos

ΔA	Constante independente da temperatura no cálculo de ΔC_p	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔB	Constante da temperatura no cálculo de ΔC_p	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$
ΔC_p	Diferença entre as capacidades caloríficas na fase líquida e sólida	J K^{-1}
${}^* \Delta G_{i/i}^{res}$	Energia livre para restaurar as cargas em líquido i puro	J mol^{-1}
${}^* \Delta G_{i/s}^{res}$	Energia livre para restaurar as cargas em volta de uma molécula de soluto	J mol^{-1}
ΔH_{fus}	Entalpia molar de fusão	J mol^{-1}
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar do componente i	J mol^{-1}
C_{HB}	Constante para ligação de hidrogênio	$\text{kCal mol}^{-1} \text{\AA}^4 \text{e}^{-2}$
$E_{m,n}^{HB}$	Termo relacionado a formação de ligação de hidrogênio	J mol^{-1}
a_{eff}	Área superficial de um segmento padrão σ	\AA^2
f_{pol}	Fator de polarização	—
g^E	Energia de Gibbs de excesso	J mol^{-1}
G_i	Energia de Gibbs do componente i	J mol^{-1}
n_i	Número de segmentos $p_s(\sigma_n)$	—
NP	Número de pontos experimentais do cálculo do EMR	—
q_i	Parâmetros de área superficial normalizada	—
R	Constante dos gases	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_i	Parâmetro de volume normalizado	—
r_{eff}	Raio do segmento padrão	\AA
T	Temperatura absoluta	K

T_0	Temperatura de referência no cálculo de ΔC_p	K
T_{fus}	Temperatura de fusão	K
T_t	Temperatura de transição do diagrama de fases do açúcar	K
V_i	Volume da cavidade	Å ³
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	—
x_{calc}	Ponto calculado do cálculo do EMR	—
x_{exp}	Ponto experimental do cálculo do EMR	—
z	Número de coordenação	—
G	Energia de Gibbs	J mol ⁻¹

Letras Gregas

α	Forma isomérica Cis	alpha
β	Forma isomérica Trans	beta
ΔW	Energia de troca	J mol ⁻¹
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura	—
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade para cada segmento de carga σ	—
σ	Perfil sigma	—
θ_i	Fração de área normalizada	—

Siglas

COSMO	<i>COnductor-like Screening MOdel</i>
COSMO-RS	<i>COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation</i>
COSMO-SAC	<i>COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EMR	Erro Médio Relativo
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido

NRTL *Non-Random Two Liquid*

SAFT *Statistical Associating Fluid Theory*

UNIFAC *UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients*

UNIQUAC *UNIversal QUAsi-Chemical*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

As propriedades termodinâmicas e o comportamento das fases de mistura dos fluidos são muito importantes na indústria química, especialmente para o projeto e otimização de processos de separação e purificação. Embora a maioria dos dados termodinâmicos necessários possa ser obtido diretamente de medições experimentais, um modelo preditivo pode reduzir significativamente o tempo, o custo e o risco de condições extremas de operação ou produtos químicos tóxicos (HSIEH et al., 2010).

Atualmente, os simuladores de processo são equipados com modelos termodinâmicos e bancos de dados de parâmetros que permitem o cálculo de propriedades termofísicas de substâncias puras e misturas (PFOHL et al., 1996). Os modelos de propriedades baseados em resultados confiáveis se tornaram essenciais para o crescente desenvolvimento da indústria e para a atual necessidade de otimização de processos.

A ampla gama de aplicações dos carboidratos em uma variedade de indústrias (têxteis, plásticos, alimentos, produtos farmacêuticos) e em muitas aplicações biológicas (MONTAÑÉS et al., 2007) ressaltam a importância da simulação e predição das propriedades desses sistemas. Porém, a modelagem termodinâmica de soluções de açúcares é um trabalho complexo devido ao comportamento da solução, seja pelas diferentes conformações que os açúcares apresentam em solução ou pelas interações açúcar-solventes.

A cristalização é uma das técnicas mais comumente utilizada para a separação

e purificação de açúcares e depende diretamente da solubilidade destas substâncias em solventes (MACEDO, 2005). Para caracterizar a solução envolvida no processo, procura-se utilizar o modelo termodinâmico mais adequado.

O modelo COSMO-SAC, por se tratar de um modelo preditivo, pode ser aplicado a soluções complexas sem o conhecimento prévio de dados empíricos (GERBER; SOARES, 2010) e vem sendo aprimorado ao longo dos anos fornecendo resultados muito próximos à realidade.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a predição do equilíbrio sólido-líquido de açúcares em solução aquosa e em outros solventes, utilizando um modelo baseado na metodologia COSMO, o COSMO-SAC. Serão avaliadas as influências de diferentes parâmetros no cálculo de solubilidade, assim como as propriedades de fusão que melhor descrevem os sistemas avaliados.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Carboidratos

Os carboidratos são uma das mais importantes classes de compostos orgânicos encontrados em organismos vivos (FERREIRA et al., 2003). Eles possuem uma ampla gama de aplicações na indústria química, incluindo aplicações biológicas e tecnológicas (CATTÉ et al., 1994).

Além de serem um dos principais componentes encontrados em alimentos, os carboidratos são os maiores fornecedores de energia para a dieta dos seres humanos. Os carboidratos também são utilizados na indústria alimentícia para modificação da textura dos alimentos (HUI, 2006). Portanto, o estudo das propriedades físicas dos carboidratos é muito importante, como, por exemplo, a solubilidade e a atividade de água.

Os carboidratos são divididos em: monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Os monossacarídeos são as unidades básicas das quais todos os carboidratos são construídos. A ligação de monossacarídeos via ligação glicosídica leva a formação de oligossacarídeos (2 a 20 monômeros) e polissacarídeos (mais do que 20 monômeros). A Figura 2.1 possui exemplos de: (a) monossacarídeo (D-Glicose), (b) oligossacarídeo (Lactose) e (c) polissacarídeo (Ágar).

O monossacarídeo D-glicose (Figura 2.1, (a)) é uma das maiores fontes de energia para os organismos vivos e é o principal produto da fotossíntese. A lactose (Figura 2.1, (b)) é um oligossacarídeo encontrado no leite em concentrações entre 4 % e

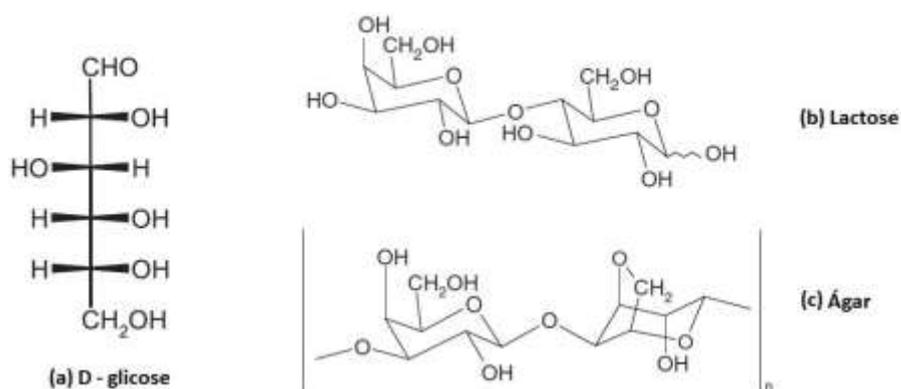


FIGURA 2.1. Exemplos de (a) Monossacarídeo: D-Glicose; (b) Oligossacarídeo: Lactose e (c) Polissacarídeo: Ágar. Adaptado de Hui (2006).

9 % e a principal fonte de carboidratos para o desenvolvimento de mamíferos. O ágar (Figura 2.1, (c)) é um polissacarídeo representado pela sua repetição estrutural principal. Ele é derivado de espécies específicas de algas vermelhas e é muito utilizado em diferentes aplicações pela sua propriedade gelatinosa (HUI, 2006).

Os carboidratos possuem alta afinidade com a água e essa interação é responsável pela maior parte de suas aplicações, incluindo a formação de géis, indução de sabor doce, estabilização e aderência (GAÏDA et al., 2006). Uma aplicação muito importante dos açúcares é o seu uso para a conservação de alimentos pelo efeito de redução de atividade de água, resultando na característica de preservação.

Por esses motivos, nas últimas décadas houve um aumento no interesse dos sistemas envolvendo carboidratos, evidenciando a necessidade de informações sobre as propriedades desses componentes e as condições operacionais necessárias para seu processamento. Porém, na literatura há falta de bons modelos preditivos para descrever o comportamento de fases de moléculas maiores de carboidratos que possuem fortes interações moleculares (MACHADO et al., 2000).

2.1.1 Açúcares

O termo "açúcar" se refere à carboidratos simples, sendo eles monossacarídeos e alguns dissacarídeos. A maioria dos açúcares são naturais e frequentemente encon-

trados em alimentos, como os monossacarídeos glicose e frutose e os dissacarídeos sacarose, lactose e maltose.

Uma finalidade importante dos açúcares é a sua capacidade de preservação de alimentos. Essa propriedade está diretamente relacionada às interações açúcar-água; a hidratação de açúcares é um fator decisivo para propriedades como a atividade de água, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, solubilidade e pressão osmótica (GAÍDA et al., 2006).

Alguns exemplos dos açúcares mais utilizados são:

- Glicose: monossacarídeo encontrado em produtos naturais como mel, frutas e sucos de frutas. Muito utilizada na forma de xarope;
- Frutose: monossacarídeo presente em frutas e vegetais e possui grande interesse industrial. Entre suas vantagens está o seu grande poder adoçante. É altamente solúvel em água e produz soluções altamente viscosas que afetam diretamente o rendimento do seu processo de produção (CRESTANI et al., 2013);
- Sacarose: dissacarídeo (glicose + frutose) não redutor e não reativo. Muito utilizada na forma de cristais;
- Maltose: dissacarídeo (glicose + glicose) encontrado em produtos onde houve a degradação do amido;
- Lactose: dissacarídeo (glicose + galactose) encontrado no leite e em laticínios.

Uma característica importante citada por Moye e Smythe (1965) é a força da interação açúcar-solvente. Nessa interação possivelmente ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre o solvente e a hidroxila presente no açúcar, resultando em pontos de ebulição mais elevados e uma necessidade de um maior fornecimento de energia para quebrar as ligações de hidrogênio intermoleculares.

2.1.2 Conformação dos monossacarídeos

Os monossacarídeos em solução exibem um comportamento diferente do que quando presentes em seu estado sólido. Quando dissolvidos, eles podem ser encontrados em diferentes conformações, sendo elas: anéis de cinco membros, chamados de furanose, anéis de seis membros, chamados de piranose ou, mais raramente, na sua forma linear. O equilíbrio e as proporções das conformações dependem da temperatura, do solvente e das suas concentrações.

Ao mesmo tempo, o carbono quiral dos monossacarídeos permite a existência de dois anômeros, α e β . Na presença de um solvente, as proporções dos anômeros será diferente por causa das interações entre soluto-solvente.

Flood et al. (1996) estudaram as possíveis conformações que a frutose pode assumir quando dissolvida em água ou etanol. As conformações constam na Figura 2.2.

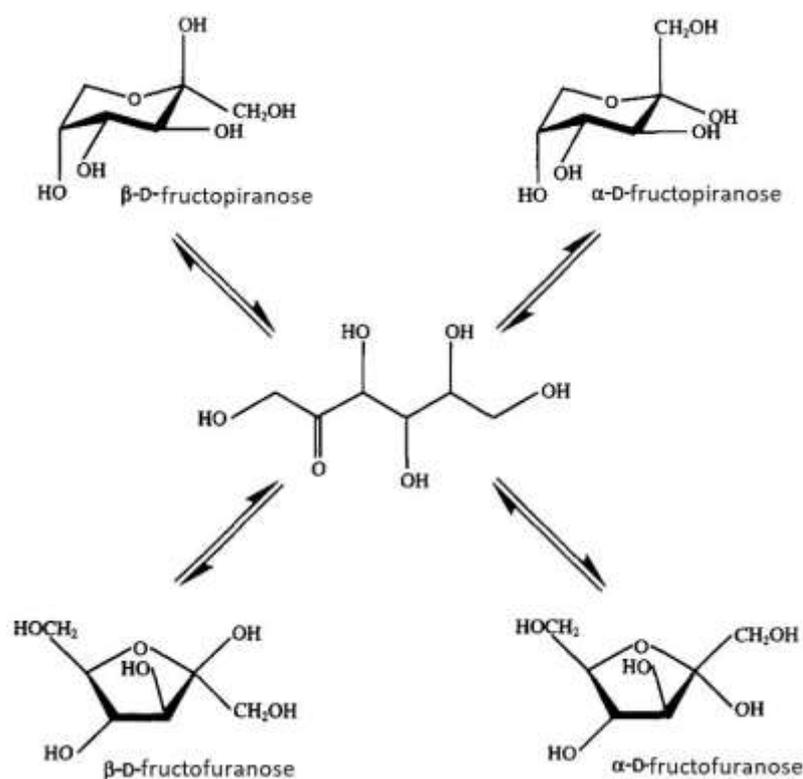


FIGURA 2.2. Possíveis conformações encontradas para a molécula de frutose. Adaptado de Flood et al. (1996).

Em seu trabalho, Flood et al. (1996) apresentaram que a frutose na fase sólida consiste apenas da forma anidra do tautômero β -D-fructopiranosose. Em solução, a frutose pode existir como qualquer uma das cinco formas tautoméricas, como apresentado na Figura 2.2. A conformação β -D-fructopiranosose é a mais abundante em soluções aquosas e a conformação β -D-fructofuranose também possui uma proporção significativa. Já as formas α das conformações piranosose e furanose, estão presentes nas soluções em proporções menores.

Na Tabela 2.1 encontram-se os valores das proporções encontradas para os respectivos açúcares em soluções aquosas apresentados por Spiliotis e Tassios (2000).

TABELA 2.1. Proporções das conformações dos açúcares em solução aquosa. Adaptado de Spiliotis e Tassios (2000).

Componente	T (K)	Piranosose		Furanose		Linear
		α	β	α	β	
Glicose	304,15	38	62	0	0,14	0,002
Xilose	304,15	36,5	63	<1	<1	0,02
Frutose	303,15	2	70	5	23	0,7

Como podemos observar na Tabela 2.1, a conformação majoritária para os açúcares glicose, xilose e frutose em solução aquosa é a β -piranosose. Também podemos notar que a proporção da forma linear é desprezível frente as outras conformações.

2.2 Termodinâmica de soluções de açúcares

Atualmente, os simuladores de processo possuem uma grande variedade de modelos termodinâmicos e bancos de dados de parâmetros disponíveis, permitindo o cálculo de diferentes propriedades de substâncias e misturas. O projeto, a avaliação e a otimização de novos processos exigem cada vez mais ferramentas virtuais baseadas em informações confiáveis (PFOHL et al., 1996). Assim, modelos termodinâmicos preditivos tem sido muito utilizados na indústria de processos pelos benefícios de economia, segurança e eficácia.

Apesar da importância dos açúcares, há poucos dados experimentais de pro-

priedades e equilíbrio de fases disponíveis. Por esse motivo, a correlação ou predição dos dados de equilíbrio de fase são de grande interesse (GAÏDA et al., 2006). Ao mesmo tempo, a modelagem termodinâmica de soluções de açúcares é complexa devido ao comportamento da solução, seja pelo seu equilíbrio químico tautomérico ou pelas forças associativas geradas pelas hidroxilas presentes nos açúcares em solução (CRESTANI et al., 2013).

Os modelos termodinâmicos de carboidratos são muito utilizados em processos de separação pois, na sua produção, ocorre a mistura de diferentes tipos de açúcares, sendo necessária uma etapa posterior de separação (NOWAK et al., 2009). Pode-se utilizar os diferentes tipos de equilíbrio em tecnologias de separação, como por exemplo: o equilíbrio líquido-vapor (ELV) no projeto e simulação de torres de destilação e o equilíbrio sólido-líquido (ESL) em processos de cristalização.

O equilíbrio líquido-vapor de soluções aquosas contendo um ou mais açúcares reduz-se ao cálculo da temperatura de ebulição e da pressão de vapor da mistura (PERES; MACEDO, 1997) e os coeficientes de atividade dão acesso a propriedades de equilíbrio como atividade de água, pressão osmótica, depressão do ponto de congelamento, aumento da temperatura de ebulição, pH e acidez (GROS; DUSSAP, 2003).

Neste trabalho foi escolhido o estudo da solubilidade dos açúcares e na próxima seção será fornecido um maior detalhamento do equilíbrio sólido-líquido (ESL).

2.2.1 Equilíbrio Sólido-Líquido

Os carboidratos são os principais componentes de diversos líquidos alimentícios, como xaropes de açúcar, sucos de fruta e outras bebidas (MAXIMO et al., 2010). Assim, os dados de solubilidade dessas soluções são necessários para os processos de separação e purificação desses sistemas.

Os dados de equilíbrio sólido-líquido presentes na literatura são principalmente limitados a soluções aquosas de açúcares e, no caso de outros solventes, há a escassez de dados experimentais (ALAVI et al., 2014). A falta desses dados para caracterizar os sistemas aumenta a necessidade da utilização de modelos computacionais para a

predição das propriedades.

A cristalização é o processo de separação mais popular após a destilação (ALAVI et al., 2014), sendo uma das técnicas mais comumente utilizadas para a separação e purificação de aminoácidos e açúcares e que depende diretamente da solubilidade (MACEDO, 2005).

A cristalização aquosa de açúcares é difícil devido à elevada solubilidade em água. Neste caso, álcoois são adicionados às soluções aquosas para auxiliar a separação dos açúcares por precipitação. Nesse sistema, o solvente orgânico atua como um anti-solvente que reduz a afinidade do açúcar à água, diminuindo a solubilidade, levando ao aumento da taxa de crescimento do cristal e tornando o processo de cristalização viável.

Os dados de solubilidade de sistemas aquosos podem ser medidos a partir de duas técnicas diferentes, como apresentado por Macedo (2005). A primeira consiste em pesar as amostras retiradas da fase líquida até a evaporação da água estar completa enquanto que a segunda depende da observação do desaparecimento do último cristal. Embora esta última técnica seja mais rápida, ela possui a desvantagem de obter resultados menos precisos. Normalmente, a precisão obtida pelo primeiro método é superior a 1 %.

2.2.1.1 Equacionamento Equilíbrio Sólido-Líquido

O equacionamento do equilíbrio sólido-líquido é baseado no critério de igualdade de fugacidades do açúcar na fase sólida e na solução líquida, expresso através de:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(1 - \frac{T_{fus}}{T} \right) - \ln \frac{T}{T_{fus}} - \ln \gamma_i \quad (2.1)$$

onde x_i é a solubilidade do açúcar (fração molar presente na fase líquida), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e ΔH_{fus} é a entalpia molar de fusão do açúcar na temperatura de fusão T_{fus} . T é a temperatura de equilíbrio, ΔC_p é a diferença entre a capacidade calorífica do açúcar na fase líquida e na fase sólida na T_{fus} e γ_i é o coeficiente de atividade do açúcar na solução, calculado por modelos termodinâmicos.

Como pode ser visto na Equação 2.1, dados das propriedades de fusão do sólido puro são indispensáveis para a determinação da sua solubilidade em líquidos.

2.2.2 Propriedades de fusão dos açúcares

A fusão de um sólido é caracterizada pelo estado de equilíbrio termodinâmico entre o sólido e o líquido em temperatura e pressão constantes.

Um método muito utilizado para determinação das propriedades de fusão de um sólido é a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Nesta técnica é realizada a medida da diferença de potência elétrica entre a amostra e um material de referência por meio de um calorímetro diferencial. Essa técnica permite a identificação de eventos endotérmicos ou exotérmicos no material, como as transições de fase (ex: fusão).

As temperaturas de fusão dos açúcares são sensíveis a água, impurezas e cristalinidade (HURTTA et al., 2004). Ao mesmo tempo, alguns açúcares podem se decompor antes de fundir, o que também prejudica a determinação do ponto de fusão da amostra por análises de DSC. Como resultado do estudo de Hurttta et al. (2004), observou-se que a entalpia de fusão para todos os açúcares aumentou à medida que a taxa de aquecimento aumentava. Os autores também citaram que os resultados são afetados pelo método utilizado e pela origem e qualidade das amostras, podendo haver diferenças nos resultados de diferentes amostras do mesmo açúcar.

Roos (1993) e Raemy e Schweizer (1983) determinaram as entalpias e temperaturas de fusão para os açúcares experimentalmente. Roos utilizou a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) enquanto que Raemy e Schweizer (1983) utilizaram a técnica de calorimetria de fluxo de calor, utilizando um equipamento de Análise Térmica Diferencial (DTA) e um calorímetro de fluxo de calor convencional.

Catté et al. (1994) calcularam as entalpias de fusão de carboidratos a partir da entalpia de diluição e de parâmetros de interação, através do equacionamento proposto em seu trabalho. Ao mesmo tempo, outros autores formaram o conjunto de dados de ΔH_f , T_f e ΔC_p a partir de diferentes referências. Um resumo dos dados de fusão dos açúcares analisados neste estudo encontra-se na Tabela 2.2.

TABELA 2.2. Fontes das quais os autores Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003) retiraram os dados de ΔH_f e T_f utilizados em seus trabalhos para a predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa.

		Gaïda et al. (2006)	Ferreira et al. (2003)
Sacarose	ΔH_f	Estimado	Calculado
	T_f	Raemy e Schweizer (1983)	Raemy e Schweizer (1983)
	ΔC_p	Catté et al. (1994)	Miller e Pablo (2000)
Glicose	ΔH_f	Estimado	Roos (1993)
	T_f	Lide (1991)	Raemy e Schweizer (1983)
	ΔC_p	Ferreira et al. (2003)	Estimado
Xilose	ΔH_f	Ferreira et al. (2003)	Roos (1993)
	T_f	Ferreira et al. (2003)	Raemy e Schweizer (1983)
	ΔC_p	Ferreira et al. (2003)	Estimado
Frutose	ΔH_f	Estimado	Calculado
	T_f	Lide (1991)	Raemy e Schweizer (1983)
	ΔC_p	Ferreira et al. (2003)	Estimado

Como podemos observar na Tabela 2.2, Gaïda et al. (2006) estimaram os valores de ΔH_f através de um ajuste de dados utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC modificado para a maioria dos açúcares e utilizaram a T_f de diferentes autores. Eles extraíram os valores de ΔC_p do trabalho de Ferreira et al. (2003) para a frutose, glicose e xilose e de Catté et al. (1994) para a sacarose. Já Ferreira et al. (2003) utilizaram valores calculados e estimados no próprio trabalho juntamente com valores extraídos de Miller e Pablo (2000), Roos (1993) e Raemy e Schweizer (1983).

O termo de ΔC_p na Equação 2.1 considera a diferença entre as capacidades caloríficas do açúcar na fase líquida pura e na fase sólida pura, na temperatura T . A capacidade calorífica de um material é a quantidade de calor necessária para elevar a sua temperatura em 1 °C (ou 1 K). A influência da temperatura no ΔC_p ($J/mol^{-1}K^{-1}$) é aproximada linearmente através da Equação 2.2, fornecida por Spiliotis e Tassios (2000):

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B(T - T_0) \quad (2.2)$$

onde T_0 é uma temperatura de referência (normalmente considerada igual a 298 K), ΔA ($J/mol^{-1}K^{-1}$) é uma constante, ΔB ($J/mol^{-1}K^{-2}$) é uma constante que levará em conta a dependência da temperatura do ΔC_p e T (K) é a temperatura de equilíbrio do sistema. Peres e Macedo (1996) estimaram os valores para ΔA e ΔB para a D-frutose, D-glicose e sacarose. Porém, pela falta de disponibilidade desses parâmetros

para a maioria dos açúcares, muitos autores consideraram o parâmetro ΔB igual a zero e estimaram um valor único para todos os monossacarídeos (SPILOTIS; TASSIOS, 2000; FERREIRA et al., 2003; GAÏDA et al., 2006).

2.2.3 Hidratação de açúcares

A hidratação dos açúcares tem sido muito estudada pois possui influência direta não só na solubilidade, mas também nas suas propriedades termofísicas como a entalpia e a temperatura de fusão. Esforços foram feitos na tentativa da quantificação com precisão do número de moléculas de água presentes em torno de uma molécula de açúcar hidratado.

Gaïda et al. (2006) avaliaram que os métodos utilizados para determinar a hidratação dos açúcares podem ser divididos em dois, o método termodinâmico e o método de perturbação. O método termodinâmico fornece o grau de hidratação no estado de equilíbrio, enquanto o método de perturbação fornece um resultado que depende da escala de tempo da perturbação. Essa diferença do método utilizado nas medições faz com que ocorra uma variação considerável entre os resultados.

Os diagramas de fases de sistemas açúcar-água apresentam a existência de uma forma sólida hidratada e uma forma sólida anidra, com a transição ocorrendo em uma temperatura de transição, T_t (CATTÉ et al., 1994). Como pode ser observado na Figura 2.3, a temperatura de transição (T_t) é determinada pela intersecção das curvas de solubilidade (GAÏDA et al., 2006) e os sólidos são divididos em:

- **SÓLIDO ANIDRO:** Se T é maior que T_t ou se nenhuma forma hidratada existir, o açúcar cristaliza em uma forma anidra;
- **SÓLIDO HIDRATADO:** Se a T é menor do que T_t , o açúcar cristaliza em uma forma hidratada.

Como apresentado na Figura 2.3 para o sistema glicose-água, a fase presente depende diretamente da temperatura, da concentração e do solvente no qual o açúcar se encontra. Pelo diagrama podemos observar as diferentes fases em função da temperatura e composição. Ao mesmo tempo podemos observar a presença de uma fase

mono hidratada da conformação α -D-Glicose e as duas fases anidras de α -D-Glicose e β -D-Glicose.

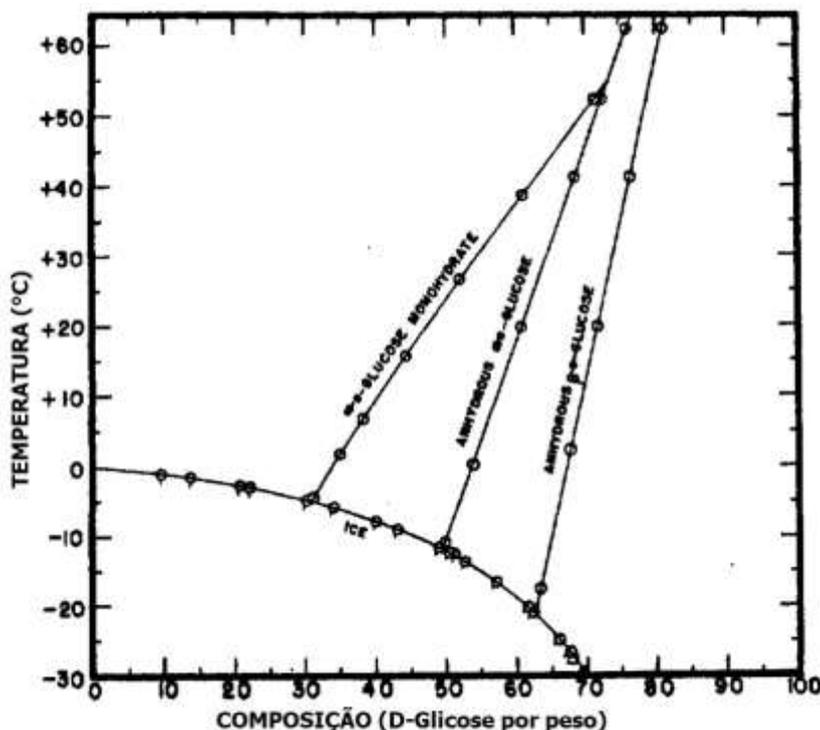


FIGURA 2.3. Diagrama de fases da D-Glicose-Água. Adaptado de Young (1957).

Catté et al. (1994) ressaltaram a necessidade de observarmos a diferença dos dados termofísicos, como o ponto de fusão e da temperatura de transição, entre as formas hidratadas e anidras dos açúcares e da importância da diferente representação desses dados.

2.3 Modelos termodinâmicos para o cálculo de solubilidade

Modelos termodinâmicos são muito utilizados para estimar as propriedades de compostos e misturas não conhecidas ou de sistemas com escassez de medições experimentais.

Ao longo dos anos, diversos modelos preditivos e não-preditivos foram desen-

volvidos a partir de diferentes informações para prever as propriedades dos compostos químicos, como por exemplo:

- Modelos de g^E (energia de Gibbs de excesso):
 - empíricos: Wilson, NRTL, UNIQUAC;
 - baseados em contribuição de grupos: UNIFAC;
 - Modelos baseados em termodinâmica estatística: COSMO-SAC e COSMO-RS.
- Equações de estado: Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, SAFT;

Diversos trabalhos da literatura utilizam modelos de g^E para o cálculo de equilíbrio de soluções de açúcares. Catté et al. (1994) utilizaram uma versão modificada do modelo UNIQUAC proposto por Larsen et al. (1987) para correlacionar oito propriedades termodinâmicas (atividade de água, coeficiente osmótico, coeficiente de atividade, temperatura de ebulição, ponto de congelamento, excesso de entalpia, excesso de energia de Gibbs e dados de solubilidade) de três soluções binárias de água-açúcar.

Peres e Macedo (1996) desenvolveram um modelo UNIQUAC modificado com a utilização da dependência linear de temperatura. Eles descreveram seis propriedades termodinâmicas de três sistemas binários, além de misturas ternárias e quaternárias contendo glicose, frutose, sacarose e água.

Catté et al. (1995) desenvolveram um novo modelo físico-químico para descrever as propriedades termodinâmicas de soluções aquosas de açúcar (D-glicose, D-frutose, D-manose, D-galactose, sucrose, maltose e lactose). Parte do modelo é baseada no UNIFAC modificado e parte considera o equilíbrio de hidratação do açúcar. O número de hidratação foi utilizado igual ao número de grupos OH que não estão em posição axial.

Spiliotis e Tassios (2000) desenvolveram um modelo do tipo UNIFAC para descrever e prever soluções aquosas e não-aquosas de açúcar. Eles introduziram um novo grupo principal, o $\text{CHOH}_{\text{sugar}}$, para descrever todos os monossacarídeos e estimaram os parâmetros de interação com uso de dados experimentais de equilíbrio.

Gaïda et al. (2006) propuseram um modelo físico-químico para descrever o equilíbrio das propriedades de misturas de água-açúcares. Eles avaliaram diferentes propriedades (atividade de água, coeficiente osmótico, coeficiente de atividade, congelamento e temperatura de ponto de ebulição e solubilidade) para sistemas binários contendo açúcares (xilose, glicose, manose, galactose, frutose, sacarose, maltose, lactose e trealose).

Ferreira et al. (2003) utilizou o modelo A-UNIFAC para a correlação do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio sólido-líquido de misturas de açúcares. Para a sacarose, lactose e trehalose foram obtidas boas correlações com um EMR de 6,3 %, 5,8 %, e 8 % respectivamente. Para a maltose monohidratada o EMR foi de 18 %.

Gabas e Laguerie (1993) realizou a correlação do equilíbrio sólido-líquido de sistemas de açúcares utilizando o modelo UNIFAC. Para o sistema ternário de água-sacarose-frutose a 70 °C obtiveram uma maior solubilidade da sacarose (cerca de 16 % em peso) e uma menor solubilidade da frutose (cerca de 12,5 % em peso) do que os dados experimentais. Para o sistema água-xilose-manose a 25 °C as correlações com o modelo UNIFAC foram satisfatórias, obtendo uma diferença média inferior a 4 % em peso para a xilose e 1,7 % em peso para a manose.

Neste trabalho, será utilizado o modelo COSMO-SAC para o cálculo do coeficiente de atividade presente na Equação 2.1. Na próxima seção mais detalhes deste modelo são apresentados.

2.3.1 Modelo COSMO-SAC

Com base no trabalho de Klamt (1995), Lin e Sandler (2002) sugeriram uma variação de modelos baseados na tecnologia COSMO: o modelo COSMO-SAC. Embora as previsões do COSMO-SAC possuam menor precisão do que previsões utilizando modelos baseados na teoria de contribuição de grupos, a grande vantagem do modelo COSMO-SAC é a utilização de um conjunto de parâmetros muito menor para cálculos semelhantes. Mais importante, o modelo COSMO-SAC é muito útil quando nenhuma informação de parâmetros de interação está disponível para uso (LIN; SANDLER, 2002).

Para o modelo COSMO-SAC, o coeficiente de atividade é definido como o resultado de duas contribuições:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (2.3)$$

A contribuição residual é a contribuição da energia livre de restauração da solvatação, ou seja, γ_i^{res} é o resultado da diferença entre as interações eletrostáticas entre a molécula de soluto no solvente s e a molécula de soluto em seu próprio líquido puro i (XIONG et al., 2014).

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2.4)$$

A contribuição combinatorial é a contribuição que considera as diferenças no tamanho e nas formas das moléculas das diferentes espécies. Lin e Sandler (2002) utilizaram a equação de Staverman-Guggenheim (SG) para calcular γ_i^{comb} .

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.5)$$

com ϕ_i sendo a fração volumétrica normalizada, x_i a fração molar, z o número de coordenação, θ_i a área de superfície normalizada. l_i é dado por:

$$l_i = \frac{z r_i}{2 q_i} - (r_i - 1) \quad (2.6)$$

em que r_i e q_i são parâmetros normalizados de área e volume, obtidos a partir da área superficial da cavidade A_i e do volume da cavidade V_i apresentados nas Equações 2.7 e 2.8:

$$r_i = \frac{A_i}{r} \quad (2.7)$$

$$q_i = \frac{V_i}{r} \quad (2.8)$$

As interações soluto-solvente são levadas em conta através da energia livre de restauração ΔG_{res} , que é a energia necessária para mover uma molécula do condutor ideal para o solvente real (WANG et al., 2009). A energia livre de restauração de cargas

de uma molécula de soluto i de um condutor ideal ao solvente real é obtido como uma soma dos coeficientes de atividade dos segmentos que compõe a molécula, sendo definida como:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_S(\sigma_m) \quad (2.9)$$

onde n_i é o número total de segmentos na molécula, $p_i(\sigma_m)$ é a probabilidade de encontrar um elemento com densidade de carga (σ_m) em uma substância pura i e $\ln \Gamma_S(\sigma_m)$ o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento de carga (σ_m), dado por:

$$\ln \Gamma_S(\sigma_m) = - \ln \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_S(\sigma_n) \exp \frac{\sum \sum -\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)}}{RT} \quad (2.10)$$

A energia de interação, $\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)}$, para cada contato entre os segmentos m e n das moléculas é definida pela Equação 2.11.

$$\Delta W_{(T, m, n)} = \frac{\alpha(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} - \frac{E^{HB}(T, m, n)}{2} \quad (2.11)$$

em que α é uma constante, σ é o perfil sigma da molécula e E^{HB} está relacionado com a energia de ligações de hidrogênio.

Como visto na Equação 2.11, para a determinação da energia de interação entre as moléculas é necessária a obtenção do perfil sigma de cada substância. O perfil sigma nada mais é do que a distribuição das cargas aparentes induzidas na superfície da molécula em duas dimensões (gráfico: $\sigma/A^2 \times A^2$ apresentado na Figura 4.1 presente no Capítulo 4). E as cargas superficiais induzidas são obtidas através da metodologia COSMO, considerando que a molécula está idealmente solvatada por um condutor perfeito.

Lin e Sandler (2002) citaram que existe uma tendência de que a qualidade das previsões do COSMO-SAC diminua para solutos altamente hidrofóbicos e que é possível que a precisão do COSMO-SAC seja melhorada otimizando os parâmetros a partir de um grande banco de dados e possivelmente considerando outros métodos para calcular o perfil de sigma.

A partir da pesquisa bibliográfica podemos observar que há uma grande oportunidade do estudo do equilíbrio de fases de soluções de açúcares em diferentes sol-

ventes utilizando o modelo COSMO-SAC pela atual falta de estudos relacionados ao assunto.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Equilíbrio Sólido-Líquido

O equilíbrio sólido-líquido foi estudado através da solubilidade dos açúcares em diferentes solventes. O cálculo da solubilidade foi realizado através da Equação 2.1 apresentada na Subsubseção 2.2.1.1, no qual o coeficiente de atividade do açúcar na solução γ_i foi determinado utilizando o modelo COSMO-SAC.

Pela dificuldade de encontrar valores de referência para ΔC_p , na maioria dos cálculos realizados por esse trabalho foi considerado que a capacidade calorífica do açúcar na fase líquida e na fase sólida são praticamente as mesmas. Assim, o termo de ΔC_p da Equação 2.1 foi desconsiderado, resultando na Equação 3.1.

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \ln \gamma_i \quad (3.1)$$

Sabendo as propriedades termodinâmicas ΔH_{fus} e T_{fus} para dado açúcar, obtemos a sua solubilidade x_i em um solvente puro, em determinada T , conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.1.

3.2 Modelo COSMO-SAC e Simulações

Parâmetros universais do modelo COSMO-SAC são utilizados no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de carga:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha^l}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + E_{m,n}^{HB} \quad (3.2)$$

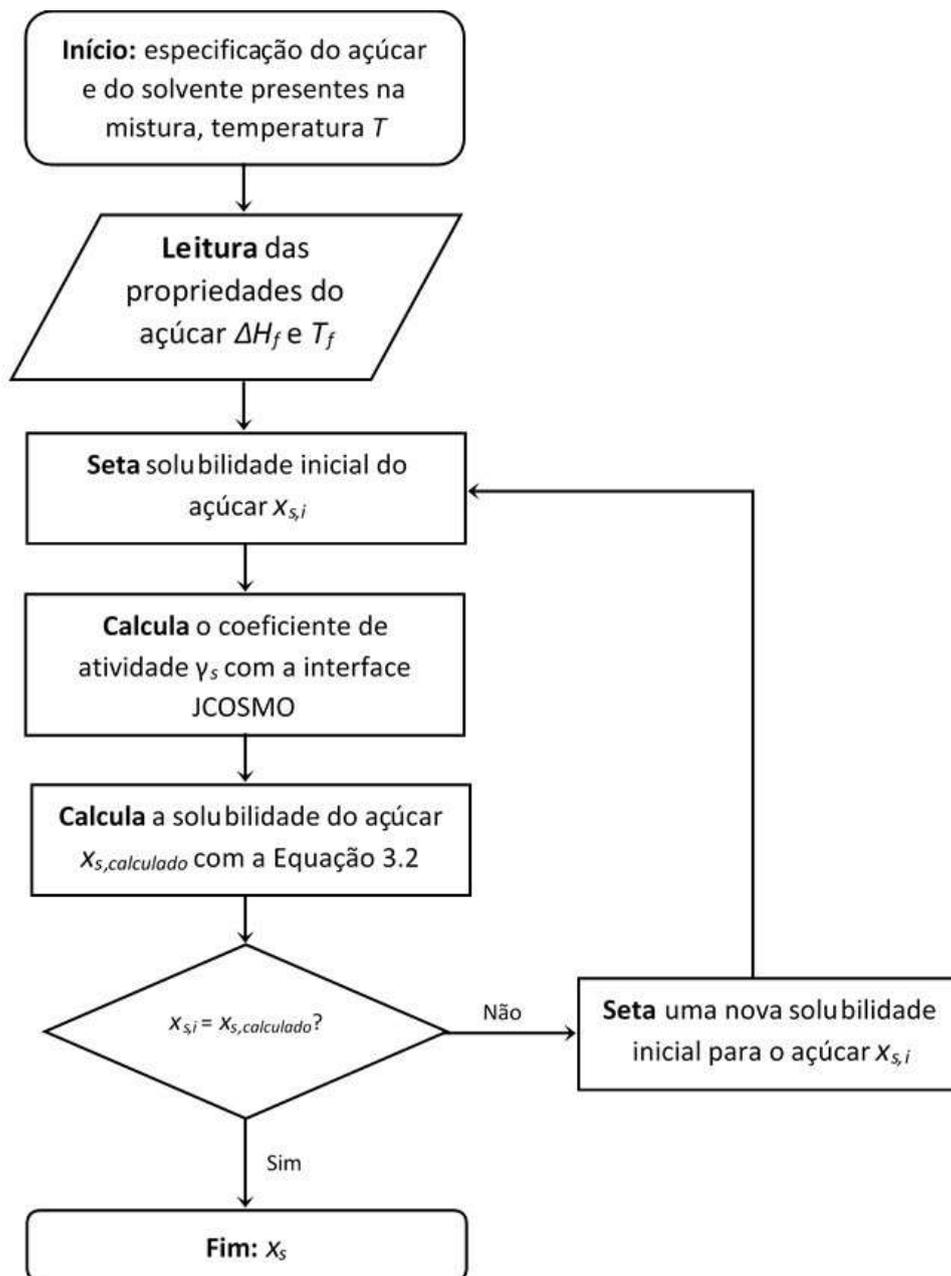


FIGURA 3.1. Roteiro de simulação para o cálculo da solubilidade do açúcar em solução em dada temperatura.

onde $\alpha = f_{pol}0, 3a_{eff}^{3/2}/s_0$ é o desajuste de carga. O termo f_{pol} é o fator de polarização, estimado em 0,909. O termo a_{eff} é a área efetiva dos segmentos, calculada como sendo uma esfera com um raio efetivo r_{eff} , estimado em 1,157. $E_{n_i,n}^{HB}$ é o termo relacionado

com a formação de ligações de hidrogênio:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max[\mathbf{O}, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min[\mathbf{O}, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (3.3)$$

sendo c_{HB} a constante de ligação de hidrogênio. Dependendo de quem são os doadores e aceptores de elétrons nas interações intermoleculares, c_{HB} pode assumir diferentes valores, conforme consta na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons.

Parâmetro	Doador H	Acceptor H	c_{HB} ($kcalmol^{-1}rA^4e^2$)
cHB	água	água	15020,48
cHB2	água	ligado ao H	14171,02
cHB3	água	não-ligado ao H (ex. acetona)	9327,21
cHB7	água	ligado a mais de 2 átomos (ex. éter)	14171,02
cHB4	não-água	água	14171,02
cHB5	não-água	átomo ligado ao H	6866,67
cHB6	não-água	não-ligado ao H (ex. acetona)	4642,64
cHB8	não-água	ligado a mais de 2 átomos (ex. éter)	14171,02

A parametrização do modelo COSMO-SAC utilizada neste trabalho é a GMHB1808, disponível em <<https://github.com/lvpp/sigma>>.

Nesse trabalho obteve-se a superfície de cargas induzidas calculadas previamente pelo pacote computacional de química quântica GAMESS (SCHMIDT et al., 1993) e conforme proposto por Ferrarini et al. (2018). Os perfis-sigma também encontram-se disponíveis em um banco de dados em <<https://github.com/lvpp/sigma>>.

O cálculo do coeficiente de atividade dos açúcares em solução foi realizado utilizando o modelo COSMO-SAC através do programa computacional JCOSMO (GERBER R. P.; SOARES, 2008). Para o cálculo da solubilidade foi implementada uma rotina de simulação no programa Scilab 6.0.2 que se comunica com o JCOSMO através de uma interface em JAVA, apresentada na Figura 3.2.

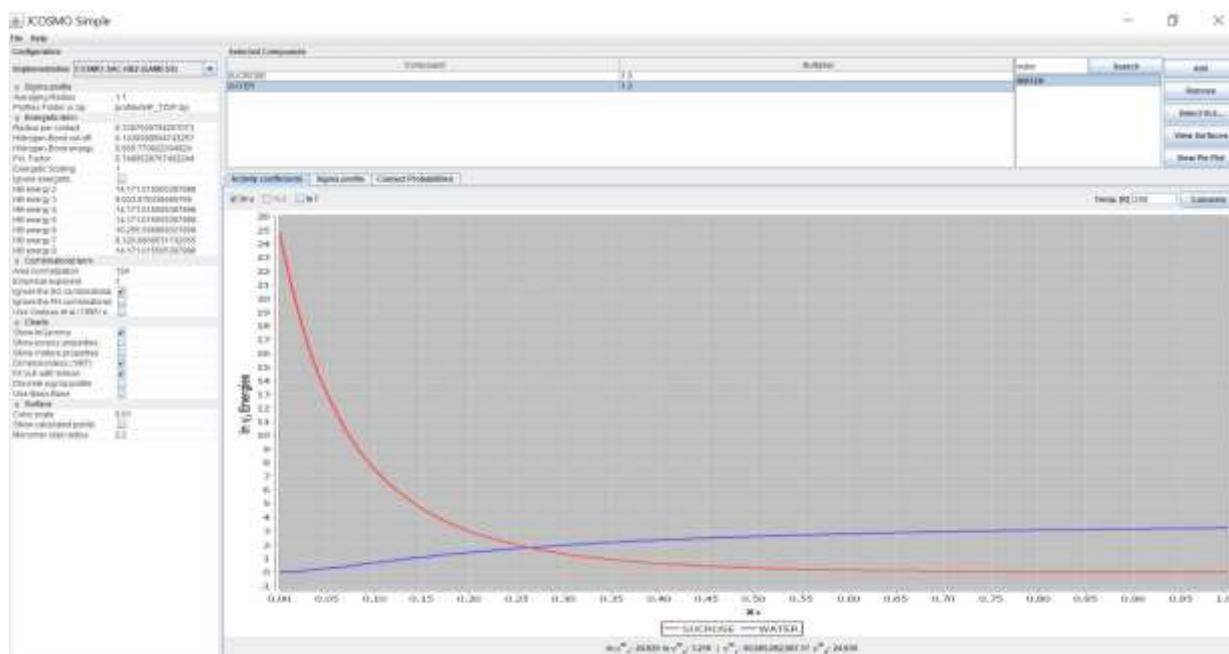


FIGURA 3.2. Interface do programa computacional JCOSMO utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade dos açúcares.

3.3 Dados experimentais

Os valores experimentais de ΔH_f e T_f disponíveis na literatura foram compilados em uma base de dados completa. Para um mesmo açúcar, os pares escolhidos foram os que apresentaram uma maior diferença entre si para que fosse possível realizar uma análise completa de qual par melhor representa o respectivo açúcar. Os dados de entalpia e temperatura de fusão que foram utilizados neste trabalho para o cálculo da solubilidade dos açúcares e suas respectivas referências, encontram-se na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

TABELA 3.2. Parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações com o modelo COSMO-SAC para os açúcares frutose e glicose e suas respectivas referências.

Referência	Frutose			Glicose		
	ΔH_f (J/mol)	T_f (K)	ΔC_p (J/molK)	ΔH_f (J/mol)	T_f (K)	ΔC_p (J/molK)
Catté et al. (1994)	26030	378,15	-	-	-	-
Roos (1993)	30447	381,15	-	32248	416,15	-
Raemy e Schweizer (1983)	32428	378,15	-	32432	423,15	-
Gabas e Laguérie (1993)	36030	377,15	-	31432	419,15	-
Gaída et al. (2006)	20500	377,15	120	30000	419,1	120

TABELA 3.3. Parâmetros termodinâmicos utilizados nas simulações com o modelo COSMO-SAC para os açúcares sacarose e xilose e suas respectivas referências.

Referência	Sacarose			Xilose		
	ΔH_f (J/mol)	T_f (K)	ΔC_p (J/molK)	ΔH_f (J/mol)	T_f (K)	ΔC_p (J/molK)
Roos (1993)	40391	463,15	-	-	-	-
Raemy e Schweizer (1983)	41076	458,15	-	-	-	-
Gabas e Laguérie (1993)	46187	459,15	-	-	-	-
Gaïda et al. (2006)	45000	458,15	221,6	-	-	-
Ferreira et al. (2003)	56946	458,15	254	31650	423,15	120
Spiliotis e Tassios (2000)	-	-	-	31650	430,15	-
Jónsdóttir et al. (2002)	-	-	-	31700	416,15	97

3.4 Validação Resultados

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos na simulação foi realizada a comparação com resultados experimentais disponíveis na literatura através do erro médio relativo (EMR):

$$EMR = \frac{1}{NP} \sum_{k=1}^N \left| \frac{x_{calc} - x_{exp}}{x_{exp}} \right| \quad (3.4)$$

sendo, NP o número de pontos experimentais, x_{calc} o ponto calculado pela simulação com o modelo COSMO-SAC e x_{exp} o ponto experimental disponível na literatura. Para a solubilidade, o ponto utilizado para o cálculo do EMR é a fração molar do açúcar na fase líquida em dada temperatura.

Para o cálculo do EMR, foram comparados os dados de solubilidade experimentais dos diferentes autores apresentados na Seção 3.3 com os resultados do modelo COSMO-SAC, na respectiva temperatura.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Representação das moléculas estudadas

A análise das conformações é muito importante visto que diferentes anômeros α e β geram perfis σ diferentes, podendo afetar o cálculo de solubilidade através do modelo COSMO-SAC.

Para o cálculo do coeficiente de atividade do açúcar, o modelo COSMO-SAC necessita do perfil σ , obtido através da superfície de cargas moleculares induzidas em um condutor perfeito. Para o cálculo destas cargas, a estrutura das moléculas deve estar bem definida o que não é trivial para os açúcares que podem apresentar diferentes conformações.

Para fins de simplificação e pela falta da disponibilidade de dados na literatura, nos testes realizados nesse trabalho utilizou-se a conformação dos respectivos açúcares que ocorrem em maior proporção em solução aquosa, apresentadas na Tabela 2.1, deixando uma análise mais aprofundada para estudos posteriores.

Os perfis utilizados para os açúcares neste trabalho encontram-se na Figura 4.1.

A Figura 4.1 apresenta a representação das moléculas dos açúcares, na sua conformação majoritária em água, com seus respectivos átomos. Neste caso, os átomos na cor cinza são átomos de carbono, em branco são átomos de hidrogênio e em vermelho são átomos de oxigênio. Também podemos observar a nuvem de carga calculada e gerada para cada molécula de açúcar. O acúmulo de cargas positivas é representado

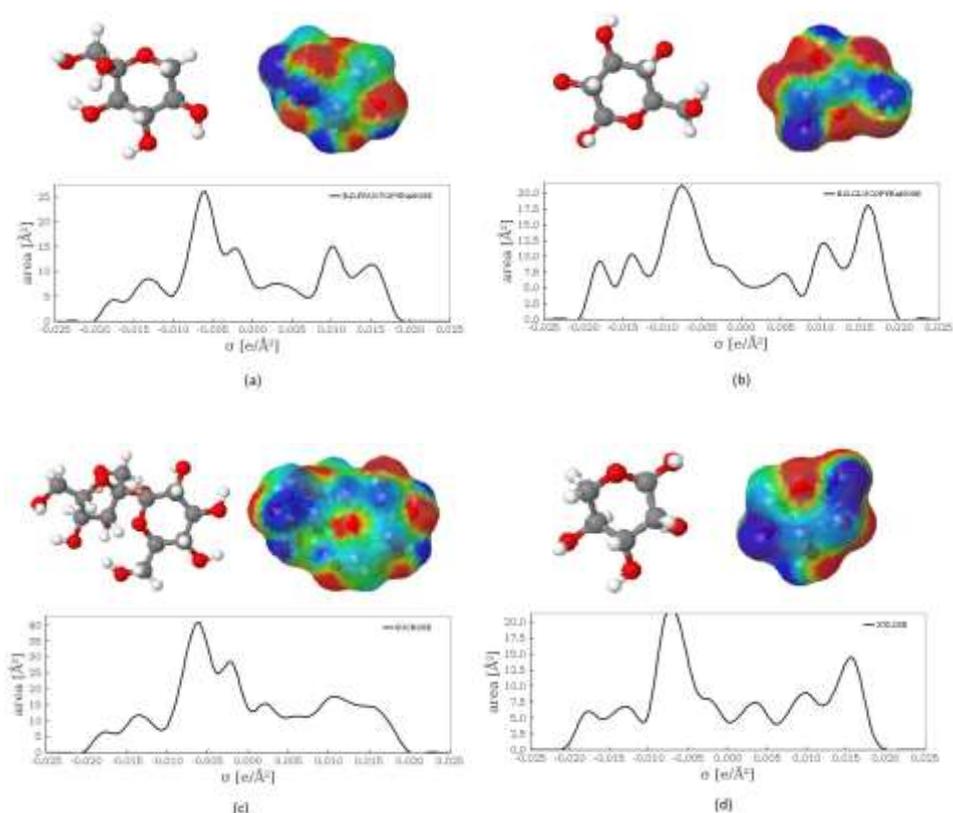


FIGURA 4.1. Representação das moléculas (a) β - D- Frutopiranoose; (b) β - D- Glicopiranoose; (c) Sacarose e (d) β - D- Xilopiranoose com o modelo COSMO-SAC.

em vermelho, o acúmulo de cargas negativas em azul e em verde, as partes neutras da molécula. Nos gráficos do perfil sigma podemos observar a proporção de áreas da molécula com as respectivas densidades de carga e que são únicos para cada molécula.

4.2 Influência da entalpia e temperatura de fusão na solubilidade

Os valores da entalpia de fusão e da temperatura de fusão dos açúcares influenciam diretamente os cálculos de solubilidade, como visto na Equação 2.1. Ao mesmo tempo, a falta de dados experimentais consistentes dificulta a avaliação da coerência da predição da solubilidade de um açúcar em solução com o modelo COSMO-SAC. Como observamos na Tabela 3.2, há grandes variações nos dados termofísicos apresentados pelos diferentes autores, como previsto.

Na avaliação da influência das propriedades termofísicas dos açúcares, foram utilizados os pares de dados citados por diferentes autores, apresentados na Tabela 3.2. Para cada par temperatura e entalpia de fusão, a solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 3.1.

Os resultados foram comparados com dados experimentais de solubilidade, fornecidos na literatura, através do erro médio relativo. O EMR foi calculado através da comparação da solubilidade calculada pelo COSMO-SAC com as solubilidades experimentais na mesma temperatura.

Para a frutose, na avaliação da influência do ΔH_f e da T_f foram comparados os pares termofísicos fornecidos pelos autores apresentados na Tabela 4.1 com as solubilidades experimentais fornecidos por: Crestani et al. (2013), Macedo e Peres (2001) e Nowak et al. (2009). Ao final, foi realizada a média dos erros médios relativos para obter o EMR global. Para os outros açúcares foi utilizada a mesma metodologia utilizada para a avaliação da frutose. Para a glicose, a comparação dos dados experimentais de solubilidade foi realizada com os dados fornecidos por Nowak et al. (2009). Para a sacarose utilizou-se os dados experimentais de solubilidade de: Bouchard et al. (2007), Peres e Macedo (1997) e Nowak et al. (2009). Para a xilose, utilizou-se os dados de: Gong et al. (2012), Guo et al. (2017), Martínez et al. (2011) e Jónsdóttir et al. (2002). Os EMR globais estão apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Erro médio relativo da influência de ΔH_f e T_f na predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa.

Fonte Açúcar	Frutose	Glicose	Sacarose	Xilose
Catté et al. (1994)	35,51 %	-	-	-
Roos (1993)	50,46 %	14,19 %	35,99 %	-
Raemy e Schweizer (1983)	52,15 %	20,93 %	34,76 %	-
Gabas e Laguérie (1993)	58,37 %	13,82 %	48,02 %	-
Gaïda et al. (2006)	14,45 %	9,59 %	44,77 %	-
Ferreira et al. (2003)	-	-	66,36 %	49,86 %
Spiliotis e Tassios (2000)	-	-	-	54,67 %
Jónsdóttir et al. (2002)	-	-	-	44,60 %

De modo geral, analisando os resultados da Tabela 4.1, percebe-se que os erros associados à predição das solubilidades varia de 10 % para a glicose a até 66 % para a sacarose. Uma avaliação individual para cada açúcar será realizada nas seções subse-

quentes.

Outra análise realizada foi sobre o impacto do termo do ΔC_p nos cálculos de solubilidade dos açúcares em água, com os Erros Médios Relativos apresentados na Tabela 4.2

TABELA 4.2. Erro médio relativo da influência da implementação do termo do ΔC_p na predição da solubilidade dos açúcares em solução aquosa.

		EMR Médio	
		Sem ΔC_p	Com ΔC_p
Frutose + Água	Gaïda et al. (2006)	14,45 %	19,40 %
	Gaïda et al. (2006)	9,59 %	24,36 %
Glicose + Água	Gaïda et al. (2006)	44,77 %	18,91 %
	Ferreira et al. (2003)	66,36 %	23,94 %
Sacarose + Água	Jónsdóttir et al. (2002)	44,60 %	11,30 %
	Ferreira et al. (2003)	49,86 %	4,91 %

No cálculo do EMR para a avaliação da adição do termo do ΔC_p , foram utilizados os mesmos dados experimentais da literatura da avaliação da influência dos pares termofísicos, ΔH_f e T_f . Na Tabela 4.2 estão apresentados os EMR globais obtidos para os diferentes ΔC_p fornecidos pelos respectivos autores.

Como podemos observar na Tabela 4.2 para a frutose e glicose, os erros aumentaram com a adição do termo do ΔC_p e para a sacarose e xilose, os erros diminuíram após a adição do termo. Uma discussão mais detalhada dos resultados será apresentada nas seções subsequentes.

4.2.1 Frutose

Utilizando a Equação 3.1 e os dados termodinâmicos para a frutose apresentados no Capítulo 3, obteve-se a solubilidade da frutose em água, com os resultados apresentadas na Figura 4.2.

A partir da comparação das predições para os diferentes pares de propriedades termofísicas, podemos observar que o par de dados termofísicos que melhor caracterizam a solubilidade da frutose em água é de Gaïda et al. (2006), com um erro em relação

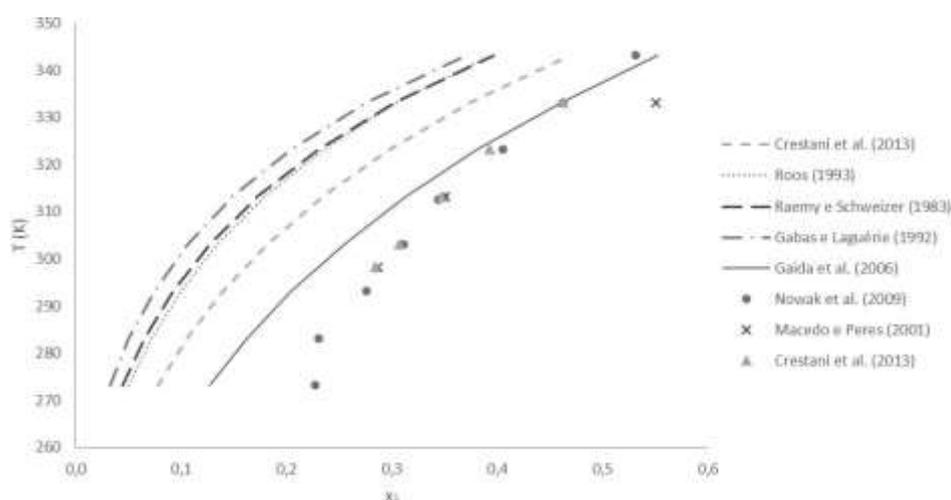


FIGURA 4.2. Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da frutose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Crestani et al. (2013), Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1992), Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da frutose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Macedo e Peres (2001), Crestani et al. (2013).

aos dados de 14,45 %.

Também podemos notar que a grande maioria das predições da solubilidade foram menores do que a solubilidade experimental, assim como um menor erro para temperaturas mais elevadas e um erro mais significativo para as temperaturas mais baixas. Esse erro pode estar associado à consideração de uma menor interação soluto-solvente no modelo preditivo do que as interações reais entre os mesmos.

Na tentativa de melhorar a predição da solubilidade foi avaliada a influência do termo do calor específico na implementação da equação de solubilidade do modelo COSMO-SAC. Utilizou-se o par de dados termodinâmicos apresentados por Gaïda et al. (2006), que resultou na melhor predição da solubilidade da frutose em água na análise anterior. Os resultados encontram-se na Figura 4.3.

Podemos notar, a partir da Figura 4.3, que a adição do termo de ΔC_p prejudicou os resultados da predição da solubilidade da frutose em água, levando o EMR de 14,45 % para 19,40 % . Uma provável causa que pode ser citada é de que Gaïda et al. (2006) utilizou o valor de $\Delta C_p = 120 \text{ J/mol K}$ do trabalho de Ferreira et al. (2003) onde foi assumido o mesmo ΔC_p para todos os açúcares, devido a indisponibilidade desse

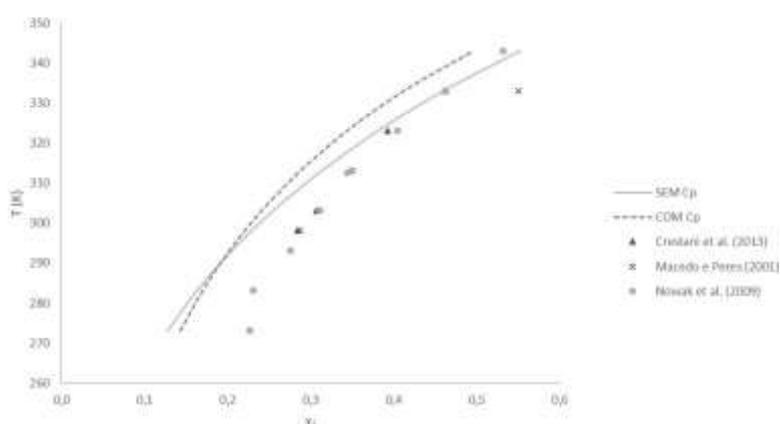


FIGURA 4.3. Resultados obtidos para a solubilidade da frutose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de ΔC_p fornecido por: Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da frutose em água fornecidos por: Crestani et al. (2013), Macedo e Peres (2001), Nowak et al. (2009).

dado específico para cada açúcar na literatura. Porém, percebe-se que as curvas de solubilidade experimental e calculada com o termo da capacidade calorífica passam a mostrar inclinação mais semelhante.

4.2.2 Glicose

Na simulação preditiva do equilíbrio sólido-líquido da glicose em água com o modelo COSMO-SAC, obtivemos a Figura 4.4 para a análise da influência dos diferentes dados termofísicos apresentados na literatura.

Podemos observar que o conjunto de dados de fusão que melhor representou os dados experimentais foi de Gaïda et al. (2006) com um EMR de 9,59 %. As predições, assim como para a frutose, também apresentam um maior erro para temperaturas mais baixas e, nesse caso, um resultado de solubilidade menor do que a experimental. Já para temperaturas maiores o modelo preditivo foi mais assertivo, tendo bons resultados a partir de 330 K.

Para a avaliação da influência do termo de ΔC_p no cálculo de solubilidade foram utilizados os dados de Gaïda et al. (2006), que apresentaram o melhor resultado

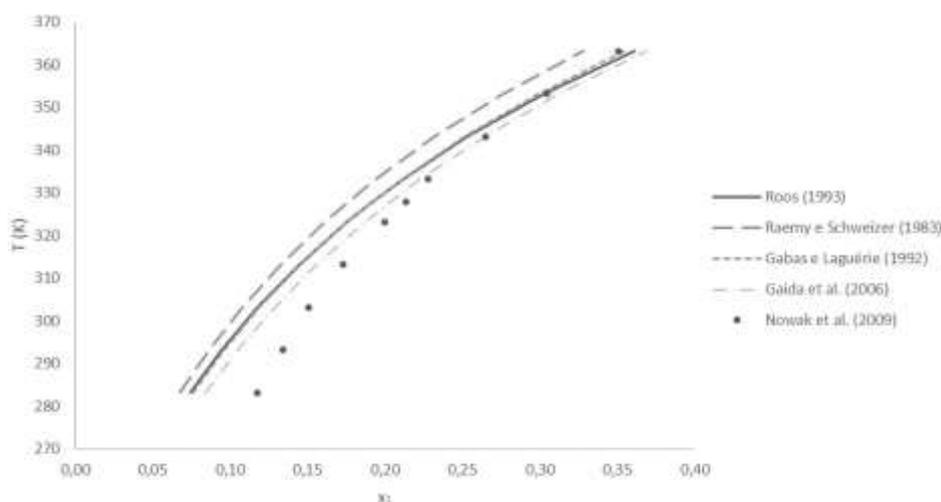


FIGURA 4.4. Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da glicose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Crestani et al. (2013), Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1993), Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da glicose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Macedo e Peres (2001), Crestani et al. (2013).

na análise anterior. Esses autores utilizaram a consideração de Ferreira et al. (2003), no qual o valor de ΔC_p utilizado foi de 120 J/mol K para todos os açúcares, pela indisponibilidade desses dados.

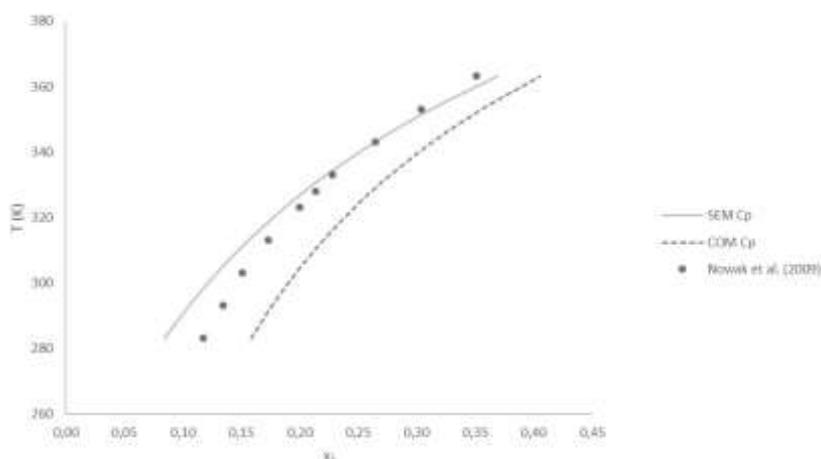


FIGURA 4.5. Resultados obtidos para a solubilidade da glicose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de C_p fornecido por: Gaïda et al. (2006). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da glicose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009).

Podemos observar que a predição desconsiderando o termo do ΔC_p obteve um erro menor, de 9,59 %, quando comparado com a inclusão do termo, que obteve um erro de 24,36 %. Nesse caso, o aumento do erro após a adição do termo do ΔC_p foi significativo e isso provavelmente se deve por uma maior discrepância no valor considerado do C_p , que não deve representar o valor real. Porém, novamente pode-se perceber que a tendência dos dados experimentais fica mais bem representada quando a capacidade calorífica é utilizada.

4.2.3 Sacarose

Para a análise da influência dos diferentes dados termofísicos apresentados na literatura na solubilidade da sacarose em água, deve-se observar a Figura 4.6.

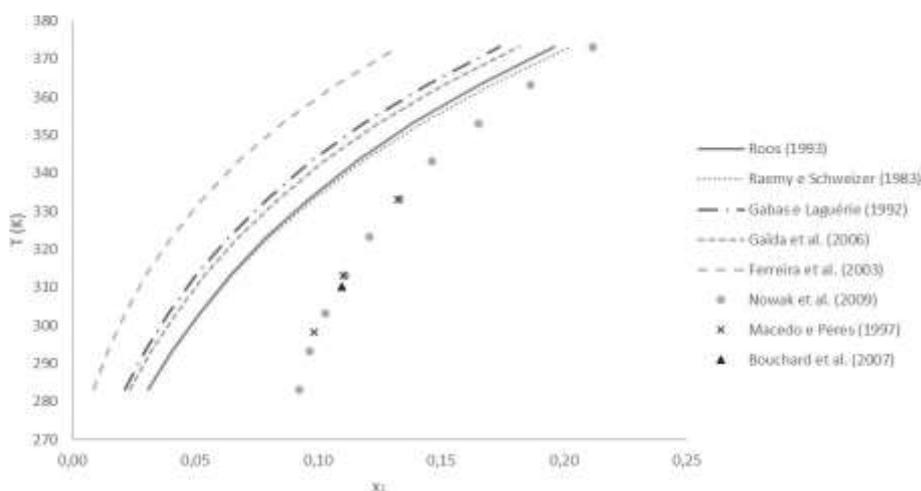


FIGURA 4.6. Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da sacarose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Roos (1993), Raemy e Schweizer (1983), Gabas e Laguérie (1993), Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da sacarose em água fornecidos por: Nowak et al. (2009), Peres e Macedo (1997) e Bouchard et al. (2007).

A partir da Figura 4.6 podemos observar que a predição da sacarose obteve melhores resultados utilizando-se os dados termodinâmicos de Raemy e Schweizer (1983). Para as temperaturas menores, a predição da solubilidade apresentou valores muito menores do que o valor experimental, resultando em erros totais muito maiores do que para os outros açúcares. Nesse caso, a melhor representação apresentou um erro

de 34,76 % e o maior erro foi de 66,36 % com os dados de Ferreira et al. (2003).

Na avaliação da influência do termo de ΔC_p no cálculo de solubilidade da sacarose em solução aquosa foram utilizados os dados apresentados por Ferreira et al. (2003) e por Gaïda et al. (2006) pela disponibilidade dos dados de ΔC_p . Os resultados constam no gráfico da Figura 4.7.

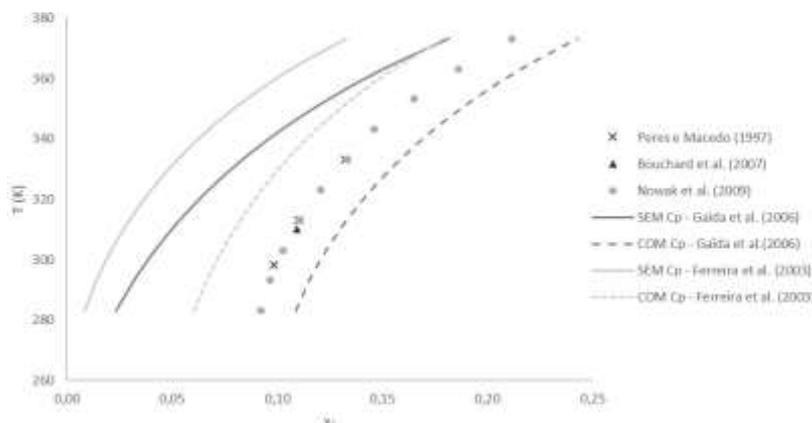


FIGURA 4.7. Resultados obtidos para a solubilidade da sacarose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de C_p fornecido por: Gaïda et al. (2006) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da sacarose em água fornecidos por: Bouchard et al. (2007), Peres e Macedo (1997), Nowak et al. (2009).

Realizando a avaliação da adição do termo de ΔC_p , podemos observar uma melhora significativa do resultado da predição, em comparação com os dados experimentais, principalmente para a inclinação da curva de solubilidade. O menor EMR resultou em 18,91 % utilizando o ΔC_p apresentado por Gaïda et al. (2006) e que foi extraído do trabalho Catté et al. (1994), de 221,60 J/mol K.

4.2.4 Xilose

A avaliação da influência dos diferentes dados termofísicos na solubilidade da xilose em água está apresentada na Figura 4.8.

A predição da solubilidade para a xilose em água com a utilização dos dados

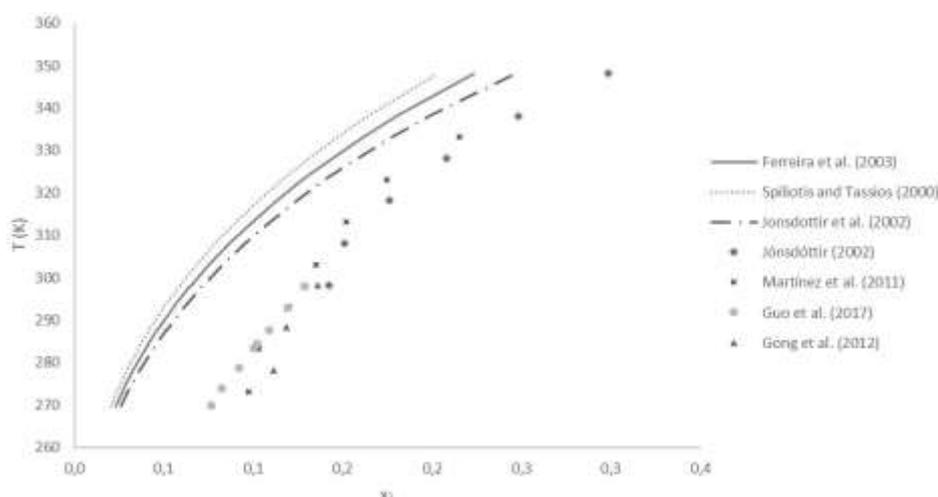


FIGURA 4.8. Influência de ΔH_f e T_f no cálculo da solubilidade da xilose em solução aquosa. Utilização dos dados de ΔH_f e T_f fornecidos por: Ferreira et al. (2003), Spiliotis e Tassios (2000), Jónsdóttir et al. (2002). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da xilose em água fornecidos por: Jónsdóttir et al. (2002), Martínez et al. (2011), Guo et al. (2017) e Gong et al. (2012).

termodinâmicos apresentados por Jónsdóttir et al. (2002) foi a que apresentou o menor EMR, de 44,60 %. Assim como para os outros açúcares, a predição da solubilidade foi melhor para valores mais elevados de temperatura. Ao mesmo tempo, todos os valores de solubilidade previstos pelo modelo são menores que os valores experimentais.

Para a avaliação da influência do termo de ΔC_p no cálculo de solubilidade foram utilizados os dados apresentados por Ferreira et al. (2003) e por Jónsdóttir et al. (2002). Os resultados são mostrados na Figura 4.9.

Com a adição do termo de ΔC_p , podemos ver uma melhora significativa para a predição da solubilidade. O menor EMR foi de 4,91 % utilizando o ΔC_p e as propriedades termodinâmicas apresentadas por Ferreira et al. (2003). Esse é um grande indicativo de que quão mais próximos forem os dados termodinâmicos da realidade, melhor será a predição da solubilidade utilizando o COSMO-SAC.

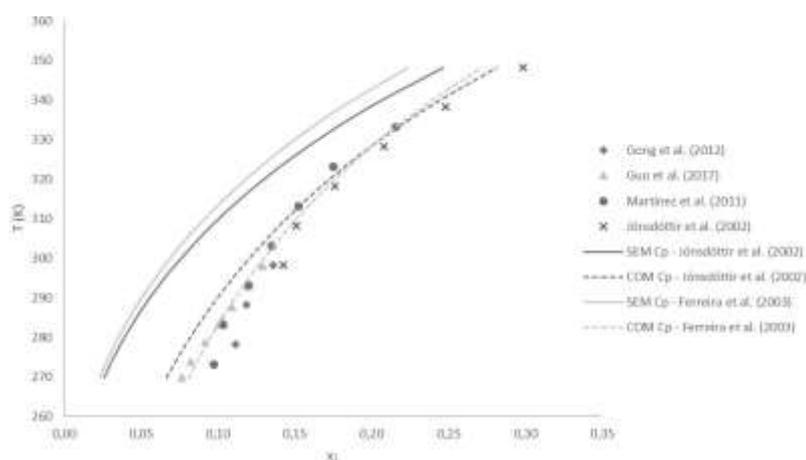


FIGURA 4.9. Resultados obtidos para a solubilidade da xilose em solução aquosa com as curvas sem o termo do ΔC_p e com a adição do ΔC_p no equacionamento do cálculo de solubilidade através do COSMO-SAC. Utilização do dado de ΔC_p fornecido por: Jónsdóttir et al. (2002) e Ferreira et al. (2003). Comparação com os dados experimentais da solubilidade da xilose em água fornecidos por: Gong et al. (2012), Guo et al. (2017), Martínez et al. (2011) e Jónsdóttir et al. (2002).

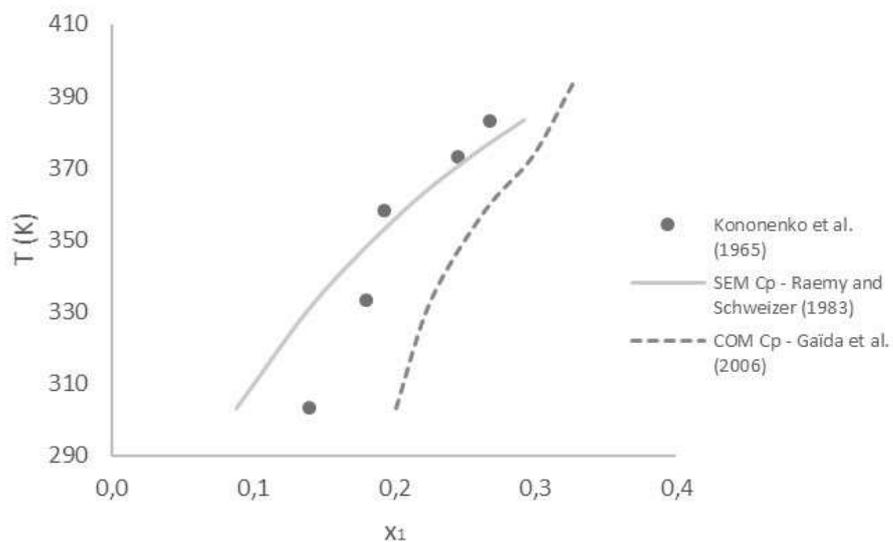
4.3 Solubilidade da sacarose em diferentes solventes

Para a avaliação da solubilidade da sacarose em diferentes solventes foi escolhido utilizar os dados termofísicos fornecidos por Raemy e Schweizer (1983) que obtiveram melhores resultados na predição que desconsidera o termo ΔC_p , apresentada na Subseção 4.2.4. Também foram realizadas simulações considerando o termo de ΔC_p , com a utilização dos dados de Gaïda et al. (2006) que apresentaram o menor EMR na Subseção 4.2.4.

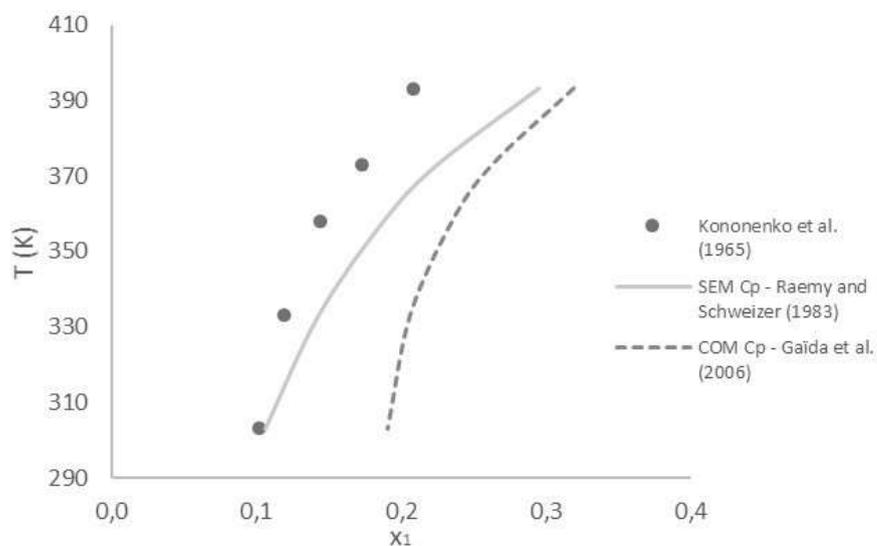
Os resultados são apresentados na Figura 4.10 e na Figura 4.11 e o erro médio relativo na Tabela 4.3.

TABELA 4.3. Erro Médio Relativo da predição de solubilidade da sacarose em diferentes solventes em relação aos resultados experimentais de Kononenko e Herstein (1956).

Sacarose +	EMR sem ΔC_p	EMR com ΔC_p
Morfolina	25,6 %	65,8 %
Dimetilsulfóxido	15,4 %	29,8 %
N-metilpirrolidona	63,7 %	33,1 %
N,N-dimetilformamida	48,1 %	99,9 %

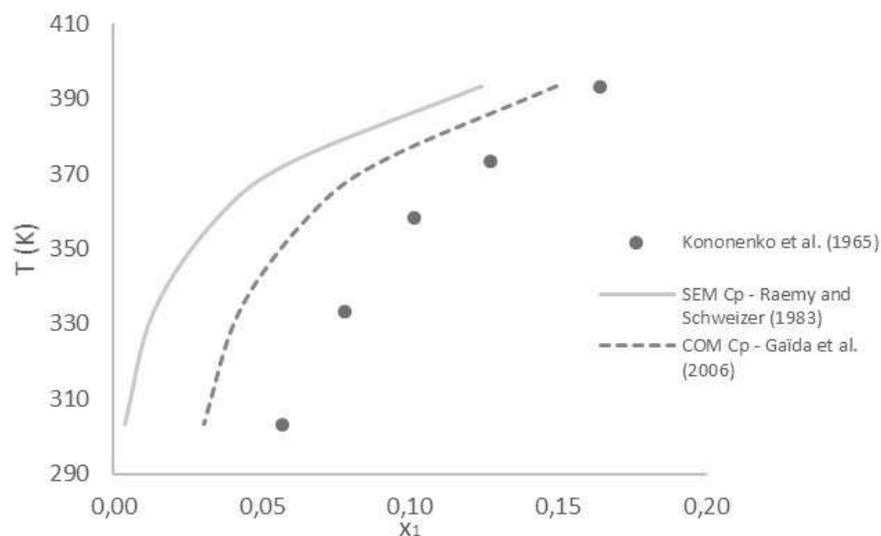


(a) Sacarose + Dimetilsufóxido

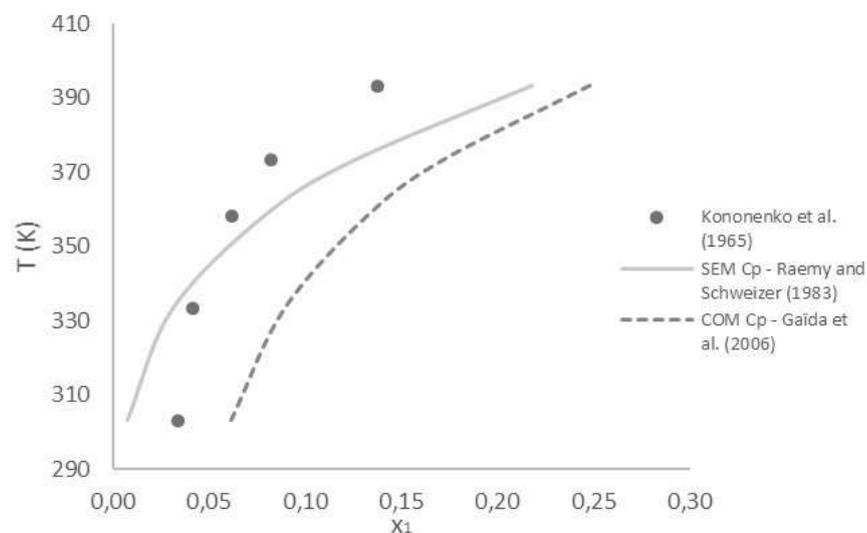


(b) Sacarose + Morfolina

FIGURA 4.10. Solubilidade da sacarose em (a) Dimetilsufóxido (b) Morfolina. Dados termodinâmicos utilizados na curva sem o termo ΔC_p fornecido por Raemy e Schweizer (1983) e na curva com o termo ΔC_p fornecido por Gaïda et al. (2006). Comparado com dados experimentais da solubilidade da sacarose em diferentes solventes fornecidos por Kononenko e Herstein (1956).



(a) Sacarose + N-metilpirrolidona



(b) Sacarose + N,N-dimetilformamida

FIGURA 4.11. Solubilidade da sacarose em (a) N-metilpirrolidona (b) N,N-dimetilformamida. Dados termodinâmicos utilizados na curva sem o termo ΔC_p fornecido por Raemy e Schweizer (1983) e na curva com o termo ΔC_p fornecido por Gaïda et al. (2006). Comparado com dados experimentais da solubilidade da sacarose em diferentes solventes fornecidos por Kononenko e Herstein (1956).

A partir dos resultados gráficos e erros médios relativos podemos notar que na maioria dos casos o modelo preditivo obteve resultados aceitáveis.

Para o solvente dimetilsulfóxido o erro médio relativo foi de 15,4 % sem o termo do ΔC_p e um erro de 65,8 % com a adição do termo do ΔC_p . A predição para a solubilidade da sacarose obteve melhores resultados para temperaturas acima de aproximadamente 350 K. Para temperaturas abaixo de 340 K a solubilidade prevista pelo modelo foi menor que a experimental.

Na predição da solubilidade em morfolina, todos os valores previstos para a solubilidade foram maiores do que a solubilidade experimental. O erro médio relativo foi de 25,6 % sem o termo do ΔC_p e de 29,8 % com a adição do termo do ΔC_p na equação da solubilidade. Nesse caso, o modelo se afastou dos pontos experimentais a medida em que houve o aumento da temperatura.

Para a solução de sacarose em N-metilpirrolidona, o erro médio relativo foi elevado, de 63,7 % sem o termo do ΔC_p . Com a adição do termo do ΔC_p o erro diminuiu para 33,1 %. Nesse caso, para todos os pontos o modelo previu uma solubilidade menor do que a experimental e com erros maiores em temperaturas menores.

Já para a solubilidade de sacarose em N,N-dietilformamida o erro da predição da solubilidade foi de 48,1 % sem o termo do ΔC_p e com a adição do termo do ΔC_p o erro aumentou para 99,9 %. A inclinação da curva da simulação se diferenciou da experimental e para temperaturas mais baixas a solubilidade prevista foi menor do que a experimental e para temperaturas maiores, foi previsto uma solubilidade maior.

É importante ressaltar a fundamental dependência das avaliações dos resultados do modelo simulado com os dados experimentais, que são obtidos a partir de referências bibliográficas. Nesse caso, a falta de resultados experimentais coerentes e que retratem a realidade faz com que se dificulte a avaliação da eficácia do modelo.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

A predição do equilíbrio sólido-líquido de soluções de açúcares foi avaliada através da utilização do modelo COSMO-SAC.

Neste trabalho foi estudada a caracterização de soluções de açúcares quanto à predição do equilíbrio sólido-líquido e a influência de diferentes parâmetros no cálculo de solubilidade, como a influência da entalpia e temperatura de fusão e a influência do termo de ΔC_p . Foram estudadas misturas binárias de açúcares em soluções aquosas e de sacarose em diferentes solventes.

Como resultado obteve-se erros mais elevados à medida que aumentou-se as concentrações de açúcar. Um detalhe importante para a predição do equilíbrio sólido-líquido é a incerteza quanto aos parâmetros termofísicos utilizados no cálculo de solubilidade. Obteve-se de uma maneira geral que Gaïda et al. (2006) possui os pares de entalpia e temperatura de fusão que melhor se ajustaram a predição das solubilidades dos açúcares em água.

Para os resultados da predição de solubilidade sem o termo de ΔC_p , a predição que obteve o menor erro relativo médio foi para glicose e a maior foi para a sacarose. Com a consideração de ΔC_p houve uma melhora significativa para algumas predições, como por exemplo para a xilose e para a sacarose. Isso se deve provavelmente pela qualidade do termo de ΔC_p e sua representatividade da real capacidade calorífica do açúcar, visto que é um valor puramente experimental.

Os elevados erros obtidos em algumas previsões podem indicar problemas com os valores experimentais utilizados diretamente no cálculo de solubilidade, como por exemplo a falta de informação de um valor representativo e a desconsideração de sua variação com a temperatura, ou ainda problemas com a representação do açúcar e sua conformação majoritária presente em solução.

Por fim, constatou-se que o modelo COSMO-SAC possui grande capacidade de descrever o equilíbrio sólido-líquido de misturas de açúcares quando fornecidas as propriedades corretas que são necessárias para o cálculo de solubilidade. Com a devida parametrização, o modelo pode de grande utilidade para sistemas nos quais se necessita de um modelo altamente preditivo com grande potencial de economia financeira.

Referências Bibliográficas

- ALAVI, T.; PAZUKI, G.; RAISI, A. Solubility of Fructose in Water-Ethanol and Water-Methanol Mixtures by Using H-Bonding Models. *Journal of Food Science*, v. 79, n. 5, 2014.
- BOUCHARD, A.; HOFLAND, G. W.; WITKAMP, G.-J. Properties of Sugar, Polyol, and Polysaccharide Water-Ethanol Solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52, n. 5, p. 1838-1842, 2007.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; ACHARD, C.; GROS, J. B. Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using a UNIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 96, p. 33-50, 1994.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, p. 1-25, 1995.
- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B.; GIULIETTI, M. Fructose solubility in mixed (ethanol + water) solvent: Experimental data and comparison among different thermodynamic models. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, p. 3039-3045, 2013.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE J.*, v. 64, n. 9, p. 3443-3455, 2018.
- FERREIRA, O.; BRIGNOLE, E. A.; MACEDO, A. Phase Equilibria in Sugar Solutions Using the A-UNIFAC Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 6212-6222, 2003.
- FLOOD, A. E.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T. Mutarotation of D-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallisation. *Carbohydrate Research*, v. 288, p. 45-56, 1996.
- GABAS, N.; LAGUERIE, C. Modelling of liquid-solid phase equilibria with UNIFAC. Application to sugar systems. *Computers and Chemical Engineering*, Pergamon Press Ltd, v. 17, p. S239-S244, 1993.
- GABAS, N.; LAGUÉRIE, C. Predictions with UNIFAC of liquid-solid phase diagrams: application to water-sucrose-glucose, water-sucrose-fructose and water-xylose-mannose. v. 128, p. 1245-1249, 1993.

- GAÏDA, L. B.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Variable hydration of small carbohydrates for predicting equilibrium properties in diluted and concentrated solutions. *Food Chemistry*, v. 96, p. 387-401, 2006.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 16, p. 7488-7496, 2010.
- GERBER R. P.; SOARES, R. P. JCOSMO. [Software]. 2008. Disponível em: <<http://code.google.com/p/jcosmo/>>.
- GONG, X.; WANG, C.; ZHANG, L.; QU, H. Solubility of xylose, mannose, maltose monohydrate, and trehalose dihydrate in ethanol-water solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.57, n. 11, p. 3264-3269, 2012.
- GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. *Food Chemistry*, v. 82, n. 1, p. 41-49, 2003.
- GUO, L.; WU, L.; ZHANG, W.; LIANG, C.; HU, Y. Experimental measurement and thermodynamic modeling of binary and ternary solid-liquid phase equilibrium for the systems formed by L-arabinose, D-xylose and water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier B.V., v.25, n. 10, p. 1467-1472, 2017.
- HSIEH, C. M.; SANDLER, S. I.; LIN, S. T. Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, n. 1, p. 90-97, 2010.
- HUI, Y. H. (Ed.). *HANDBOOK OF FOOD SCIENCE, TECHNOLOGY, AND ENGINEERING*. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. v. 1. 3618 p. ISBN 1-57444-551-0.
- HURTTA, M.; PITKÄNEN, I.; KNUUTINEN, J. Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. *Carbohydrate Research*, v. 339, n. 13, p. 2267-2273, 2004.
- JÓNSDÓTTIR, S. Ó.; COOKE, S. A.; MACEDO, E. A. Modeling and measurements of solid-liquid and vapor-liquid equilibria of polyols and carbohydrates in aqueous solution. *Carbohydrate Research*, v. 337, n. 17, p. 1563-1571, 2002.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224-2235, 1995.
- KONONENKO, O. K.; HERSTEIN, K. M. Nonaqueous Solvents for Sucrose. *Chemical and Engineering Data Series*, v. 1, n. 1, p. 87-92, 1956.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 11, p. 2274-2286, 1987.
- LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. 72. ed. FL: CRC Press, Boca Raton, 1991.

- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899-913, 2002.
- MACEDO, E. A. Solubility of amino acids, sugars, and proteins. *Pure and Applied Chemistry*, v. 77, n. 3, p. 559-568, 2005.
- MACEDO, E. A.; PERES, A. M. Thermodynamics of Ternary Mixtures Containing Sugars. SLE of D-Fructose in Pure and Mixed Solvents. Comparison between Modified UNIQUAC and Modified UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 21, p. 4633-4640, 2001.
- MACHADO, J. J. B.; COUTINHO, J. A.; MACEDO, E. A. Solid-liquid equilibrium of alpha-lactose in ethanol/water. *Fluid Phase Equilibria*, v. 173, p. 121-134, 2000.
- MARTÍNEZ, E. A.; GIULIETTI, M.; UEMATSU, M.; DERENZO, S.; Almeida E Silva, J. B. Solid-liquid equilibrium of xylose in water and ethanol/water mixture. *Chemical Product and Process Modeling*, v. 6, n. 1, 2011.
- MAXIMO, G. J.; MEIRELLES, A. J.; BATISTA, E. A. Boiling point of aqueous D-glucose and D-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 299, n. 1, p. 32-41, 2010.
- MILLER, D. P.; PABLO, J. J. de. Calorimetric Solution Properties of Simple Saccharides and Their Significance for the Stabilization of Biological Structure and Function. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 37, p. 8876-8883, 2000.
- MONTAÑÉS, F.; OLANO, A.; IBÁÑEZ, E. Modeling Solubilities of Sugars in Alcohols Based on Original Experimental Data. *AIChE Journal*, v. 53, n. 9, p. 2411-2418, 2007.
- MOYE, C. J.; SMYTHE, B. M. Non-aqueous sugar solvents: A new series. *Carbohydrate Research*, v. 1, n. 4, p. 284-289, 1965.
- NOWAK, J.; POPLEWSKA, I.; ANTOS, D.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Adsorption behaviour of sugars versus their activity in single and multicomponent liquid solutions. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, n. 50, p. 8697-8704, 2009.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: Correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 123, p. 71-95, 1996.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars. *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, p. 47-74, 1997.
- PFOHL, O.; TIMM, J.; DOHRN, R.; BRUNNER, G. Measurement and correlation of vapor-liquid-liquid equilibria in the glucose + acetone + water + carbon dioxide system. *Fluid Phase Equilibria*, v. 124, p. 221-233, 1996.
- RAEMY, A.; SCHWEIZER, T. F. Thermal behaviour of carbohydrates studied by heat flow calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, v. 28, n. 1, p. 95-108, 1983.

- ROOS, Y. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research*, v. 238, p. 39–48, 1993.
- SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
- SPILIOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 173, n. 1, p. 39–55, 2000.
- WANG, S.; LIN, S. T.; WATANASIRI, S.; CHEN, C. C. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 1, p. 37–45, 2009.
- XIONG, R.; SANDLER, S. I.; BURNETT, R. I. An improvement to COSMO-SAC for predicting thermodynamic properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 19, p. 8265–8278, 2014.
- YOUNG, F. E. D-glucose-water phase diagram. *Journal of Physical Chemistry*, v. 61, n. 5, p. 616–619, 1957.