



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Estudo da caracterização de soluções aquosas de açúcares para simulação de processos usando modelos termodinâmicos preditivos**

*Autora: Rafaela Luisa Spengler*

*Orientadora: Paula Bettio Staudt*

*Coorientador: Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, julho de 18

---

## Sumário

Sumário	ii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Características das soluções de açúcares	3
2.2 Método Brix para a caracterização da composição das soluções de açúcares	4
2.3 Modelos Termodinâmicos para misturas	4
2.3.1 Modelo COSMO-SAC	6
2.4 Caracterização de misturas de açúcar com modelos termodinâmicos	8
2.5 Caracterização de sucos industriais	11
3 Metodologia	14
3.1 Cálculo do equilíbrio de fases	14
3.2 Procedimento Computacional	14
3.2.1 Cálculo do coeficiente de atividade	14
3.2.2 Simulação	18
3.2.3 Validação dos resultados	18
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Soluções aquosas de sacarose, glicose e frutose	19
4.2 Sucos industriais	25
4.2.1 Caldo de cana e beterraba	25
4.2.2 Sucos de frutas	26
5 Conclusões	30
Referências	31
Apêndice A	36
Apêndice B	38



---

## Resumo

Neste trabalho, foi avaliado o uso de modelos termodinâmicos preditivos para a simulação do equilíbrio de fases de soluções de açúcares. Foram estudadas as soluções binárias, ternárias e quaternária do sistema sacarose/D-frutose/D-glicose/água e estimadas as temperaturas de bolha de sucos industriais contendo estas espécies. Utilizou-se o modelo preditivo COSMO-SAC (*COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient*), no intuito de eliminar a necessidade do uso de modelos ajustados com dados experimentais de equilíbrio viabilizando a sua utilização em simuladores de processos. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com erros médios inferiores a 0,8% para as estimativas de temperatura de bolha e inferiores a 2,4% para a predição de atividade da água em sucos de frutas. Concluiu-se que o modelo COSMO-SAC possui grande capacidade de descrever o comportamento das misturas de açúcares, tanto sintéticas quanto industriais, de modo que pode ser utilizado para a simulação de processos industriais.

Palavras-chave: Modelo COSMO-SAC. Soluções de açúcares. Simulação de processos.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Conformações da molécula de D-frutose .....	3
Figura 2 – Ilustração da metodologia COSMO-SAC para cálculo do coeficiente de atividade .....	6
Figura 3 – Perfil sigma das substâncias puras geradas com o pacote GAMESS, obtidos pelo programa computacional JCOSMO. ....	16
Figura 4 – Perfis sigma dos componentes água, D-glicose, D-frutose e sacarose gerados através do pacote GAMESS, obtidos pelo programa computacional JCOSMO. ....	16
Figura 5 – Coeficiente de atividade para a mistura água/D-glicose.....	17
Figura 6 – Perfis sigma dos componentes água, sacarose e ácido aspártico obtidos através do pacote GAMESS. ....	17
Figura 7 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução binária sacarose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro $p$ – COSMO-SAC (2).....	20
Figura 8 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução ternária sacarose/D-frutose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro $p$ – COSMO-SAC (2). ....	20
Figura 9 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução quaternária sacarose/D-frutose/D-glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro $p$ – COSMO-SAC (2).....	21
Figura 10 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução ternária sacarose/glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro $p$ – COSMO-SAC (2). ....	22
Figura 11 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução binária glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro $p$ – COSMO-SAC (2).....	23
Figura 12 – Temperatura de bolha calculada com o modelo COSMO-SAC e experimental para o caldo de beterraba a 1 atm. ....	26
Figura 13 – Temperatura de bolha calculada com o modelo COSMO-SAC e experimental para o caldo de cana de açúcar a 1 atm. ....	26
Figura 14 - Atividade de água prevista previsto e experimental para o suco de laranja a 25 °C e 1 atm. ....	27
Figura 15 - Atividade de água prevista e experimental para o suco de toranja a 25°C e 1 atm.....	27
Figura 16 – Atividade de água prevista e experimental para o suco de abacaxi a 25 °C e 1 atm.....	27
Figura 17 – Atividade de água prevista e experimental para os sucos de tangerina a 25 °C e 1 atm.....	28
Figura 18 – Temperatura de bolha prevista e experimental para o suco de laranja a 1 atm. ....	28

---

## Lista de Tabelas

Tabela 1– Composição média de sucos e polpas não-concentrados (g de composto/100 g de polpa)– Adaptado de Oliveira (2005) e Maximo (2010).....	4
Tabela 2 – Quantidade de dados experimentais utilizados por Peres e Macedo (1996) para proposição de modelo UNIQUAC para soluções aquosas de sacarose, frutose e glicose. ...	9
Tabela 3 – Quantidade de dados experimentais utilizados por Peres e Macedo (1997) para proposição de modelo UNIFAC para soluções de sacarose, frutose e glicose.....	10
Tabela 4– Substâncias utilizadas por Abderafi e Bounahmidi (1999) para representar sinteticamente sucos industriais. ....	11
Tabela 5 – Parâmetros do modelo COSMO-SAC de acordo com a metodologia utilizada por Ferrarini et al. (2018) .....	19
Tabela 6 – Comparação entre os resultados obtidos pelo modelo inicial, baseado em Ferrarini et al. (2018), e os obtidos através da modificação do termo combinatorial.....	22
Tabela 7 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-frutose/sacarose/água.....	24
Tabela 8 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-glicose/D-frutose/água. ....	24
Tabela 9 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-glicose/sacarose/água. ....	25

---

# 1 Introdução

## 1.1 Motivação

A simulação de processos realizados na indústria química é de fundamental importância para que sejam avaliadas as condições de operação e para que seja possível dimensionar os equipamentos a serem utilizados, além de permitir a otimização de processos já existentes. Esta simulação pode ser realizada com testes na planta ou através de programas computacionais. Atualmente, são utilizados diversos programas computacionais voltados à simulação de processos químicos, pois, além de não consumirem matéria-prima, permitem que diversos cenários sejam simulados em segurança e em um tempo muito menor.

O conhecimento do equilíbrio de fases é primordial para que os processos químicos sejam representados e otimizados (WANG et al., 2009), bem como o conhecimento das propriedades termofísicas das substâncias envolvidas, obtidas através das leis da termodinâmica. Além disto, para realizar a simulação de processos, os programas baseiam-se nas leis fundamentais de conservação de energia, massa e quantidade de movimento.

Para caracterizar a solução envolvida no processo, no que tange às propriedades termofísicas e ao equilíbrio de fases, define-se o modelo termodinâmico mais adequado. Esta definição depende do estado físico da solução, do tipo de interação existente entre as moléculas, das condições operacionais, entre outros fatores. A partir destes modelos, criam-se as bases de dados que são utilizadas nos simuladores de processos. Apesar dos constantes estudos visando ao aprimoramento dos modelos termodinâmicos clássicos para que sejam representativos daquilo que se observa experimentalmente, ainda é muito difícil prever o comportamento de diversos tipos de soluções com uma mesma abordagem.

De acordo com Abderafi e Bounahmidi (1994), a eficiência destes simuladores depende principalmente da capacidade dos seus bancos de dados estimarem corretamente as propriedades das misturas estudadas. Os programas disponíveis para simulação de processos da indústria química (Aspen Plus®, Aspen HYSIS®, ProSimPlus®, iiSe®) são utilizados para misturas de gases e líquidos de componentes puros, e necessitam de bases de dados de propriedades termodinâmicas dos componentes envolvidos e das operações unitárias do processo. São, de modo geral, desenvolvidos para processos químicos e petroquímicos.

Muitos processos da indústria ainda são muito difíceis de modelar e simular devido à dificuldade de calcular as propriedades das misturas envolvidas com os modelos termodinâmicos disponíveis. Soluções aquosas de açúcares são de fundamental importância para a tecnologia de alimentos e para a indústria de açúcar (GROS; DUSSAP, 2003; STARZAK; MATHLOUTHI, 2006). Apesar de a indústria de alimentos e bebidas ser a maior dentre as indústrias de transformação (ABIA, 2017) e a indústria açucareira ser a segunda maior agroindústria do mundo, o banco de dados disponível para simulações que envolvam açúcares ainda é insuficiente.

---

Diversos modelos termodinâmicos já foram utilizados para estimar a caracterização de soluções de açúcares. Apesar de, em sua maioria, apresentarem resultados satisfatórios, os modelos disponíveis para o cálculo das propriedades de mistura requerem diversos parâmetros de interação e/ou ajustes experimentais. Com isto, a simulação de processos industriais segue restrita a análises laboratoriais, que podem levar tempo para obter todos os dados necessários. Dessa forma, as vantagens da simulação computacional citadas anteriormente são prejudicadas, na medida em que são necessários custos com matéria-prima e tempo de dedicação à obtenção de dados.

Este trabalho tem como objetivo avaliar alternativas de modelos preditivos capazes de representar o equilíbrio de fases de soluções aquosas de açúcares e avaliar a sua aplicabilidade para sucos industriais. Serão avaliados modelos baseados na metodologia COSMO, e suas predições serão comparadas aos outros modelos termodinâmicos disponíveis para a caracterização destas soluções.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Características das soluções de açúcares

Os açúcares mais comumente encontrados em alimentos são D-frutose, D-glicose, lactose e sacarose. Tanto a D-frutose quanto a D-glicose ocorrem com maior frequência em frutas e em mel. A lactose é encontrada no leite e nos seus derivados. Já a sacarose ocorre em frutas, mel, e, em maior quantidade, na cana-de-açúcar e na beterraba.

Em solução aquosa, os monossacarídeos D-glicose e D-frutose são moléculas cíclicas, que podem apresentar formas isoméricas diferentes de acordo com a temperatura, pois seus anéis podem ter cinco ou seis membros (furanose e piranose, respectivamente). Dessa forma, a D-glicose pode estar presente como  $\alpha$  e  $\beta$ -D-glucofuranose e  $\alpha$  e  $\beta$ -D-glucopiranosose, enquanto que a frutose pode apresentar as formas  $\alpha$  e  $\beta$ -D-frutofuranose e  $\alpha$  e  $\beta$ -D-frutopiranosose (Figura 1). A proporção do tautômero de piranose para a molécula de D-glicose é aproximadamente 99%, e praticamente independente da temperatura (MAPLE; ALLERHAND, 1987). À temperatura ambiente, a molécula de D-frutose ocorre majoritariamente como  $\beta$ -D-frutopiranosose, seguida da  $\beta$ -D-frutofuranose (SCHNEIDER et al., 1985). Em altas temperaturas, a proporção do tautômero furanose para a molécula de D-frutose aumenta (SHALLENBERGER et al., 1977).

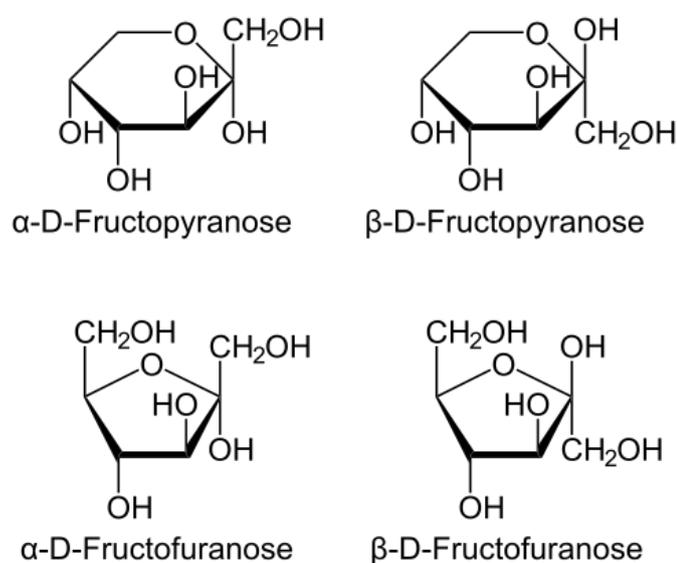


Figura 1 – Conformações da molécula de D-frutose  
Fonte: Neurotiker (2017)

A sacarose é um dissacarídeo, formada por D-glucopiranosose e D-frutofuranose, que pode hidrolisar ao ser aquecida em soluções ácidas ou através de reações enzimáticas. Na cana de açúcar, a sacarose representa de 70 a 88% dos sólidos solúveis, enquanto que a glicose e a frutose variam de 2 a 4% (CHEN; CHOU, 1993). Já no caldo de beterraba, a sacarose pode representar 95% dos sólidos solúveis (OGBONNA; MASCHIMA; TANAKA, 2001). Nos sucos de frutas, a proporção de açúcares varia de acordo com a fruta como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1– Composição média de sucos e polpas não-concentrados (g de composto/100 g de polpa)– Adaptado de Oliveira (2005) e Maximo (2010).

<i>Polpa</i>	<i>Açúcares</i>	<i>Frutose</i>	<i>Glicose</i>	<i>Sacarose</i>	<i>Outros</i>
Abacaxi	13,0	2,1-2,4	2,1-2,4	8,4-9,5	2,8-3,1
Laranja	8,6	1,6-3,0	1,0-2,6	3,1-5,1	2,4-3,7
Maçã	12,5	3,0-10,5	1,8-4,1	0,5-5,6	2,21-3,34
Uva	16,8	7,8	7,8	0,2-2,3	0,92-1,35

Por se oxidarem em soluções alcalinas, glicose e frutose são chamadas de açúcares redutores (AR). Quando os açúcares necessitam de hidrólise da ligação glicosídica para sofrer oxidação, são chamados de não-redutores (ANR), como é o caso da sacarose.

## 2.2 Método Brix para a caracterização da composição das soluções de açúcares

Apesar de haver diferença entre açúcares redutores e não redutores, as metodologias utilizadas para caracterização das soluções de açúcares são as mesmas para os dois tipos. Em alguns métodos, pode ser necessário realizar a hidrólise química ou enzimática dos ANR antes de iniciar o processo de caracterização.

Em 1954, Valsechi e Mitidieri já obtinham bons resultados na determinação de açúcares totais utilizando o método refratométrico Brix. Silva et al. (2003) compararam os métodos titulométricos (EDTA e Lane-Enyon, Luff-Schoorl), gravimétricos (Musson-Walker), espectrofotométricos (ADNS, Antrona, Fenol-Sulfúrico, Somogyi-Nelson) e o refratométrico supracitado. Concluíram que, para açúcares totais e sacarose, os métodos apresentam resultados semelhantes. Uma pequena diferença estatística foi observada na determinação de açúcares redutores, situação na qual os métodos de Luff-School e Musson-Walker apresentaram valores menores do que os demais.

Dentre os métodos utilizados para caracterização da composição de soluções de açúcares, o método Brix é o mais comumente citado. Consiste na determinação de compostos solúveis presentes nas soluções analisadas, através do princípio de refração: de acordo com o ângulo de desvio da luz ao trocar do meio-ambiente para a solução, é possível determinar a quantidade de compostos solúveis. O índice de refração medido pelo refratômetro é comparado com um padrão, de calibração conhecida. A cada um grau Brix (°Bx) de desvio do padrão, tem-se 1g de composto solúvel em 100g de solução. Portanto, ao obtermos uma informação de 25°Bx ao analisarmos uma solução de 100g de água e sacarose, significa que há 25g de sacarose e 75g de água nesta solução.

## 2.3 Modelos Termodinâmicos para misturas

Existem diversos modelos termodinâmicos disponíveis para caracterizar as propriedades de misturas. Para soluções de açúcar, há estudos específicos que modificam os modelos termodinâmicos clássicos para obter melhores resultados, considerando algumas das diversas interações moleculares que podem existir nestas misturas.

Os modelos existentes podem ser preditivos ou não-preditivos: modelos preditivos não dependem diretamente de dados experimentais, enquanto que os não-preditivos são

---

obtidos de forma empírica, com parâmetros de ajuste que dependem da obtenção de dados experimentais (GERBER, 2012).

Os modelos não-preditivos baseados na energia livre de Gibbs, como Margules e Van Laar, estão relacionados com as frações molares dos componentes do sistema. Apesar de serem modelos bastante flexíveis devido à possibilidade de ajuste de seus parâmetros, a necessidade de ajustar parâmetros adicionais em casos de transições de misturas binárias para ternárias dificulta a sua utilização, por necessitar de uma quantidade cada vez maior de dados experimentais (NDOB; MELAS; LEBERT, 2015). Além disso, os modelos citados se limitam a misturas de componentes que sejam semelhantes em tamanho, estrutura e natureza química (GERBER, 2012).

Scatchard e Hildebrand desenvolveram, em 1933, uma teoria capaz de prever as interações que ocorrem entre as moléculas em misturas líquidas, utilizada principalmente para misturas de hidrocarbonetos devido à apolaridade das moléculas. Posteriormente, o modelo NRTL desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968) possibilitou uma melhor predição das propriedades de misturas ternárias, sem que fosse necessário o ajuste de parâmetros adicionais além dos definidos para misturas binárias (NDOB; MELAS; LEBERT, 2015), além de permitir o cálculo do equilíbrio entre duas fases líquidas. Este modelo foi baseado nos conceitos de interação moleculares propostos por Wilson (1964), que estavam relacionados com os volumes molares dos componentes puros e a energia de interação entre as moléculas.

Outro modelo não-preditivo, proposto por Abrams e Prausnitz (1975), é o modelo UNIQUAC (*UNIversal QUAsi-CHemical*). Este modelo é dividido em dois termos: residual e combinatorial. O termo residual depende de parâmetros binários de energia de interação entre as moléculas, estimados a partir de ajuste com dados experimentais. Já o termo combinatorial baseia-se nas diferenças de volume e área superficial entre as espécies da solução.

O modelo UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) foi proposto por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), com base na metodologia UNIQUAC. Neste modelo, tanto o termo combinatorial quanto o termo residual baseiam-se no método de contribuição de grupos. Diferentemente dos modelos citados anteriormente, este é um modelo preditivo, pois todas as interações moleculares são substituídas por interações entre grupos funcionais e, dessa forma, o modelo depende indiretamente de dados experimentais (GERBER, 2012). Este modelo serve como base para diversos outros modelos, que modificam os termos residual e combinatorial com parâmetros empíricos ou acrescentando novos grupos funcionais para obter melhores resultados de acordo com a solução estudada.

Além dos modelos termodinâmicos clássicos citados acima, existem outros modelos recentemente desenvolvidos para caracterização das propriedades de mistura. Entre eles, estão aqueles baseados na metodologia COSMO (*CONductor-like Screening MOdel*) (KLAMT et al., 1993), que utilizam cálculos de mecânica quântica para determinar os coeficientes de atividade das espécies em mistura, considerando a energia livre de solvatação das moléculas. O modelo COSMO-SAC (*Segment Activity Coefficient*), proposto por Lin e Sandler (2002), é detalhado a seguir.

### 2.3.1 Modelo COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002) determina os coeficientes de atividade ou potenciais químicos a partir de cálculos da densidade de carga dos segmentos envolvidos na mistura. De acordo com os autores, este modelo permite distinguir isômeros e considerar efeitos intramoleculares, além de necessitar de uma quantidade muito inferior de parâmetros em comparação aos métodos UNIQUAC e UNIFAC, apesar de apresentar acuracidade inferior à dos modelos baseados nos grupos de contribuição. Além disto, os autores sugerem que o COSMO-SAC faz parte de uma nova classe de modelos, universalmente aplicáveis, que eliminam a necessidade de utilizar modelos diferentes para cada tipo de mistura estudado.

O raciocínio utilizado para definição do modelo encontra-se descrito na Figura 2. Os autores consideraram a molécula em um estado ideal de solvatação, ou seja, o soluto encontra-se submerso em um condutor perfeito (solvente ideal) que induz uma distribuição de cargas em sua superfície. A partir disto, determina-se a distribuição de carga aparente induzida na superfície da molécula, nas três dimensões, utilizando cálculos de mecânica quântica. Essa distribuição de carga, graficada em duas dimensões, fornece o perfil de probabilidades de densidade de carga do componente, conhecido como perfil sigma.

Para obter o coeficiente de atividade das moléculas em mistura, calcula-se a energia necessária para remover as cargas distribuídas na molécula solvatada e fazê-la retornar ao seu estado real.

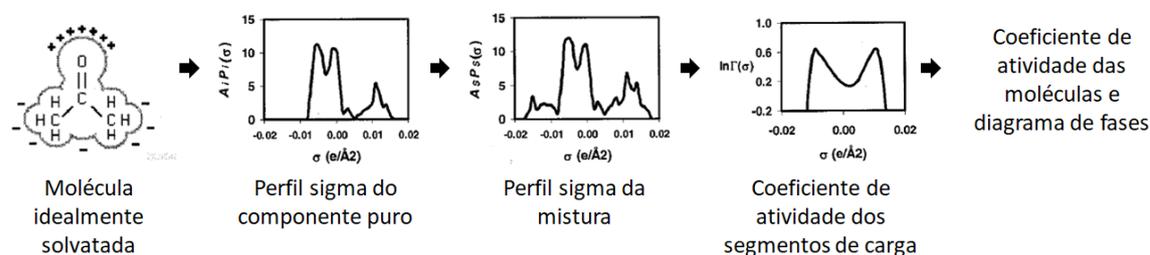


Figura 2 – Ilustração da metodologia COSMO-SAC para cálculo do coeficiente de atividade  
Fonte: Adaptado de Lin e Sandler (2002)

Matematicamente, calcula-se o coeficiente de atividade através das contribuições residual e combinatorial:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (1)$$

A contribuição residual está relacionada com os efeitos energéticos das interações moleculares da solução, como ligações de hidrogênio, diferenças eletrostáticas e dispersão. De acordo com Wang e Sandler (2007), a dispersão pode ser desprezada por apresentar pequena contribuição no coeficiente de atividade. Dessa forma, o termo residual é obtido a partir da diferença entre a energia livre de restauração de cargas em torno da molécula de soluto em uma solução  $S$  ( $\Delta G_{i/s}^{*res}$ ) e a energia livre de restauração de cargas do soluto puro  $i$  ( $\Delta G_{i/i}^{*res}$ ). A contribuição residual pode ser escrita de acordo com a equação:

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2)$$

A energia livre de restauração de cargas na molécula de soluto é definida como:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (3)$$

Em que  $n_i$  é o número total de segmentos na molécula;  $p_i(\sigma_m)$  é a probabilidade de encontrar um elemento com densidade de carga  $\sigma_m$  em uma substância pura  $i$  e  $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$  é o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento de carga  $\sigma_m$ :

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W_{(\sigma_m, \sigma_n)}}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

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

$$\Delta W(T, m, n) = \frac{\alpha(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} - \frac{E^{HB}(T, m, n)}{2} \quad (5)$$

Em que  $\alpha$  é uma constante;  $\sigma$  é o perfil sigma da molécula e  $E^{HB}$  está relacionado com a energia de ligações de hidrogênio.

A contribuição combinatorial considera as diferenças de forma e tamanho das moléculas em solução e, de modo geral, é pequena em relação à contribuição residual (MACIEL, 2012). Esta contribuição está relacionada com a parte entrópica da mistura de substâncias (GERBER, 2012). Para o cálculo do termo combinatorial, Lin e Sandler (2002) sugeriram a equação de Staverman-Guggenheim (SG):

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (6)$$

Em que  $\varphi_i$  é a fração volumétrica normalizada;  $x_i$  é a fração molar;  $z$  é o número de coordenação;  $\theta_i$  é a área de superfície normalizada;  $l_i = (z/2) * (r_i q_i) - (r_i - 1)$ , 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  $V_i$  ( $r_i = A_i/r$  e  $q_i = V_i/r$ ).

De acordo com Ferrarini et. al (2018), o termo combinatorial também pode ser descrito apenas pela contribuição de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - V_i' + \ln V_i' \quad (7)$$

Onde:

$$V_i' = \frac{r_i^p}{\sum_j x_j r_j^p} \quad (8)$$

Onde  $p$  é um parâmetro global do modelo.

O coeficiente de atividade, portanto, é calculado através da seguinte equação:

$$\ln \gamma_i = \frac{\beta(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (9)$$

Em que  $\beta$  é um fator empírico, igual a 1 no modelo original proposto por Lin e Sandler (2002). Este fator foi introduzido por Gerber e Soares (2010), no intuito de melhorar o ajuste de dados experimentais.

#### 2.4 Caracterização de misturas de açúcar com modelos termodinâmicos

O equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, ternárias e quaternárias de sacarose, D-glicose, D-frutose e água foi medido e modelado à pressão atmosférica por Abderafi e Bounahmidi (1994). Para calcular o equilíbrio, os autores utilizaram as equações de estado de Peng-Robinson e Lee-Kesler, e também o modelo NRTL, para posterior comparação com os dados experimentais. Os dados experimentais do estudo foram obtidos utilizando o aparato Othmer, que permite a medição do ponto de ebulição da mistura à pressão atmosférica. Foram estudados sete sistemas diferentes: sacarose/água, D-glicose/água, D-frutose/água, sacarose/D-glicose/água, sacarose/D-frutose/água, D-glicose/D-frutose/água e sacarose/D-glicose/D-frutose/água. As propriedades críticas das misturas foram calculadas com o método de Lydersen (1955) e o fator acêntrico foi obtido através da relação de Edmister (1958). Os dados de equilíbrio foram utilizados para calibração dos parâmetros dos modelos, e os autores concluíram que a equação de estado de Peng-Robinson com um parâmetro de interação binária era a que melhor descrevia o equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias, ternárias e quaternárias.

Catté, Dussab e Gross (1995) desenvolveram um modelo físico-químico a partir do modelo UNIFAC para soluções aquosas de açúcar. Novos grupos funcionais foram criados e os coeficientes do modelo foram ajustados a dados experimentais de sete sistemas açúcar-água: D-frutose, galactose, D-glicose, maltose, manose, lactose e sacarose. Os autores optaram pelo modelo UNIFAC modificado proposto por Larsen, Rasmussen, e Fredenslund (1987) por este possuir maior robustez em relação ao modelo UNIFAC proposto originalmente por Fredenslund et al. (1975). Os três novos grupos (anel de piranose, anel de furanose e ligação osídica) foram introduzidos para descrever os isômeros das moléculas de açúcar presentes na solução, combinando reações químicas com interações físicas. O modelo proposto possibilitou o cálculo de atividade da água, energia de Gibbs de excesso, entalpia de excesso, temperaturas de bolha e congelamento, além do coeficiente osmótico, com valores que ficaram bastante próximos dos dados experimentais utilizados para comparação.

Peres e Macedo (1996) estudaram a correlação e predição das propriedades termodinâmicas de açúcares em soluções aquosas utilizando um modelo UNIQUAC modificado. Foram calculadas as mesmas propriedades estudadas por Catté, Dussab e Gross (1995), e também a pressão de vapor e dados de solubilidade, em misturas ternárias e quaternárias de D-glicose, D-frutose, sacarose e água. Os dados experimentais utilizados foram aqueles obtidos por Abderafi e Bounahmidi (1994). Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, os autores utilizaram a Lei de Raoult modificada, considerando que os açúcares não estão presentes na fase vapor e que esta fase pode ser assumida como um

gás ideal. A pressão de saturação da água foi calculada utilizando a equação de Antoine. Também foi realizada a descrição do equilíbrio sólido-líquido, através da determinação do ponto de congelamento e das solubilidades dos componentes. Para a utilização do modelo, diversos parâmetros de interação foram ajustados ou criados, utilizando uma base de dados com 567 pontos experimentais relativos à atividade da água, coeficiente osmótico, pressão de vapor, temperatura de bolha, temperatura de congelamento e solubilidade de sistemas binários (Tabela 2). O modelo UNIQUAC requer parâmetros de volume, área superficial e de interação entre cada um dos componentes presentes em solução. A dependência da temperatura para cada um dos parâmetros de interação foi estudada, de 0 °C a 100 °C, em soluções com concentrações que variaram entre a diluição até a saturação.

Tabela 2 – Quantidade de dados experimentais utilizados por Peres e Macedo (1996) para proposição de modelo UNIQUAC para soluções aquosas de sacarose, frutose e glicose.

<i><b>Tipo</b></i>	<i><b>Quantidade de dados</b></i>
Atividade da água	92
Coeficiente osmótico	164
Temperatura de bolha	42
Temperatura de congelamento	88
Pressão de vapor	33
Solubilidade	148
<b>TOTAL</b>	<b>567</b>

Além de apresentarem novos parâmetros de interação para a D-glicose, D-frutose e sacarose, Peres e Macedo (1996) obtiveram bons resultados na predição das propriedades das soluções aquosas ternárias e quaternária dos açúcares estudados. A correlação entre os valores calculados e experimentais também apresentou resultado satisfatório.

Posteriormente, Peres e Macedo (1997) propuseram outro modelo UNIFAC modificado para calcular propriedades termodinâmicas de soluções aquosas e não aquosas de açúcar, introduzindo um novo grupo de contribuição ( $\text{OH}_{\text{ring}}$ ). Para determinação dos parâmetros do modelo, foram utilizados os mesmos tipos de dados experimentais que os autores utilizaram na proposição do modelo UNIQUAC: atividade da água, coeficiente osmótico, pressão de vapor, temperatura de bolha, temperatura de congelamento e solubilidade de sistemas binários. No total, foram utilizados 391 dados experimentais para ajuste de parâmetros (Tabela 3).

Tabela 3 – Quantidade de dados experimentais utilizados por Peres e Macedo (1997) para proposição de modelo UNIFAC para soluções de sacarose, frutose e glicose.

<i>Tipo</i>	<i>Quantidade de dados</i>
Atividade da água	59
Coefficiente osmótico	54
Temperatura de bolha	23
Temperatura de congelamento	64
Pressão de vapor	33
Solubilidade (em água, etanol ou metanol)	160
<b>TOTAL</b>	<b>393</b>

Foram calculadas as mesmas propriedades obtidas no trabalho de Catté, Dussab e Gross (1995), além da pressão de vapor e solubilidade. Diferentemente do realizado no estudo anterior, em que a predição do modelo foi testada apenas com relação aos resultados das propriedades da mistura, neste estudo também foram comparados os resultados de equilíbrio líquido-vapor e sólido-líquido, tanto para os sistemas ternários quanto para o sistema quaternário, de soluções contendo D-frutose, D-glicose e sacarose. Além disso, comparou-se a solubilidade de açúcares em sistemas ternários açúcar/água/álcool e açúcar/álcool/álcool.

No modelo proposto, Peres e Macedo (1997) definem a contribuição dos anéis de piranose e furanose como apenas um grupo de contribuição e desconsideram o equilíbrio entre as diferentes conformações de D-glicose e D-frutose. Além disso, consideram que o modelo proposto por Catté, Dussab e Gross (1995) não é factível, devido à indisponibilidade de dados sobre a influência da concentração dos açúcares e também sobre a influência da mistura de solventes/açúcares para determinar as conformações de equilíbrio das moléculas envolvidas. Sendo assim, não são realizadas comparações entre os dois modelos UNIFAC modificados propostos.

Os resultados obtidos através do modelo proposto com o grupo de contribuição  $O_{ring}$  descreveram bem os dados experimentais disponíveis na literatura. Como vantagem deste modelo, pode-se citar a grande faixa de temperatura (-12 °C a 130 °C) e o fato de os parâmetros de interação não dependerem da temperatura ou concentração da mistura. Os autores também compararam os resultados com os dados obtidos através do modelo UNIFAC proposto por Gabas e Laguérie (1993) e com o modelo UNIQUAC proposto anteriormente pelos mesmos autores (PERES; MACEDO, 1996). Concluíram que o modelo UNIFAC modificado proposto apresenta desempenho inferior ao modelo UNIQUAC modificado, mas seus resultados ainda são melhores do que o modelo UNIFAC de Gabas e Laguérie.

Para determinar a atividade da água, a solubilidade do oxigênio e a densidade de soluções de açúcares, Ji et al. (2007) utilizaram a equação de estado SAFT. Foram estudados os comportamentos de soluções aquosas de D-glicose, D-frutose, sacarose, maltose, manitol, sorbitol e xilitol. Para determinar os parâmetros necessários para aplicar a equação SAFT, são necessários dados de pressão de vapor saturado e densidade de líquido (HUANG; RADOSZ, 1990). Porém, estes dados não podem ser obtidos para

soluções de açúcar, o que fez com que os autores utilizassem outro método: com dados de temperatura, pressão e volume críticos obtidos por Abderafi e Bounahmidi (1994). Ji et al. (2007) obtiveram resultados bastante acurados em relação aos dados experimentais, evidenciando a possibilidade de utilizar o modelo SAFT para estimar propriedades de equilíbrio de soluções aquosas de açúcar, bem como determinar as suas densidades. Os autores destacam a vantagem do cálculo de densidades através deste modelo, pois os modelos empíricos disponíveis são muito difíceis, ou até mesmo impossíveis, de serem aplicados para soluções aquosas com multicomponentes.

## 2.5 Caracterização de sucos industriais

Abderafi e Bounahmidi (1999) mediram e estimaram o equilíbrio líquido-vapor de sucos industriais utilizando a equação de estado de Peng-Robinson. Foram determinadas as temperaturas de bolha à pressão atmosférica dos caldos de cana e beterraba provenientes de duas fábricas de açúcar marroquinas, utilizando o aparato Othmer.

De acordo com os autores, quase todas as correlações utilizadas para simular processos industriais envolvendo açúcares se baseiam em um sistema ternário de açúcar (considerado como sacarose), “não-açúcares” e água. No estudo, os autores consideraram os sucos industriais como uma solução aquosa de quatro pseudocomponentes: açúcar, aminoácidos, ácidos carboxílicos e minerais. Foram definidas algumas substâncias para representar sinteticamente essa solução, de acordo com a Tabela 4:

Tabela 4– Substâncias utilizadas por Abderafi e Bounahmidi (1999) para representar sinteticamente sucos industriais.

<i>Pseudocomponente</i>	<i>Substâncias</i>
Açúcar	Sacarose, frutose e glicose
Aminoácido	Ácido aspártico e ácido glutâmico
Ácido carboxílico	Ácido acético, ácido lático e ácido succínico
Minerais	NaOH e KCl

Para a utilização da equação de Peng-Robinson, é necessário definir as propriedades críticas e o fator acêntrico para cada substância em solução. Ao todo, foram avaliadas 51 substâncias de modo a obter uma correlação que pudesse representar os parâmetros da equação para os quatro pseudocomponentes dos sucos industriais. Os autores estimaram os parâmetros de interação pseudo-binários entre estes pseudocomponentes utilizando soluções sintéticas (Tabela 4) para poder obter a temperatura de bolha dos caldos de cana e beterraba.

As concentrações de açúcares, aminoácidos e minerais foram obtidas experimentalmente. Nas amostras avaliadas, não foi encontrada a presença de ácido carboxílico. Ao comparar os resultados obtidos com os dados experimentais de elevação do ponto de ebulição, os autores obtiveram um erro máximo de 5,04°C para o caldo de beterraba e de 1,29°C para o caldo de cana e constataram que o erro aumentava com o aumento de temperatura. Para melhorar os resultados, o parâmetro de interação pseudo-binário entre aminoácido e água foi ajustado experimentalmente. Com isto, os

---

erros passaram a ser de 1,41°C e 0,53°C, respectivamente. Abderafi e Bounahmidi (1999) ressaltam que, para melhores resultados, a composição destes sucos deveria ser mais detalhada, porém seria necessário empregar técnicas analíticas mais complexas do que as disponíveis nas fábricas de açúcar.

Na simulação de uma fábrica de açúcar extraído da beterraba, Lambert et al. (2018) consideraram que a solução era formada por sacarose, “não-açúcares” e água. As propriedades termodinâmicas foram calculadas utilizando o software Simulis Thermodynamics®, com o modelo UNIFAC-Larsen. Assumiu-se que os “não-açúcares” se comportavam como um componente com as mesmas propriedades da sacarose, pois, de acordo com o autor, essa consideração afeta muito pouco o resultado das propriedades térmicas dos sucos. A simulação do processo foi realizada no software ProSimPlus®, e as operações específicas do processamento de açúcar foram feitas a partir de uma combinação de módulos de operações unitárias genéricas e módulos de especificação (em que variáveis como composição ou temperatura eram fixadas). As perdas de calor nos evaporadores e em outros equipamentos foram consideradas negligenciáveis.

Os valores obtidos por Lambert et al. (2018) foram comparados com dados reais de uma fábrica francesa de açúcar de beterraba. Foram comparados os fluxos de massas, as temperaturas, pressões e composições das correntes do processo (medidas através do método Brix). Em geral, os desvios entre a simulação e os dados industriais foram inferiores a 1%, com algumas exceções dentro de cada etapa do processo, especialmente em relação a fluxos de massa. Na etapa de evaporação, as temperaturas de operação de cada um dos efeitos chegaram a apresentar desvios de até 3°C. De acordo com os autores, esses desvios nas temperaturas das correntes do evaporador se devem principalmente ao modelo termodinâmico escolhido para determinar as propriedades térmicas das misturas (UNIFAC-Larsen). Porém, os desvios observados ficam dentro da margem de incerteza dos dados experimentais.

Oliveira (2005) investigou as propriedades de equilíbrio de sucos de frutas. Foram avaliados os coeficientes de atividade, o pH, a temperatura de congelamento e a temperatura de ebulição. Para o cálculo do coeficiente de atividade das misturas, a autora considerou contribuições de curto e longo alcance. A contribuição de curto alcance foi calculada através do modelo UNIFAC proposto por Larsen, Rasmussen, e Fredenslund (1987) combinado a um procedimento para considerar a solvatação das moléculas e o efeito eletrostático. A de longo alcance foi determinada através do procedimento sugerido por Achard, Gros e Dussap (1994), com base no equilíbrio químico, na estequiometria e na hipótese de eletroneutralidade, para considerar cada espécie dissociada na mistura.

Inicialmente, a autora determinou experimentalmente propriedades de equilíbrio em sistemas aquosos contendo ácidos policarboxílicos e, após, fez a modelagem e predição das propriedades com o modelo UNIFAC modificado. Para ajuste dos parâmetros do modelo, foram utilizados 182 dados experimentais. Para a predição das propriedades de sistemas aquosos de açúcares, foi necessário realizar o ajuste de 36 parâmetros de interação que não estavam disponíveis na literatura. A autora, então, fez a predição para sistemas contendo açúcares e ácidos carboxílicos. Nestes sistemas, haviam novos parâmetros de interação, que foram ajustados a partir de 66 dados experimentais.

---

Por fim, Oliveira (2005) avaliou a aplicabilidade do modelo desenvolvido para a estimativa das propriedades de equilíbrio de sucos de frutas. O coeficiente de atividade de água dos sucos de abacaxi, laranja, limão, tangerina e grapefruit apresentou desvio médio de 0,46 % em relação aos dados experimentais. A predição do pH dos sucos de laranja e tangerina apresentou 8,98 e 4,16% de desvio, respectivamente. Já a predição da temperatura de bolha do suco de laranja apresentou 0,04 % de erro. A autora ressalta que a predição do pH depende principalmente do termo de longo alcance, enquanto que as demais propriedades dependem do termo de curto alcance, e que o desvio relativamente superior pode ter ocorrido porque não foram consideradas as composições químicas detalhadas dos sucos.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Cálculo do equilíbrio de fases

Foram estudados os equilíbrios líquido-vapor de soluções aquosas de sacarose, glicose e frutose. Com isto, o equilíbrio líquido-vapor das soluções de açúcares foi calculado através da lei de Raoult modificada:

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (10)$$

Onde  $P$  é a pressão total do sistema;  $y_i$  e  $x_i$  são as frações molares das fases vapor e líquida, respectivamente;  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida e  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro.

No equilíbrio líquido-vapor de soluções aquosas de açúcar à pressão atmosférica, a fase vapor pode ser considerada ideal, devido à baixa pressão. Ainda, considerando que apenas a água se encontra nas duas fases, pois a pressão de vapor dos açúcares é muito baixa, pode-se assumir que  $y_{\text{água}} = 1$ , e a Lei de Raoult Modificada se resume à seguinte expressão para os sistemas estudados neste trabalho:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \quad (11)$$

Onde  $P$  é a pressão do sistema, igual à pressão atmosférica em todos os casos;  $x_1$  é a fração molar de água na solução;  $\gamma_1$  é o coeficiente de atividade da água na solução e  $P_1^{sat}$  é a pressão de vapor da água pura.

A pressão de saturação da água pode ser obtida através da equação de Antoine:

$$\ln (P_i^{sat} [\text{bar}]) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T[\text{K}]} \quad (12)$$

Em que  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  são parâmetros ajustados para a água:  $A = 11,6834$ ,  $B = 3816,44$  e  $C = -46,13$ , retirados de (Koretsky, 2013).

#### 3.2 Procedimento Computacional

##### 3.2.1 Cálculo do coeficiente de atividade

Moléculas em solução apresentam comportamento diferente daquele apresentado quando estão puras, devido à interação com as moléculas de outras substâncias. Esta diferença de comportamento pode ser definida como um desvio da idealidade se considerarmos que a substância pura representa a situação ideal. O coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) descreve as não-idealidades da fase líquida de misturas (LIN; SANDLER, 2002)

Conforme mencionado na Seção 2.3, existem diversos modelos termodinâmicos que permitem a obtenção do coeficiente de atividade de substâncias em mistura. Neste trabalho, os coeficientes de atividades das substâncias presentes nas soluções aquosas de açúcares foram obtidos através do modelo preditivo COSMO-SAC. Para a realização dos

---

cálculos de coeficiente de atividades, utilizou-se o programa computacional JCSMO (GERBER; SOARES, 2008) e sua interface com o programa Scilab.

Neste trabalho, foram estudadas soluções aquosas das substâncias sacarose, D-frutose, D-glicose, pois, de acordo com Abderafi e Bounahmidi (1999), estas são as três substâncias puras mais importantes para a representação de uma solução aquosa de açúcares. Para as moléculas de D-frutose e D-glicose, considerou-se as conformações  $\beta$ -D-frutopiranosose e  $\beta$ -D-glucopiranosose, por ocorrerem de forma majoritária (MAPLE; ALLERHAND, 1987; SCHNEIDER et al., 1985). A Figura 3 exibe as moléculas utilizadas nas simulações:

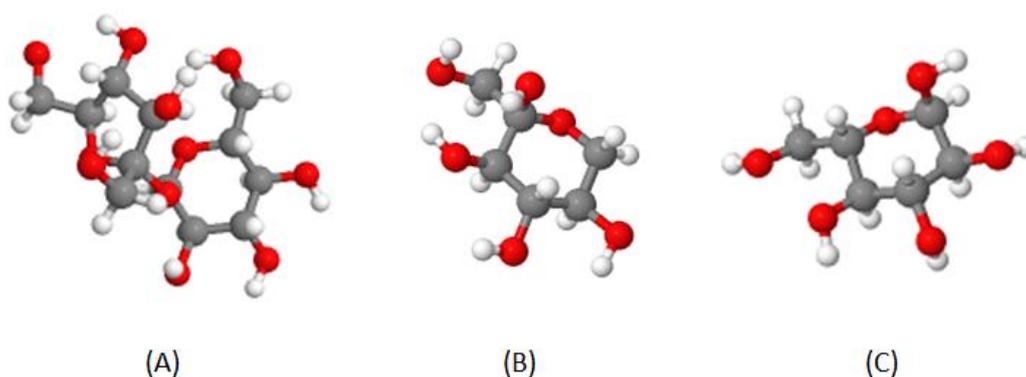


Figura 3 - Moléculas de sacarose (A), D-frutose (B) e D-glicose (C) obtidas no programa computacional JCSMO, com o pacote GAMESS.

Os cálculos realizados pelo JCSMO baseiam-se em perfis sigma previamente calculados. Na simulação, foram utilizados os perfis sigma gerados pelo pacote computacional GAMESS. De acordo com Wang et al. (2009), o pacote GAMESS é recomendado para aplicações dos modelos baseados na teoria COSMO. Para o cálculo, foram utilizados os parâmetros e a metodologia proposta por Ferrarini et al. (2018).

Os perfis sigma dos açúcares estudados podem ser observados na Figura 3 juntamente com suas superfícies de cargas induzidas. A Figura 4 exibe os perfis de todas as substâncias estudadas, para melhor comparação do comportamento das cargas distribuídas em cada substância.

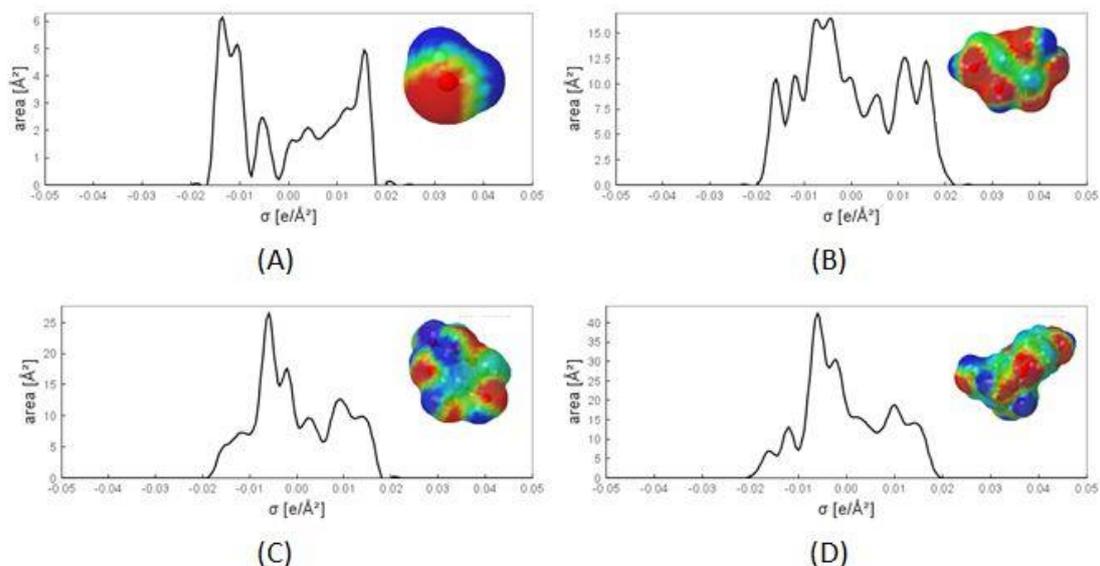


Figura 4 – Perfis sigma e superfícies de cargas induzidas das substâncias puras água (A), glicose (B), frutose (C) e sacarose (D), obtidos no programa computacional JCOSMO, com o pacote GAMESS.

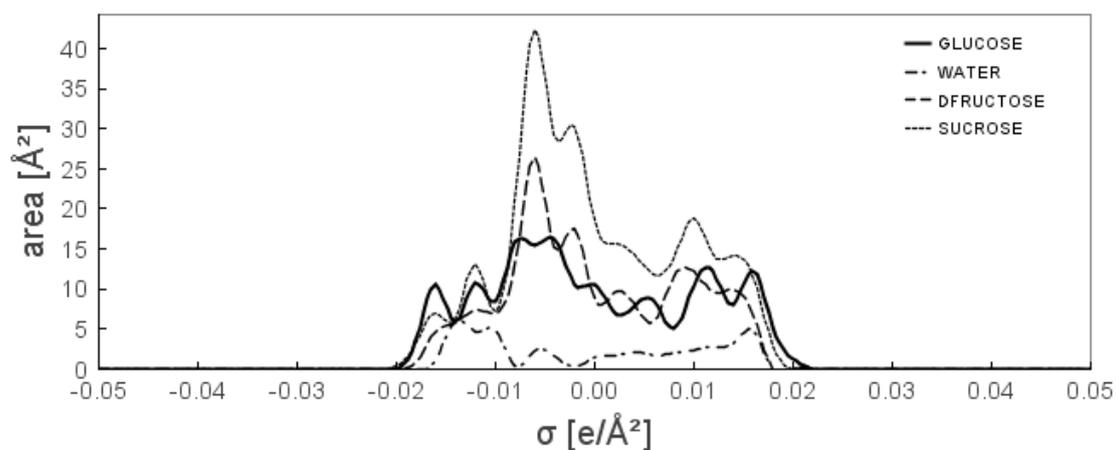


Figura 5 – Perfis sigma dos componentes água, D-glicose, D-frutose e sacarose obtidos no programa computacional JCOSMO, com o pacote GAMESS.

A partir dos perfis sigma de cada componente da solução, o JCOSMO calcula o coeficiente de atividade destes componentes. Abaixo, é possível ver um exemplo dos resultados obtidos para o logaritmo natural dos coeficientes de atividade como função da composição, para a solução água/D-glicose.

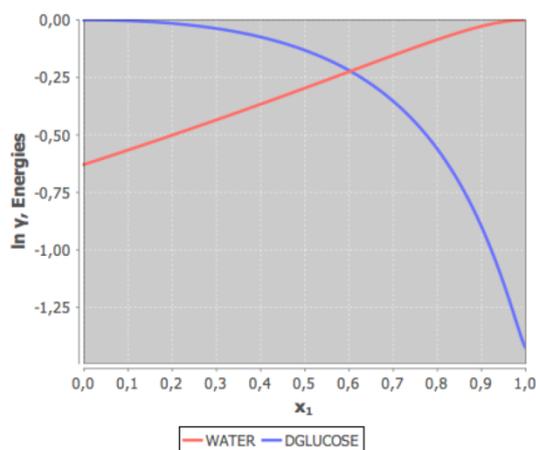


Figura 6 – Coeficiente de atividade para a mistura água/D-glicose sacarose obtido no programa computacional JCOSMO, com o pacote GAMESS.

Para o cálculo da temperatura de bolha dos sucos industriais, foram considerados sistemas ternários de açúcar (sacarose), “não-açúcares” e água, de acordo com a metodologia encontrada na literatura (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1999; LAMBERT et al., 2018). Os “não-açúcares” tiveram seu comportamento aproximado pela molécula de ácido aspártico, aminoácido presente nos caldos estudados. Os perfis sigma do ácido aspártico e sua superfície de carga induzida são exibidos na Figura 7. A Figura 8 exibe os perfis sigma das substâncias consideradas para a simulação dos sucos.

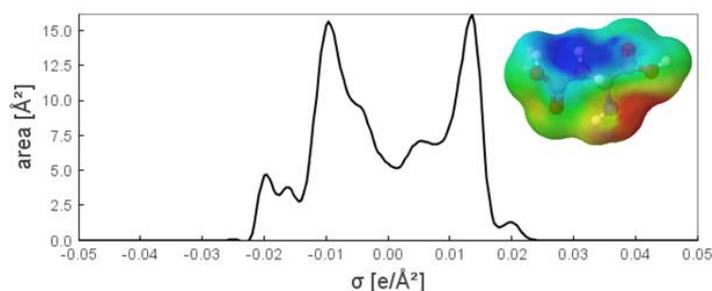


Figura 7 - Perfil sigma e superfície de cargas induzidas do ácido aspártico, obtidos no programa computacional JCOSMO, com o pacote GAMESS.

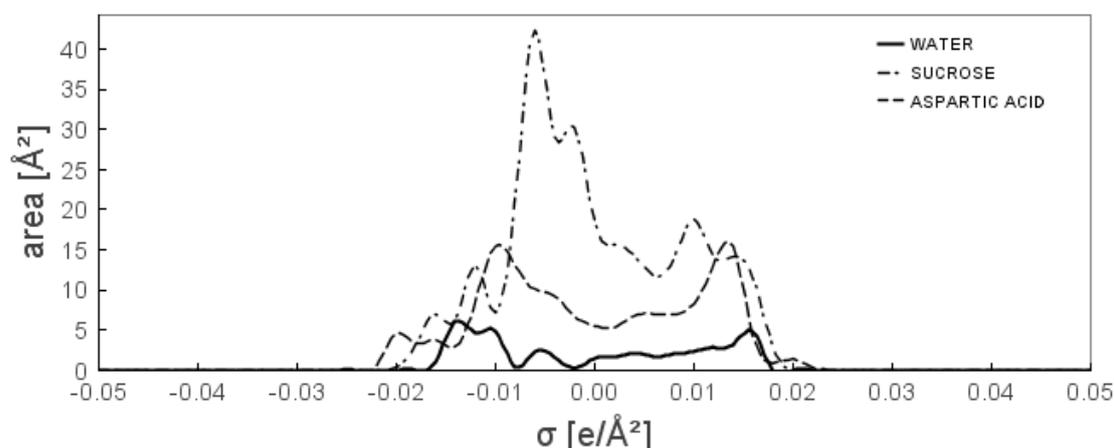


Figura 8 – Perfis sigma dos componentes água, sacarose e ácido aspártico obtidos no programa computacional JCOSMO, com o pacote GAMESS.

### 3.2.2 Simulação

O cálculo de equilíbrio de fases foi implementado no simulador Scilab 5.5.1. A rotina definida visava obter os dados de temperatura do ponto de bolha através da composição de soluções binárias, ternárias e quaternárias das substâncias água, D-glicose, D-frutose e sacarose, e também de sucos industriais. Através de uma interface Java disponível juntamente com o programa JCOSMO, foi possível realizar a comunicação da rotina implementada no simulador com os cálculos de coeficiente de atividade realizados no JCOSMO.

Na simulação, implementou-se um algoritmo de cálculo de temperatura de bolha, utilizando o método de substituições sucessivas. As iterações foram realizadas até que a pressão calculada convergisse para a pressão experimental de 1 atm (101325 Pa). O valor estipulado para a tolerância de erro relativo na pressão foi de  $1 \times 10^{-2}$ . Para iniciar a simulação, foram definidos os componentes de cada mistura, os parâmetros de Antoine e a composição inicial da fase líquida. No Apêndice A, é possível visualizar um exemplo do algoritmo utilizado.

### 3.2.3 Validação dos resultados

Os resultados obtidos através da simulação foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura (Apêndice B). Para os sistemas binários, ternários e quaternário foram utilizados os dados disponíveis em Abderafi e Bounahmidi (1994). O sistema quaternário também foi avaliado em relação aos dados obtidos por Abderafi e Bounahmidi (1999). As temperaturas de bolha dos caldos de cana e beterraba foram comparados às obtidas por Abderafi e Bounahmidi (1999).

A partir destas comparações, avaliou-se a necessidade de alteração dos parâmetros do modelo COSMO-SAC. Após a realização das alterações necessárias, os resultados também foram comparados aos obtidos através de outros modelos termodinâmicos, disponíveis na literatura (GABAS; LAGUERIE, 1993; PERES; MACEDO, 1996; PERES; MACEDO, 1997).

A atividade de água de sucos de frutas também foi calculada, a partir da sua relação com o coeficiente de atividade:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (12)$$

Os sucos de frutas tiveram seus resultados comparados aos obtidos experimentalmente por Moura (1998) e Velezmoro Sánchez (1999).

O erro médio (AAD, *Absolute Average Deviation*) das simulações foi calculado considerando os desvios relativos em cada um dos pontos:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum \frac{|T_{i,exp} - T_{i,modelo}|}{T_{i,exp}} \quad (13)$$

Em que  $n$  é o número de dados experimentais,  $T_{i,exp}$  é a temperatura de bolha experimental e  $T_{i,modelo}$  é a temperatura de bolha prevista pelo modelo COSMO-SAC.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Soluções aquosas de sacarose, glicose e frutose

O conjunto de parâmetros do modelo COSMO-SAC inicialmente utilizado para predição da temperatura de bolha das misturas binárias, ternárias e quaternária de sacarose, D-glicose, D-frutose e água é apresentado na Tabela 5 conforme o trabalho de Ferrarini et al. (2018).

Tabela 5 – Parâmetros do modelo COSMO-SAC de acordo com a metodologia utilizada por Ferrarini et al. (2018)

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Fator de polarização $f_{pol}$	0,8041
Fator empírico $\beta$	1
$r_{eff}$ (Å)	1,1565
$\sigma_{HB}$ (e/Å <sup>2</sup> )	0,01008
Energia de ligação de hidrogênio $C_{HB}$ (kcal/mol.Å <sup>4</sup> /e <sup>2</sup> )	58250,49
Normalização da área $A_{norm}$ (Å <sup>2</sup> )	150
Expoente $p$ (Equação 8)	0,75

Com estes parâmetros, obteve-se uma média de AAD de 0,60% para todos os sistemas testados. Para todos os sistemas simulados, o mesmo comportamento foi observado: a temperatura prevista pelo modelo COSMO-SAC apresentou valores inferiores aos dados experimentais. As soluções destes açúcares possuem fortes interações devido às ligações de hidrogênio, pois elas ocorrem nas relações açúcar-açúcar, açúcar-água e água-água, e, com isto, o ponto de bolha é elevado. Constatou-se que o modelo, de acordo com os parâmetros utilizados no trabalho de Ferrarini et al. (2018), não estava sendo capaz de descrever essas fortes interações existentes na solução. Além disto, as moléculas envolvidas possuem grande diferença de tamanho: enquanto que a molécula de água apresenta volume de 25,52 Å<sup>3</sup>, as moléculas de sacarose, D-glicose e D-frutose apresentam 362,86 Å<sup>3</sup>, 203,7 Å<sup>3</sup> e 193,56 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Portanto, o cálculo correto da contribuição combinatorial também tem grande importância para a predição correta dos efeitos nas misturas.

Para melhorar a predição do modelo, o parâmetro  $p$  (Equação 8) foi alterado de modo a aumentar a interação molecular prevista pelo modelo. O valor, antes definido em  $p = 0,75$  de acordo com a metodologia utilizada por Ferrarini et al. (2018), foi alterado para  $p = 1$ . Assim, optou-se por utilizar a contribuição combinatorial na forma original desenvolvida por Flory-Huggins.

Com isto, houve melhora significativa da predição do modelo: a média de AAD, inicialmente em 0,60%, passou a ser de 0,32%. Abaixo, são exibidos os resultados na forma de gráficos para o sistema binário sacarose/água (Figura 7) para o sistema ternário sacarose/D-frutose/água (Figura 8) e para o sistema quaternário sacarose/D-frutose/D-glicose/água (Figura 9), antes e depois da alteração do parâmetro  $p$ .

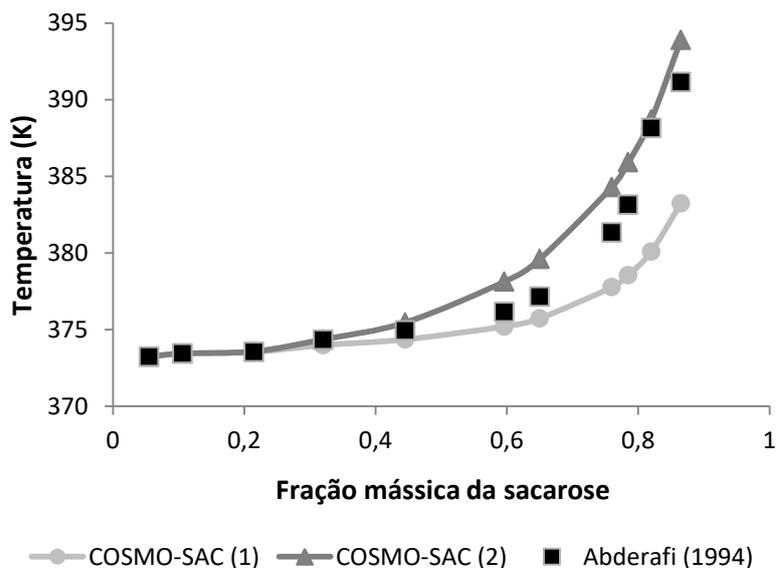


Figura 9 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução binária sacarose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro  $p$  – COSMO-SAC (2).

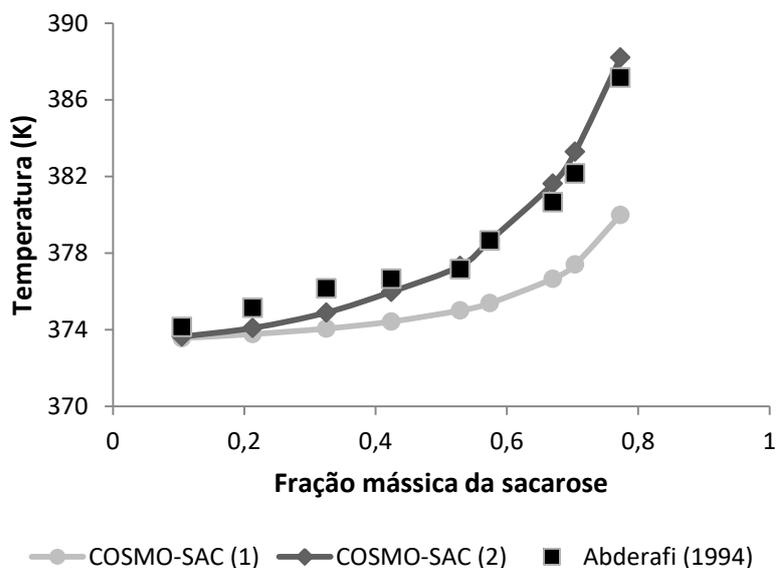


Figura 10 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução ternária sacarose/D-frutose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro  $p$  – COSMO-SAC (2).

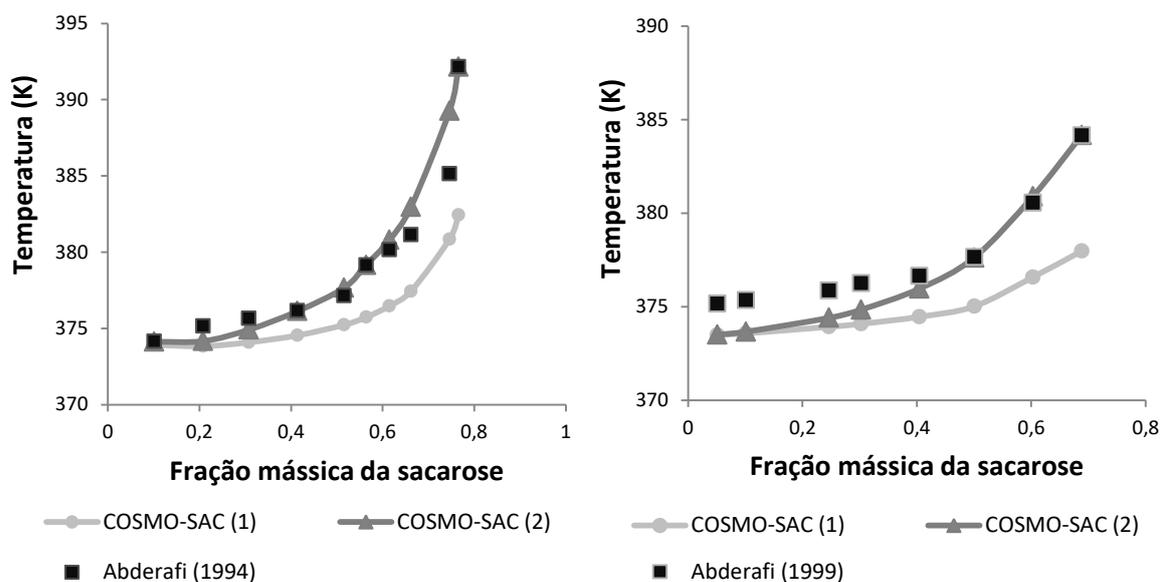


Figura 11 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução quaternária sacarose/D-frutose/D-glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro  $p$  – COSMO-SAC (2).

A Tabela 6 exibe o AAD obtido em cada uma das soluções estudadas. Observa-se que o erro diminuiu significativamente na maioria das soluções, sendo em média 2 vezes menor que o erro inicial (utilizando o parâmetro  $p = 0,75$ ) e chegando a ser 4 vezes menor para a solução sacarose/D-frutose/água. Há duas exceções: a solução glicose/água, que apresentou erro maior após a modificação do parâmetro e a solução sacarose/glicose/água, que apresentou melhoria inferior às demais. Vale ressaltar que os resultados obtidos antes e após a modificação do termo combinatorial são resultados de pura predição, onde nenhum dado experimental das substâncias puras ou de misturas envolvendo açúcares foi utilizado para a estimação dos parâmetros universais do COSMO-SAC.

Tabela 6 – Comparação entre os resultados obtidos pelo modelo inicial, baseado em Ferrarini et al. (2018), e os obtidos através da modificação do termo combinatorial.

<i>Solução</i>	<i>AAD Modelo inicial (%)</i>	<i>AAD Modelo ajustado (%)</i>
Sacarose/Água	0,65	0,33
D-frutose/Água	0,51	0,20
D-glicose/Água	0,19	0,50
Sacarose/D-frutose/Água	0,80	0,20
Sacarose/D-glicose/Água	0,49	0,48
D-glicose/D-frutose/Água	0,63	0,37
Sacarose/D-frutose/D-glicose/Água	0,82 <sup>1</sup>	0,23 <sup>1</sup>
	0,74 <sup>2</sup>	0,24 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Abderafi e Bounahmidi (1994).<sup>2</sup>Abderafi e Bounahmidi (1999)

Ao observarmos o resultado obtido para a solução sacarose/glicose/água (Figura 12), é possível identificar pontos experimentais destoantes no comportamento da temperatura de bolha. Para os primeiros pontos, observa-se que há aumento da temperatura com o aumento da concentração de glicose, e esse incremento torna-se maior à medida que a concentração aumenta. Porém, nos dois últimos pontos, esse comportamento se altera: o incremento é menor à fração mássica = 0,038, e é negativo em 0,039. Desconsiderando apenas o último ponto experimental, o AAD inicial seria de 0,55% e o AAD após alteração do parâmetro  $p$  seria de 0,27%.

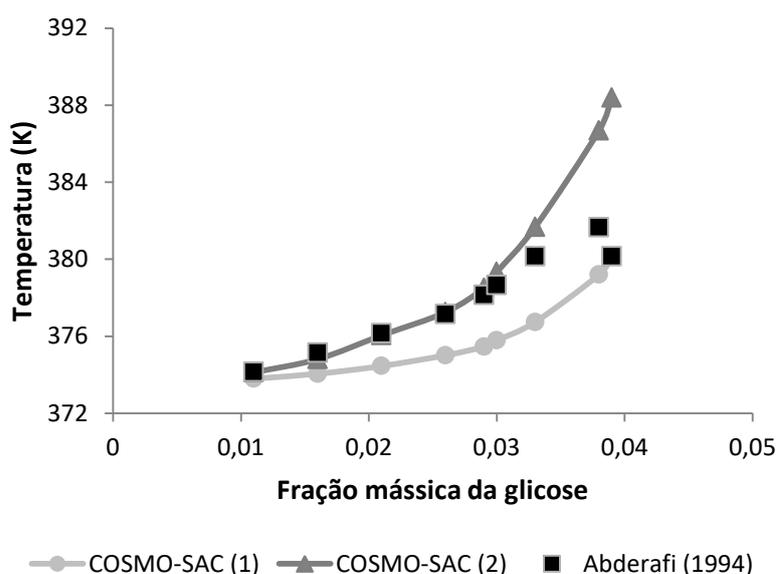


Figura 12 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução ternária sacarose/glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro  $p$  – COSMO-SAC (2).

Na solução glicose/água (Figura 13) também é possível identificar um ponto experimental destoante, à fração mássica de glicose de 0,815. Apesar disto, é possível perceber que com  $p = 0,75$  o comportamento da temperatura de bolha desta solução é melhor descrito.

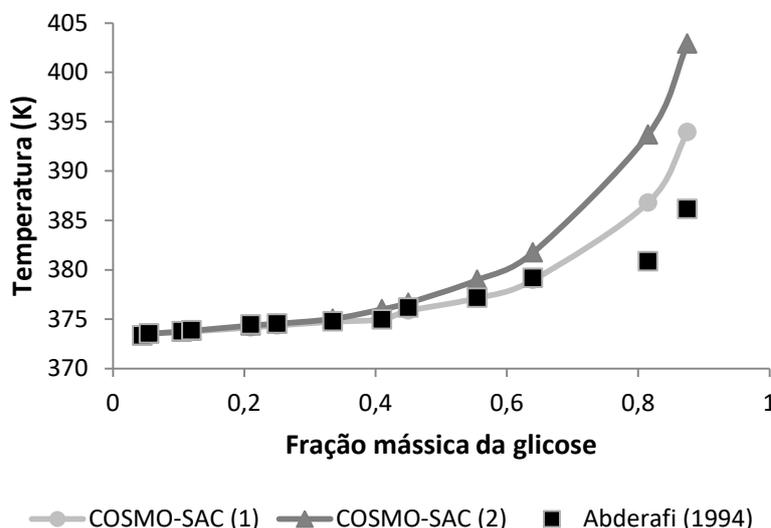


Figura 13 – Temperatura de bolha prevista e experimental para a solução binária glicose/água a 1 atm, antes – COSMO-SAC (1) – e após a modificação do parâmetro  $p$  – COSMO-SAC (2).

A comparação entre os dados experimentais (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994) e os preditos de equilíbrio líquido-vapor para as soluções ternárias de açúcares pode ser vista nas Tabelas 7, 8 e 9. Nelas, estão exibidos os resultados obtidos pelo modelo COSMO-SAC proposto neste trabalho e outros modelos disponíveis na literatura. Os dados obtidos através do modelo COSMO-SAC são bastante próximos aos dados experimentais e é possível observar que os desvios relativos obtidos com este modelo são muito inferiores aos demais modelos para concentrações menores de açúcares. À medida que a concentração aumenta, o desvio relativo apresenta valores maiores, mas ainda bastante acurados.

O AAD obtido para as soluções ternárias sacarose/D-frutose/água (Tabela 7) e D-glicose/D-frutose/água (Tabela 8) com o modelo COSMO-SAC é inferior aos obtidos utilizando outros modelos, demonstrando a grande capacidade deste modelo em descrever as soluções de açúcares e de obter resultados ainda melhores do que os modelos disponíveis. Além disto, o modelo proposto neste trabalho possui a vantagem de requerer uma quantidade muito inferior de parâmetros (que são idênticos para todas as substâncias) e não necessitar de ajustes experimentais. Conforme citado anteriormente, tanto o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) quanto o modelo UNIFAC proposto pelos mesmos autores (1997) necessitaram de muitos pontos experimentais (567 e 393, respectivamente) para determinação dos parâmetros dos modelos.

A solução ternária sacarose/D-glicose/água (Tabela 9) apresenta AAD semelhante aos demais modelos. Porém, conforme citado anteriormente, nos dados experimentais desta solução é possível identificar pontos destoantes. Desconsiderando o último ponto experimental para todos os modelos, obtém-se um AAD de 0,27, 0,41 e 0,40 para os modelos COSMO-SAC, UNIFAC e UNIQUAC, respectivamente.

Tabela 7 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-frutose/sacarose/água.

<i>Fração mássica</i>		<i>Temperatura de bolha (K)</i>				
D-frutose	Sacarose	$T_{exp}$	Este trabalho		UNIFAC	UNIQUAC
			Predição	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)
0,006	0,105	374,15	373,64	0,14	0,09	-
0,011	0,213	375,15	374,10	0,28	0,48	0,48
0,016	0,325	376,15	374,90	0,33	0,63	0,62
0,021	0,424	376,65	375,98	0,18	0,6	0,6
0,027	0,529	377,15	377,33	0,05	0,46	0,44
0,029	0,574	378,65	378,65	0,00	0,68	0,66
0,033	0,67	380,65	381,63	0,26	0,59	0,58
0,035	0,704	382,15	383,29	0,30	0,63	0,64
0,039	0,773	387,15	388,19	0,27	0,77	0,88
			<b>AAD</b>	<b>0,20</b>	<b>0,55</b>	<b>0,61</b>

Tabela 8 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-glicose/D-frutose/água.

<i>Fração mássica</i>		<i>Temperatura de bolha (K)</i>				
D-glicose	D-frutose	$T_{exp}$	Este trabalho		UNIFAC	UNIQUAC
			Predição	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)
0,024	0,024	374,15	373,54	0,16	0,30	-
0,033	0,033	374,65	373,60	0,28	0,42	-
0,055	0,055	376,15	373,78	0,63	0,78	0,77
0,109	0,109	376,65	374,43	0,59	0,79	0,77
0,159	0,159	377,15	375,30	0,49	0,77	0,74
0,219	0,219	378,15	376,90	0,33	0,78	0,69
0,272	0,272	379,15	379,09	0,02	0,7	0,51
0,322	0,322	381,15	381,95	0,21	0,69	0,35
0,387	0,387	388,15	389,23	0,28	1,08	0,4
0,419	0,419	393,15	396,04	0,74	0,9	0,02
			<b>AAD</b>	<b>0,37</b>	<b>0,72</b>	<b>0,53</b>

Tabela 9 – Comparação entre os resultados experimentais de temperatura de bolha e os obtidos através do modelo COSMO-SAC (este trabalho), modelo UNIFAC proposto por Peres e Macedo (1997) e o modelo UNIQUAC proposto por Peres e Macedo (1996) para o sistema ternário D-glicose/sacarose/água.

<i>Fração mássica</i>		<i>Temperatura de bolha (K)</i>				
		$T_{exp}$	Este trabalho		UNIFAC	UNIQUAC
D-glicose	Sacarose		Predição	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)	Desvio relativo (%)
0,011	0,218	374,15	374,12	0,01	0,21	0,21
0,016	0,315	375,15	374,81	0,09	0,38	0,38
0,021	0,426	376,15	376,05	0,03	0,47	0,47
0,026	0,525	377,15	377,25	0,03	0,47	0,47
0,029	0,577	378,15	378,51	0,09	0,53	0,53
0,030	0,606	378,65	379,34	0,18	0,52	0,52
0,033	0,669	380,15	381,67	0,40	0,47	0,5
0,038	0,753	381,65	386,69	1,32	0,24	0,11
0,039	0,773	380,15	388,39	2,17	1,05	0,87
<b>AAD</b>				<b>0,46</b>	<b>0,48</b>	<b>0,45</b>

## 4.2 Sucos industriais

Foram simuladas as temperaturas de bolha e coeficiente de atividade de sucos industriais com os mesmos parâmetros do modelo COSMO-SAC utilizados na seção anterior, com  $p = 1$ .

### 4.2.1 Caldo de cana e beterraba

A média do AAD obtida na predição da temperatura de bolha para os caldos de cana e beterraba foi de 0,47% e 0,84%, respectivamente. Foi considerada uma mistura ternária de açúcar, aminoácido e água. Na simulação, considerou-se que a fração mássica de açúcar comportava-se como sacarose, por ser o açúcar majoritário nas duas soluções. O comportamento da fração de minerais presentes nas soluções foi estimado como sendo o mesmo comportamento dos aminoácidos, considerados como ácido aspártico. É possível observar pelo resultado gráfico que a predição representou bem o comportamento da solução, apesar das premissas utilizadas, o que leva a crer que resultados ainda melhores seriam obtidos com uma composição química mais detalhada da solução.

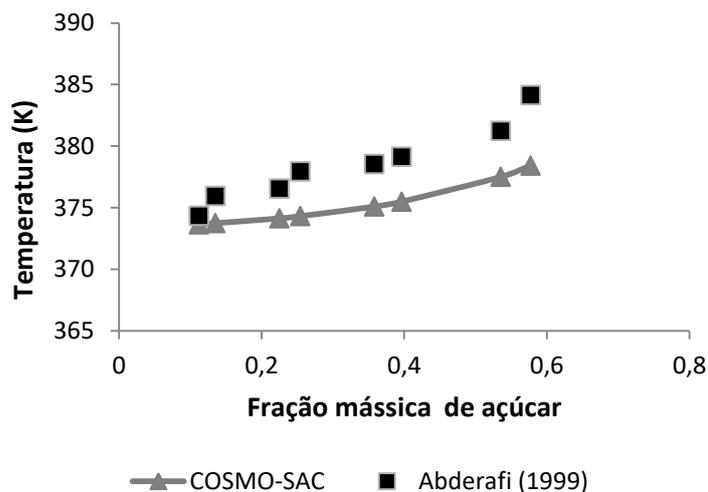


Figura 14 – Temperatura de bolha calculada com o modelo COSMO-SAC e experimental para o caldo de beterraba a 1 atm.

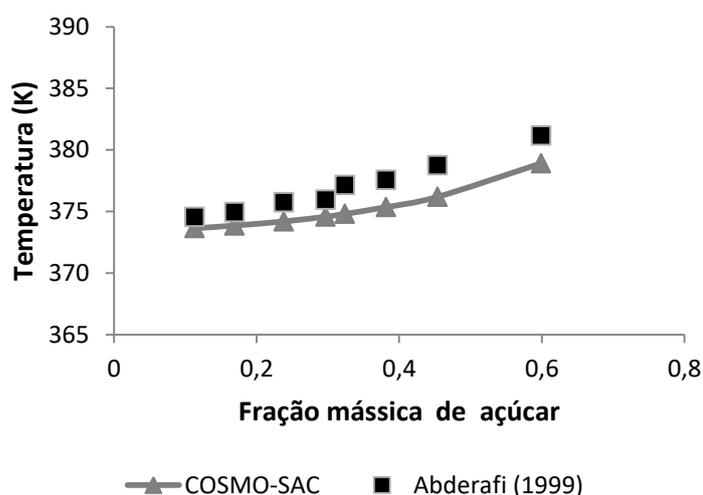


Figura 15 – Temperatura de bolha calculada com o modelo COSMO-SAC e experimental para o caldo de cana de açúcar a 1 atm.

#### 4.2.2 Sucos de frutas

Foram calculadas as atividades de água dos sucos de laranja (Figura 16), toranja (*grapefruit*) (Figura 17), abacaxi (Figura 18) e tangerina (Figura 19) a 25 °C e 1 atm. Estimou-se que a fração de sólidos presentes comportava-se como açúcares. Os açúcares considerados foram sacarose, glicose e frutose, na proporção em podem ser encontrados nas frutas estudadas (MOURA, 1998; VELEZMORO SÁNCHEZ, 1999; OLIVEIRA, 2005). O AAD obtido foi de 1,55%, 2,07% e 2,40% para os sucos de laranja, tangerina e grapefruit, respectivamente, em relação aos dados experimentais obtidos por Velezmoro Sánchez (1999). Em relação aos dados experimentais de Moura (1998), o AAD dos sucos de tangerina e abacaxi foi de 1,53% e 1,22%, respectivamente.

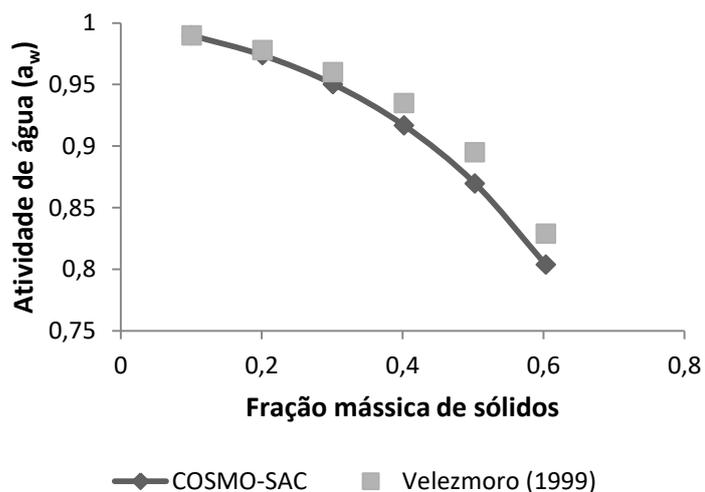


Figura 16 - Atividade de água prevista e experimental para o suco de laranja a 25 °C e 1 atm.

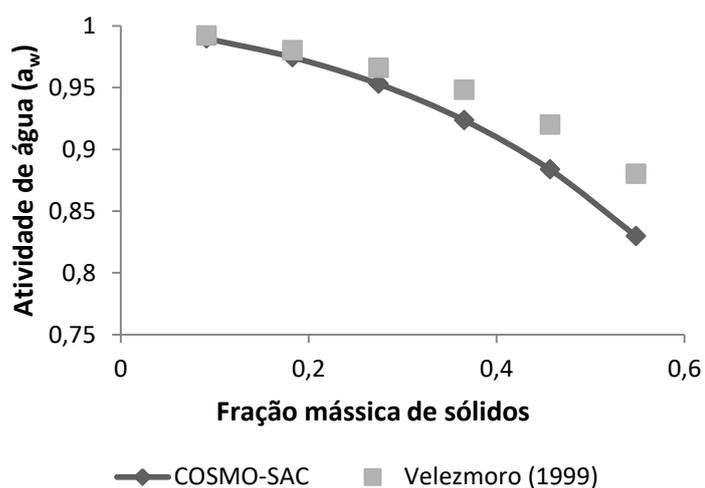


Figura 17 - Atividade de água prevista e experimental para o suco de toranja a 25°C e 1 atm.

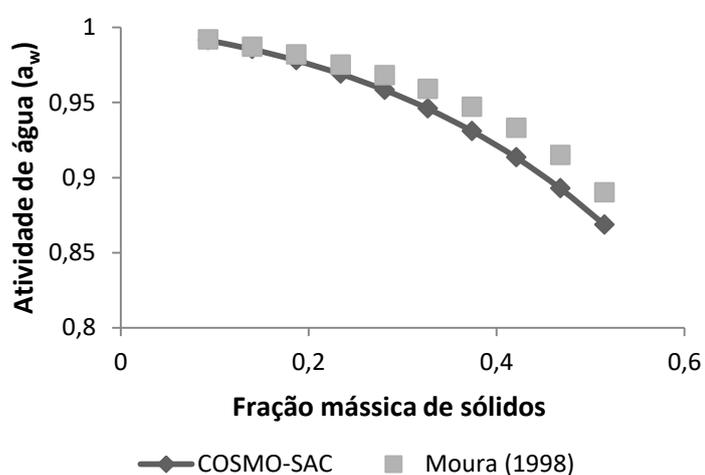


Figura 18 – Atividade de água prevista e experimental para o suco de abacaxi a 25 °C e 1 atm.

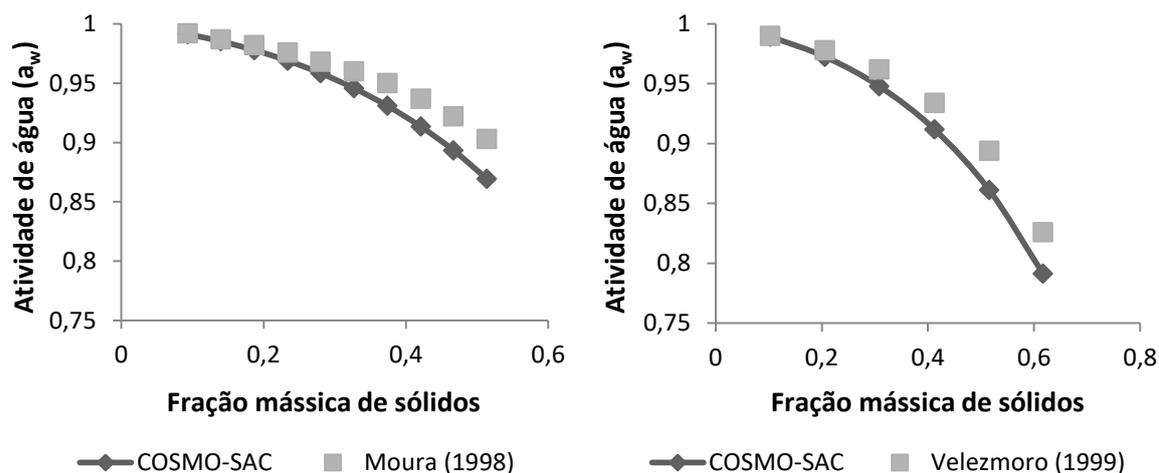


Figura 19 – Atividade de água prevista e experimental para os sucos de tangerina a 25 °C e 1 atm.

Pode-se observar que os erros na predição da atividade de água aumentam na medida em que o teor de sólidos aumenta, para todos os sucos estudados. Esta é a mesma tendência que foi observada em todos os testes realizados de equilíbrio líquido-vapor. O cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo COSMO-SAC começa a apresentar erros maiores quando aumentam as interações entre as moléculas de açúcar, provavelmente superestimando a energia do contato açúcar-açúcar. Além disso, a contribuição combinatorial também pode estar sendo calculada de forma insuficiente.

A predição da temperatura de bolha do suco de laranja forneceu um AAD de 0,24%. Os sólidos presentes foram considerados como açúcares, que também foram estimados de acordo com a sua presença nos sucos de laranja (OLIVEIRA, 2005). Na Figura 20 observa-se que a predição representa muito bem o comportamento do suco de laranja, ao compararmos com os dados experimentais.

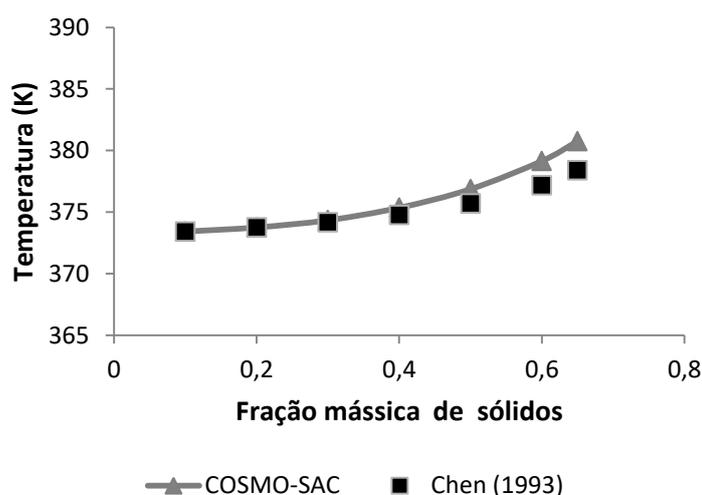


Figura 20 – Temperatura de bolha prevista e experimental para o suco de laranja a 1 atm.

O modelo COSMO-SAC foi capaz de representar o comportamento dos sucos industriais. É importante ressaltar que os resultados obtidos foram totalmente preditivos, enquanto que o modelo UNIFAC modificado proposto por Oliveira (2005) necessitou de

---

284 dados experimentais para representar os sucos estudados. Os percentuais de AAD ficam dentro da margem de erro da obtenção dos dados experimentais e, como foram utilizadas premissas para a simulação destas soluções reais, espera-se que com um detalhamento maior dos açúcares e demais componentes presentes em solução o resultado da predição seja ainda mais satisfatório.

---

## 5 Conclusões

Foram estudadas as formas de caracterização de soluções de açúcares atualmente disponíveis, tanto de forma experimental quanto de forma matemática. Dentre as diversas formas de caracterização experimental, constatou-se que o método Brix, baseado nos princípios de refração, é o mais comumente utilizado para determinar as concentrações de açúcares em misturas.

Os diversos modelos termodinâmicos disponíveis na literatura para caracterização de soluções de açúcares foram estudados e suas aplicações foram descritas. Foram avaliados modelos baseados em equações de estado e na energia livre de Gibbs de excesso, preditivos e não-preditivos.

Identificou-se que os modelos baseados na energia livre de Gibbs, como UNIQUAC e UNIFAC, são bastante flexíveis pois permitem ajustes aos seus parâmetros. Porém, para ajustar os parâmetros, são necessários muitos dados experimentais, o que faz com que sua utilização não seja prática para simulações de processos na indústria de alimentos.

O modelo COSMO-SAC, baseado na teoria COSMO, foi estudado e seus resultados foram avaliados no que diz respeito à caracterização das soluções de açúcares, especificamente quanto à predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, ternárias e quaternária de sacarose, D-frutose e D-glicose e de sucos industriais. As temperaturas de bolha preditas através deste modelo foram comparadas às obtidas através dos modelos UNIQUAC e UNIFAC para as soluções ternárias.

Constatou-se que o modelo COSMO-SAC possui grande capacidade de descrever o comportamento das misturas de açúcares, tanto sintéticas quanto industriais. Além de apresentar resultados mais exatos, este modelo tem como grande vantagem a praticidade de sua aplicação: não são necessários dados experimentais e apenas uma pequena quantidade de parâmetros globais pode necessitar de ajustes.

Por fim, é possível concluir que o método COSMO-SAC com a parametrização de Ferrarini et al. (2018) e a contribuição original de Flory-Huggins para o termo entrópico ( $p=1$ ) pode ser utilizado na simulação de processos industriais, por fornecer dados com elevada exatidão e de forma totalmente preditiva, sem que haja necessidade de análises laboratoriais ou banco de dados experimentais para ajuste do modelo.

---

## Referências

ABDERAFI, S.;BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose. **Fluid Phase Equilibria**. v. 93. 1994. pp. 337-351.

ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and estimation of vapor-liquid equilibrium for industrial sugar juice using the Peng-Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. v. 162. 1999. pp. 225-240.

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação. **Coletiva de Imprensa**: ABIA divulga balanço do setor de alimentos e bebidas. 06 fev. 2017. Disponível em <[https://www.abia.org.br/vsn/tmp\\_2.aspx?id=319](https://www.abia.org.br/vsn/tmp_2.aspx?id=319)>. Acesso em: 14 abr. 2018.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly completely miscible systems. **AIChE Journal**. 1975. pp. 116-128.

ACHARD, C.; GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Prediction of pH in complex aqueous mixtures using a group-contribution method. **AIChE Journal**. 1994. pp. 1210-1222.

ALBARELLI, J. Q.; ENSINAS, A. V.; SILVA, M. A. Product diversification to enhance economic viability of second generation ethanol production in Brazil: The case of the sugar and ethanol joint production. **Chemical Engineering Research and Design**, 2014, pp. 1470-1481.

CATTÉ, M.; DUSSAP, C.-G.; GROSS, J.-B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. **Fluid Phase Equilibria**. v. 105, n.1 1995. pp. 1-25.

CHEN, J. C. P.; CHOU, C. **Cane Sugar Handbook**. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12. ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

DELGADO, A. A.; CESAR, M. A. A. **Elementos de Tecnologia e Engenharia do Açúcar de Cana**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 1975. p. 752. Vol. 1.

DORNEMANN, G. M. **Comparação de métodos para determinação de açúcares redutores e não-redutores**. Porto Alegre: Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. Trabalho de Conclusão de Curso.

EDMISTER, W.C. Applied hydrocarbon thermodynamics. **Petroleum Refiner**. v. 37, 1958. pp. 173-179.

FERRARINI, F. et al. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. **AIChE Journal**. 2018.

---

FREDENSLUND, A. A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, R. L. 1975. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**. 1975, pp. 1086-1099.

GABAS, N.; LAGUERIE, C. Predictions with UNIFAC of liquid-solid phase diagrams: application to water-sucrose-glucose, water-sucrose-fructose and water-xylose-mannose. **Journal of Crystal Growth**. 1993.

GERBER, R. P. **Novo modelo de coeficiente de atividade: F-SAC**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GERBER, R. P.; SOARES, R. P. **JCOSMO**. [Software]. 2008. Disponível em <<http://code.google.com/p/jcosmo/>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

GERBER, R. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 2010. pp. 7488-7496.

GROS, J-B.; DUSSAP, C. G. Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. **Food Chemistry**. v. 82, 2003. pp. 41-49.

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

Jl, P. et al. Modeling of water activity, oxygen solubility and density of sugar and sugar alcohol solutions. **Food Chemistry**. 2007, pp. 551-558.

KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**. 1993, pp. 799-805.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2. ed. s.l.: John Wiley & Sons, 2013.

LAMBERT, C. et al. 2018. Simulation of a sugar beet factory using a chemical engineering software. **Journal of Food Engineering**. 2018.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified unifac group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 2. 1987. pp. 2274-2286.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment. **Industrial & engineering chemistry research**. v. 41. 2002. pp. 899-913.

LYDERSEN, A.L. **Estimation of critical properties of organic compounds**. Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 3, 1955.

---

MACIEL, J. C. S. L. **Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando a separação do álcool anidro.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MAPLE, S. R.; ALLERHAND, A. Detailed tautomeric equilibrium of aqueous D-glucose. Observation of six tautomers by ultrahigh resolution carbon-13 NMR. **Journal of American Chemical Society.** v. 10. 1987. pp. 3168–3169.

MAXIMO, G. J. **Determinação experimental e modelagem de temperatura de ebulição e pH de sistemas binários contendo compostos presentes em sucos de frutas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOURA, S. C. S. R. **Estudo da atividade de água e da condutividade elétrica em sucos concentrados de frutas tropicais.** 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NDOB, A. M.; MELAS, M.; LEBERT, A. **Physical-Chemical Properties of Foods: New Tools for Prediction.** [s.l.]: ISTE Press, 2015.

NEUROTIKER. **Stereoisomers of D-fructose in Haworth projection.** 2017. Disponível em: <[https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:D-Fructose\\_Haworth.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:D-Fructose_Haworth.svg)>. Acesso em: 15 jun. 2018.

OGBONNA, J. C.; MASHIMA, H.; TANAKA, H. Scale up of fuel ethanol production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor. **Bioresource Technology.** v. 76. 2001. pp. 1-8.

OLIVEIRA, M. C. B. M. de. **Propriedades de equilíbrio de sistemas aquosos com ácidos policarboxílicos, açúcares e sucos de frutas.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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. 1996, pp. 71-95.

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. 1997. pp. 47-74.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, P. **The properties of gases and liquids.** 5. ed. [s.l.]: McGraw-Hill, 2001.

---

POSSANI, L. F. K. et al. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor–liquid, and liquid–liquid equilibrium data with F-SAC. **Fluid Phase Equilibria**. n. 364. 2014. pp. 31-41.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**. 1968. pp. 135-144.

SCHNEIDER, B. et al. Studies on Ketoses, 1 Distribution of Furanoid and Pyranoid Tautomers of D-Fructose in Water, Dimethyl Sulfoxide, and Pyridine via <sup>1</sup>H NMR Intensities of Anomeric Hydroxy Groups in [D<sub>6</sub>]DMSO. **Liebigs Annalen der Chemie**. v. 1985, n. 12. 1985.

SHALLENBERGER, R. S., et al. Specific rotation of α-D- and β-D-fructofuranose. **Carbohydrate Research**. v. 58, n. 1, 1977. pp. 209-211.

SILVA, R. N. et al. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Food Science and Technology**, v. 23, n. 3. 2003, pp. 337-341.

SOARES, R. de P.; GERBER, R. P. 2013. Functional-Segment Activity Coefficient Model. Model Formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52. 2013. pp. 11159–11171.

STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. **Food Chemistry**. v. 96, 2006. pp. 346-370.

VALSECHI, O.; MITIDIERI, J. O brix na determinação da riqueza em açúcares do mamão como auxiliar no melhoramento do mamoeiro (*Carica papaya* L.). **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**. Piracicaba : s.n., 1954. pp. 85-92.

VARSHNEY, N. N.; BARHATE, V. D. Effect of concentrations and vacua on boiling points of fruit juices. **International Journal of Food Science & Technology**. v. 13, n. 3. 1978. pp. 225-233.

VELEZMORO SÁNCHEZ, C, E. **Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WANG, S.; SANDLER, S. I. Refinement of COSMO-SAC and the Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 46. 2007. pp. 7275-7288.

WANG, S. et al. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. **Fluid Phase Equilibria**. v. 276. 2009. pp. 37-45.

---

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**. v. 86, n. 2. 1964. pp. 127-130.

---

## Apêndice A

```
// SetJCosmo path
path='C:\Users\Rafaela\jcosmo\';

// Add the classpath
javaclasspath(path+'jcosmo.jar');

// Set the auto unwrap for java calls
jautoUnwrap(%t);

// Importing the Compound class
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo.Compound');

// Importing the COSMOSAC variants:
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2_G');
jimport('br.ufrgs.enq.jcosmo2.COSMOSAC2_VT');

// Creates the model object
//model = FSAC2.new(); // F-SAC, parameters from DOI:10.1021/ie4013979
//model = FSAC3.new(); // F-SAC, parameters from DOI:10.1016/j.fluid.2016.08.001
//model = COSMOSAC2.new(); // MOPAC profiles
model=COSMOSAC2_G.new();// GAMESS profiles
//model = COSMOSAC2_VT.new(); // VT profiles

// update the profiles path for COSMO variants (remove for FSAC)
model.setProfiles(path+model.getProfiles());

model.setIgnoreFH(%F);
model.setIgnoreSG(%T);

//Ferrarini et al. 2018 parameters
model.setFpol(0.8041);
model.setBeta(1.0);
model.setReff(1.1565);
model.setSigmaHB(0.01008);
model.setCHB(58250.49);
model.setAnorm(150.0);
model.setRPower(1);//Original in Ferrarini 2018: 0,75

// Number of compounds
nComps=4;

// Creates the compound objects - enter their respective names
c1=Compound.new('WATER');
c2=Compound.new('GLUCOSE');
c3=Compound.new('BETA_D-FRUCTOPYRANOSE');
c4=Compound.new('SUCROSE');

// Array of compounds
comps=jarray('br.ufrgs.enq.jcosmo.Compound',nComps);
comps(1)=c4;
comps(2)=c2;
comps(3)=c3;
comps(4)=c1;

// Sets the created array of compounds 'comps' within the model
model.setCompounds(comps)

//Antoine constants for water - Koretsky 7ed
A=11.6834;
B=3816.44;
C=-46.13;

// Experimental vapor-liquid equilibrium data for the quaternary mixture sucrose-glucose- fructose-water (Abderafi
1999)
Pexp=1.01325;Punit='bar';
```

---

```

x1=[0.05110.10110.24620.30290.40440.50040.60290.6884];//Sucrose
x2=[0.00370.00690.01480.01770.02120.02790.04630.0404];//Glucose
x3=[0.00260.00510.00930.01050.01310.01540.02830.0204];//Fructose
Texp=[375.15375.35375.85376.25376.65377.65380.55384.15];/(K)

x=[0.250.250.250.25];
np=size(x1,'c');
fori=1:np
// iteration parameters
n=0;
err=1;
tol=1e-2;

// composition
x(1)=x1(i);
x(2)=x2(i);
x(3)=x3(i);
x(4)=1-x1(i)-x2(i)-x3(i);

model.setMassComposition(x);
x=model.getComposition();
k=1
// updating T
T=Texp(i);

whileabs(err)>tol;

// Sets the model's temperature
model.setTemperature(T);

//Antoine
Psat=exp(A-B/(C+T));

// calculating the activity coefficient
lnGamma=model.activityCoefficientLn();

// LV equilibrium
Pcalc=x(4)*exp(lnGamma(4))*Psat;

// error
err=Pcalc-Pexp;
// Update T
T=T-3*err;

n=n+1;
end

Tcalc(i)=T;
end

// Solution display
disp("T = ");disp(Tcalc);
disp("P = ");disp(Pcalc)

//scf();
//plot(x1,Texp,'ko')
scf();
plot(x1,Texp,'ko',x1,Tcalc,'b*')
xlabel("x1");
ylabel("T");
legend(['Exp. Data';'Calculated'],'in_upper_left');

```

## Apêndice B

Tabela 1 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para as soluções aquosas binárias e ternárias de sacarose, glicose e frutose (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994).

$w_1$ (Sacarose)	$w_2$ (Glicose)	$w_3$ (Frutose)	$w_4$ (Água)	Temperatura (K)
0,218	0,011	0	0,771	374,15
0,315	0,016	0	0,669	375,15
0,426	0,021	0	0,553	376,15
0,525	0,026	0	0,449	377,15
0,577	0,029	0	0,394	378,15
0,606	0,03	0	0,364	378,65
0,669	0,033	0	0,298	380,15
0,753	0,038	0	0,209	381,65
0,773	0,039	0	0,188	380,15
0,105	0	0,006	0,889	374,15
0,213	0	0,011	0,776	375,15
0,325	0	0,016	0,659	376,15
0,424	0	0,021	0,555	376,65
0,529	0	0,027	0,444	377,15
0,574	0	0,029	0,397	378,65
0,67	0	0,033	0,297	380,65
0,704	0	0,035	0,261	382,15
0,773	0	0,039	0,188	387,15
0	0,024	0,024	0,952	374,15
0	0,033	0,033	0,934	374,65
0	0,055	0,055	0,89	376,15
0	0,109	0,109	0,782	376,65
0	0,159	0,159	0,682	377,15
0	0,219	0,219	0,562	378,15
0	0,272	0,272	0,456	379,15
0	0,322	0,327	0,351	381,15
0	0,387	0,387	0,226	388,15
0	0,419	0,419	0,162	393,15

Tabela 2 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a solução aquosa quaternária de sacarose, glicose e frutose (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994).

$w_1$ (Sacarose)	$w_2$ (Glicose)	$w_3$ (Frutose)	$w_4$ (Água)	Temperatura (K)
0,101	0,051	0,051	0,797	374,15
0,208	0,011	0,011	0,77	375,15
0,308	0,015	0,015	0,662	375,65
0,414	0,021	0,021	0,544	376,15
0,516	0,026	0,026	0,432	377,15
0,564	0,029	0,029	0,378	379,15
0,615	0,031	0,031	0,323	380,15
0,662	0,033	0,033	0,272	381,15
0,746	0,037	0,037	0,18	385,15
0,766	0,039	0,039	0,156	392,15

Tabela 3 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para a solução aquosa quaternária de sacarose, glicose e frutose (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1999).

$x_1$ (Sacarose)	$x_2$ (Glicose)	$x_3$ (Frutose)	$x_4$ (Água)	Temperatura (K)
0,0511	0,0037	0,0026	0,9426	375,15
0,1011	0,0069	0,0051	0,8869	375,35
0,2462	0,0148	0,0093	0,7297	375,85
0,3029	0,0177	0,0105	0,6689	376,25
0,4044	0,0212	0,0131	0,5613	376,65
0,5004	0,0279	0,0154	0,4563	377,65
0,6029	0,0463	0,0283	0,3225	380,55
0,6884	0,0404	0,0204	0,2508	384,15

Tabela 4 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o caldo de beterraba (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1999).

$w_1$ (Açúcar)	$w_2$ (Aminoácido)	$w_3$ (Minerais)	Temperatura (K)
0,1037	0,0013	0,007	101,2
0,1243	0,0029	0,008	102,8
0,2111	0,0047	0,009	103,4
0,2361	0,0072	0,011	104,8
0,3373	0,0076	0,013	105,4
0,3731	0,0082	0,015	106
0,5068	0,0098	0,019	108,1
0,5402	0,014	0,023	111

Tabela 5 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o caldo de cana (ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1999).

$w_1$ (Açúcar)	$w_2$ (Aminoácido)	$w_3$ (Minerais)	Temperatura (K)
0,1088	0,00045	0,0037	101,4
0,1587	0,00066	0,0095	101,8
0,2239	0,00145	0,0128	102,6
0,2788	0,00174	0,0162	102,8
0,2993	0,00209	0,0222	104
0,355	0,00266	0,0237	104,4
0,4242	0,00373	0,026	105,6
0,5655	0,004	0,0295	108

Tabela 6 - Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o suco de laranja (CHEN; CHOU, 1993).

$w$ (Sólidos)	Temperatura (K)
0,1	373,42
0,2	373,74
0,3	374,16
0,4	374,76
0,5	375,68
0,6	377,18
0,65	378,38

Tabela 7 - Dados experimentais de atividade de água para o suco de laranja a 25°C e 1 atm (VELEZMORO SÁNCHEZ, 1999).

<b><i>w (Sólidos)</i></b>	<b><i>a<sub>w</sub></i></b>
0,1006	0,99
0,2012	0,978
0,3014	0,96
0,402	0,935
0,5028	0,895
0,6034	0,829

Tabela 8 - Dados experimentais de atividade de água para o suco de tangerina a 25°C e 1 atm (VELEZMORO SÁNCHEZ, 1999).

<b><i>w (Sólidos)</i></b>	<b><i>a<sub>w</sub></i></b>
0,1032	0,99
0,2062	0,978
0,3086	0,962
0,4125	0,934
0,5156	0,894
0,6168	0,826

Tabela 9 - Dados experimentais de atividade de água para o suco de toranja a 25°C e 1 atm (VELEZMORO SÁNCHEZ, 1999).

<b><i>w (Sólidos)</i></b>	<b><i>a<sub>w</sub></i></b>
0,0914	0,992
0,1826	0,98
0,2744	0,966
0,3658	0,948
0,457	0,92
0,5485	0,88

Tabela 10 - Dados experimentais de atividade de água para o suco de tangerina a 25°C e 1 atm (MOURA, 1998).

<b><i>w (Sólidos)</i></b>	<b><i>a<sub>w</sub></i></b>
0,093	0,992
0,14	0,987
0,187	0,982
0,234	0,976
0,28	0,968
0,327	0,960
0,374	0,950
0,421	0,937
0,467	0,922
0,514	0,903

---

Tabela 11 - Dados experimentais de atividade de água para o suco de abacawi a 25°C e 1 atm (MOURA, 1998).

<i>w (Sólidos)</i>	<i>a<sub>w</sub></i>
0,093	0,992
0,14	0,987
0,187	0,982
0,234	0,975
0,281	0,968
0,327	0,959
0,374	0,947
0,421	0,933
0,468	0,915
0,515	0,890