

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS  
ENVOLVENDO AÇÚCARES COM O MODELO COSMO-SAC**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LUCAS TOSIN PAESE**

**PORTO ALEGRE, RS  
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS  
ENVOLVENDO AÇÚCARES COM O MODELO COSMO-SAC**

**LUCAS TOSIN PAESE**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientador:**  
**Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

**Coorientador:**  
**Prof. Paula Bettio Staudt, D.Sc.**

**PORTO ALEGRE, RS**  
**2019**

Paese, Lucas T.

Predição de equilíbrio de fases em sistemas envolvendo açúcares com o modelo COSMO-SAC / Lucas Tosin Paese. -- 2019.

160 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

Coeficiente de atividade, COSMO-SAC, açúcares, soluções aquosas, isotermas de sorção I. Soares, Rafael de P., orient. II. Staudt, Paula B., coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Predição de equilíbrio de fases em sistemas envolvendo açúcares com o modelo COSMO-SAC*, elaborada por Lucas Tosin Paese como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

André Rodrigues Muniz, D.Sc.

---

Jordana Corralo Spada, D.Sc.

---

Giovana Domeneghini Mercali, D.Sc.



*“Os animais do mundo existem para seus próprios propósitos. Não foram feitos para os seres humanos, do mesmo modo que os negros não foram feitos para os brancos, nem as mulheres para os homens.”. (Alice Walker)*





# Agradecimentos

Agradeço à primeira instituição de fomento da minha vida, meus pais, Vera e Valdir, que sempre incentivaram meu crescimento e formação, assim como minha querida irmã Luci.

Aos professores Paula Bettio Staudt e Rafael de Pelegrini Soares, que não só tornaram possível a realização desse trabalho, mas também moldaram a minha base da pesquisa científica.

Aos queridos colegas e amigos Fabrício e Anne pelo incentivo, apoio e principalmente pelas boas risadas. Aos bolsistas de iniciação científica Nicho e Lina, que me ensinaram muito e com certeza serão excelentes pesquisadores. Aos demais colegas do LVPP que me ajudaram na realização desse trabalho.

Aos meus amigos de longa data João, Adriano, Sandro, Rossatto, Cíntia e Simone, pelas risadas e anos de amizade verdadeira.

À CAPES e à UFRGS que, em conjunto, possibilitaram a realização deste trabalho.



# Resumo

O estudo do equilíbrio termodinâmico de soluções envolvendo açúcares tem diversas aplicações. Por exemplo, assumindo sucos de frutas como uma solução aquosa, pode-se utilizar um modelo termodinâmico para avaliar como se poderia conduzir sua concentração. Outro exemplo utilizado na indústria é o emprego de solventes no qual açúcares são menos solúveis para realizar a sua cristalização. A solubilidade de açúcares nesses solventes pode ser prevista com a ajuda de um modelo termodinâmico. Além disso, baixas temperaturas podem ser utilizadas para promover a cristalização da água para sua posterior remoção, com o objetivo de concentrar uma solução aquosa com açúcares. A temperatura de cristalização da água também pode ser calculada com um modelo termodinâmico. O modelo de coeficiente atividade COSMO-SAC, baseado em teorias de química quântica e de caráter preditivo, foi utilizado para determinar curvas de equilíbrio em soluções de açúcares. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais de equilíbrios líquido-vapor, solubilidade, atividade de água e temperatura de ponto de fusão. Além disso, o modelo COSMO-SAC, juntamente com o modelo BET, foi utilizado para a predição de curvas de isothermas de sorção de diversos alimentos. A maioria dos resultados obtidos ficaram próximos dos dados experimentais, com erros médios relativos variando entre 0,2 e 5,5 %. Os resultados referentes à solubilidade tiveram de ser avaliados sob uma faixa aceitável, visto que para esse cálculo são necessários valores de propriedades calorimétricas de açúcares que variam muito conforme a metodologia utilizada para a medição. Os resultados a respeito de soluções com etanol podem ser refinados futuramente, pois autores sugerem que pode haver uma mudança na conformação da molécula de açúcar nessa condição. Os resultados referentes às isothermas de sorção tiveram erros relativos médios entre 6,7 % e 27,9 %.

**Palavras-chave:** Coeficiente de atividade, COSMO-SAC, açúcares, soluções aquosas, isothermas de sorção



# Abstract

The study of the thermodynamic equilibrium of sugar solutions has several applications. For example, assuming fruit juices like an aqueous solution, a thermodynamic model can be used to assess how it might be concentrated. Another example used in industry is the use of solvents in which sugars are less soluble to carry out their crystallization – the sugar solubility in these solvents may be predicted with support of a thermodynamic model. Moreover, low temperatures can be applied to crystallize water and remove it in order to concentrate a solution of sugars – the water crystallization temperature can be calculated with a thermodynamic model. The COSMO-SAC activity coefficient model, based on quantum chemical theory, was used to determine equilibrium curves in aqueous sugars solutions. The results obtained were compared with experimental data of vapor-liquid equilibrium, solid-liquid equilibrium, water activity, and freezing point depression. Furthermore, the COSMO-SAC model, combined with the BET model, was used to predict sorption isotherms of a variety of food materials. Most of the results obtained were close to the experimental data, with relative mean errors varying between 0.1 and 6.4%. The solid-liquid equilibrium results had to be evaluated under an acceptable range, since for these calculations melting experimental data (melting temperature and enthalpy) is required and these values vary widely according to the methodology used for the measurement. Sorption isotherms results had errors between 6.7 and 27.9 %.

**Key-words:** Activity Coefficient, COSMO-SAC, sugar, aqueous solution, sorption isotherm



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xxiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivo . . . . .	3
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Coeficiente de atividade . . . . .	5
2.2 Modelos de coeficiente de atividade e suas aplicações em sistemas de açúcares . . . . .	7
2.2.1 Modelos não-preditivos . . . . .	7
2.2.1.1 Modelo de Wilson . . . . .	7
2.2.1.2 NRTL . . . . .	9
2.2.1.3 UNIQUAC . . . . .	10
2.2.2 Modelos preditivos . . . . .	11
2.2.2.1 UNIFAC . . . . .	12
2.2.2.2 Modelo COSMO-SAC . . . . .	14
2.2.2.3 Outras representações de sistemas de açúcares . . . . .	18
2.3 Adsorção em alimentos . . . . .	19
<b>3 Metodologia</b>	<b>23</b>
3.1 Parametrização do modelo COSMO-SAC . . . . .	23
3.2 Representação de açúcares com o COSMO-SAC . . . . .	24
3.3 Curvas de equilíbrio . . . . .	27
3.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) . . . . .	27
3.3.2 Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) . . . . .	28
3.3.3 Abaixamento do ponto de fusão (APF) . . . . .	32
3.3.4 Atividade de água . . . . .	33
3.3.4.1 Atividade de água de soluções . . . . .	33
3.3.4.2 Atividade de água em alimentos . . . . .	34
3.4 Sucos industriais . . . . .	38
3.5 Qualidade da predição . . . . .	40
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>43</b>

4.1	Representação de açúcares . . . . .	43
4.2	Equilíbrio Líquido-Vapor ( <i>ELV</i> ) . . . . .	47
4.3	Abaixamento do ponto de fusão ( <i>APF</i> ) . . . . .	52
4.4	Atividade de água . . . . .	55
4.5	Equilíbrio Sólido-Líquido ( <i>ESL</i> ) - Solubilidade . . . . .	57
4.6	Sucos industriais . . . . .	61
4.7	Isotermas de sorção em alimentos . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>73</b>
5.1	Conclusões . . . . .	73
5.2	Trabalhos Futuros . . . . .	74
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Resultados detalhados para as curvas de ELV de soluções ternárias e quartenárias de açúcares.</b>	<b>85</b>



# Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação de uma mistura de acetona e tolueno conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC. Fonte: adaptado de Prausnitz et al. (1999) . . . . .	13
Figura 2.2	Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água e acetona. . .	15
Figura 2.3	Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- $\sigma$ das moléculas de água e acetona. . . . .	17
Figura 2.4	(a) - Método gravimétrico estático para a obtenção da isoterma de adsorção de um material. (b) - Método gravimétrico estático para a obtenção da isoterma de dessorção de um material. . . . .	20
Figura 3.1	Isomerismo conformacional da frutose em solução. . . . .	25
Figura 3.2	Perfis- $\sigma$ dos confôrmeros $\beta$ -D-frutopiranosose e $\beta$ -D-frutofuranose. . .	25
Figura 3.3	Isomerismo conformacional da glicose em solução. . . . .	26
Figura 3.4	Perfis- $\sigma$ dos confôrmeros $\alpha$ -D-glicopiranosose e $\beta$ -D-glicopiranosose. . .	26
Figura 3.5	Fluxograma para o cálculo da temperatura do ponto de bolha para uma dada pressão e composição de açúcar. $x_s$ . . . . .	29
Figura 3.6	Fluxograma para o cálculo da pressão do ponto de bolha para uma dada temperatura e composição de açúcar, $x_s$ . . . . .	30
Figura 3.7	Fluxograma para o cálculo da solubilidade de um açúcar ( $x_s$ ) para uma dada temperatura. . . . .	31
Figura 3.8	Fluxograma para o cálculo da temperatura de fusão de uma solução aquosa de açúcar para uma determinada composição. . . . .	33
Figura 3.9	Fluxograma para o cálculo da atividade de água dada uma temperatura e composição de açúcar. . . . .	34
Figura 3.10	Equilíbrio trifásico da água em um alimento. . . . .	35
Figura 3.11	Fluxograma para o cálculo da atividade de água em um alimento para uma determinada quantidade total de água presente. . . . .	38
Figura 4.1	(a) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K das conformações piranosose e furanosose da frutose em mistura binária com água. (b) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K da água em solução com as conformações piranosose e furanosose da frutose. . . . .	44

Figura 4.2	(a) Temperatura de bolha de soluções de água com as formas piranose e furanose da frutose a 1 bar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). (b) Solubilidade das formas piranose e furanose da frutose em água. Dados experimentais de Nowak et al. (2009) e propriedades calorimétricas retiradas de Roos (1993). . . . .	45
Figura 4.3	(a) Logaritmo do coeficiente de atividade da glicopiranose em água a 298 K para as formas $\alpha$ e $\beta$ . (b) Logaritmo do coeficiente de atividade da água a 298 K em solução com as formas $\alpha$ -piranose e $\beta$ -piranose da glicose. . . . .	46
Figura 4.4	(a) - Temperatura de bolha das formas $\alpha$ e $\beta$ da glicose em solução com água a 1 bar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). (b) - Solubilidade das formas $\alpha$ e $\beta$ da glicose em água. Dados experimentais de Nowak et al. (2009) e propriedades térmicas de Roos (1993). . . . .	47
Figura 4.5	Conformação, superfícies tridimensionais das cargas aparentes induzidas e perfis- $\sigma$ dos açúcares estudados nesse trabalho. . . . .	48
Figura 4.6	Curvas de <i>ELV</i> a 1 bar de soluções aquosas binárias de (a) frutose, (b) glicose e (c) sacarose. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). . . . .	50
Figura 4.7	Curvas de <i>ELV</i> a diferentes pressões de soluções aquosas binárias de (a) frutose e (b) glicose. Dados experimentais de Maximo et al. (2010). . . . .	50
Figura 4.8	Curvas de <i>ELV</i> isotérmicas para soluções aquosas de (a) glicose a 298 K, (b) glicose a 318 K, (c) frutose a 318 K, (d) sacarose a 298 K, (e) maltose a 298 K e (f) maltose a 318 K. Dados experimentais de Cooke et al. (2002a). . . . .	53
Figura 4.9	Curvas de <i>ELV</i> isotérmicas para soluções aquosas de glicose a diferentes temperaturas. Dados experimentais de Taylor e Rowlinson (1955) . . . . .	54
Figura 4.10	Curvas de temperatura do ponto de fusão para soluções aquosas de glicose e sacarose. Dados experimentais de Lerici et al. (1983) . . . . .	54
Figura 4.11	Curvas de temperatura do ponto de fusão para soluções aquosas de frutose, glicose e sacarose. Dados experimentais de Auleda et al. (2011) . . . . .	55
Figura 4.12	Curva de atividade de água para soluções aquosas de glicose a 298 K. Dados experimentais de Bhandari e Bareyre (2003) . . . . .	56
Figura 4.13	Curvas de atividade de água soluções aquosas de glicose a (a) 293 K, (b) 298 K, (c) 303 K e (d) 308 K. Dados experimentais de Bui et al. (2003) . . . . .	56
Figura 4.14	Solubilidade da glicose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais. . . . .	58
Figura 4.15	Solubilidade da frutose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais. . . . .	58
Figura 4.16	Solubilidade da sacarose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais. . . . .	59

Figura 4.17 Solubilidade da xilose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes valores de propriedades térmicas e comparação com dados experimentais. . . . .	60
Figura 4.18 Solubilidade da manose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes valores de propriedades térmicas e comparação com dados experimentais. . . . .	60
Figura 4.19 Curvas de <i>ELV</i> em pressão atmosférica para suco de (a) laranja. Dados experimentais de Chen e Chou (1993). (b) Cana de açúcar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1999). (c) Beterraba. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1999). . . . .	62
Figura 4.20 Atividade de água a 298 K em função da fração mássica de açúcar para suco de (a) tangerina. Dados experimentais Moura (1998), Sanchez (1999). (b) Abacaxi. Dados experimentais Moura (1998). (c) Laranja. Dados experimentais Sanchez (1999). (d) Toranja. Dados experimentais de Sanchez (1999). . . . .	63
Figura 4.21 Temperatura de fusão (K) em função da fração mássica de açúcar para suco de (a) maçã, (b) pêsego, (c) pera. Dados experimentais de Auleda et al. (2011). . . . .	64
Figura 4.22 Isoterma de sorção da castanha portuguesa a 50°C. Dados experimentais de Vázquez et al. (2001). . . . .	66
Figura 4.23 Isoterma de sorção da cebola a 30°C. Dados experimentais de Adam et al. (2000) (●) e Kiranoudis et al. (1993) (*). . . . .	66
Figura 4.24 Isoterma de sorção do damasco a 30°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004) (●, *) e Maroulis et al. (1988) (◇). . . . .	67
Figura 4.25 Isoterma de sorção da farinha de trigo a 65°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2010). . . . .	67
Figura 4.26 Isoterma de sorção da maçã a 45°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004). . . . .	68
Figura 4.27 Isoterma de sorção da mandioca a 30°C. Dados experimentais de Koua et al. (2014). . . . .	68
Figura 4.28 Isoterma de sorção da manga a 40°C. Dados experimentais de Akoy e Hörsten (2013). . . . .	69
Figura 4.29 Isoterma de sorção do marmelo a 65°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2008). . . . .	69
Figura 4.30 Isoterma de sorção da nêspera a 50°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2008). . . . .	70
Figura 4.31 Isoterma de sorção da pimenta vermelha a 60°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004). . . . .	70
Figura 4.32 Isoterma de sorção da uva a 60°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004). . . . .	71

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons. . . . .	24
Tabela 3.2	Propriedades térmicas dos açúcares utilizados no cálculo de solubilidade. . . . .	32
Tabela 3.3	Composição de açúcares dos alimentos abordados nesse trabalho. Retirado de DTU (2018). . . . .	37
Tabela 3.4	Proporção de açúcares nos sucos estudados nesse trabalho (%). . . .	39
Tabela 3.5	Parâmetros $Y$ utilizados no cálculo do ERM e EQM em cada tipo de experimento. . . . .	41
Tabela 4.1	Erros relativos médios (%) das predições de equilíbrio de fases usando o modelo COSMO-SAC para as possíveis conformações da frutose e glicose em solução aquosa. . . . .	45
Tabela 4.2	Valores dos EQM % obtidos da previsão de temperaturas de bolha de soluções de açúcares em pressão atmosférica (101.325 kPa). Dados experimentais e resultados com outros modelos retirados de Abderafi e Bounahmidi (1994). . . . .	49
Tabela 4.3	Valores de ERM % obtidos no cálculo de temperaturas do ponto de bolha de soluções de açúcares em diferentes pressões para frutose e glicose. Dados experimentais e resultados do UNIFAC-Lyngby retirados de Maximo et al. (2010). . . . .	51
Tabela 4.4	Valores de ERM % obtidos na predição de pressões do ponto de bolha de soluções de açúcares para os modelos COSMO-SAC, UNIQUAC e SAFT-VR. Resultados dos modelos UNIQUAC e SAFT-VR retirados de Baghbanbashi e Pazuki (2014). . . . .	51
Tabela 4.5	Resultados, em ERM (%), referentes ao abaixamento do ponto de fusão de soluções aquosas de açúcares. . . . .	52
Tabela 4.6	Resultados referentes à atividade de água de soluções de glicose expressos em termos de ERM (%). . . . .	55
Tabela 4.7	Resultados de $ELV$ para sucos industriais usando COSMO-SAC em pressão atmosférica (101,3 kPa). . . . .	61
Tabela 4.8	Resultados de previsão de atividade de água para sucos com COSMO-SAC a 298 K. . . . .	62
Tabela 4.9	Resultados de $APF$ para sucos. . . . .	63
Tabela 4.10	Valores de $X_m$ utilizados no cálculo de isotermas de sorção e erro médio relativo encontrado nas predições com COSMO-SAC+BET. . .	65

Tabela A.1	Resultados das predições de <i>ELV</i> a 1 bar de soluções aquosas ternárias e quartenárias de açúcar. Temperaturas de bolha experimentais retiradas de Abderafi e Bounahmidi (1994). . . . .	86
------------	---	----



# Lista de Símbolos

$\Delta C_p$	Diferença entre as capacidades caloríficas na fase líquida e sólida	$\text{J K}^{-1}$
$\Delta G_{i/i}^{*res}$	Energia livre para restaurar as cargas em líquido $i$ puro	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta G_{i/s}^{*res}$	Energia livre para restaurar as cargas em volta de uma molécula de soluto	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta H_{fus}$	Entalpia molar de fusão	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta W$	Energia de troca	$\text{J mol}^{-1}$
$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie $i$ em uma mistura	Pa
$\bar{G}_i$	Energia de Gibbs parcial molar do componente $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$C_{HB}$	Constante para ligação de hidrogênio	$\text{kcal mol}^{-1} \text{Å}^4 \text{e}^{-2}$
$E_{m,n}^{HB}$	Termo relacionado a formação de ligação de hidrogênio	$\text{J mol}^{-1}$
$\tau_{ij}$	Parâmetro dependente da temperatura do modelo NRTL e parâmetro estimado no modelo UNIQUAC	—
$\tilde{Y}_i$	Valor calculado da propriedade	—
$A, B, C$	Constantes de Antoine para a água	—
$a_w$	Atividade de água	—
$a_{\text{eff}}$	Área superficial de um segmento padrão $\sigma$	$\text{Å}^2$
$b_{ij}$	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—
$C$	Parâmetro energético do modelo BET	—
$f_{\text{pol}}$	Fator de polarização	—
$f_i$	Fugacidade da espécie $i$ pura	Pa
$G_i$	Energia de Gibbs do componente $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$G_{ij}$	Parâmetro de interação do modelo NRTL	—

$g_{ij}$	Parâmetros de energia característicos das interações do modelo de Wilson	—
$m_{ins}$	Massa de sólidos insolúveis no alimento	g/100g
$n_i$	Número de mols da espécie $i$	mol
$n_i$	Número de segmentos $p_s(\sigma_n)$	—
$P$	Pressão	kPa
$p_s(\sigma_n)$	Perfil sigma	—
$P_{sat}$	Pressão de saturação	kPa
$q_i$	Parâmetros de área superficial normalizada	—
$R$	Constante dos gases	8,314 J mol <sup>-1</sup> K
$r_i$	Parâmetro de volume normalizado	—
$r_{eff}$	Raio do segmento padrão	Å
$T$	Temperatura absoluta	K
$T_{bolha}$	Temperatura de bolha	K
$T_{fus}$	Temperatura de fusão	K
$V_i$	Volume da cavidade	Å <sup>3</sup>
$v_i$	Volume molar da substância $i$ no modelo de Wilson	—
$X$	Massa de água total ou umidade	g/100g
$x_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase líquida	—
$X_m$	Massa de água presente na monocamada adsorvida	g/100g
$y_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase vapor	—
$Y_i$	Valor experimental da propriedade	—
$z$	Número de coordenação	—
$G$	Energia de Gibbs	J mol <sup>-1</sup>

### Letras Gregas

$\alpha, \beta, \pi$	Fases quaisquer	—
$\alpha'$	Constante de desajuste de carga	—



$\alpha_{ij}$	Parâmetro de não-randomicidade do modelo NRTL	—
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo	$2,395 \times 10^{-4} \text{ e}^2 \text{ mol kCal}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$ na mistura	—
$\Gamma_s(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade para cada segmento de carga $\sigma$	—
$\Lambda_{ij}$	Parâmetro de interação do modelo de Wilson	—
$\mu_i$	Potencial químico da espécie $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$\phi_i$	Fração de volume normalizado	—
$\sigma$	Densidade de carga	$e \text{ \AA}^{-2}$
$\sigma_{\text{HB}}$	$\sigma$ de corte para ligação de hidrogênio	$e \text{ \AA}^{-2}$
$\sigma_m$	Densidade de carga média de dado segmento	$e \text{ \AA}^{-2}$
$\Theta$	Fração de superfície - modelo UNIFAC	—
$\theta_i$	Fração de área normalizada	—

### Sobrescritos

o	Referência
ads	Fase adsorvida
calc	Calculado
comb	Combinatorial
E	Propriedade em excesso
exp	Experimental
L	Fase líquida
res	Residual
S	Fase sólida
sol	Fase em solução
V	Fase vapor

### Siglas

APF	Abaixamento do Ponto de Fusão
ASOG	<i>Analytical-Solution-of-Groups</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
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	<i>Differential Scanning Temperature</i>
DTU	<i>Danmarks Tekniske Universitet</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EQM	Erro Quadrático Médio
ERM	Erro Relativo Médio
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
NP	Número de pontos experimentais
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
SAFT-VR	<i>Statistical Associating Fluid Theory of Variable Range</i>
UNIFAC	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>UNIversal QUAsi-Chemical</i>

# Capítulo 1

## Introdução

Carboidratos, especialmente açúcares, têm sido o objeto de diversos estudos ao longo do tempo, principalmente devido à sua forte presença no setor alimentício e em sistemas biológicos (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006). Entender como o açúcar interage com outras substâncias também é importante, visto que ele normalmente se encontra dissolvido, principalmente, em água. Pode-se citar diversas aplicações industriais nas quais entender como o açúcar e a água se comportam juntos é de extrema importância.

O processo de concentração de um suco de frutas (que pode ser considerado basicamente como uma solução aquosa de açúcares), por exemplo, pode ser feito através da vaporização (em altas temperaturas) ou da remoção de cristais de água (em baixas temperaturas). Ainda na indústria de alimentos, pode-se citar o exemplo do processo de cristalização do próprio açúcar. Por ser oriundo de uma matriz vegetal com alto teor de água – normalmente cana-de-açúcar ou beterraba – antes de estar na forma cristalizada que se observa comercialmente, ele está dissolvido em água. Existe ainda o caso onde se quer *prevenir* a cristalização do açúcar, como no caso de sucos, mel, geleias, etc.

Um terceiro caso de aplicação prática no setor alimentício é a utilização de açúcares para a inibição de crescimento microbiológico. Reações químicas, físicas e biológicas dependem fortemente da disponibilidade de água, que é diminuída com o acréscimo de um açúcar. Esse estudo se estende também a alimentos desidratados ricos em açúcares. Muitas vezes se busca desidratar um alimento para fins organolépticos (alterar sua textura e/ou acentuar o seu gosto). Outras vezes, esse processo está também associado à sua conservação. Depois de desidratado, existe ainda uma preo-

cupação sobre a higroscopicidade (capacidade do alimento em absorver a umidade do ambiente), que pode tornar o alimento novamente suscetível ao ataque microbiológico.

Todos esses exemplos de processos podem ser melhor conduzidos se houver entendimento sobre como os açúcares interagem com a água. Esse estudo pode ser feito através de experimentos laboratoriais, que normalmente exigem um custo com reagentes e equipamentos e requerem um certo tempo para serem realizados. Uma alternativa a isso é a utilização de modelos matemáticos, que podem fornecer resultados qualitativos, permitindo que se tenha uma ideia inicial do comportamento de uma mistura, ou resultados quantitativos, prevendo o comportamento real dos sistemas com bastante qualidade.

A interação entre componentes de uma mistura – no caso desse trabalho, açúcares e água – se traduz matematicamente em uma propriedade termodinâmica chamada de *coeficiente de atividade*. Através do coeficiente de atividade é possível entender o quão significativa é essa interação. Para o cálculo do coeficiente de atividade de substâncias em misturas, os modelos termodinâmicos mais utilizados são os de energia de Gibbs de excesso, também chamados de modelos de coeficiente de atividade. Diferentes formulações foram propostas ao longo do século XX. Os primeiros modelos deste tipo faziam apenas um ajuste polinomial aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias, como é o caso dos modelos de Margules. Em sistemas mais complexos, polinômios de ordem mais avançada deveriam ser utilizados para melhor descrever o comportamento da mistura e, nesse caso, vários parâmetros deveriam ser ajustados. Em seguida, outros modelos com uma base teórica um pouco mais refinada surgiram, como é o caso dos modelos de van Laar, Wilson e NRTL. Por precisarem de dados experimentais de equilíbrio de fases para o ajuste de seus parâmetros, eles são chamados de não-preditivos (GERBER; SOARES, 2010).

Em 1975, Fredenslund et al. (1975) propuseram o modelo UNIFAC. Por ser baseado na teoria de contribuição de grupos, a quantidade de dados experimentais necessária para o ajuste de seus parâmetros é bastante reduzida, sendo possível inclusive prever curvas de equilíbrio de substâncias cujos dados experimentais não foram utilizados na estimação de parâmetros. Atualmente, o UNIFAC é o método mais popular na modelagem de misturas líquidas.

Estudos mais recentes foram feitos a respeito de modelos baseados em teorias de química quântica, fornecendo uma capacidade preditiva ainda maior que os modelos tipo UNIFAC. Eles foram elaborados a partir da teoria COSMO (COnductor-like Screening MOdel) (KLAMT; SCHÜRMANN, 1993). Pode-se citar aqui o COSMO-RS e o COSMO-SAC. Estes modelos consideram, inicialmente, que as moléculas se encontram sozinhas cercadas por um condutor perfeito, que geram uma superfície de cargas induzidas em torno delas. A grande vantagem desses modelos é não precisar de nenhum dado experimental para a predição de propriedades de misturas. Sendo assim, eles podem ser utilizados inclusive para substâncias novas, caso comum na indústria farmacêutica, por exemplo, onde novas drogas surgem com grande frequência (GERBER; SOARES, 2010).

## 1.1 Motivação e Objetivo

O estudo de açúcares apresenta diversos desafios. São moléculas de estrutura complexa, geralmente grandes, formadas por pelo menos uma estrutura cíclica, conectadas por ligações oxídicas. Grupos hidroxila ligados a esses anéis conferem alta polaridade a essas moléculas, além de formar ligações de hidrogênio, dependendo do solvente no qual essas moléculas se encontram. Muitas vezes, um açúcar se difere de outro apenas pela localização de um grupo funcional, sendo já suficiente para que suas propriedades sejam distintas. Junto a isso, alguns açúcares apresentam um diagrama de fases complexo, podendo existir na forma de fases hidratadas, dependendo da concentração e temperatura. Finalmente, reações tautoméricas tornam essa investigação ainda mais complexa.

Muitos modelos de coeficiente de atividade são limitados quando trabalham com açúcares, seja pela complexidade da molécula ou pela falta de dados experimentais para calibrar seus parâmetros. Sendo assim, este trabalho tem como principal objetivo o uso do modelo de coeficiente de atividade COSMO-SAC para o cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas de açúcares. Para a realização de tal estudo, os seguintes tópicos serão analisados:

- estudo das possíveis configurações moleculares dos diferentes açúcares

para identificação de uma estrutura que as represente no modelo COSMO-SAC;

- cálculo de diferentes equilíbrios de fases de soluções aquosas para validação da aplicação do COSMO-SAC para açúcares;
- extensão das predições a sucos industriais;
- utilização do COSMO-SAC acoplado a um modelo de adsorção para a predição de isothermas de sorção de alimentos.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade de uma substância em uma mistura, representado pela letra grega *gamma* ( $\gamma_i$ ), é um número que está relacionado com a intensidade das interações entre os componentes. Quando  $\gamma_i$  se aproxima de 1,0 diz-se que tal componente sente pouco a presença das demais substâncias. Em outras palavras, ele interage na mistura como se estivesse puro.

Para a obtenção do coeficiente de atividade parte-se da premissa de que existe um equilíbrio termodinâmico no sistema. O equilíbrio termodinâmico é atingido quando a pressão e a temperatura de todas as suas fases são iguais (equilíbrio mecânico e térmico, respectivamente). Além disso, para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico, a energia de Gibbs parcial molar de cada componente da mistura (ou o potencial químico  $-\mu_i$ ) deve ser a mesma em cada uma das fases existentes (equilíbrio químico). Considerando um sistema de  $n$  fases, o equilíbrio termodinâmico pode ser matematicamente escrito como:

$$\begin{aligned}T^1 &= T^2 = \dots = T^n \\P^1 &= P^2 = \dots = P^n \\ \bar{G}_i^1 &= \bar{G}_i^2 = \dots = \bar{G}_i^n\end{aligned}\tag{2.1}$$

onde o subscrito  $i$  representa uma substância genérica da mistura.

A fugacidade é definida com base em uma diferença de potenciais químicos:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^\circ = \mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (2.2)$$

onde  $\hat{f}_i$  é a fugacidade do componente  $i$  quando em mistura,  $\hat{f}_i^\circ$  representa essa mesma propriedade em um estado de referência e  $R$  é a constante universal dos gases. Através desta definição, a igualdade de potenciais químicos do equilíbrio de fases é substituída pela igualdade de fugacidades das substâncias em mistura e a Equação 2.1 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^n \\ P^1 &= P^2 = \dots = P^n \\ \hat{f}_i^1 &= \hat{f}_i^2 = \dots = \hat{f}_i^n \end{aligned} \quad (2.3)$$

A determinação de  $\hat{f}_i$  é feita através de modelos matemáticos, sempre arbitrando um estado de referência ( $\hat{f}_i^\circ$ ). Em soluções líquidas, é conveniente arbitrar o estado de referência como o de uma solução ideal ( $Id$ ) nas mesmas  $T$  e  $P$  do sistema de interesse, que corresponde a uma solução na qual todas as forças de interação entre as moléculas são idênticas e seus componentes se comportam como se estivessem puros. Tomando este ponto de referência, a Equação 2.2 pode ser reescrita como:

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{Id} = \mu_i - \mu_i^{Id} \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \quad (2.4)$$

A diferença entre uma propriedade em seu estado real e em uma solução ideal é chamada de propriedade de excesso, surgindo a definição da energia de Gibbs parcial molar em excesso ( $\overline{G}_i^E$ ). Finalmente, a razão entre a fugacidade real e a fugacidade em uma solução ideal para uma substância  $i$  é chamada de coeficiente de atividade:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \quad (2.5)$$

permitindo que a Equação 2.4 seja reescrita da seguinte forma:

$$\overline{G}_i^E \equiv RT \ln \gamma_i \quad (2.6)$$

O coeficiente de atividade é a quantificação do quão longe uma solução se encontra da idealidade, sendo que quando  $\gamma_i$  é igual a 1, a solução é ideal. Diversos



modelos para o cálculo do coeficiente de atividade foram propostos nas últimas décadas. Geralmente, são desenvolvidas expressões para a energia de Gibbs em excesso da mistura (superscrito  $E$ ) e as expressões para os coeficientes de atividade são derivadas através da definição de propriedade parcial molar:

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

## 2.2 Modelos de coeficiente de atividade e suas aplicações em sistemas de açúcares

Nessa seção serão explanados alguns modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade e como eles foram utilizados por outros autores na modelagem de sistemas envolvendo açúcares.

### 2.2.1 Modelos não-preditivos

Os modelos abordados nessa seção são úteis na correlação de dados experimentais. Eles são de pouca utilidade na predição de sistemas nos quais não existem dados experimentais disponíveis, porque nesses modelos não existe uma teoria que relacione seus parâmetros a propriedades moleculares (SANDLER, 1999).

#### 2.2.1.1 Modelo de Wilson

Os primeiros modelos de atividade propostos consideravam que as substâncias de uma mistura estavam distribuídas de forma randômica. Para um sistema binário de substâncias genéricas 1 e 2, esta consideração implica que a proporção de moléculas da espécie 1 em relação a moléculas da espécie 2, em torno de qualquer molécula, é a mesma que existe entre as frações molares das duas espécies.

O modelo de Wilson (WILSON, 1964) foi um dos primeiros modelos a considerar uma não-randomicidade de misturas. Ele pressupõe que existe uma composição local

em torno de cada molécula diferente da composição da mistura, devido a diferenças de tamanho e interação entre as moléculas (SANDLER, 1999).

Uma vantagem do modelo de Wilson é que ele fornece não somente uma expressão para o coeficiente de atividade em função da composição, como também uma estimativa da sua variação com a temperatura. Nesse sentido, tendo dados experimentais em uma temperatura, é possível ter uma ideia de como a mistura se comportará em outras. Além disso, é um modelo que fornece uma boa representação da energia de Gibbs em excesso de uma grande variedade de misturas homogêneas. Entretanto, sua principal desvantagem é justamente a incapacidade de prever uma mistura com miscibilidade parcial (PRAUSNITZ et al., 1999).

Para um sistema genérico composto por  $N$  substâncias, a expressão para  $g^E$  de acordo com o modelo de Wilson é:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \ln \left( 1 - \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ji} \right) \quad (2.8)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $\Lambda_{ji}$  é um parâmetro de interação binária entre as moléculas  $i$  e  $j$  sendo determinado através de ajuste a dados experimentais (sendo  $\Lambda_{ii} = 0$  e  $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$ ).

Para um sistema binário, as expressões para os coeficientes de atividade podem ser escritas através das seguintes equações:

$$\ln \gamma_1 = - \ln(1 - \Lambda_{21}x_2) + x_2 \left[ \frac{x_2 \Lambda_{12}}{1 - \Lambda_{12}x_2} - \frac{x_1 \Lambda_{21}}{1 - \Lambda_{21}x_2} \right] \quad (2.9a)$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln(1 - \Lambda_{12}x_1) - x_1 \left[ \frac{x_2 \Lambda_{12}}{1 - \Lambda_{12}x_2} - \frac{x_1 \Lambda_{21}}{1 - \Lambda_{21}x_2} \right] \quad (2.9b)$$

No modelo de Wilson, o parâmetro  $\Lambda_{ji}$  possui dependência com a temperatura, conforme:

$$\Lambda_{ji} = 1 - \left( \frac{v_j}{\hat{v}_i} \right) \exp \left( - \frac{g_{ji} - g_{jj}}{RT} \right) \quad (2.10a)$$

$$\Lambda_{ij} = 1 - \left( \frac{v_i}{\hat{v}_j} \right) \exp \left( - \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right) \quad (2.10b)$$

onde  $v_j$  e  $v_i$  são os volumes molares das substâncias  $j$  e  $i$ , respectivamente e  $g_{ji}$  e  $g_{ij}$  são parâmetros de energia característicos das interações entre  $j$  e  $i$ .

O modelo de Wilson foi utilizado por Martínez et al. (2011) para o ajuste de dados experimentais de solubilidade de xilose em água e em água + etanol, obtendo erros de 6,0 % e 12,1 %, respectivamente. Alavi et al. (2014) utilizaram uma versão modificada do modelo de Wilson, que considera a presença de ligações de hidrogênio, para o ajuste de dados de solubilidade de soluções ternárias de frutose + água + álcool (metanol e etanol), obtendo um erro relativo médio de 0,81 %. Ainda, Vagenas e Marinos-Kouris (1992) utilizaram o modelo de Wilson, modificado pelos autores, para a predição de curvas de adsorção de frutas ricas em açúcares, obtendo erros relativos médios menores que 4 %.

### 2.2.1.2 NRTL

O modelo NRTL (do inglês *nonrandom, two-liquid*) proposto por Renon e Prausnitz (1968), é um modelo que parte do mesmo conceito de composição local de Wilson, porém ele possui a vantagem de prever misturas bifásicas de líquidos. Para uma mistura multicomponente de  $N$  espécies a expressão para a energia de Gibbs em excesso é dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (2.11)$$

O valor do parâmetro  $G_{ji}$  pode ser obtido através das seguintes expressões:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ji}) \quad (2.12a)$$

$$\tau_{ji} = \frac{b_{ji}}{RT} \quad (2.12b)$$

onde  $\alpha$  representa a não-randomicidade do sistema e, quanto mais próximo de zero, mais randômica é a mistura. Normalmente  $\alpha$  assume valores entre 0,2 e 0,47. Os parâmetros  $b_{ji}$  representam as interação entre pares de moléculas do modelo NRTL. Tanto  $\alpha$  quanto  $b_{ji}$  são ajustados com base em dados experimentais de equilíbrio.

Aplicando-se a definição de propriedade parcial molar, obtém-se uma expressão para o coeficiente de atividade para dado componente. Em uma mistura com duas

substâncias envolvidas, as expressões para os logaritmos dos coeficientes de atividade são:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha\tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha\tau_{12})]^2} \right) \quad (2.13a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha\tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha\tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha\tau_{21})]^2} \right) \quad (2.13b)$$

O modelo NRTL foi utilizado no cálculo da temperatura de bolha de sistemas de açúcares em pressão atmosférica por Abderafi e Bounahmidi (1994), utilizando como base de dados experimentais soluções binárias, ternárias e quartenárias de glicose, frutose e sacarose com água (pontos obtidos pelos próprios autores), com erros absolutos variando entre 0,49 e 2,96 °C. O modelo foi utilizado também por Nowak et al. (2009), porém esses utilizaram dados experimentais de solubilidade, também obtidos pelos próprios autores, para a estimação dos parâmetros. Os autores Martínez et al. (2011) e Alavi et al. (2014), já citados na subseção anterior, também avaliaram a qualidade do ajuste do modelo NRTL aos seus dados experimentais.

### 2.2.1.3 UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (Universal Quasichemical), proposto por Abrams e Prausnitz (1975), considera que a energia de Gibbs de excesso de uma mistura é dividida em contribuições combinatorial e residual:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{comb}^E}{RT} + \frac{g_{res}^E}{RT} \quad (2.14)$$

A parcela combinatorial leva em consideração a diferença de tamanho e forma dos componentes de um sistema. A parcela residual está relacionada com as energias de interação entre as moléculas. As expressões para as duas contribuições em uma mistura genérica de  $N$  componentes são:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.15a)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i q_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (2.15b)$$

Os parâmetros  $r_i$ ,  $q_i$ ,  $\theta_i$  e  $\phi_i$  são, respectivamente, o volume, a área superficial, a fração de área e a fração volumétrica da espécie  $i$ . Esses parâmetros são informações da estrutura molecular das espécies envolvidas. Os parâmetros  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$  são aqueles relacionados à energia de interação entre as espécies  $i$  e  $j$  e são os únicos dois parâmetros que são estimados nesse modelo (por par de moléculas). A popularidade do modelo UNIQUAC se dá por ser um modelo relativamente simples (apenas dois parâmetros de estimação), mas com uma base teórica um pouco mais refinada e que representa bem misturas comuns da indústria química (PRAUSNITZ et al., 1999).

Sistemas de açúcares foram representados pelo modelo UNIQUAC por Peres e Macedo (1996), que propuseram uma modificação no termo combinatorial do modelo e calibraram seus parâmetros com o dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). Ainda, Jónsdóttir e Rasmussen (1999) usaram o modelo UNIQUAC para a previsão da solubilidade de açúcares em água, utilizando um método de mecânica molecular para o ajuste de parâmetros ao invés de dados experimentais reais. Gray et al. (2003) utilizaram o modelo UNIQUAC para estimar a solubilidade de monossacarídeos e Martínez et al. (2011) fizeram o mesmo estudo apenas com a xilose.

### 2.2.2 Modelos preditivos

Muitas vezes se tem interesse em conhecer o comportamento de sistemas nos quais os dados experimentais são escassos, não-confiáveis ou simplesmente inexistentes. Nenhum dos modelos citados anteriormente é adequado para esse caso, pois eles necessitam de um conjunto de dados experimentais minimamente satisfatórios para que seus parâmetros possam ser ajustados.

Modelos preditivos são aqueles capazes de representar misturas mesmo não tendo dados experimentais disponíveis. Esse trabalho irá abordar dois modelos desse tipo: o modelo UNIFAC e o modelo COSMO-SAC.

### 2.2.2.1 UNIFAC

Atualmente, o modelo UNIFAC (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*), proposto por Fredenslund et al. (1975), é o mais popular no cálculo de interações em misturas, incluindo açúcares (STARZAK; MATHLOUTHI, 2006). O modelo UNIFAC é baseado na teoria de contribuição de grupos, a qual considera que uma molécula é constituída de pequenos pedaços (grupos funcionais). Sendo assim, uma mistura de diferentes moléculas é considerada como uma mistura desses pequenos grupos funcionais e a interação se dá entre esses grupos.

Dados experimentais de propriedades termodinâmicas são necessários para o ajuste dos parâmetros de interação de cada par desses grupos funcionais. Entretanto, uma vez determinados, eles podem ser utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade de qualquer outra espécie constituída pelos mesmos grupos.

O UNIFAC segue a mesma metodologia do modelo ASOG (*Analytical-Solution-of-Groups*), de Derr e Deal (1969) e foi baseado no modelo UNIQUAC. Nesse, apenas o termo combinatorial é calculado por contribuição de grupos. No UNIFAC, o termo residual também é calculado através desse método. O equacionamento desse modelo também é semelhante ao UNIQUAC, com a principal diferença de que os parâmetros de interação são entre grupos funcionais e não entre espécies.

A Figura 2.1 mostra um exemplo de como o modelo UNIFAC representa uma mistura binária de acetona e tolueno. Observa-se que a acetona é formada por dois grupos e o tolueno por outros dois grupos funcionais distintos. As interações são calculadas par a par entre cada um desses quatros grupos e um  $\ln\gamma_i^R$  é obtido.

Apesar de serem muito atrativos pelo seu forte caráter preditivo, modelos de contribuição de grupos possuem algumas limitações. Por exemplo, o grupo carbonila (marcado por uma elipse azul na Figura 2.1) da molécula de acetona possui as mesmas propriedades do grupo carbonila de uma molécula de butanona ou de uma cetona cíclica. Além disso, o modelo não-diferencia isômeros (por exemplo, a 2-butanona e a 3-butanona são moléculas iguais, pois são formadas pelos mesmos grupos funcionais). Esse problema é particularmente mais grave para o estudo de açúcares, pois muitos

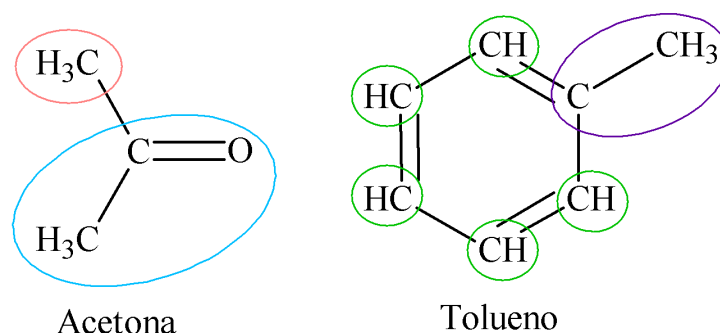


FIGURA 2.1. Representação de uma mistura de acetona e tolueno conforme os grupos funcionais do modelo UNIFAC. Fonte: adaptado de Prausnitz et al. (1999)

açúcares são apenas isômeros um do outro e, apesar disso, possuem propriedades bem diferentes, como é o caso da glicose e da frutose.

Diversas vezes essas suposições são aceitáveis, outras não, e, para esses casos, autores sugerem novos grupos funcionais capazes de corrigir esses erros. Entretanto, isso requer uma parametrização desses grupos, gerados a partir de dados experimentais e, assim, o caráter preditivo desses modelos acaba se perdendo (PRAUSNITZ et al., 1999).

O modelo UNIFAC foi utilizado na representação de sistemas de açúcares por Abed et al. (1992), que criaram novos grupos funcionais para a diferenciação das estruturas cíclicas da glicose e da frutose. Os parâmetros de interação foram calculados com dados experimentais de solubilidade de frutose, glicose e sacarose em água e uma solução ternária de água, etanol e sacarose realizadas por outros autores. O modelo foi validado com dados de solubilidade de sistemas de água + sacarose + frutose e água + sacarose + glicose realizados pelo autor. Catté et al. (1995) fizeram um trabalho parecido, criando novos grupos funcionais semelhantes aos propostos por Abed et al. (1992), dessa vez com uma variedade maior de açúcares, validando o modelo com soluções de xilose e rafinose não utilizadas na estimação de parâmetros. Peres e Macedo (1997) abordaram o problema de maneira semelhante, mas criando um novo grupo funcional chamado OH 'ring' (grupo hidroxila ligado a um anel). Kuramochi et al. (1997) criaram uma série de novos grupos para representar moléculas de sistemas biológicos, inclusive açúcares. Spiliotis e Tassios (2000) representaram monossacarídeos com a introdução de grupos funcionais que diferenciam grupos hidroxila em posição axial ou equatorial e parametrizaram o modelo com dados de solubilidade desses açú-

cares em água e etanol. Tsavas et al. (2004) aprimoraram a modificação feita por Spiliotis e Tassios (2000), utilizando dessa vez misturas de açúcares com ácidos carboxílicos e ésteres na parametrização. Um trabalho voltado para a indústria alimentícia foi feito por Gros e Dussap (2003), que usaram o UNIFAC juntamente com um modelo de solvatação para a previsão da atividade de água, pressão osmótica, depressão do ponto de fusão, aumento da temperatura de ebulição, pH e acidez de leite bovino. Além desse trabalho, Sanchez (1999) calculou a atividade de água de sucos com o UNIFAC, considerando-os soluções aquosas de frutose, glicose, sacarose e maltose.

### 2.2.2.2 Modelo COSMO-SAC

Proposto originalmente por Lin e Sandler (2002), o modelo COSMO-SAC se baseia na teoria COSMO (do inglês, *COnductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHÜÜR-MANN, 1993) e é uma evolução do modelo COSMO-RS, proposto por Klamt (1995). Apenas alguns parâmetros globais são ajustados no modelo COSMO-SAC, ou seja, são válidos para todas as espécies e independem de dados experimentais. Portanto, modelos desse tipo são considerados (quase) totalmente preditivos.

Diferente dos modelos de  $g^E$  citados anteriormente, os modelos tipo COSMO se baseiam na solvatação das moléculas em um condutor perfeito, para então predizer o comportamento dessa molécula em uma mistura. A informação básica necessária para a obtenção do  $\gamma_i$  de uma molécula é a blindagem que ela sofre quando dentro de um condutor. Só foi possível obter essa informação com o surgimento da técnica COSMO, proposta por Klamt e Schüürmann (1993). Quando uma molécula é colocada dentro de uma cavidade em um condutor perfeito, o campo elétrico deve ser nulo e, para que essa condição ser satisfeita, uma carga induzida surge na superfície dessa cavidade de modo a anular a carga induzida pela molécula naquela região. Uma representação tridimensional dessa blindagem pode ser obtida após os cálculos COSMO e estão exemplificados na Figura 2.2.

As regiões avermelhadas representam cargas induzidas positivas (pois o oxigênio, de alta eletronegatividade, atrai cargas positivas na superfície da cavidade). Regiões azuladas representam cargas negativas induzidas e regiões amareladas/esverdeadas, cargas neutras. A obtenção da blindagem em torno da molécula precisa



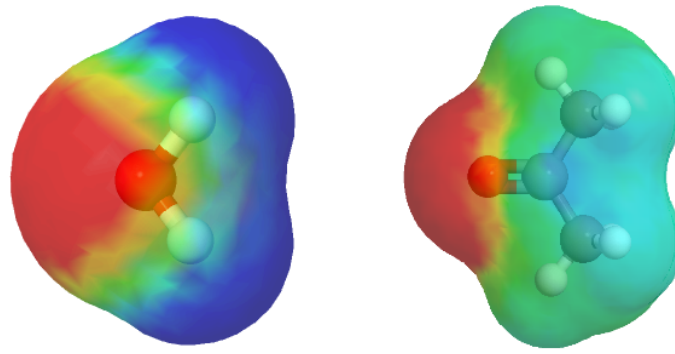


FIGURA 2.2. Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água e acetona.

de uma otimização da estrutura da molécula, que normalmente é feita por um pacote computacional que encontra a estrutura molecular de menor energia.

Assim como no modelo UNIFAC, o coeficiente de atividade de um componente em mistura, obtido pela soma de uma parcela combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.16)$$

Nesse trabalho, o termo combinatorial foi calculado segundo Soares (2011), porém usando apenas o termo de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \phi_i + 1 - \phi_i \quad (2.17)$$

onde  $\phi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$  é a fração volumétrica do componente  $i$  na mistura,  $x_i$  é a fração molar,  $r_i = V_i / r$  é o volume normalizado,  $V_i$  é o volume da cavidade e  $r$  é um parâmetro universal do modelo.

A parcela residual é calculada pela diferença de energia para restaurar as cargas em torno da molécula de soluto em uma solução  $S$  e da energia para restaurar as cargas em um líquido puro  $i$ :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (2.18)$$

Essas energias são calculadas através da discretização da superfície de cavidade em *segmentos*, que são colocados em contato par a par. A energia livre de restauração,  $\Delta G_{i/s}^{*res}$ , pode ser definida como o somatório dos coeficientes de atividade de cada

segmento:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.19)$$

onde  $n_i$  é o número de segmentos,  $p_i(\sigma_m)$  é o perfil- $\sigma$  da molécula e  $\Gamma_s(\sigma_m)$  é o coeficiente de atividade para cada segmento de carga  $\sigma$  na solução  $s$ . Esses coeficientes de atividade são definidos conforme segue:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left( \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right) \quad (2.20)$$

Analogamente, pode-se definir o coeficiente de atividade de um segmento quando ele se encontra em um líquido puro  $i$ :

$$\ln \Gamma_i(\sigma_m) = - \ln \left( \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \left[ \frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right) \quad (2.21)$$

onde  $\Gamma_i(\sigma_m)$  é o coeficiente de atividade para cada segmento de carga  $\sigma$  do líquido puro.

O termo  $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$  é a energia de interação entre os segmentos  $m$  e  $n$  e é definido como:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left( \frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + E_{m,n}^{HB} \quad (2.22)$$

onde  $\alpha' = f_{pol} 0,3 a_{eff}^{3/2} / \epsilon_0$  é a constante de desajuste de carga;  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo;  $f_{pol}$  é o fator de polarização;  $a_{eff} = \pi r_{eff}^2$  é a área efetiva do segmento com seu respectivo raio efetivo  $r_{eff}$ ;  $\sigma_m$  and  $\sigma_n$  são as densidades de carga superficial aparente dos segmentos de contato  $m$  and  $n$ , respectivamente.  $E_{m,n}^{HB}$  é um termo relacionado com a formação de ligações de hidrogênio:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (2.23)$$

onde  $\sigma_{acc}$  e  $\sigma_{don}$  são o maior e menor valores de  $\sigma_m$  e  $\sigma_n$ ;  $\sigma_{HB}$  é o valor de corte da ligação de hidrogênio; e  $c_{HB}$  é a constante de ligação de hidrogênio.

Aplicando as Equações 2.20 e 2.21 na Equação 2.18, podemos reescrever a Equação 2.16 para o cálculo do coeficiente de atividade da espécie  $i$  em solução:

$$\ln \gamma_i = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_i^{comb} \quad (2.24)$$

O termo  $p_i(\sigma_m)$  é a probabilidade de encontrar um segmento de carga  $m$  com densidade de carga  $\sigma$ . Essa probabilidade é representada através de gráficos chamados *perfis sigma*, que são obtidos também por cálculo COSMO e são necessários para a obtenção do  $\gamma_i$ . O perfil- $\sigma$  de uma molécula é uma representação bidimensional da distribuição de cargas induzidas na sua superfície. No eixo das abscissas são mostradas densidades de carga, que normalmente variam entre  $-0,02$  e  $+0,02$   $e/\text{Å}^2$  e no eixo das ordenadas é mostrado a área da molécula que possui aquela densidade de carga. A integral sob essa curva fornece a carga total da molécula.

A Figura 2.3 mostra a relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- $\sigma$  das moléculas de água e acetona.

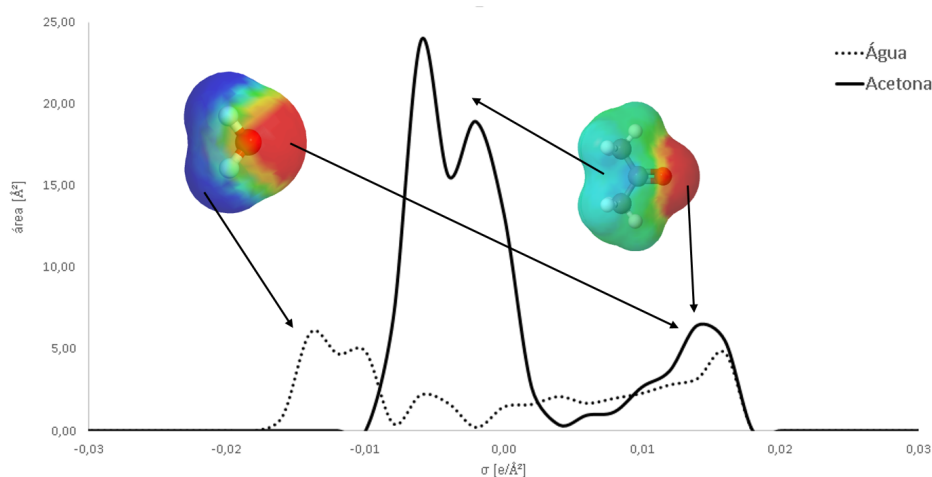


FIGURA 2.3. Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- $\sigma$  das moléculas de água e acetona.

Pode-se notar que as regiões de carga positiva induzida, nas duas moléculas, são representadas pelos picos na região de densidade de carga positiva. A água apresenta um pico na região negativa, decorrente dos seus hidrogênios ligados ao oxigênio, e a acetona apresenta um pico na região neutra, proveniente da cadeia de carbonos em sua molécula.

O modelo COSMO-SAC se assemelha ao UNIFAC no sentido que ambos discretizam a molécula na etapa anterior ao cálculo do  $\gamma_i$ . Enquanto o UNIFAC divide a molécula em grupos funcionais e calcula a interação entre esses grupos através de dados experimentais, o COSMO-SAC discretiza a molécula em segmentos de carga e calcula

a interação entre esses segmentos com teorias de termodinâmica estatística e mecânica quântica, o que dá ao modelo seu forte caráter preditivo. Em algumas situações, a necessidade de prever o comportamento de misturas é tão grande que modelos baseados na teoria COSMO já são implementados em simuladores de processos, mesmo que existam algumas imprecisões nos cálculos (LIN; SANDLER, 2002). Um exemplo clássico é a indústria farmacêutica, onde novas drogas surgem com frequência e é necessário encontrar solventes adequados para a sua síntese ou então para a remoção de impurezas. Um modelo preditivo é de grande ajuda na pré-seleção desses solventes (MULLINS et al., 2008).

Aplicações do modelo COSMO-SAC para sistemas de açúcares é bastante escassa na literatura. Saldaña et al. (2012) utilizaram o COSMO-SAC para o cálculo da solubilidade de glicose e lactose em água em pressões elevadas, obtendo resultados apenas qualitativamente aceitáveis. Mohan et al. (2015) calcularam a solubilidade de açúcares em líquidos iônicos com o COSMO-RS. Finalmente, Xiong et al. (2015) utilizaram o COSMO-SAC para a predição dos coeficientes de partição de frutose em água e em álcoois de cadeia linear e ramificada.

### 2.2.2.3 Outras representações de sistemas de açúcares

Além dos modelos de coeficiente citados acima, alguns autores utilizaram outros modelos e equações para a representação de sistemas de açúcares. Abderafi e Bounahmidi (1994) utilizaram as equações de estado Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) e Lee-Kesler (KESLER; LEE, 1975) para o cálculo de temperaturas de bolha. Perozin et al. (2007) calcularam a atividade de água de mel sintético e a temperatura de bolha de soluções de sacarose com Peng-Robinson modificado por Stryjek e Vera (1986). Baghbanbashi e Pazuki (2014) utilizaram uma equação de estado do tipo SAFT-VR para o cálculo de atividade, solubilidade, densidade, pressão de vapor e temperatura de bolha de diversas soluções aquosas de açúcares.

## 2.3 Adsorção em alimentos

A adsorção é o fenômeno que ocorre quando uma substância (adsorbato) presente em um fluido fica retida em uma matriz sólida (adsorvente) através de interações de natureza física ou química. Esse fenômeno é amplamente utilizado em processos de purificação, onde um sólido com alta porosidade é utilizado para reter impurezas de um líquido ou um gás. O processo inverso da adsorção é a dessorção. Nesse caso, o adsorbato ligado ao adsorvente é transferido para um fluido.

Na indústria de alimentos existe um interesse especial em conhecer a *isoterma de sorção* de um alimento. Ela relaciona a quantidade de água presente no alimento (umidade) com sua atividade em uma temperatura e pressão constantes. A atividade de água ( $a_w$ ) é um valor entre 0,0 e 1,0 e mede a disponibilidade de água para reações químicas, físicas e biológicas em um alimento (ANDRADE; PÉREZ, 2011).

Curvas de adsorção são necessárias para a quantificação da higroscopicidade de um alimento, enquanto que curvas de dessorção são utilizadas em processos de secagem ou desidratação. O que se observa na prática é que esses processos não são reversíveis e, portanto, suas curvas não coincidem para um mesmo alimento – fenômeno chamado histerese. Várias teorias já foram propostas para explicar esse fenômeno, entretanto nenhuma consegue explicar ou quantificar todos os casos de histerese existentes na literatura (AL-MUHTASEB et al., 2002).

A isoterma de sorção de um alimento pode ser obtida de diversas maneiras; o método mais comum é o gravimétrico estático, por ser relativamente simples e barato de ser executado. A Figura 2.4 mostra as etapas para a obtenção das isotermas de adsorção e de dessorção pelo método gravimétrico.

As etapas marcadas com um círculo vermelho (esperar o equilíbrio ser atingido) podem demorar vários dias para acontecer, podendo se entender para meses (STAUDT et al., 2013). Por isso, apesar de ser um método de execução simples, um modelo matemático capaz de prever essas curvas poderia economizar bastante tempo.

Diversos modelos foram propostos para descrever as isotermas de sorção de ali-

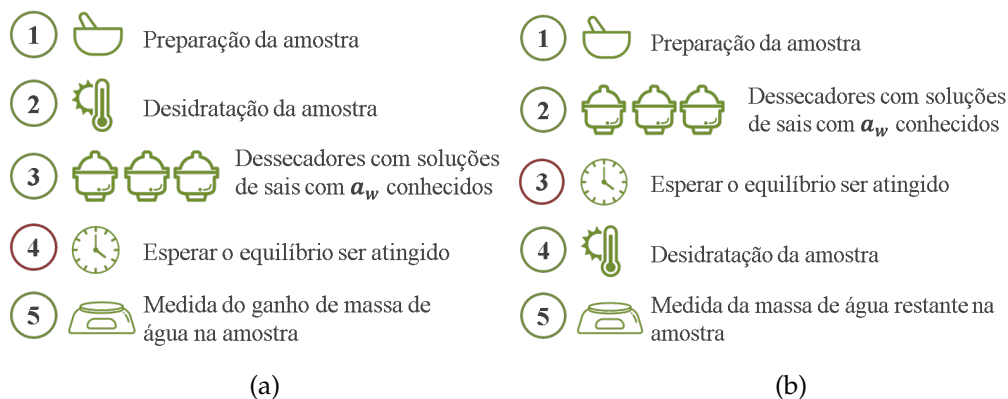


FIGURA 2.4. (a) - Método gravimétrico estático para a obtenção da isoterma de adsorção de um material. (b) - Método gravimétrico estático para a obtenção da isoterma de dessorção de um material.

mentos. Cada modelo é específico para uma certa região de atividade de água e para certos tipos de materiais. Assim, como os modelos de coeficiente de atividade, os modelos de sorção podem ser parametrizados empiricamente ou através de fundamentos teóricos.

Nesse trabalho foi utilizado o modelo de caráter teórico *BET* (BRUNAUER et al., 1938). Ele é adequado para descrever isotermas em regiões de atividade de água entre aproximadamente 0,05 e 0,4 – valores que podem variar de acordo com a literatura. Esse modelo foi muito importante no estudo da adsorção em multicamadas, teoria utilizada posteriormente em modelos mais refinados. Além do *BET*, pode-se citar outros, como o modelo teórico de três parâmetros *GAB* (ANDERSON, 1946) e o modelo empírico de Oswin (OSWIN, 2007).

Por estarem limitados a descrever as isotermas de sorção apenas em uma região de baixa atividade de água (região na qual o fenômeno da adsorção é predominante), alguns autores tentaram utilizar modelos termodinâmicos para a obtenção dessas curvas. Vagenas e Marinos-Kouris (1992) utilizaram diversos modelos de coeficiente de atividade, considerando o alimento um sistema bifásico, com uma fase condensada em equilíbrio com uma fase gasosa que contém apenas vapor d'água. Os autores obtiveram bons resultados, sendo que o modelo de Wilson modificado pelos autores originou os melhores resultados.

Algumas dificuldades surgem quando se tenta utilizar um modelo termodinâ-

mico para a previsão da isoterma de sorção de um alimento. Elas surgem devido a algumas considerações feitas para que as equações termodinâmicas possam ser aplicadas. Quando se considera que o alimento é uma solução em equilíbrio com vapor d'água, pressupõe-se que a solução é homogênea, ou seja, ela possui as mesmas propriedades em qualquer ponto – o que não é verdade para a maioria dos alimentos (VAGENAS; MARINOS-KOURIS, 1992).





# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Parametrização do modelo COSMO-SAC

Como explicado no capítulo anterior, o modelo COSMO-SAC não precisa de parâmetros específicos de interação entre as moléculas em mistura. Entretanto, ainda é necessário estimar alguns parâmetros universais, supostos válidos para qualquer solução.

A maioria desses parâmetros são utilizados no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de carga:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + E_{m,n}^{HB} \quad (3.1)$$

sendo  $\alpha' = f_{pol} 0,3 a_{eff}^{3/2} / \epsilon_0$  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.

$E_{m,n}^{HB}$  é o termo relacionado com a formação de ligações de hidrogênio:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (3.2)$$

Nesse trabalho, a estimativa da constante de ligação de hidrogênio,  $c_{HB}$ , foi feita considerando que ela pode assumir diferentes valores, dependendo de quem são os doadores e aceptores de elétrons, conforme mostra a Tabela 3.1.

Por fim, o valor de corte da ligação de hidrogênio,  $\sigma_{HB}$ , foi estimado em 0,0077  $e \text{ \AA}^{-2}$ .

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

Parâmetro	Doador H	Aceptor H	Valor
			$kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^4\ e^{-2}$
HB	água	água	15020.48
cHB2	água	ligado ao H	14171.02
cHB3	água	não-ligado ao H ( <i>e.g.</i> acetona)	9327.21
cHB7	água	ligado a mais de 2 átomos ( <i>e.g.</i> 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 ( <i>e.g.</i> acetona)	4642.64
cHB8	não-água	ligado a mais de 2 átomos ( <i>e.g.</i> éter)	14171.02

Mais detalhes sobre essa parametrização, assim como os dados experimentais utilizados, podem ser encontrados na parametrização GMHB1808, disponível gratuitamente em <<https://github.com/lvpp/sigma>>. O método para o cálculo COSMO para obtenção da superfície de cargas induzidas foi realizado conforme proposto por Ferrarini et al. (2018) e está disponível no mesmo repositório *github*.

## 3.2 Representação de açúcares com o COSMO-SAC

O primeiro passo para a obtenção dos coeficientes de atividade com o modelo COSMO-SAC é encontrar uma estrutura otimizada de menor energia possível das moléculas presentes na mistura. Entretanto, os açúcares podem apresentar estruturas diferentes dependendo do meio em que estão. Por exemplo, a frutose na sua forma cristalina se apresenta apenas na forma  $\beta$ -D-frutopiranosose. Quando em solução, cinco possíveis conformações podem aparecer em equilíbrio, dependendo da temperatura e do solvente (FLOOD et al., 1996), conforme mostra a Figura 3.1:

De acordo com Flood et al. (1996), a frutose em solução aquosa se apresenta majoritariamente nas formas  $\beta$ -D-frutopiranosose e  $\beta$ -D-frutofuranose. A Figura 3.2 mostra o perfil- $\sigma$  desses dois confôrmeros, que possuem distribuição de cargas superficiais induzidas semelhantes. Entretanto, por hora, não é possível afirmar que não possa existir diferenças significativas nos cálculos termodinâmicos feitos pelo COSMO-SAC

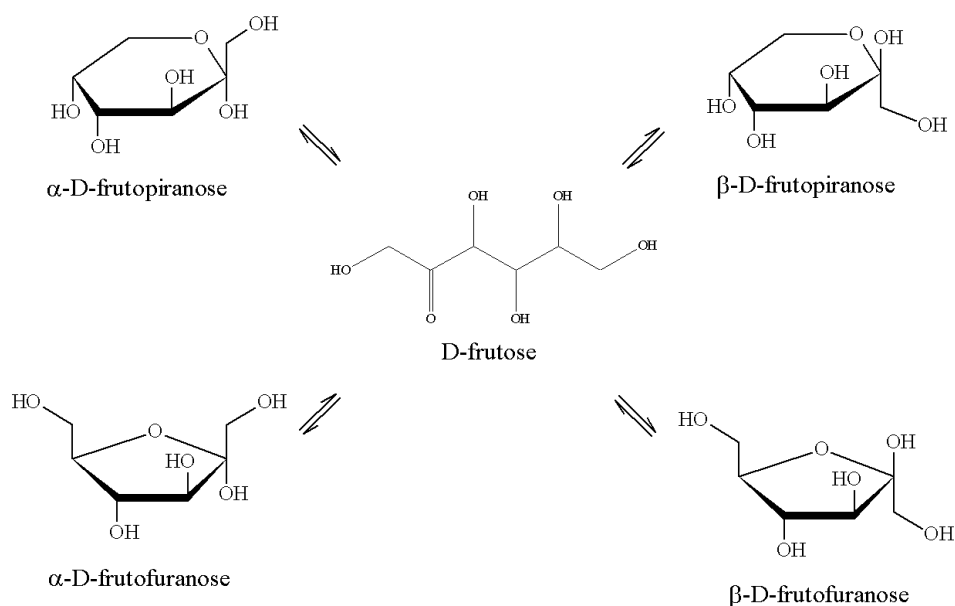
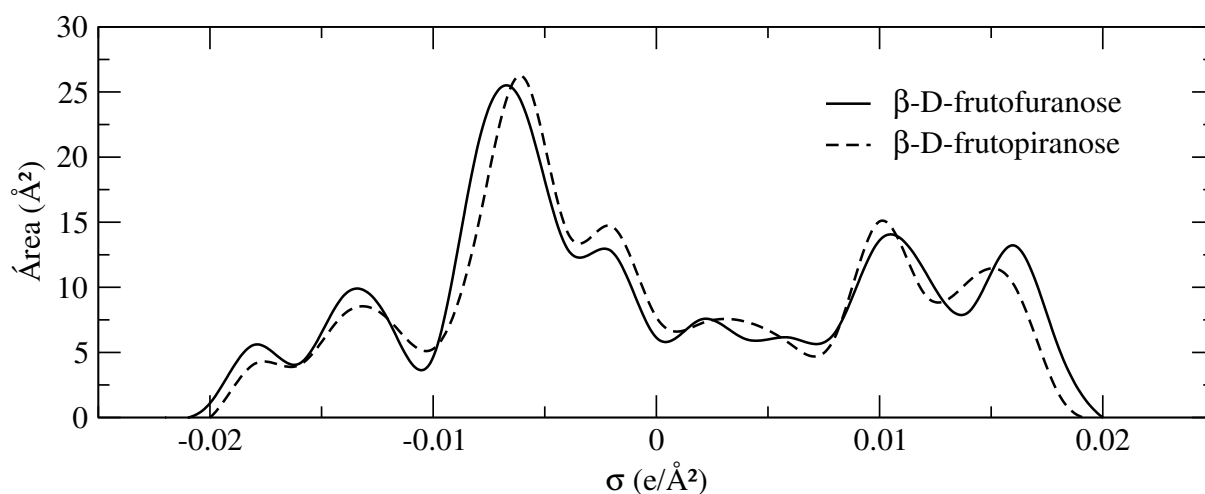


FIGURA 3.1. Isomerismo conformacional da frutose em solução.

utilizando uma ou outra conformação. Cálculos de equilíbrio de fases com ambos confôrmeros estão relatados mais adiante, no Capítulo 4.

FIGURA 3.2. Perfis- $\sigma$  dos confôrmeros  $\beta$ -D-frutopiranoose e  $\beta$ -D-frutofuranose.

O mesmo fenômeno ocorre com a molécula de glicose, como ilustra a Figura 3.3.

No caso da glicose, a proporção da conformação piranoose em solução aquosa é de 99 %, independentemente da temperatura (MAPLE; ALLERHAND, 1987), dividida nas formas  $\alpha$  e  $\beta$ . Os perfis- $\sigma$  dessas duas conformações estão ilustrados na Figura 3.4. Nesse caso, observa-se uma diferença maior entre as duas conformações, com diferen-

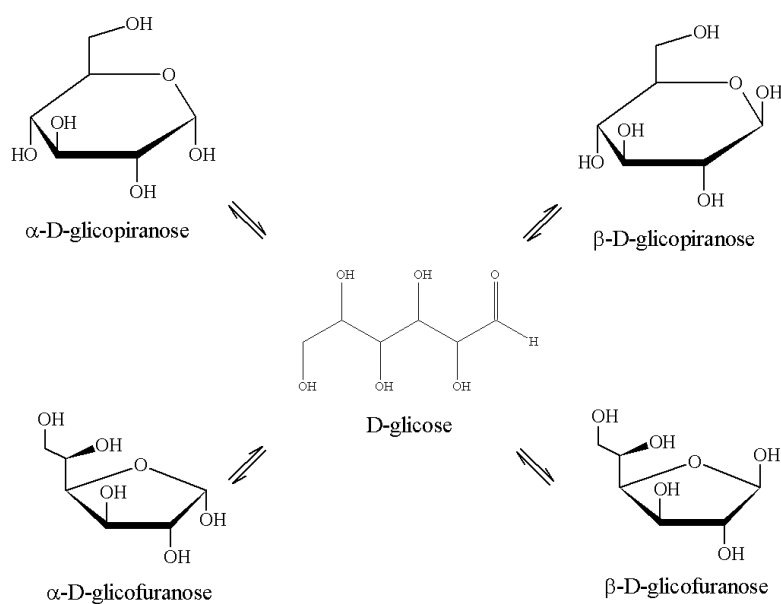


FIGURA 3.3. Isomerismo conformacional da glicose em solução.

tes áreas de cargas neutras e uma porção menor de cargas positivas para a conformação  $\alpha$ -D-glicopiranoose.

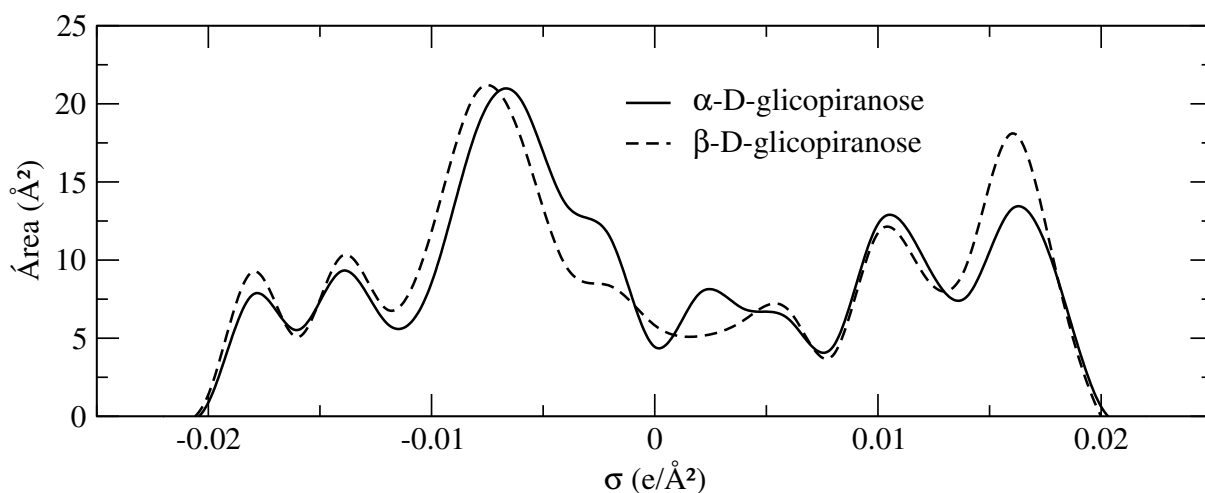


FIGURA 3.4. Perfis- $\sigma$  dos confôrmeros  $\alpha$ -D-glicopiranoose e  $\beta$ -D-glicopiranoose.

Entretanto, assim como no caso da frutose, não é possível afirmar que tais diferenças sejam significativas no cálculo de propriedades termodinâmicas com o COSMO-SAC e, portanto, os mesmos cálculos feitos com as possíveis conformações da frutose foram feitos com a glicose. Os resultados desses testes também se encontram no Capítulo 4.

### 3.3 Curvas de equilíbrio

A qualidade da predição do modelo COSMO-SAC para o cálculo do coeficiente de atividade de açúcares em solução aquosa foi feita através do cálculo de curvas de equilíbrio e comparação com dados experimentais. A metodologia por trás de cada cálculo de curva de equilíbrio será abordada nas próximas subseções. Os cálculos para a obtenção de curvas de equilíbrio de fase foram implementados em uma rotina computacional em *JAVA* e os coeficientes de atividade foram obtidos com o pacote *JCOSMO*, desenvolvido por Gerber e Soares (2010).

#### 3.3.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) é estabelecido quando a temperatura e pressão de ambas as fases é idêntica e adicionalmente, quando a fugacidade de cada um dos componentes da mistura é igual em ambas as fases:

$$\hat{f}_i^L(T, P, x) = \hat{f}_i^V(T, P, y) \quad (3.3)$$

Como todos os experimentos de ELV para soluções de açúcares são realizados em baixas pressões, a fase vapor pode ser considerada como um gás ideal. As não-idealidades da fase líquida serão computadas por um modelo de energia de Gibbs em excesso e, assim, a Equação 3.3 se torna a Lei de Raoult Modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.4)$$

Sabendo que apenas a água se encontra nas fases vapor e líquido, pois a pressão de vapor dos açúcares é desprezível, e equação do ELV se reduz a

$$P = x_w \gamma_w P_w^{sat} \quad (3.5)$$

onde  $P$  é a pressão total do sistema,  $x_w$  é a fração molar da água na solução,  $\gamma_w$  é o coeficiente de atividade da água na mistura e  $P_w^{sat}$  a pressão de saturação da água pura.

Experimentos de ELV podem ser conduzidos sob temperatura constante ou sob pressão constante. Em experimentos isotérmicos, é medida a pressão de bolha da solução. Nos isobáricos, é encontrada a temperatura de bolha para uma determinada composição de açúcar em solução. Nesses casos, a relação da pressão total do sistema com a temperatura do equilíbrio se encontra na variável  $P_w^{sat}$ , que pode ser determinada pela equação de Antoine:

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} \quad (3.6)$$

Utilizando os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $C$  para a água extraídos de Koretsky (2007) –  $A = 11.6834$ ,  $B = 3816.44$  e  $C = -46.13$  – a pressão de saturação da água é dada em bar e a temperatura em Kelvin.

As temperaturas e pressões de bolha foram obtidas através de um cálculo de ponto de bolha, cujos métodos estão ilustrados nos diagramas das Figuras 3.5 e 3.6 respectivamente.

### 3.3.2 Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL)

No caso do equilíbrio sólido-líquido de soluções de açúcares, temos um componente parcialmente dissolvido em uma fase líquida; e esta fase líquida está em equilíbrio com o sólido. Assume-se que o sólido é composto pelo soluto puro que precipita, uma vez que a fase líquida está saturada. Finalmente, a solubilidade do sólido no líquido corresponde à fração molar do soluto nesta fase saturada. A solubilidade de açúcares é uma propriedade de interesse na indústria, podendo ser utilizada em processos de cristalização.

O cálculo da solubilidade de um sólido em um líquido parte das mesmas premissas do equilíbrio líquido-vapor: homogeneidade de temperatura e pressão e da igualdade da fugacidade dos componentes do sistema em cada fase. Neste estudo, podemos considerar que o critério de equilíbrio se aplica apenas para o soluto e que a fase sólida seja composta do soluto puro. Assim, a igualdade de fugacidades é escrita como:

$$f_i^S(T, P) = \hat{f}_i^L(T, P, x) \quad (3.7)$$

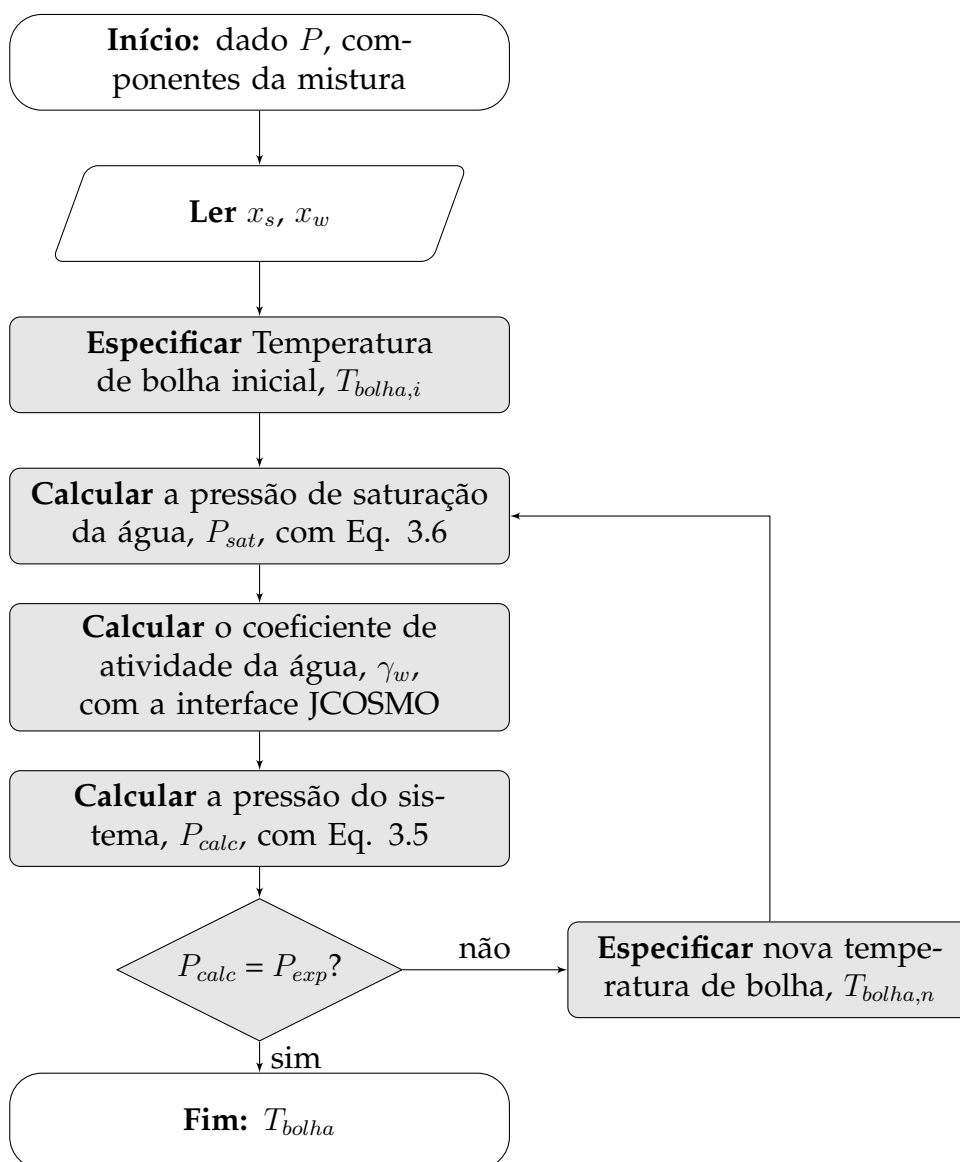


FIGURA 3.5. Fluxograma para o cálculo da temperatura do ponto de bolha para uma dada pressão e composição de açúcar.  $x_s$ .

sendo que o subscrito  $i$  refere-se ao componente sólido (soluto) e os sobrescritos  $S$  e  $L$  às fases sólida e líquida, respectivamente.

A partir da Equação 3.7, chega-se em (SANDLER, 1999):

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left( 1 - \frac{T_{fus}}{T} - \ln \frac{T}{T_{fus}} \right) - \ln \gamma_i \quad (3.8)$$

onde, considerando um sistema composto por açúcar e água,  $x_i$  é a solubilidade do açúcar,  $\Delta H_{fus}$  é a entalpia molar de fusão do açúcar na temperatura de fusão do açúcar  $T_{fus}$ .  $\Delta C_p$  é a diferença entre a capacidade calorífica do açúcar nas fases líquida e

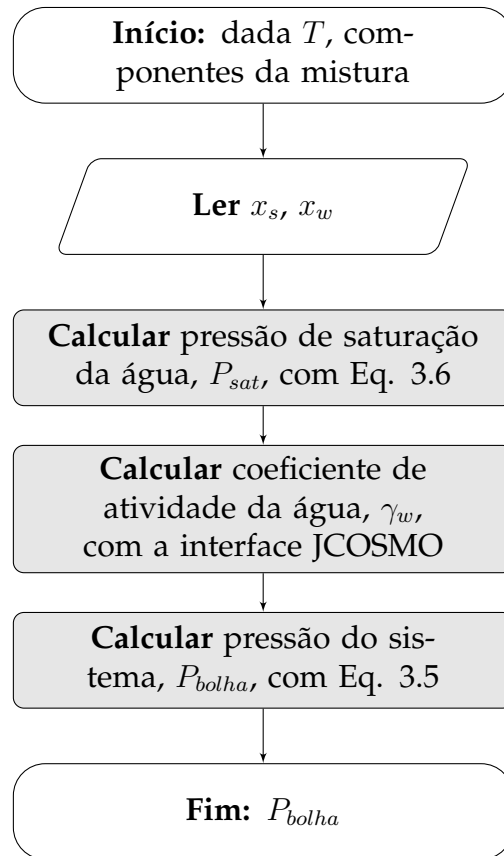


FIGURA 3.6. Fluxograma para o cálculo da pressão do ponto de bolha para uma dada temperatura e composição de açúcar,  $x_s$ .

sólida na temperatura  $T_{fus}$ .  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do açúcar em solução,  $T$  é a temperatura do experimento e  $R$  a constante universal dos gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Muitas vezes, pela ausência ou incerteza na medição de  $\Delta C_p$ , considera-se ele igual a zero e a Equação 3.8 se reduz a:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) - \ln \gamma_i \quad (3.9)$$

O cálculo da solubilidade de um açúcar para uma dada temperatura necessita de um processo iterativo, uma vez que para a determinação da solubilidade  $x_i$  é necessário o valor de  $\gamma_i$  (que também depende da composição do líquido). O algoritmo de cálculo é mostrado na Figura 3.7.

Para avaliar a capacidade do modelo COSMO-SAC em prever a solubilidade de açúcares em água, os parâmetros  $\Delta H_{fus}$  e  $T_{fus}$  de cada açúcar devem ser conhecidos (ver Equação 3.9). Esses valores normalmente são obtidos pelo método da Calorimetria



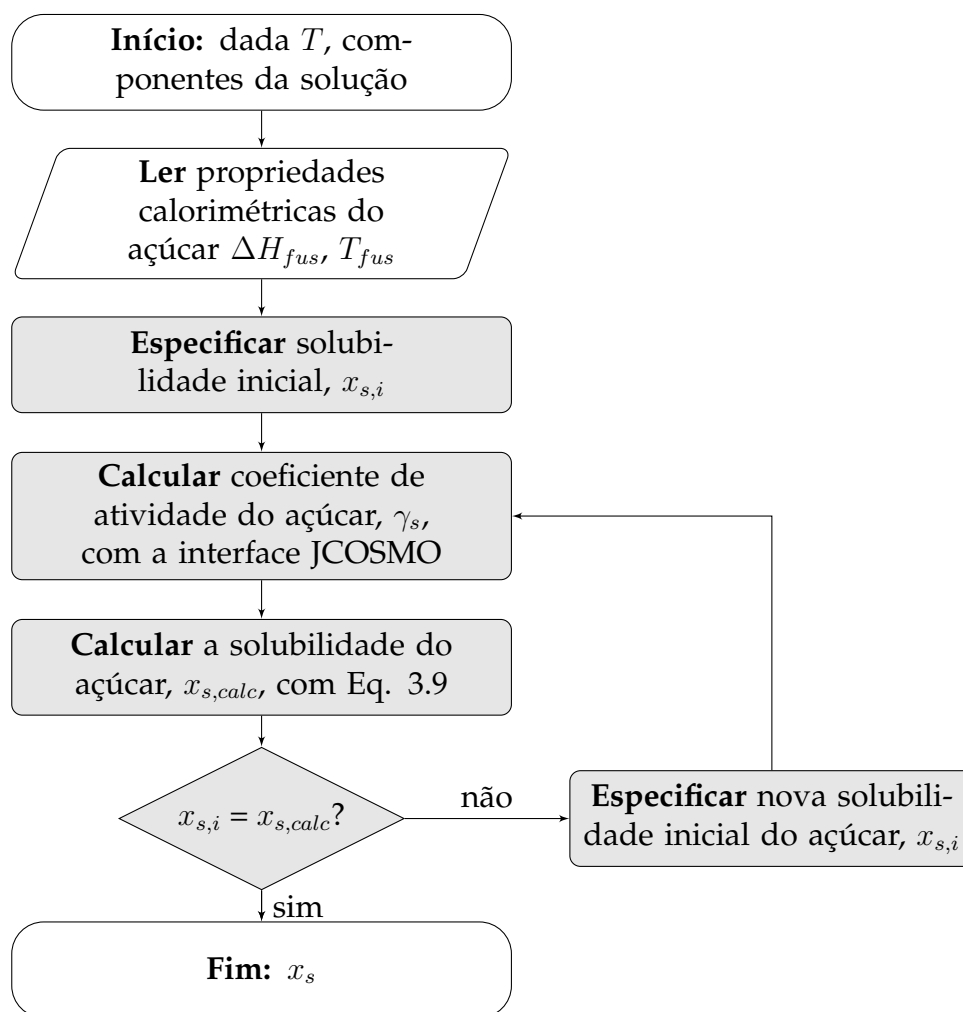


FIGURA 3.7. Fluxograma para o cálculo da solubilidade de um açúcar ( $x_s$ ) para uma dada temperatura.

Diferencial de Varredura (do inglês, *DSC- Differential Scanning Temperature*). Entretanto, no caso particular de açúcares, a temperatura e a entalpia de fusão podem variar bastante, dependendo da taxa de aquecimento utilizada nos experimentos de *DSC* (LEE et al., 2011; HURTTA et al., 2004). Isso indica que existe uma grande incerteza associada aos parâmetros de fusão para açúcares e não existe um consenso em qual é o valor correto.

Roos (1993) utilizou uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e as propriedades térmicas encontradas por ele são utilizadas em grande parte dos modelos de solubilidade para açúcares estudados por outros autores. Já Hurttta et al. (2004) utilizaram diferentes taxas de aquecimento, de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . Essas propriedades térmicas estão sumarizadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2. Propriedades térmicas dos açúcares utilizados no cálculo de solubilidade.

Açúcar	(ROOS, 1993)		(HURTTA et al., 2004) (0.5 °C/min)		(HURTTA et al., 2004) (100 °C/min)	
	$\Delta H_{fus}$ (J/mol)	$T_{fus}$ (K)	$\Delta H_{fus}$ (J/mol)	$T_{fus}$ (K)	$\Delta H_{fus}$ (J/mol)	$T_{fus}$ (K)
Frutose	31410	379,5	26568	381,3	38304	410,1
Glicose	32300	414,5	32886	420,6	39726	445,9
Sacarose	40689	447	18741,6	441	48974,4	462,1
Manose	24660	393	-	-	-	-
Xilose	36825	415	-	-	-	-

### 3.3.3 Abaixamento do ponto de fusão (APF)

O abaixamento do ponto de fusão é um fenômeno que acontece quando adiciona-se um soluto não-volátil em um solvente. Nesses casos, existe uma temperatura  $T$  na qual o solvente começará a cristalizar e essa temperatura é menor que a temperatura de fusão do solvente puro. Industrialmente, utiliza-se essa propriedade em processos de purificação, visto que os cristais formados geralmente são puros.

Em uma dada temperatura, ocorre o surgimento de uma fase sólida e, consequentemente, um equilíbrio entre fase sólida e a líquida. Sendo assim, o equacionamento desse problema pode ser tratado como um SLE e a própria Equação 3.8 pode ser utilizada para encontrar a temperatura de congelamento.

Nesse caso, a variável de interesse é a temperatura de congelamento da solução,  $T$ , e o componente presente na fase sólida não é o açúcar, e sim a água. Além disso,  $x_i$  é a fração molar de água,  $\Delta H_{fus}$  é a entalpia de fusão da água pura ( $6000 \text{ J mol}^{-1}$ ) na sua temperatura de fusão  $T_{fus}$  (273,15 K),  $\Delta C_p$  é a diferença entre o calor específico da água nos estados líquido e sólido a 273,15 K ( $38 \text{ J K}^{-1}$ ) e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da água em solução.

A determinação da temperatura de fusão de uma solução aquosa de açúcar também requer um processo iterativo uma vez que a temperatura (incógnita do problema) é necessária para o cálculo do coeficiente de atividade da água com o modelo COSMO-SAC. O algoritmo de cálculo utilizado neste estudo é mostrado na Figura 3.8.

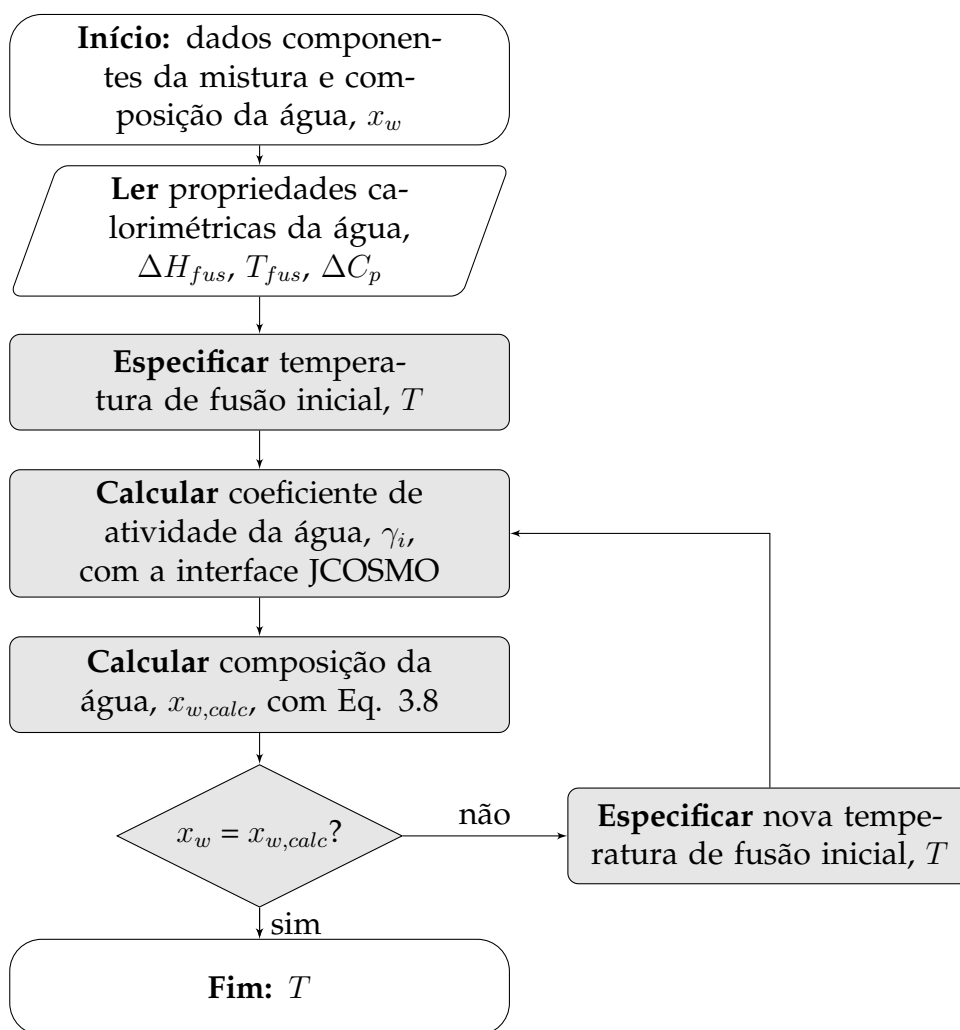


FIGURA 3.8. Fluxograma para o cálculo da temperatura de fusão de uma solução aquosa de açúcar para uma determinada composição.

### 3.3.4 Atividade de água

#### 3.3.4.1 Atividade de água de soluções

A atividade de água ( $a_w$ ) é definida como o produto entre a fração molar e o coeficiente de atividade da água em uma solução.

$$a_w = x_w \gamma_w \quad (3.10)$$

Assumindo que açúcares não são substâncias voláteis e que a lei de Raoult Modificada pode ser utilizada para representar o equilíbrio da água entre as fases líquidas e vapor de uma solução aquosa de açúcar, a  $a_w$  pode ser estimada através da Equ-

ção 3.11:

$$a_w = \frac{P}{P_w^{sat}} \quad (3.11)$$

onde  $P$  é a pressão do vapor d'água da solução e  $P_w^{sat}$  é a pressão de saturação da água pura na mesma temperatura. Experimentalmente, a atividade de água pode ser facilmente determinada através de medidas da umidade relativa que se estabelece sobre uma determinada solução aquosa, uma vez que a definição de umidade relativa corresponde ao quociente do lado direito da Equação 3.11.

O cálculo da  $a_w$  de uma solução aquosa de açúcar, para uma composição e temperatura específicas, é realizado conforme mostrado na Figura 3.9.

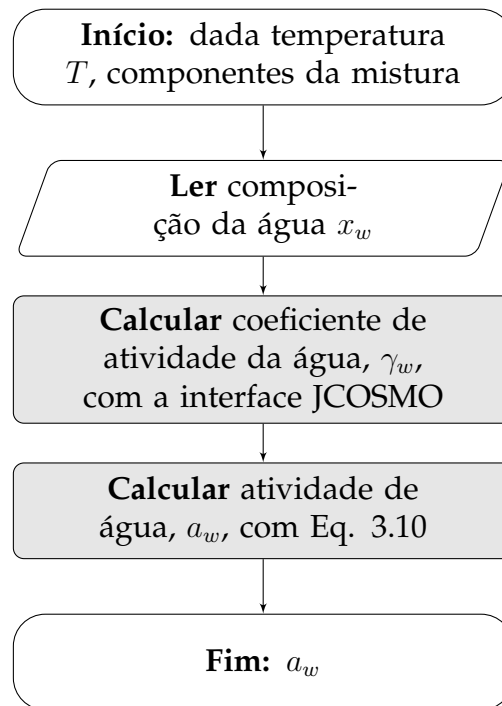


FIGURA 3.9. Fluxograma para o cálculo da atividade de água dada uma temperatura e composição de açúcar.

### 3.3.4.2 Atividade de água em alimentos

Uma nova metodologia para a obtenção de isotermas de sorção será apresentada nesse trabalho. Ela se inicia com a suposição de que um alimento é composto de água, sólidos solúveis e sólidos insolúveis. A água em contato com os sólidos solúveis forma

uma solução, enquanto que a água em contato com os sólidos insolúveis fica adsorvida na sua superfície. Sendo assim, pode-se considerar que a água se encontra em 3 fases em equilíbrio, conforme esquematizado na Figura 3.10:

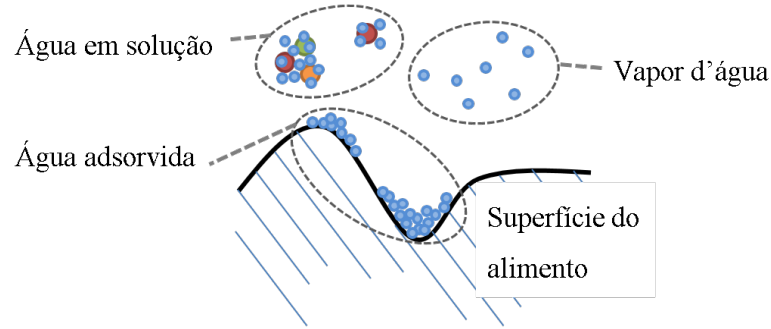


FIGURA 3.10. Equilíbrio trifásico da água em um alimento.

O equacionamento deste problema parte do equilíbrio entre essas 3 fases:

$$\hat{f}_w^{ads} = \hat{f}_w^{sol} = \hat{f}_w^V \quad (3.12)$$

onde o subscrito  $w$  se refere ao componente *água* e os sobrescritos *ads*, *sol* e *V* se referem às fases adsorvida, em solução e vapor, respectivamente. Assumindo que as não-idealidades da água na solução e na fase adsorvida podem ser descritas pelo coeficiente de atividade, temos

$$\hat{f}_w = x_w \gamma_w f_w \quad (3.13)$$

onde  $f_w$  corresponde à fugacidade da água pura; e substituindo na Equação 3.12 obtém-se

$$x_w^{sol} \gamma_w^{sol} = x_w^{ads} \gamma_w^{ads} \quad (3.14)$$

Retomando a definição de atividade de água apresentada na Equação 3.10, chega-se que

$$a_w^{sol} = a_w^{ads} \quad (3.15)$$

O termo  $a_w^{sol}$  pode ser calculado com o modelo de coeficiente de atividade COSMO-SAC. Para isso é necessário definir os componentes da solução e a sua composição. Foi considerado neste trabalho que os principais componentes solúveis dos alimentos são a frutose, glicose e sacarose e a composição de açúcares de cada alimento

estudado foi buscada de um banco de dados da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU, 2018).

Para o cálculo de  $a_w^{ads}$ , foi utilizado o modelo de sorção *BET* (BRUNAUER et al., 1938). Trata-se de um modelo de *monocamada*, válido para um intervalo de  $a_w$  entre 0,1 e 0,5, aproximadamente. O modelo BET relaciona a massa de água ( $X$ ) do material com a  $a_w$  da seguinte maneira:

$$X = \frac{a_w X_m C}{(1 - a_w)(a_w(C - 1) + 1)} \quad (3.16)$$

onde  $X$  é a massa de água por 100 gramas de massa seca do alimento,  $X_m$  e  $C$  são parâmetros ajustados do modelo, sendo eles a massa de água presente na monocamada (também por 100 gramas de massa seca) e um parâmetro energético, respectivamente.

Neste estudo, foi definido que o parâmetro  $C$  apresenta um valor constante para todos os alimentos considerados, de 11,4. Este valor foi obtido através de uma média dos valores de  $C$  encontrados na literatura para esses alimentos. O parâmetro  $X_m$  foi calculado para cada alimento utilizando um ponto experimental de isoterma de sorção em uma região de  $a_w$  aproximadamente igual a 0,3 – região na qual a água se encontra majoritariamente na fase adsorvida. Essa metodologia visa a uma aplicabilidade prática, em que seria possível obter a curva de sorção de um alimento tendo como dado experimental apenas um ponto dessa curva. Nos casos de materiais onde existem dados experimentais de adsorção e de dessorção disponíveis na literatura, o ponto experimental de adsorção foi escolhido para a estimativa de  $X_m$ .

Da quantidade total de água no presente no alimento é possível determinar a massa de água que está adsorvida no material insolúvel, usando a Equação 3.17:

$$m_w^{ads} = \frac{m_{ins} X}{100} \quad (3.17)$$

onde  $X$  é a quantidade de água adsorvida por 100 gramas de sólidos insolúveis do alimento e  $m_{ins}$  é a quantidade total de sólidos insolúveis. Foram considerados como sólidos insolúveis, todos os outros componentes presentes no alimento, excetuando os açúcares.

Na Tabela 3.3 são listados os alimentos testados neste estudo e as composições consideradas com base no banco de dados da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU, 2018)..

TABELA 3.3. Composição de açúcares dos alimentos abordados nesse trabalho. Retirado de DTU (2018).

	Quantidade (g/100 g de sólidos em base seca)			
	Frutose	Glicose	Sacarose	Sólidos insolúveis
Batata	0,3	0,9	3,8	95,0
Batata doce	3,9	4,5	12,6	79,0
Castanha	0,0	0,0	13,0	87,0
Cebola	14,3	17,0	13,8	55,0
Cenoura	18,1	24,4	15,6	41,9
Damasco	6,3	11,3	41,0	41,3
Farinha de trigo	0,0	0,0	0,6	99,4
Maçã	40,9	11,7	4,0	43,3
Mandioca	0,5	0,5	4,9	94,1
Manga	11,4	3,4	30,2	54,9
Marmelo	20,2	13,2	4,0	62,7
Milho	0,0	0,0	1,4	98,6
Nêspera	10,7	6,9	29,2	53,1
Painço	0,0	1,4	0,3	98,3
Pimenta verde	16,5	13,3	1,1	69,0
Pimenta vermelha	28,3	18,3	0,6	52,9
Tomate	23,7	15,0	0,0	61,3
Uva	43,8	41,2	3,9	11,0
Uva passa	37,4	35,1	3,3	24,2

Em resumo, a metodologia proposta para o cálculo de uma isoterma de sorção se baseia no princípio que, quando existe pouca água no alimento (regiões de baixo  $a_w$ ), o fenômeno da adsorção acontece com mais intensidade. Conforme a quantidade de água no alimento aumenta, parte dessa água dissolve sólidos solúveis presentes e a presença de uma solução começa a ser considerada para o cálculo da  $a_w$ .

A lógica utilizada para a obtenção da atividade de água de um alimento dada uma quantidade total de água presente nele está descrita no algoritmo apresentado na Figura 3.11:

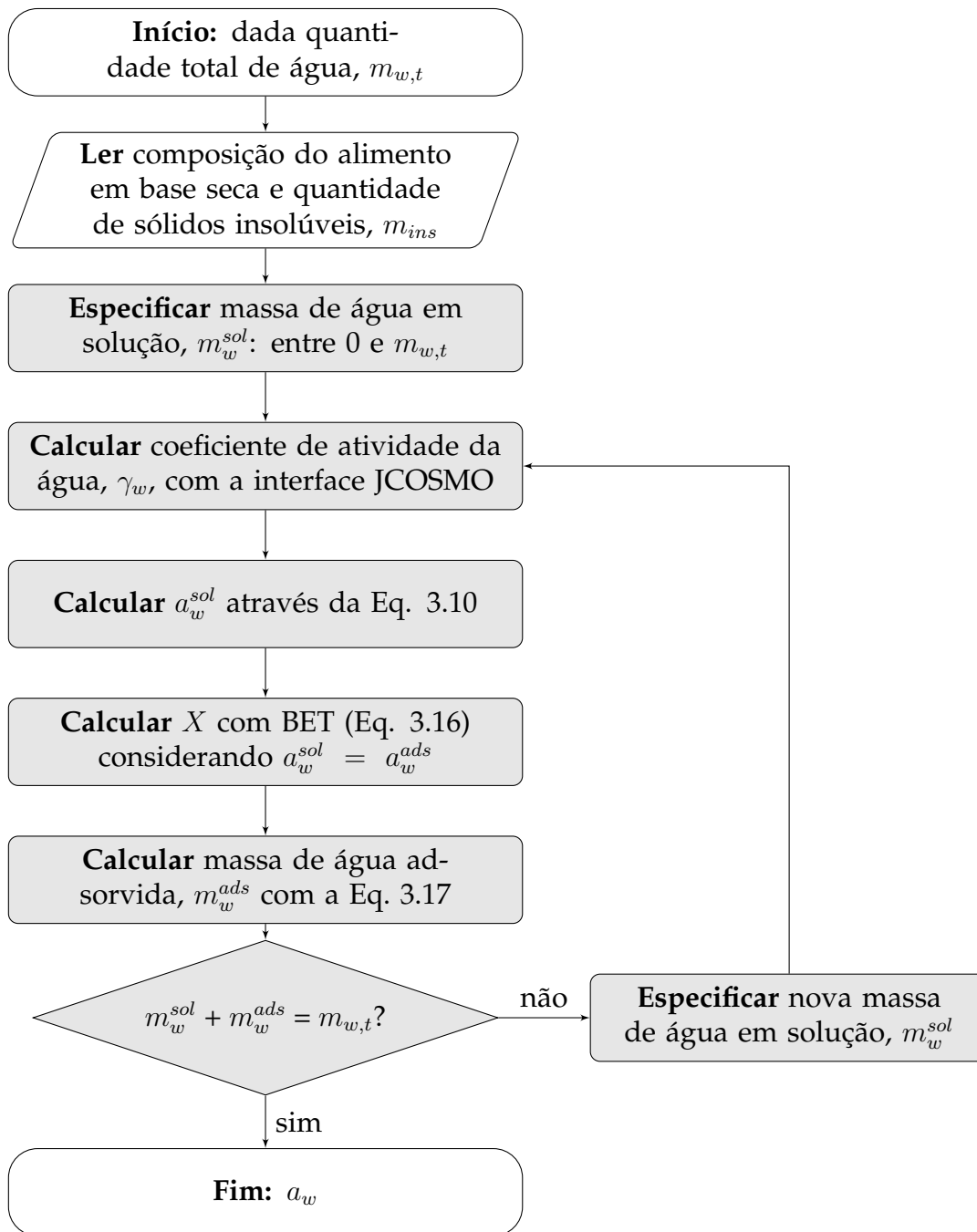


FIGURA 3.11. Fluxograma para o cálculo da atividade de água em um alimento para uma determinada quantidade total de água presente.

### 3.4 Sucos industriais

A predição de propriedades termodinâmicas de sucos com um modelo termodinâmico de coeficiente de atividade requer uma representação da composição do material. Normalmente se considera uma mistura de água e componentes sólidos, que



são escolhidos de acordo com a complexidade do suco e a disponibilidade de dados experimentais desses componentes.

Sanchez (1999) calculou a atividade de água de sucos considerando-os soluções aquosas de frutose, glicose, sacarose e maltose. Uma abordagem semelhante foi feita por Auleda et al. (2011), que consideraram como solutos apenas a frutose, glicose e sacarose. Por outro lado, Abderafi e Bounahmidi (1999) fizeram uma representação mais refinada, caracterizando sucos como açúcares, aminoácidos, cinzas e ácidos carboxílicos em solução aquosa, totalizando 51 componentes.

Neste trabalho, a predição das propriedades termodinâmicas de sucos foi realizada com o modelo COSMO-SAC considerando-os como soluções quaternárias de água, frutose, glicose e sacarose. A definição da proporção de cada açúcar foi feita, prioritariamente, com base em dados da mesma referência na qual os valores experimentais da propriedade mensurada foram retirados. Quando não fornecida a composição do material, essa informação foi retirada novamente do banco de dados da Universidade Técnica da Dinamarca (DTU, 2018). Em um último caso, a composição de açúcares foi retirada de estudos feitos por outros autores.

O teor de açúcares de cada suco estudado nesse trabalho, assim como a referência da qual os dados de composição foram retirados, está compilado na Tabela 3.4:

TABELA 3.4. Proporção de açúcares nos sucos estudados nesse trabalho (%).

Referência	Suco	Frutose	Glicose	Sacarose
(WALDENBERGER et al., 2015)	Beterraba	1,9	3,4	94,7
(KIM; DAY, 2011)	Cana de açúcar	1,0	1,0	98,0
(DTU, 2018)	Laranja	33,3	40,5	26,2
	Tangerina	19,7	16,3	64,0
	Toranja	27,5	26,0	46,5
	Abacaxi	21,7	18,0	60,3
(AULEDA et al., 2011)	Maçã	25,5	18,8	55,7
	Pera	62,0	22,0	16,0
	Pêssego	52,5	39,0	8,5

As propriedades termodinâmicas dos sucos estudadas nesse trabalho foram equilíbrio líquido-vapor, atividade de água e abaixamento do ponto de fusão - propriedades de grande relevância na indústria. As curvas de *ELV* e da temperatura de fusão estão diretamente relacionadas com processos de concentração pela evaporação de água ou pela remoção de seus cristais, respectivamente. A atividade de água, por sua vez, é uma propriedade que mede a disponibilidade de água para crescimento microbiológico e, portanto, é um parâmetro importante em termos de segurança alimentar.

### 3.5 Qualidade da predição

As curvas de equilíbrio calculadas com o modelo COSMO-SAC foram comparadas com dados experimentais encontrados na literatura. A qualidade da predição foi analisada pelo *erro relativo médio* (ERM):

$$\text{ERM}(\%) = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{Y_i - \tilde{Y}_i}{Y_i} \right| \quad (3.18)$$

ou pelo *erro quadrático médio* (EQM):

$$\text{EQM} = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} (Y_i - \tilde{Y}_i)^2 \quad (3.19)$$

onde  $NP$  é o número de pontos experimentais,  $Y_i$  e  $\tilde{Y}_i$  são, respectivamente, os valores experimentais e calculados pelo modelo. Para cada tipo de experimento  $Y$  corresponde a uma variável, conforme mostrado na Tabela 3.5.

TABELA 3.5. Parâmetros  $Y$  utilizados no cálculo do ERM e EQM em cada tipo de experimento.

Tipo de dado	$Y$	Unidade
ELV isotérmico	pressão de bolha	kPa
ELV isobárico	temperatura de bolha	K
Solubilidade	fração molar de açúcar	-
Depressão do ponto de fusão	temperatura de fusão	K
Atividade de água	$a_w$	-
Isoterma de sorção	$a_w$	-



# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes ao estudo da comparação entre os diferentes tautômeros da frutose e glicose, assim como as curvas de equilíbrio de fases calculadas com o modelo COSMO-SAC, seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3. Essa seção foi dividida entre os diferentes tipos de equilíbrio estudados e um subcapítulo foi reservado para os resultados referentes a sucos industriais. Resultados da predição de curvas de equilíbrio de soluções binárias foram representados em gráficos, enquanto que equilíbrios ternários e quartenários foram expressos por tabelas.

### 4.1 Representação de açúcares

Como mencionado na Seção 3.2, diferentes conformações são esperadas para açúcares, dependendo da temperatura e do solvente utilizado. Como nesse trabalho apenas uma conformação foi utilizada para representar cada açúcar, uma análise mais detalhada foi conduzida para a frutose e a glicose, a fim de poder escolher qual conformação é a mais adequada para representar aquele açúcar em solução. Seguindo estudos de Flood et al. (1996) e Maple e Allerhand (1987), foram comparadas as moléculas  $\beta$ -D-frutopiranosose e  $\beta$ -D-frutofuranose para representar a frutose e as moléculas  $\alpha$ -D-glicopiranosose e  $\beta$ -D-glicopiranosose para representar a glicose.

Na Figura 3.2 foi mostrado como diferentes tautômeros da frutose apresentam perfis- $\sigma$  similares. Na figura 4.1 é mostrado como essa diferença influencia o cálculo dos coeficientes de atividade da água e do açúcar em mistura com o modelo COSMO-

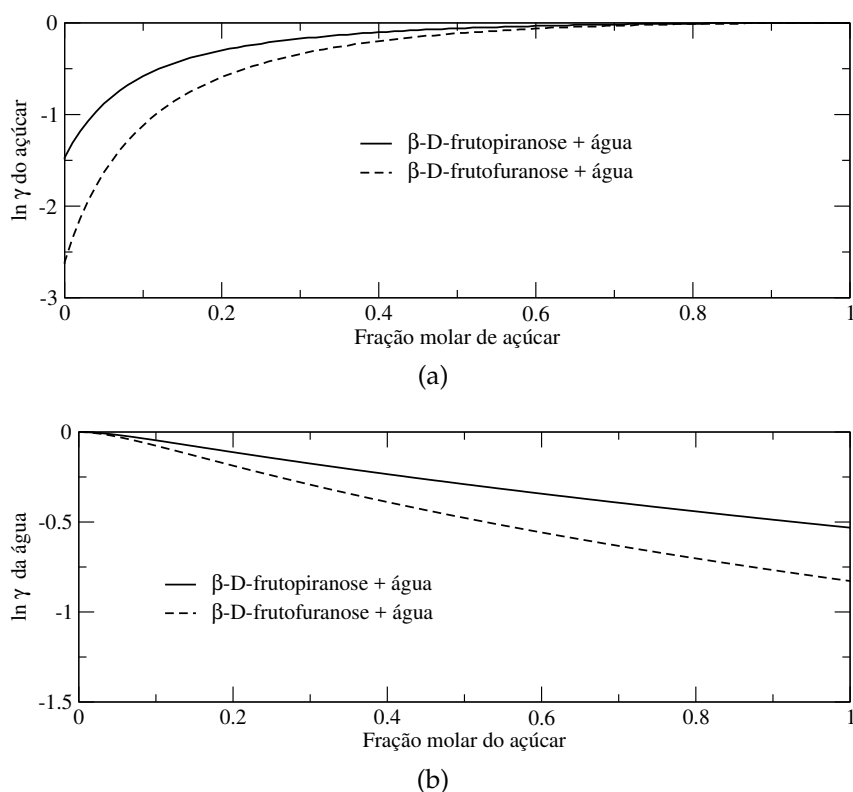


FIGURA 4.1. (a) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K das conformações piranosose e furanose da frutose em mistura binária com água. (b) Logaritmo do coeficiente de atividade a 298 K da água em solução com as conformações piranosose e furanose da frutose.

SAC; e na Figura 4.2 são apresentados cálculos de *ELV* e *ESL* para cada tautômero comparados com dados experimentais da literatura.

Os mesmos testes foram conduzidos com os tautômeros da glicose e os resultados estão nas Figuras 4.3 e 4.4.

A Tabela 4.1 mostra os erros relativos médios em comparação com dados experimentais referentes às duas possíveis estruturas da frutose e da glicose nos cálculos de equilíbrio mostrados anteriormente.

Em relação aos resultados de VLE, os erros obtidos foram muito pequenos para todas as conformações testadas. Apesar das conformações  $\beta$ -D-frutopiranosose e  $\alpha$ -D-glicopiranosose terem fornecido erros maiores nos testes de solubilidade, eles foram selecionados para representar a frutose e a glicose, pois são as conformações majoritárias desses açúcares em solução aquosa (SPILIOTIS; TASSIOS, 2000).

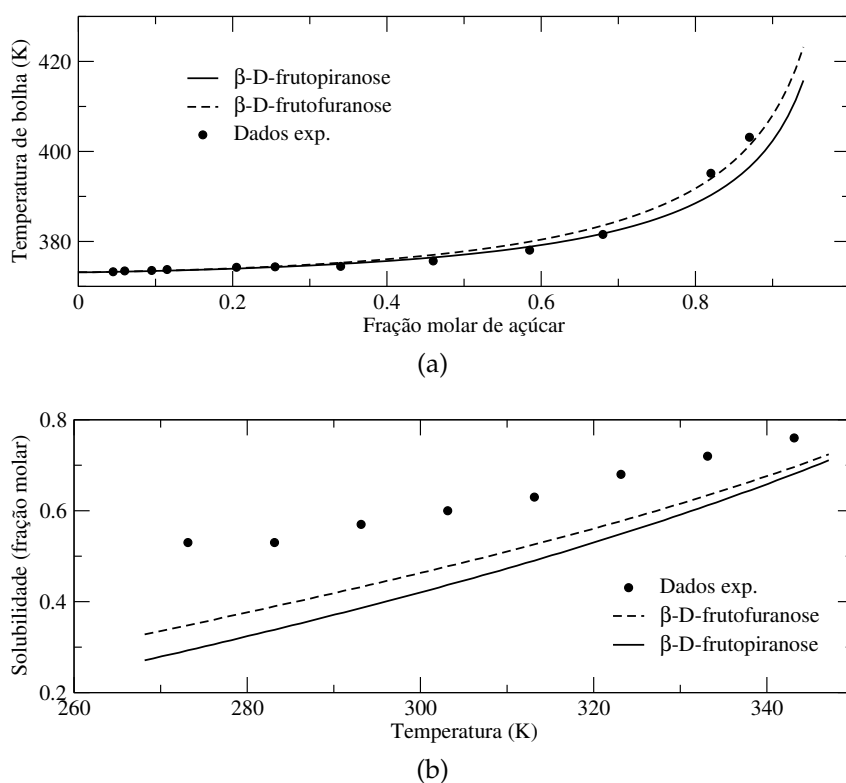
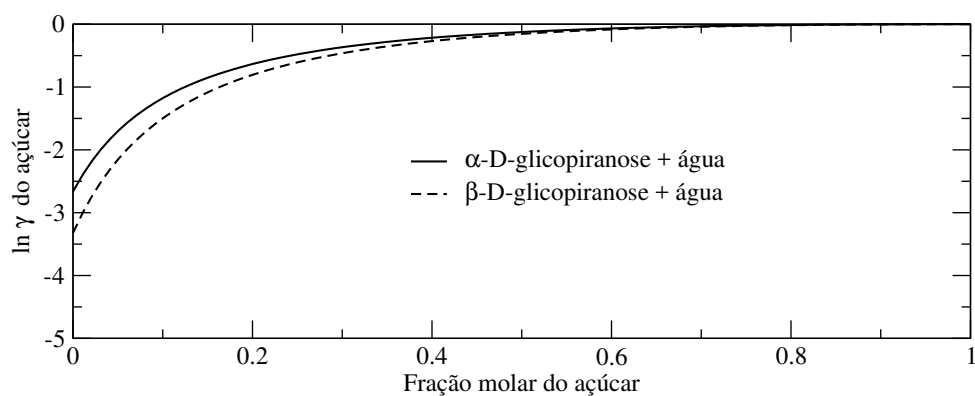


FIGURA 4.2. (a) Temperatura de bolha de soluções de água com as formas piranoose e furanoose da frutose a 1 bar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). (b) Solubilidade das formas piranoose e furanoose da frutose em água. Dados experimentais de Nowak et al. (2009) e propriedades calorimétricas retiradas de Roos (1993).

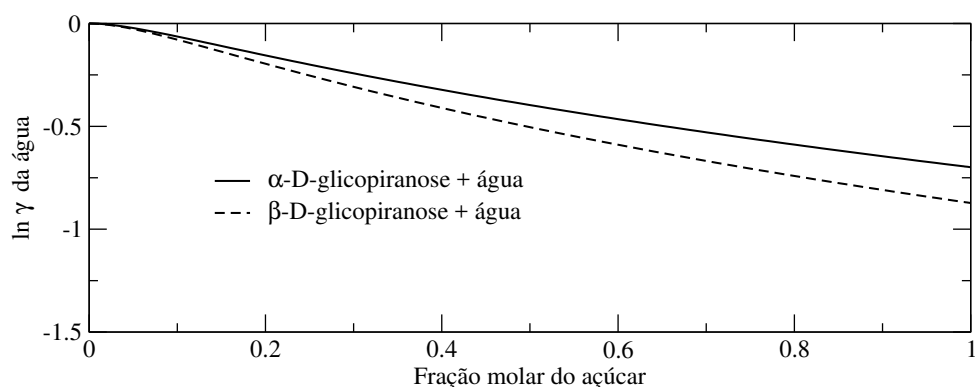
TABELA 4.1. Erros relativos médios (%) das predições de equilíbrio de fases usando o modelo COSMO-SAC para as possíveis conformações da frutose e glicose em solução aquosa.

Conformação	ELV	Solubilidade
$\beta$ -D-frutopiranoose	0,35	25,82
$\beta$ -D-frutofuranose	0,25	19,56
$\alpha$ -D-glicopiranoose	0,79	2,95
$\beta$ -D-glicopiranoose	0,68	5,87

Uma maneira de representação mais refinada dos açúcares em solução seria possível com a consideração do equilíbrios conformacional para a definição da composição da solução, ou então utilizar uma mistura fixa das possíveis conformações nas proporções já propostas por outros autores (FLOOD et al., 1996; MAPLE; ALLERHAND, 1987; SHALLENBERGER, 1978). Entretanto, essa abordagem não será feita nesse trabalho, já que se pretende manter a modelagem na forma mais simples possível.



(a)



(b)

FIGURA 4.3. (a) Logaritmo do coeficiente de atividade da glicopirranose em água a 298 K para as formas  $\alpha$  e  $\beta$ . (b) Logaritmo do coeficiente de atividade da água a 298 K em solução com as formas  $\alpha$ -piranose e  $\beta$ -piranose da glicose.

Outros açúcares abordados nesse trabalho, como a manose, xilose, lactose e maltose, também podem apresentar tautomerismo em solução aquosa (SRISA-NGA; FLOOD, 2004). Porém, devido à falta de estudos detalhados nesse assunto, a forma piranose foi adotada para representar esses açúcares.

Uma relação de todos os açúcares abordados nesse trabalho, assim como sua distribuição tridimensional das cargas induzidas e seus perfis- $\sigma$ , são mostrados na Figura 4.5.



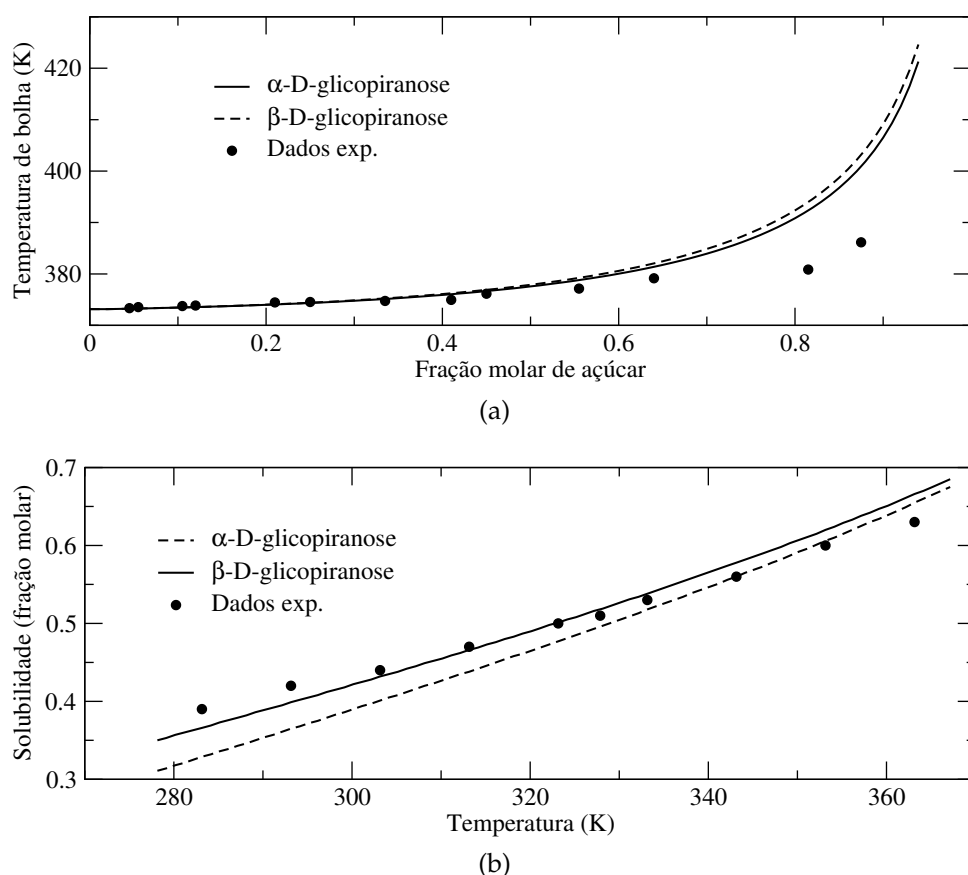


FIGURA 4.4. (a) - Temperatura de bolha das formas  $\alpha$  e  $\beta$  da glicose em solução com água a 1 bar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). (b) - Solubilidade das formas  $\alpha$  e  $\beta$  da glicose em água. Dados experimentais de Nowak et al. (2009) e propriedades térmicas de Roos (1993).

## 4.2 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Os resultados das predições de ELV deste trabalho com o modelo COSMO-SAC foram comparados com dados experimentais e com cálculos realizados com outros modelos termodinâmicos em trabalhos publicados na literatura.

Na Tabela 4.2 são mostrados os resultados de VLE em pressão atmosférica na forma de desvio quadrático médio. Nesta mesma tabela estão incluídos os erros apresentados por Abderafi e Bounahmidi (1994) com os modelos Peng Robinson, Lee-Kesler e NRTL, com relação aos dados experimentais medidos pelos próprios autores.

Os resultados de ELV em pressão atmosférica mostram que o modelo COSMO-SAC com a metodologia proposta para representação dos açúcares calculou tempera-

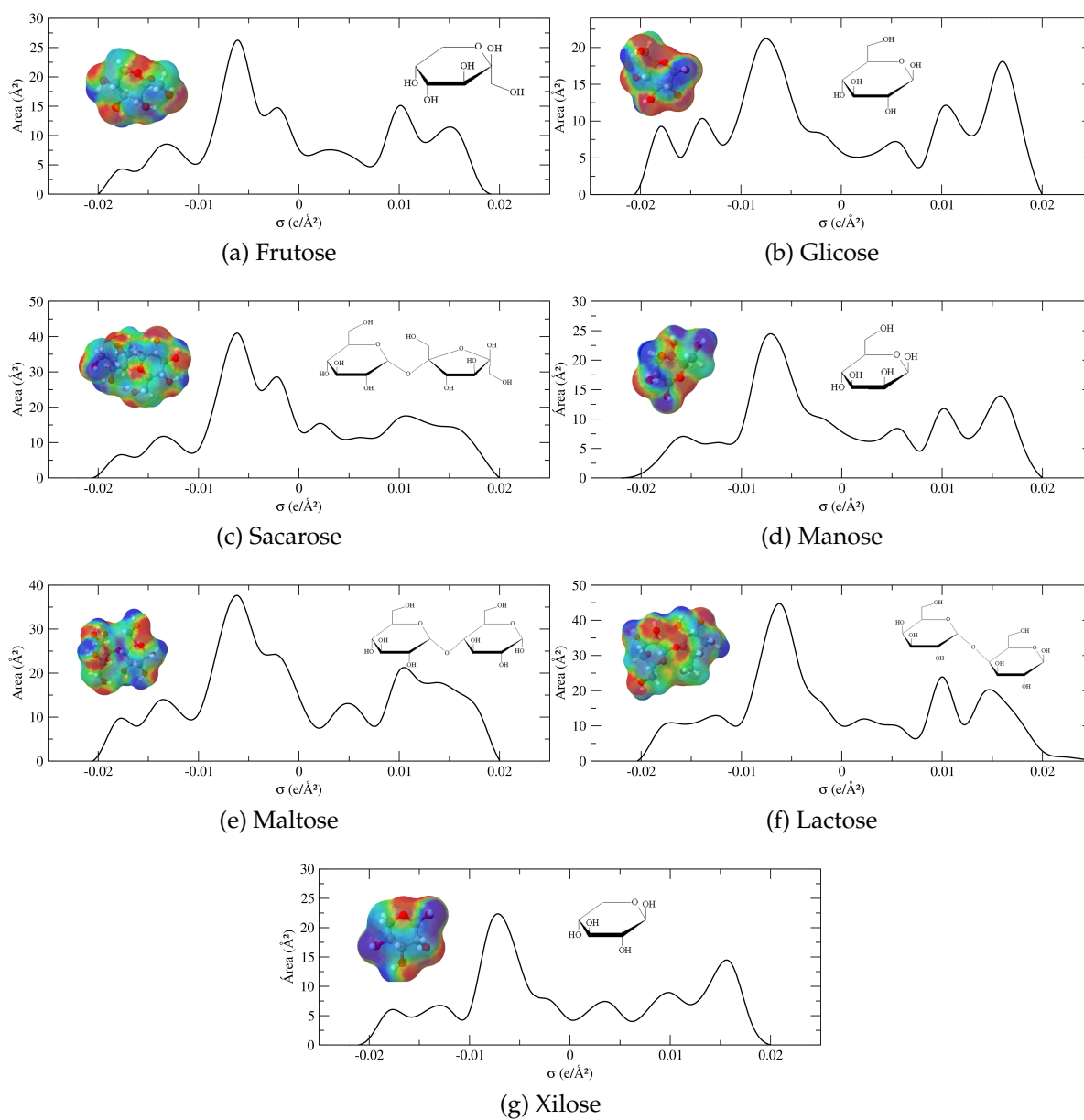


FIGURA 4.5. Conformação, superfícies tridimensionais das cargas aparentes induzidas e perfis- $\sigma$  dos açúcares estudados nesse trabalho.

TABELA 4.2. Valores dos EQM % obtidos da previsão de temperaturas de bolha de soluções de açúcares em pressão atmosférica (101.325 kPa). Dados experimentais e resultados com outros modelos retirados de Abderafi e Bounahmidi (1994).

Solução	NP	Peng Robinson	Lee-Kesler	NRTL	COSMO-SAC (este trabalho)
Frutose	12	6,79	52,70	12,38	8,28
Glicose	12	2,13	25,84	0,40	36,7
Sacarose	12	2,81	2,77	7,89	2,46
Glicose + sacarose	9	3,23	5,16	6,99	9,57
Frutose + sacarose	8	0,44	4,78	2,78	0,85
Frutose + glicose	10	0,58	33,33	12,11	2,67
Frutose + glicose + sacarose	8	1,84	18,01	4,96	1,91

turas do ponto de bolha com EQM mais significativos nas solução binária de glicose com água e na ternária de glicose com sacarose e água. Nos demais casos, o modelo proposto teve uma performance muito semelhante aos demais modelos estudados por Abderafi e Bounahmidi (1994). Vale ressaltar que não foi realizado nenhum ajuste do modelo COSMO-SAC aos dados experimentais, e que os resultados de Abderafi e Bounahmidi são gerados com ajuste de parâmetros binários de interação aos dados de ELV.

As representações gráficas das curvas de *ELV* em pressão atmosférica de soluções binárias estão ilustradas na Figura 4.6, enquanto que os resultados referentes aos experimentos de soluções ternárias e quartenárias estão ilustrados no Apêndice A, na Tabela A.1.

Na Tabela 4.3 são apresentados resultados de ELV calculados com o modelo COSMO-SAC neste trabalho e a comparação com dados experimentais e com cálculos com o modelo UNIFAC-Lyngby, ambos fornecidos por Maximo et al. (2010). Nesse caso, as previsões feitas pelo COSMO-SAC foram superiores ao UNIFAC-Lyngby com ERM baixos, variando entre 0,1 e 0,17 % para a frutose e entre 0,15 e 0,25 % para a glicose. Vale a pena destacar que quando comparados com os dados experimentais de Maximo et al. (2010), os erros do modelo COSMO-SAC para a glicose e frutose são muito baixos, em contraste com os erros mais pronunciados apresentados na Tabela 4.2 comparando com dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994). Os mesmos

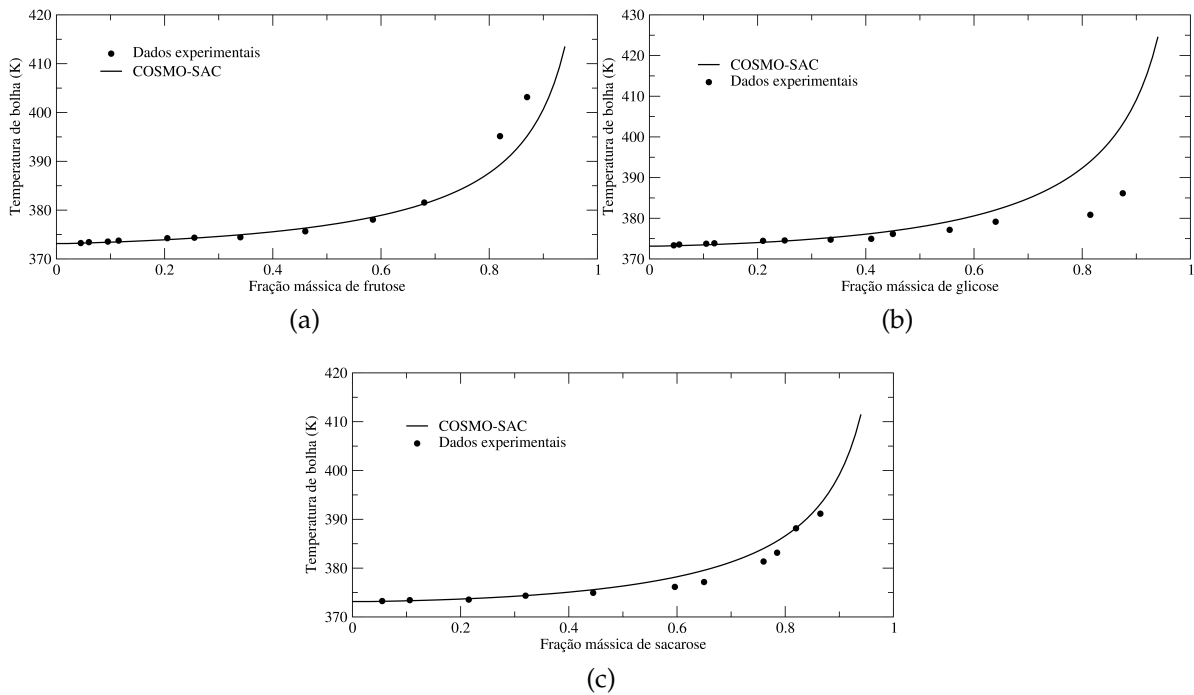


FIGURA 4.6. Curvas de *ELV* a 1 bar de soluções aquosas binárias de (a) frutose, (b) glicose e (c) sacarose. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1994).

resultados mostrados na Tabela 4.3 são apresentados na forma de curvas para a frutose e glicose em água na Figura 4.7:

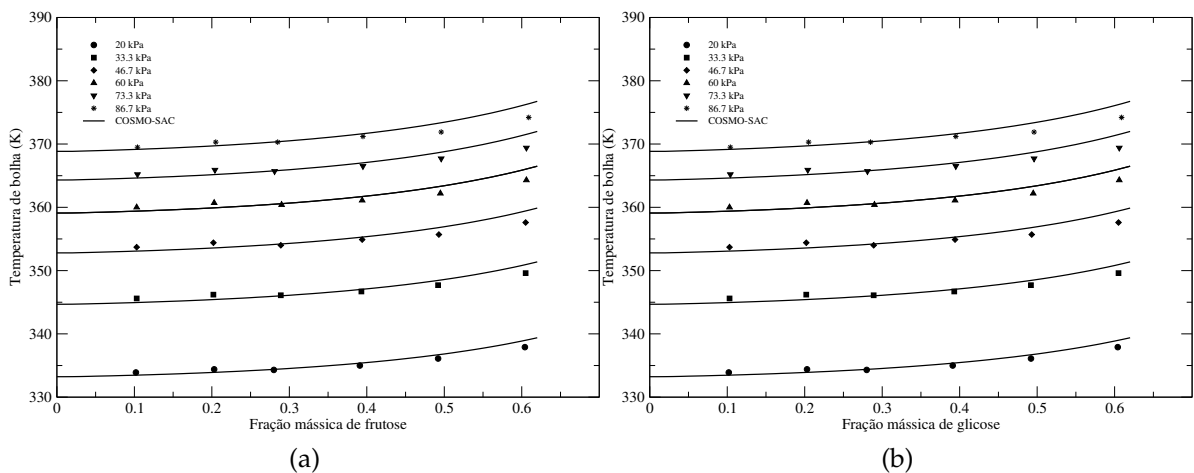


FIGURA 4.7. Curvas de *ELV* a diferentes pressões de soluções aquosas binárias de (a) frutose e (b) glicose. Dados experimentais de Maximo et al. (2010).

Resultados de cálculo de *ELV* isotérmicos são mostrados na Tabela 4.4 juntamente com resultados de ajuste aos dados experimentais realizados com o modelo

TABELA 4.3. Valores de ERM % obtidos no cálculo de temperaturas do ponto de bolha de soluções de açúcares em diferentes pressões para frutose e glicose. Dados experimentais e resultados do UNIFAC-Lyngby retirados de Maximo et al. (2010).

Pressão (kPa)	NP	Frutose		Glicose	
		UNIFAC-Lyngby	COSMO-SAC (este trabalho)	UNIFAC-Lyngby	COSMO-SAC (este trabalho)
20,0	6	0,80	0,14	1,87	0,15
26,7	6	0,64	0,17	0,94	0,18
33,3	6	1,64	0,15	2,04	0,19
40,0	6	1,17	0,13	1,96	0,20
46,7	6	1,46	0,15	2,11	0,23
53,3	6	0,75	0,13	2,00	0,23
60,0	6	1,52	0,12	2,04	0,23
66,7	6	1,51	0,12	1,89	0,25
73,3	6	0,82	0,12	1,90	0,22
80,0	6	1,35	0,11	1,78	0,24
86,7	6	1,42	0,10	1,80	0,22
93,3	6	1,76	0,16	2,30	0,23

TABELA 4.4. Valores de ERM % obtidos na predição de pressões do ponto de bolha de soluções de açúcares para os modelos COSMO-SAC, UNIQUAC e SAFT-VR. Resultados dos modelos UNIQUAC e SAFT-VR retirados de Baghbanbashi e Pazuki (2014).

Referência dados exp.	Solução	Temperatura (K)	NP	UNIQUAC	SAFT-VR	COSMO-SAC (este trabalho)
(COOKE et al., 2002b)	Frutose	318	9	1,6	1,3	1,6
	Sacarose	298	10	0,4	1,1	4,1
(COOKE et al., 2002a)	Maltose	298	22	0,8	1,8	4,4
		318	14	-	-	6,3
	Glicose	298	29	-	-	2,3
		318	15	-	-	2,9
(TAYLOR; ROWLINSON, 1955)	Glicose	298 - 338	41	5,6	5,8	6,4

UNIQUAC e SAFT-VR do trabalho de Baghbanbashi e Pazuki (2014).

Nas predições do *ELV* isotérmico (Tabela 4.4), foram obtidos ERM um pouco maiores que nos casos isobáricos, entre 1,6 e 6,4 %. Esses erros já eram esperados, pois, conforme relatado pelos autores que deram origem aos pontos experimentais,

existe um erro associado ao método de medição da pressão de bolha, que aumenta conforme a concentração de açúcar na solução aumenta. É bastante provável que as discrepâncias na predição encontradas aqui sejam da mesma magnitude das incertezas associadas aos procedimentos experimentais adotados pelos autores. Mesmo assim, o modelo proposto obteve desvios similares aos modelos UNIQUAC e SAFT-VR, que são baseados em ajuste de seus parâmetros. Os dados de ELV mostrados na Tabela 4.4 são mostrados adicionalmente na forma gráfica nas Figuras 4.8 e 4.9:

### 4.3 Abaixamento do ponto de fusão (*APF*)

Os resultados, expressos através do erro médio relativo em relação a dados experimentais, obtidos para a previsão da temperatura de fusão de soluções aquosas de açúcares estão listados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5. Resultados, em ERM (%), referentes ao abaixamento do ponto de fusão de soluções aquosas de açúcares.

Dados exp.	Solução	NP	ERM (%)
(LERICI et al., 1983)	Frutose	4	0,11
	Sacarose	6	0,25
	Lactose	4	0,09
(AULEDA et al., 2011)	Frutose	7	0,13
	Glicose	7	0,40
	Sacarose	7	0,36

Assim como observado nos resultados de ELV, erros muito pequenos foram obtidos nas previsões feitas pelo COSMO-SAC para a temperatura de fusão de soluções aquosas de açúcares. Representações gráficas dos resultados apresentados na Tabela 4.5 são apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11.

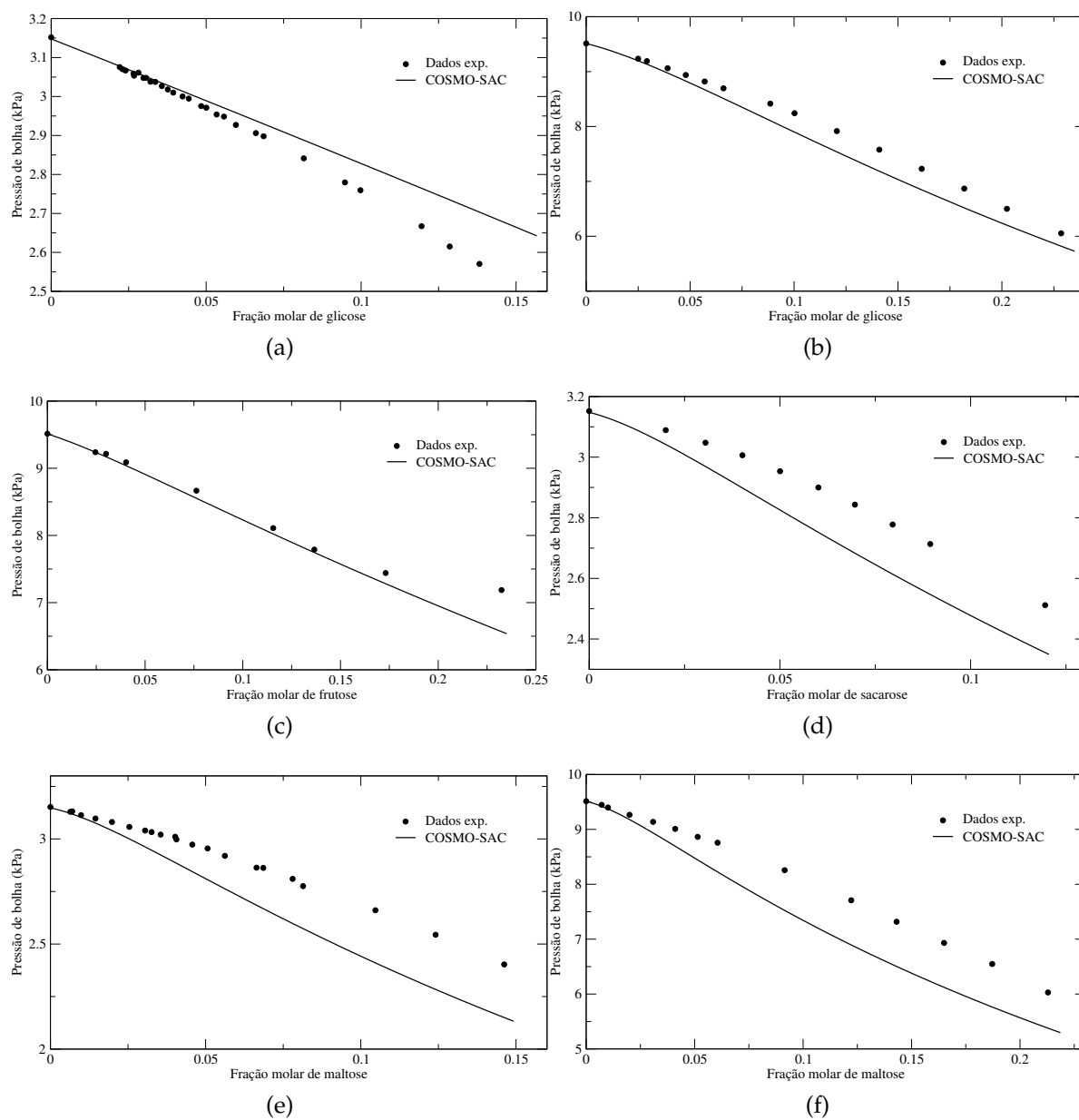


FIGURA 4.8. Curvas de *ELV* isotérmicas para soluções aquosas de (a) glicose a 298 K, (b) glicose a 318 K, (c) frutose a 318 K, (d) sacarose a 298 K, (e) maltose a 298 K e (f) maltose a 318 K. Dados experimentais de Cooke et al. (2002a).

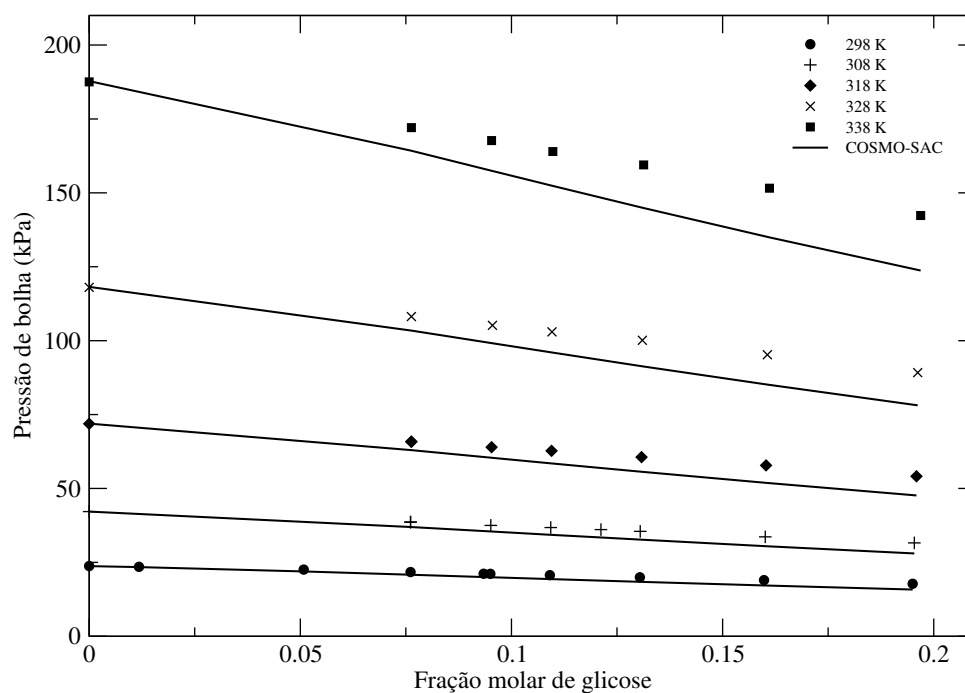


FIGURA 4.9. Curvas de *ELV* isotérmicas para soluções aquosas de glicose a diferentes temperaturas. Dados experimentais de Taylor e Rowlinson (1955)

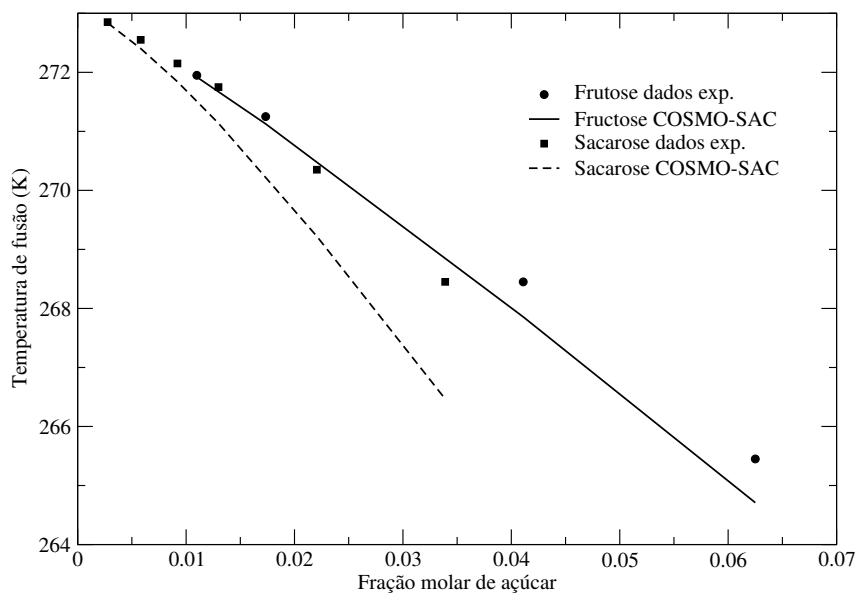


FIGURA 4.10. Curvas de temperatura do ponto de fusão para soluções aquosas de glicose e sacarose. Dados experimentais de Lerici et al. (1983)



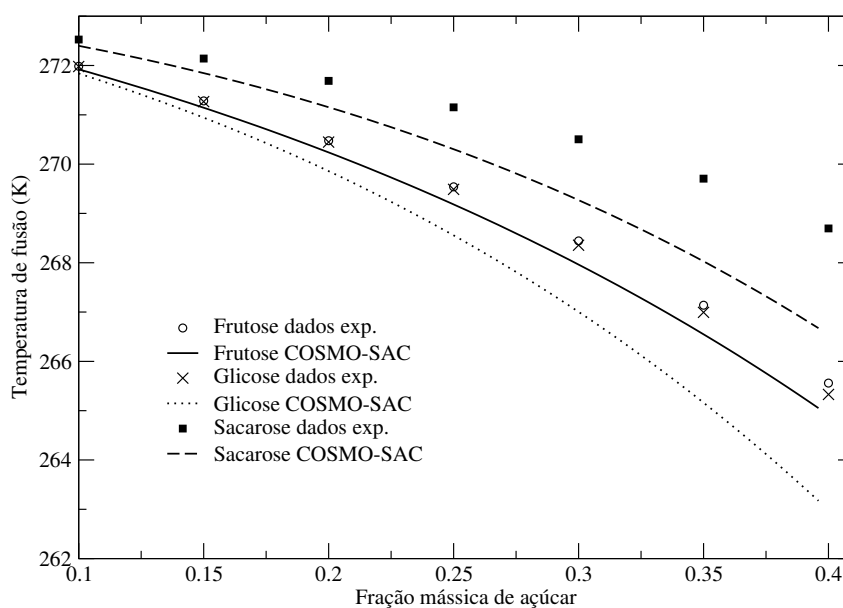


FIGURA 4.11. Curvas de temperatura do ponto de fusão para soluções aquosas de frutose, glicose e sacarose. Dados experimentais de Auleda et al. (2011)

## 4.4 Atividade de água

Resultados de cálculo da atividade de água para soluções de glicose são apresentados na Tabela 4.6 e as representações gráficas estão exibidas adicionalmente nas Figuras 4.12 e 4.13.

TABELA 4.6. Resultados referentes à atividade de água de soluções de glicose expressos em termos de ERM (%).

Dados exp.	Temperatura (K)	NP	ERM (%)
(BHANDARI; BAREYRE, 2003)	298	10	4,4
(BUI et al., 2003)	293	7	3,9
	298	7	4,0
	303	7	4,2
	308	7	4,4

A atividade de água prevista pelo modelo COSMO-SAC teve um erro relativo médio um pouco mais alto que as previsões feitas nas propriedades anteriores, variando entre 3,9 e 4,4 %. Em todos os casos, o modelo COSMO-SAC prevê um  $a_w$  menor que o valor experimental, indicando uma provável superestimação das interações en-

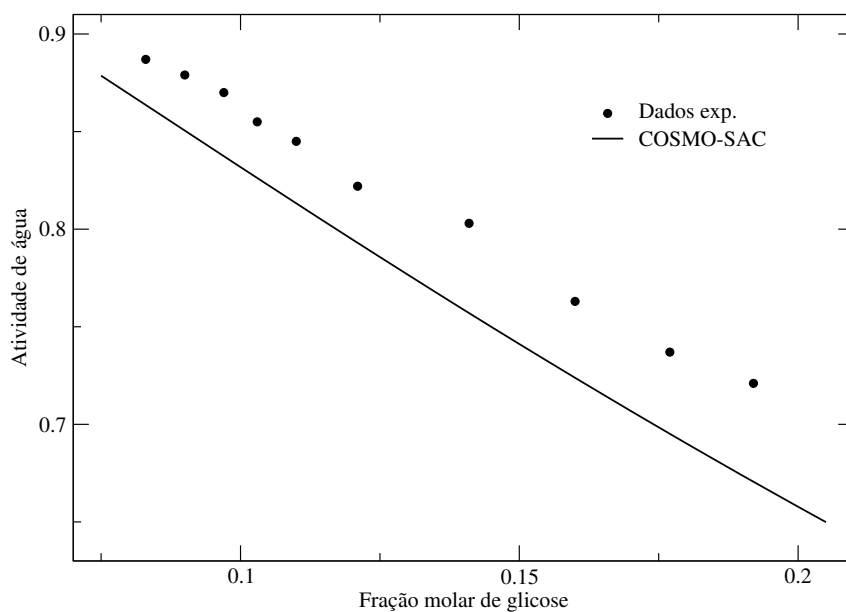


FIGURA 4.12. Curva de atividade de água para soluções aquosas de glicose a 298 K. Dados experimentais de Bhandari e Bareyre (2003)

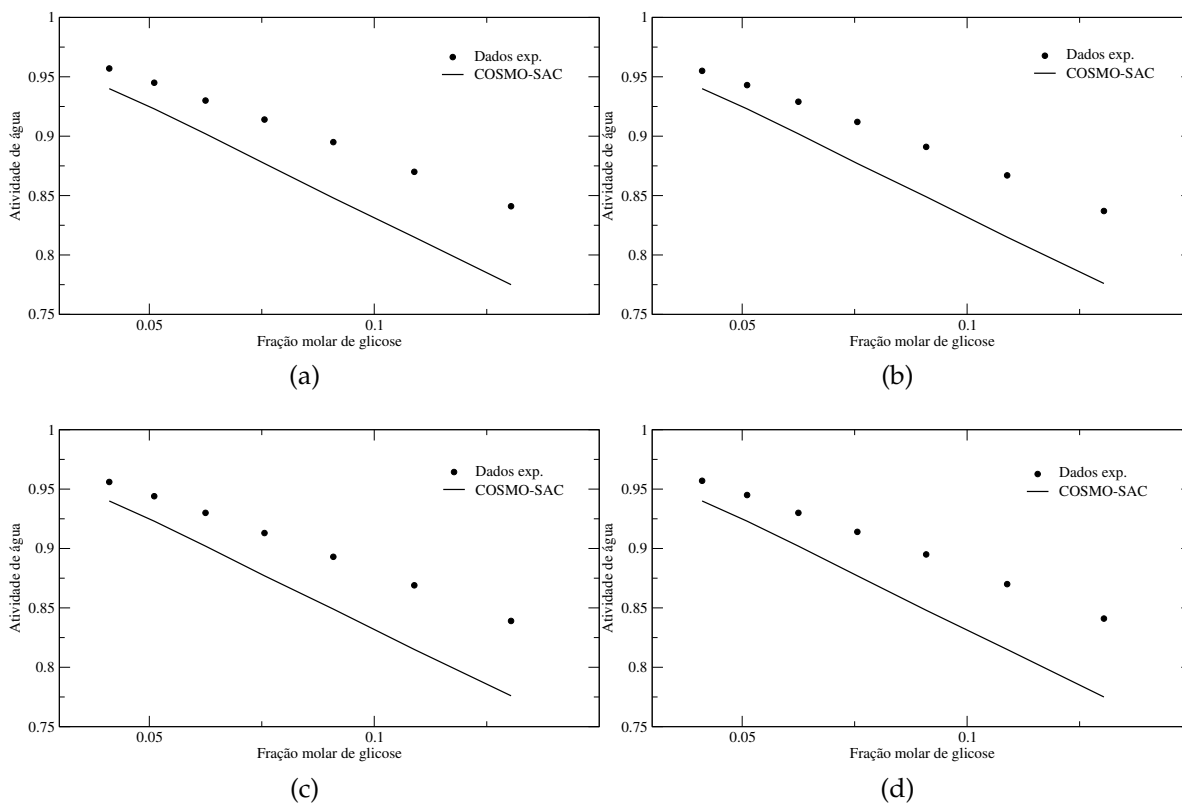


FIGURA 4.13. Curvas de atividade de água soluções aquosas de glicose a (a) 293 K, (b) 298 K, (c) 303 K e (d) 308 K. Dados experimentais de Bui et al. (2003)

tre água e açúcar. Pode-se observar também que não há muita diferença na atividade de água de soluções de glicose calculadas em diferentes temperaturas pelo COSMO-SAC, como pode ser visto na Figura 4.13, entretanto, esse fenômeno se observa também experimentalmente.

## 4.5 Equilíbrio Sólido-Líquido (*ESL*) - Solubilidade

As predições de solubilidade de açúcares em água apresentadas nessa seção incluem resultados utilizando propriedades térmicas de Roos (1993) e Hurтта et al. (2004) (ver Tabela 3.2). Por não existir um consenso no real valor dos parâmetros de fusão dos açúcares, os valores calculados com as propriedades de Hurтта et al. (2004) foram considerados os limites superior e inferior dos resultados obtidos via COSMO-SAC.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram as curvas de solubilidade da glicose e frutose, respectivamente. A linha sólida representa a solubilidade calculada com o modelo COSMO-SAC utilizando as propriedades térmicas de Roos (1993) e as linhas tracejadas são os limites superior e inferior, calculadas utilizando as propriedades térmicas de Hurтта et al. (2004), que resulta em uma *área* de previsão, que é a área hachurada nas Figuras 4.14 e 4.15.

Em relação aos resultados da glicose, os dados experimentais (ALVES et al., 2007; NOWAK et al., 2009) divergem em temperaturas mais baixas. O modelo COSMO-SAC com as propriedades de fusão de Roos (1993) foi capaz de prever a solubilidade da glicose com boa precisão em relação aos dados experimentais ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. As dificuldades na medição de valores confiáveis das propriedades térmicas fica evidente nesse caso, pois se observa que a curva obtida utilizando valores de Roos (1993) não fica entre a faixa dos limites calculados utilizando os valores de Hurтта et al. (2004).

Para o caso da frutose, os dados experimentais (NOWAK et al., 2009; MACEDO; PERES, 2001; CRESTANI et al., 2013) concordam entre os diferentes autores. Enquanto que os dados experimentais sugerem que a frutose é mais solúvel em água do que a glicose, as predições feitas pelo COSMO-SAC foram similares para ambas substâncias.

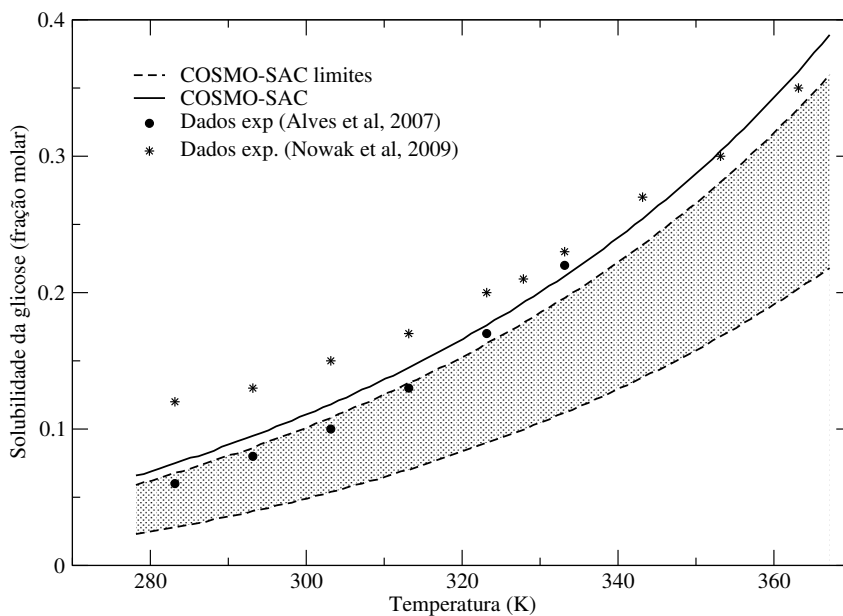


FIGURA 4.14. Solubilidade da glicose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais.

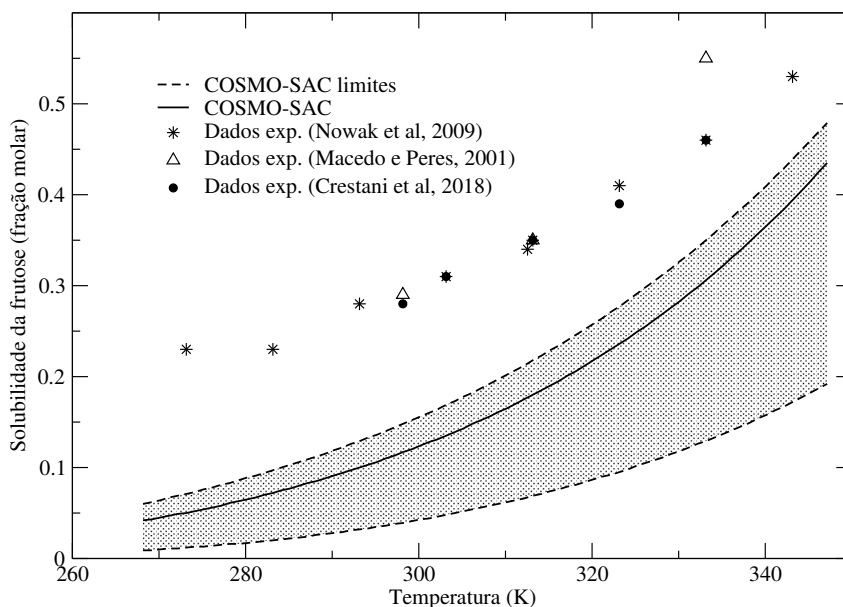


FIGURA 4.15. Solubilidade da frutose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais.

Desse modo, embora em concordância qualitativa nesse caso, o modelo subestima as solubilidades. Isso pode estar relacionado às incertezas nos parâmetros de fusão, que podem originar curvas ainda maiores que o limite superior mostrado na Figura 4.15, ou também devido a mudanças na conformação desse açúcar, como sugere Young et al. (1952), o que requer uma investigação mais aprofundada em trabalhos futuros.

Os resultados referentes à solubilidade da sacarose em água estão ilustrados na Figura 4.16:

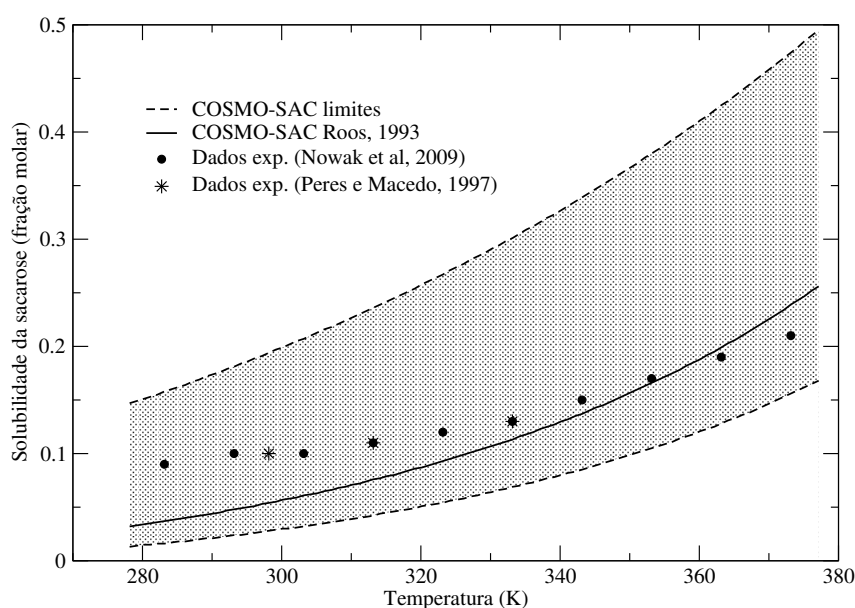


FIGURA 4.16. Solubilidade da sacarose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes propriedades térmicas e comparação com dados experimentais.

Para a sacarose observa-se novamente uma boa concordância entre dados experimentais de diferentes autores (NOWAK et al., 2009; PERES; MACEDO, 1997). A curva de solubilidade calculada com os parâmetros de Roos (1993) ficou bastante próxima dos dados experimentais em temperaturas maiores. As faixas limite obtidas usando os parâmetros de Hurtt et al. (2004) foram mais espaçadas que nos casos anteriores, o que mostra que a taxa de aquecimento é um fator ainda mais sensível na medição das propriedades térmicas da sacarose.

Por fim, os resultados referentes à xilose e à manose estão ilustrados nas Figuras 4.17 e 4.18. Como não foram encontrados na literatura as propriedades térmicas desses açúcares com as taxas de aquecimento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , uma estimativa

desses limites foi feita utilizando como base os valores de Roos (1993) e Hurttá et al. (2004) dos açúcares citados anteriormente. Essas curvas estão representadas por linhas pontilhadas.

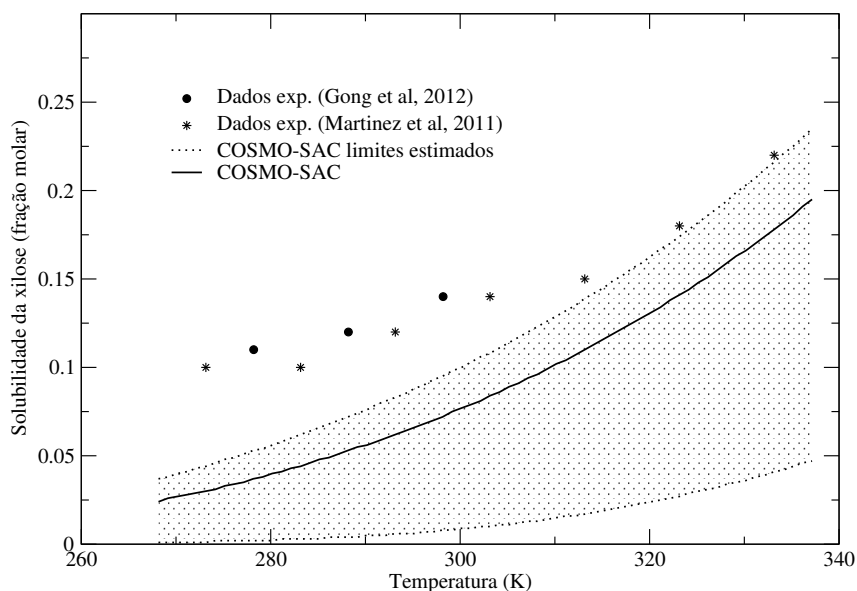


FIGURA 4.17. Solubilidade da xilose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes valores de propriedades térmicas e comparação com dados experimentais.

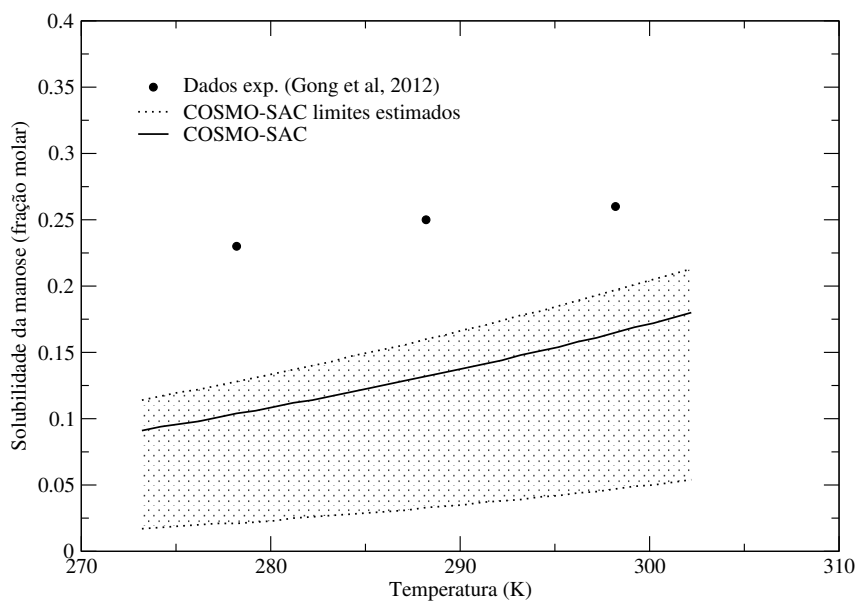


FIGURA 4.18. Solubilidade da manose prevista com o modelo COSMO-SAC, utilizando diferentes valores de propriedades térmicas e comparação com dados experimentais.

Em ambos os casos, observa-se que o modelo conseguiu prever qualitativamente o comportamento da solubilidade desses açúcares com o aumento da temperatura. Entretanto, novamente, o modelo previu solubilidades menores que as reportadas na literatura.

## 4.6 Sucos industriais

Dados de *ELV*, atividade de água e *APF* foram utilizados para avaliar a qualidade de predição do modelo quando aplicado a sucos industriais. A proporção de açúcares considerada como composição de cada material é descrita na Tabela 3.4. Os resultados referentes às curvas de *ELV* estão reportados na Tabela 4.7 e na Figura 4.19.

TABELA 4.7. Resultados de *ELV* para sucos industriais usando COSMO-SAC em pressão atmosférica (101,3 kPa).

Referência	Suco	NP	ERM (%)
(ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 1994)	Beterraba	8	0,96
	Cana de açúcar	8	0,68
(CHEN; CHOU, 1993)	Laranja	7	0,18

Observa-se que, para o suco de laranja, o modelo COSMO-SAC previu temperaturas de bolha um pouco maiores que os valores reportados nos dados experimentais. No caso do suco de beterraba e do suco de cana de açúcar, houve uma maior discrepância entre valores experimentais e calculados, sendo que a curva prevista pelo modelo ficou abaixo dos valores reportados na literatura. Essa diferença pode estar relacionada com a representação dos sucos feita nesse trabalho, que considera que todos sólidos presentes são açúcares, desconsiderando outros sólidos presentes, como, por exemplo, cinzas. Além disso, podem existir erros nas medições dos valores experimentais, visto que nos dados retirados de Abderafi e Bounahmidi (1999), alguns pontos parecem não seguir um comportamento esperado para uma curva de *ELV*.

Entretanto, mesmo com algumas discrepâncias, pode-se observar na Tabela 4.7 que os ERM ficaram abaixo de 1 %, mostrando que o modelo é adequado para o cálculo dessa propriedade.

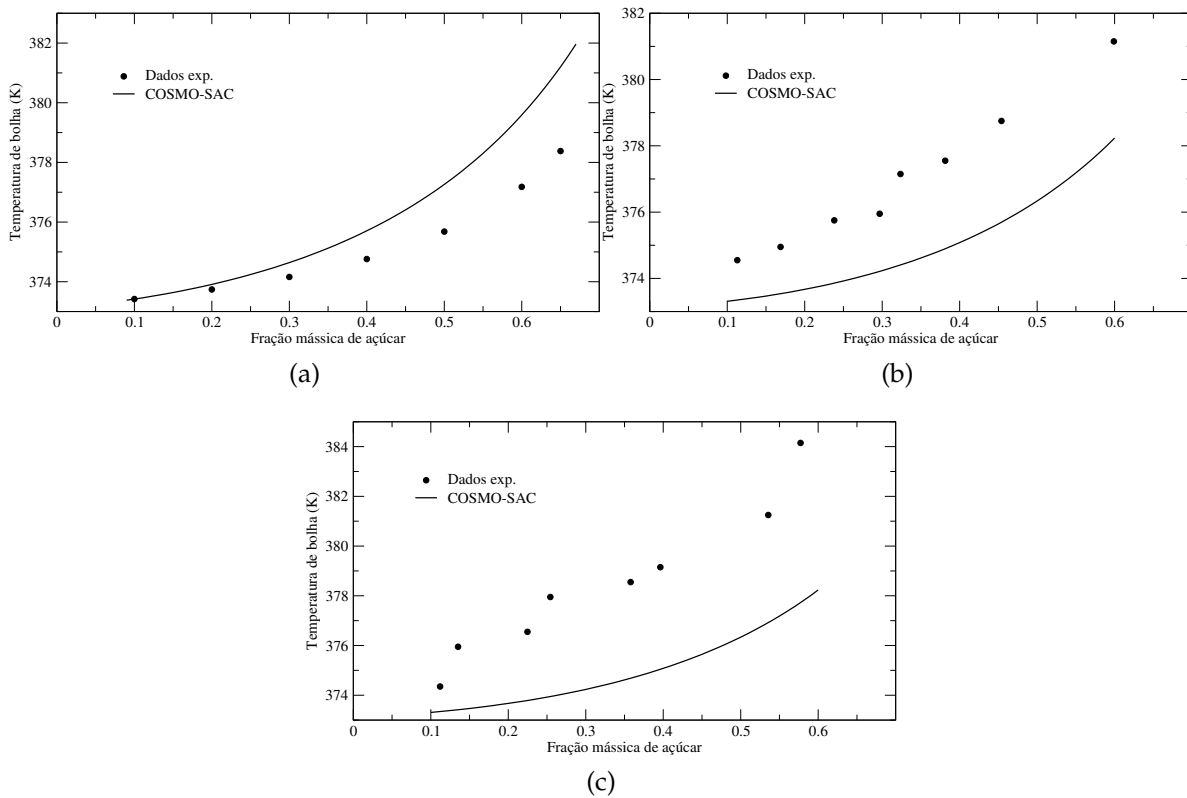


FIGURA 4.19. Curvas de *ELV* em pressão atmosférica para suco de (a) laranja. Dados experimentais de Chen e Chou (1993). (b) Cana de açúcar. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1999). (c) Beterraba. Dados experimentais de Abderafi e Bounahmidi (1999).

Os resultados referentes à atividade de água em sucos industriais estão reportados na Tabela 4.8 e Figura 4.20.

TABELA 4.8. Resultados de preciação de atividade de água para sucos com COSMO-SAC a 298 K.

Referência	Suco	NP	ERM (%)
(SANCHEZ, 1999)	Laranja	6	1,07
	Tangerina	6	1,01
	Toranja	6	1,43
(MOURA, 1998)	Tangerina	10	1,22
	Abacaxi	10	1,00

A Figura 4.20 mostra que o modelo COSMO-SAC consegue captar qualitativa-



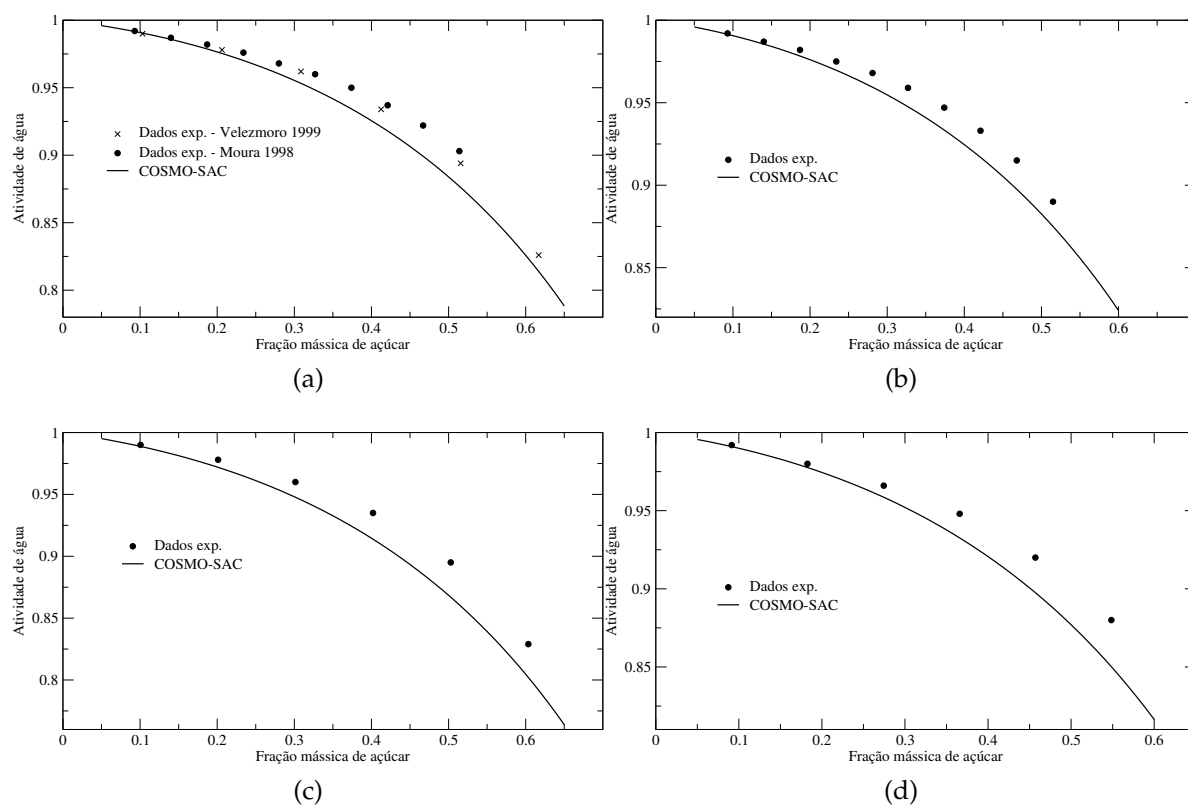


FIGURA 4.20. Atividade de água a 298 K em função da fração mássica de açúcar para suco de (a) tangerina. Dados experimentais Moura (1998), Sanchez (1999). (b) Abacaxi. Dados experimentais Moura (1998). (c) Laranja. Dados experimentais Sanchez (1999). (d) Toranja. Dados experimentais de Sanchez (1999).

mente e quantitativamente as curvas de atividade de água em função da fração mássica de açúcar para os quatro sucos estudados. Em todos os casos, o modelo previu uma atividade de água menor que o valor reportado na literatura, o que mostra que o modelo pode estar superestimando levemente (com erros próximos de 1 %, conforme mostra a Tabela 4.8) as interações entre a água e as moléculas de açúcar.

Finalmente, os resultados referentes ao abaixamento do ponto de fusão estão reportados na Tabela 4.9 e na Figura 4.21.

TABELA 4.9. Resultados de APF para sucos.

Referência	Suco	NP	ERM (%)
(AULEDA et al., 2011)	Maçã	7	0,13
	Pêra	7	0,15
	Pêssego	7	0,12

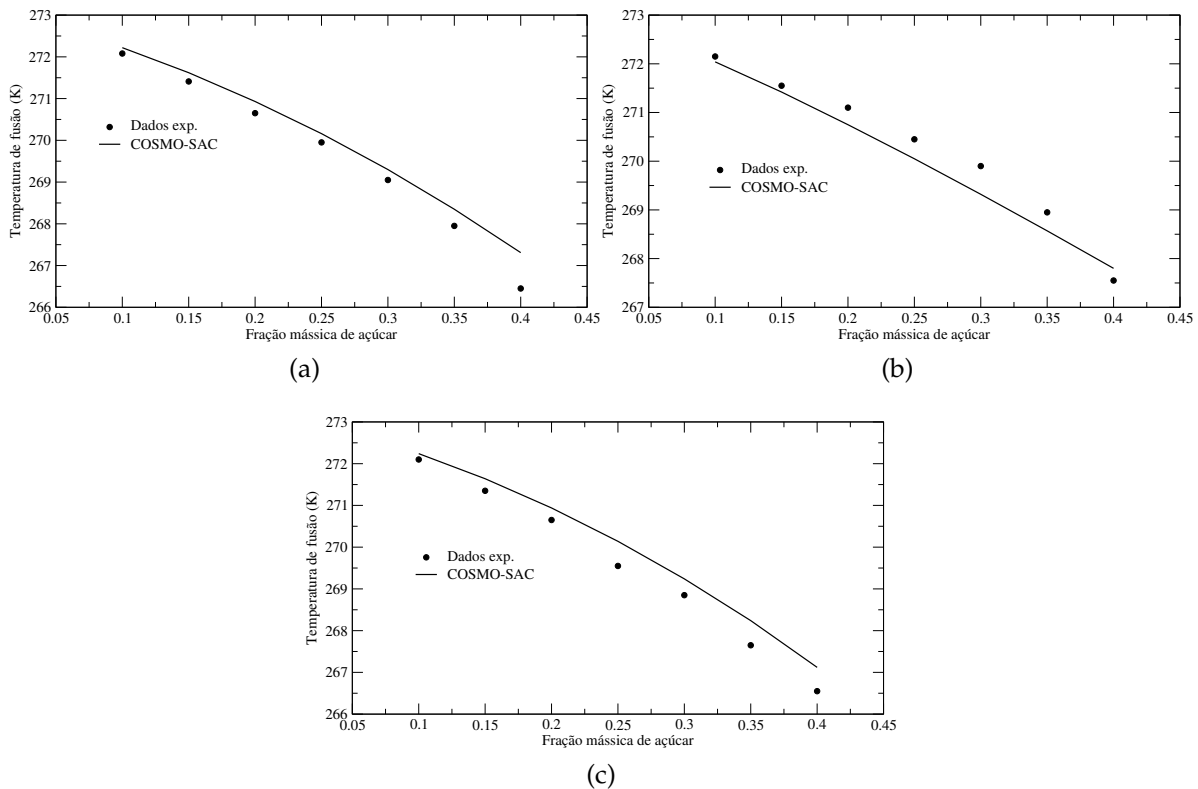


FIGURA 4.21. Temperatura de fusão (K) em função da fração mássica de açúcar para suco de (a) maçã, (b) pêsego, (c) pera. Dados experimentais de Auleda et al. (2011).

O cálculo da temperatura de fusão feito pelo modelo COSMO-SAC ficou muito próximo dos valores experimentais, com erros variando entre 0,12 e 0,15 %, conforme mostra a Tabela 4.9. Na Figura 4.21, observa-se que as curvas previstas pelo modelo e as curvas experimentais praticamente coincidem.

## 4.7 Isotermas de sorção em alimentos

Isotermas de sorção de alimentos foram calculadas de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 3.

A Tabela 4.10 mostra o valor do parâmetro  $X_m$  ajustado para cada alimento estudado, utilizando um único ponto de umidade e de  $a_w$ . Na mesma tabela é apresentado e o erro relativo médio obtido com as previsões de isoterma de sorção com o modelo COSMO-SAC associado ao modelo BET.

TABELA 4.10. Valores de  $X_m$  utilizados no cálculo de isotermas de sorção e erro médio relativo encontrado nas predições com COSMO-SAC+BET.

	T (°C)	$X_m$	ERM (%)
Batata	65	5,5	26,8
Batata doce	40	6,1	22,5
Castanha portuguesa	50	5,3	12,4
Cebola	30	4,1	17,3
Cenoura	30	13,0	22,8
Damasco	30	3,3	14,2
Farinha de trigo	65	5,2	22,3
Maçã	45	12,9	27,9
Mandioca	30	5,7	6,7
Manga	40	6,8	18,4
Marmelo	65	5,2	23,0
Milho	25	5,8	11,6
Nêspira	50	3,9	23,9
Painço	40	6,9	15,9
Pimenta verde	60	2,6	18,9
Pimenta vermelha	30	6,0	13,8
Tomate	60	10,7	23,7
Uva	60	7,1	13,7
Uva passa	30	4,6	14,5

Algumas isotermas estão ilustradas abaixo mostrando as curvas calculadas com o modelo COSMO-SAC puro (linha tracejada) e a combinação do COSMO-SAC com o modelo de sorção BET (linha cheia) usando a metodologia estudada neste trabalho.

Nas Figuras 4.22 a 4.32 observa-se que o modelo conseguiu captar qualitativamente o comportamento das isotermas para diversos alimentos, apesar de valores de ERM mais elevados, entre 6,7 % e 27,9 %. Na maioria dos casos, a metodologia prevê bem a isoterma em uma região de  $a_w$  entre 0 e 0,5 e, no restante da curva,  $a_w$  menores que os valores encontrados experimentalmente são obtidos, mostrando que o modelo superestima as interações entre a água e o açúcar.

De modo geral, obteve-se bons resultados para alimentos ricos em açúcares, o

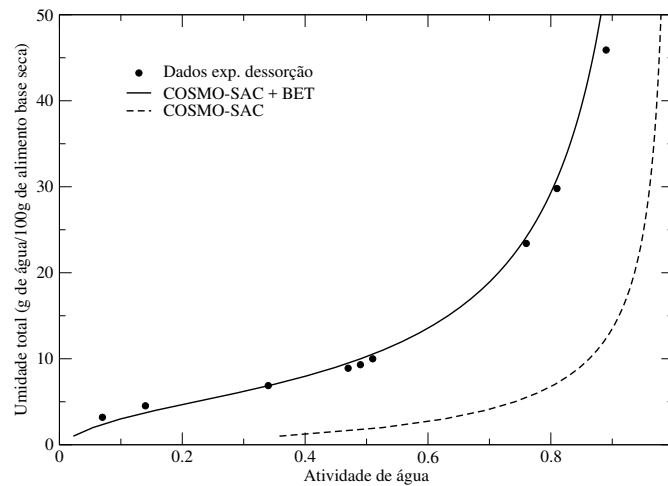


FIGURA 4.22. Isotherma de sorção da castanha portuguesa a 50°C. Dados experimentais de Vázquez et al. (2001).

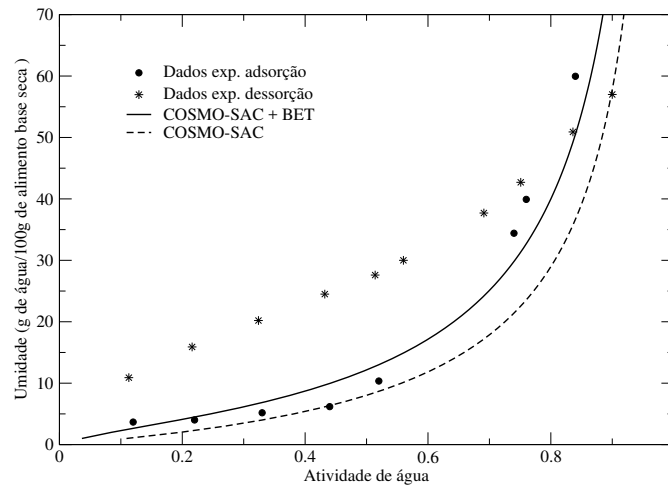


FIGURA 4.23. Isotherma de sorção da cebola a 30°C. Dados experimentais de Adam et al. (2000) (●) e Kiranoudis et al. (1993) (\*).

que já era esperado, pois os testes realizados anteriormente comprovam que o modelo é eficaz na representação destes sistemas. Alimentos pouco ricos em açúcares também foram bem representados, entretanto, como nesses casos a água está predominantemente adsorvida, a contribuição do COSMO-SAC é reduzida.

A respeito dos elevados valores ERM, algumas considerações podem ser feitas. Existem fontes de erro intrínsecas à modelagem proposta, que são:

- açúcares sempre estão dissolvidos, mesmo em valores baixos de umidade;
- a escolha do  $X_m$  depende de pelo menos um dado experimental, o qual

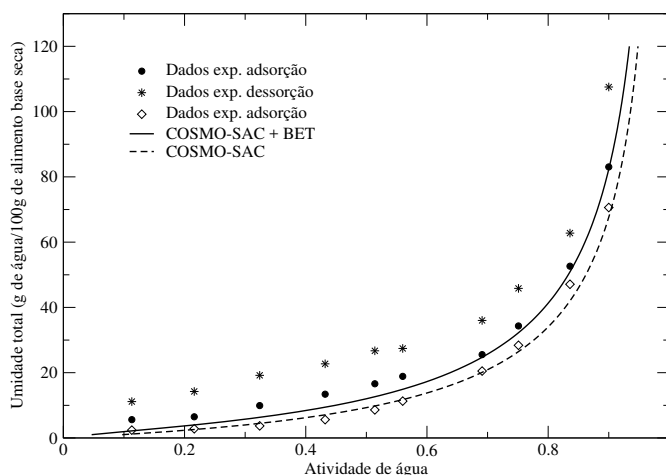


FIGURA 4.24. Isoterma de sorção do damasco a 30°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004) (●, \*) e Maroulis et al. (1988) (◇).

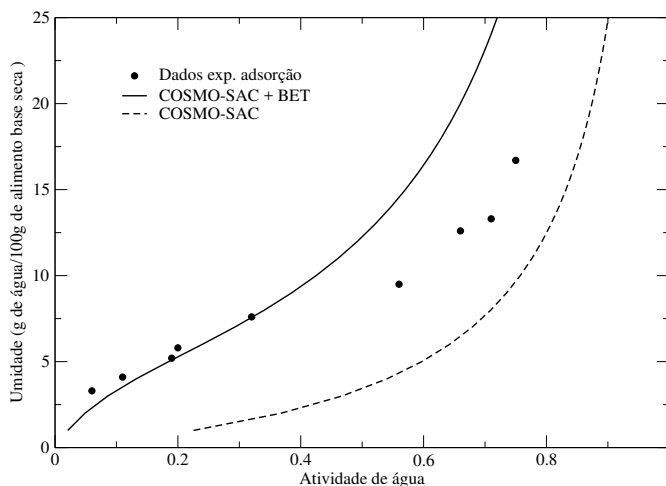


FIGURA 4.25. Isoterma de sorção da farinha de trigo a 65°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2010).

poderá conter erro de medição;

- o modelo desconsidera outros componentes solúveis em água, como aminoácidos e sais.

Existem também, fontes de erro externas associadas aos dados experimentais utilizados, que são:

- os dados de sorção e de composição do alimento provêm de fontes diferentes, podendo inclusive se tratar de variedades diferentes do mesmo alimento;

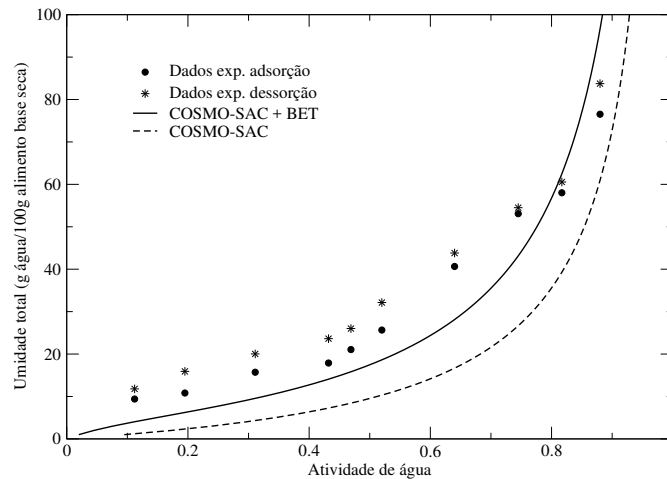


FIGURA 4.26. Isoterma de sorção da maçã a 45°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004).

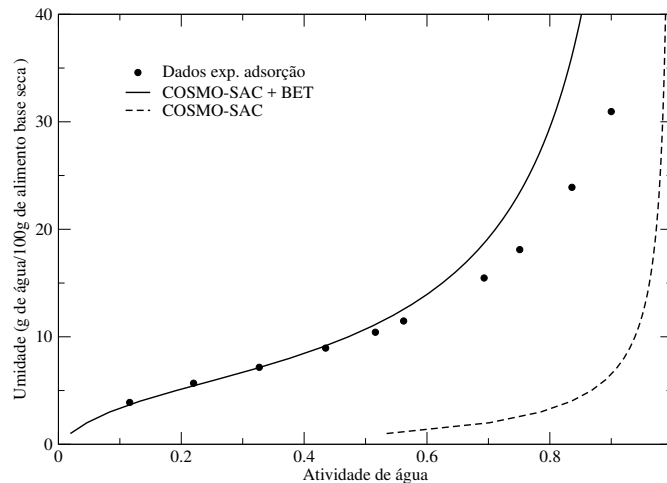


FIGURA 4.27. Isoterma de sorção da mandioca a 30°C. Dados experimentais de Koua et al. (2014).

- dados de sorção de um mesmo alimento divergem entre autores diferentes;
- as divergências entre as curvas de adsorção e dessorção podem estar associadas a erros na condução dos experimentos, no qual não foi esperado tempo suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido.

Apesar do COSMO-SAC ser um modelo preditivo, sua associação com o BET faz com que esse método seja dependente de dados experimentais para a obtenção do parâmetro  $X_m$ . É de interesse prático que seja necessária a menor quantidade possível de pontos para que uma isoterma de sorção seja calculada. Nesse estudo, foi proposto que seja utilizado apenas um ponto de  $a_w$ , mais próximo de 0,3. Caso a medição desse

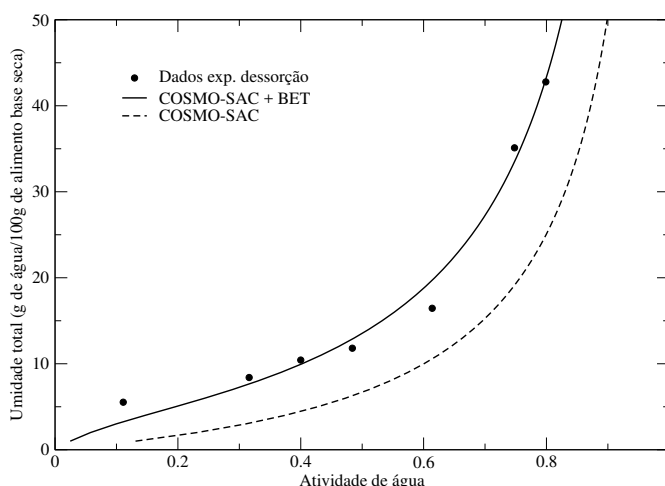


FIGURA 4.28. Isoterma de sorção da manga a 40°C. Dados experimentais de Akoy e Hörsten (2013).

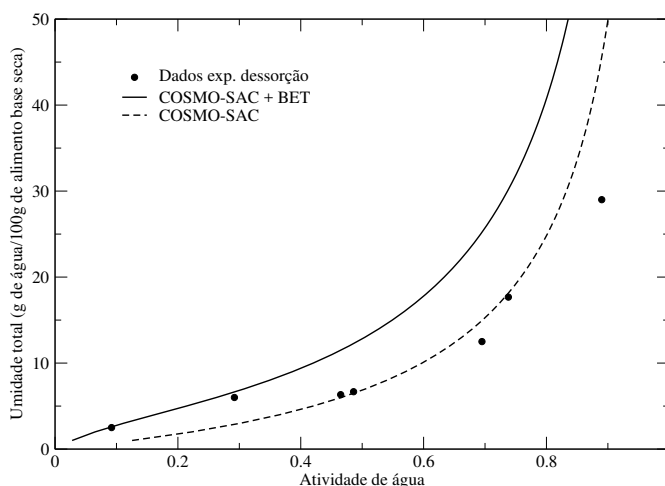


FIGURA 4.29. Isoterma de sorção do marmelo a 65°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2008).

ponto não seja bem feita, o erro pode se propagar ao longo de toda a curva. Na Figura 4.29 o ponto experimental com  $a_w$  mais próximo de 0,3 parece estar levemente acima da tendência da curva da isoterma. Nesse caso, o cálculo da isoterma utilizando apenas o COSMO-SAC e considerando que toda a água do alimento está em solução foi mais eficaz na predição. Um melhor resultado poderia ser alcançado calculando um  $X_m$  através da regressão com mais pontos experimentais em uma região de  $a_w$  entre 0,1 e 0,5 – região na qual a água está predominantemente adsorvida.

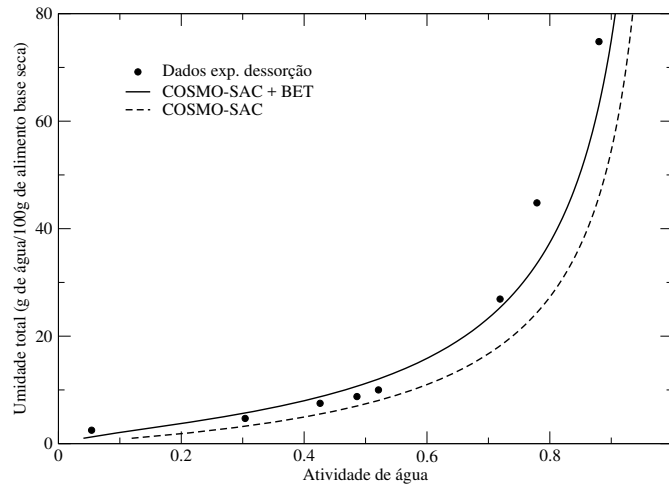


FIGURA 4.30. Isoterma de sorção da nêpera a 50°C. Dados experimentais de Moreira et al. (2008).

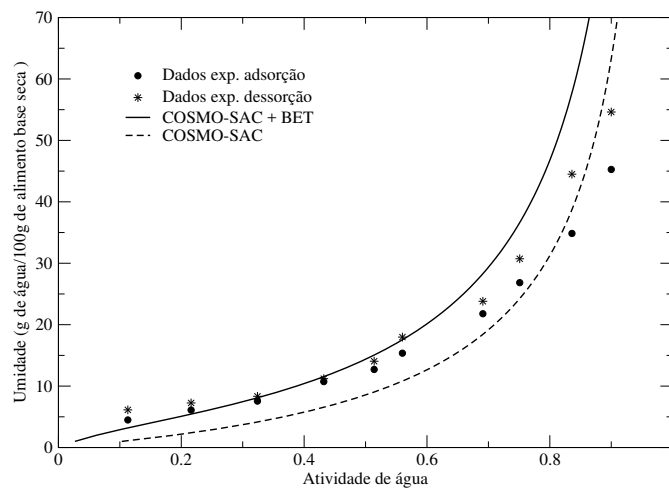


FIGURA 4.31. Isoterma de sorção da pimenta vermelha a 60°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004).



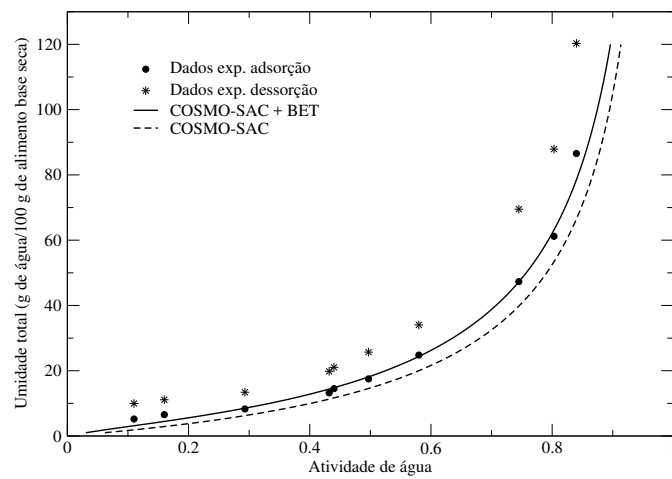


FIGURA 4.32. Isoterma de sorção da uva a 60°C. Dados experimentais de Kaymak-Ertekin e Gedik (2004).



# Capítulo 5

## Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

O modelo preditivo de coeficiente de atividade COSMO-SAC foi utilizado para o cálculo de curvas de equilíbrio de fases de sistemas de açúcares. Uma mesma parametrização foi utilizada para todos os testes realizados. Uma única conformação foi escolhida para representar cada açúcar. Foram utilizados dados de equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio sólido-líquido, atividade de água e abaixamento do ponto de fusão de soluções binárias, ternárias e quartenárias de açúcares para validação dos resultados obtidos. O modelo também foi utilizado para o cálculo de propriedades termodinâmicas de sucos industriais. Além disso, o modelo COSMO-SAC foi utilizado em conjunto com o modelo de sorção BET para a previsão de isothermas de sorção de alimentos.

Com base nos resultados obtidos e apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o modelo COSMO-SAC apresentou um bom desempenho na predição dos valores de temperatura de bolha, atividade de água e abaixamento do ponto de fusão de soluções de açúcares e sucos industriais, apresentando erros relativos médios baixos. Erros um pouco mais significativos foram encontrados nos resultados de temperatura de bolha de alguns sucos industriais, mas que, pelos resultados gráficos, indicam estar relacionados a erros experimentais na medição da temperatura do equilíbrio.

O cálculo de solubilidade de açúcares em água pôde ser validado apenas qualitativamente, devido a uma grande incerteza no valor correto das propriedades térmicas dos açúcares, necessárias para o cálculo. Com os valores máximo e mínimo encontra-

dos na literatura para o calor e a temperatura de fusão, foi determinada uma faixa de possíveis valores de solubilidade calculada. Alguns dados experimentais ficaram dentro dessa faixa de predição e outros não, deixando incertezas na qualidade dos cálculos e nos próprios dados utilizados para comparação.

Em relação aos resultados relativos às isotermas de sorção, a metodologia proposta obteve qualitativamente bons resultados. Os melhores foram obtidos para alimentos ricos em açúcares e, para os demais, o modelo retornou valores de  $a_w$  menores do que os documentados na literatura.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o COSMO-SAC possui um grande potencial para o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas com açúcares. Além de fornecer bons resultados, ele possui a vantagem de ser um modelo preditivo, podendo prever curvas de sistemas onde não existam dados experimentais disponíveis.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Algumas investigações podem ser realizadas para ampliar a aplicabilidade do modelo COSMO-SAC. Um estudo mais aprofundado das reações de isomerismo conformacional dos açúcares poderia ser realizado, não apenas para melhorar os resultados já encontrados nesse trabalho, mas também para poder incluir sistemas com outros solventes, como por exemplo, álcool etílico. Esse solvente é utilizado em processos de cristalização, pois açúcares são menos solúveis em álcoois do que em água – entretanto a molécula do açúcar pode assumir conformações bem diferentes nessa condição.

Além disso, poderia ser feito um estudo para a determinação com mais exatidão das propriedades térmicas dos açúcares. Por ser um material com diferentes formas cristalinas e que se decompõe, uma revisão de metodologias convencionais ou um novo método poderia ser proposto para essa determinação e, com esses valores, um novo estudo de solubilidades com o modelo COSMO-SAC seria viabilizado.

A determinação das isotermas de sorção é a parte do trabalho que requer mais estudos aprofundados. Primeiro, é necessário que o modelo consiga determinar a so-

lubilidade do açúcar com melhor exatidão. Para obter melhores resultados, as análises de composição e de obtenção da isoterma de sorção devem feitas com o *mesmo* alimento. A composição deverá considerar outros componentes solúveis presentes nos alimentos, como aminoácidos e sais. Finalmente, um método para a *cálculo* do  $X_m$ , ao invés de obtê-lo experimentalmente, poderia tornar o modelo totalmente preditivo.



## Referências Bibliográficas

- ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. *Sect. Title Phase Equilibriums, Chem. Equilibriums, Solut.*, v. 93, p. 337–351, 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)87017-9](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(94)87017-9)>.
- ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and estimation of vapor-liquid equilibrium for industrial sugar juice using the Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 162, n. 1-2, p. 225–240, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00184-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00184-3)>.
- ABED, Y.; GABAS, N.; DELIA, M. L.; BOUNAHMIDI, T. Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-glucose and water-sucrose fructose, and predictions with UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.*, v. 73, n. 1-2, p. 175–184, 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85047-C](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(92)85047-C)>.
- ABRAMS, S.; PRAUSNITZ, J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscibles systems. *AIChE J.*, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210115>>.
- ADAM, E.; MUHELBAUER, W.; ESPER, A.; WOLF, W.; SPIESS, W. Effect of Temperature on Water Sorption Equilibrium of Onion. *Drying Technology*, v. 18, n. 9, p. 2117–2129, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/07373930008917829>>.
- AKOY, E. O. M.; HÖRSTEN, D. V. Moisture sorption isotherms of mango slices. *International Journal of Agricultural and Food Science*, v. 3, n. 2, p. 164–170, 2013.
- AL-MUHTASEB, A.; MCMINN, W.; MAGEE, T. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Food Bioprod. Process.*, v. 80, n. 2, p. 118–128, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1205/09603080252938753>>.
- ALAVI, T.; PAZUKI, G.; RAISI, A. Solubility of Fructose in Water-Ethanol and Water-Methanol Mixtures by Using H-Bonding Models. *J. Food Sci.*, v. 79, n. 5, p. 839–848, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/1750-3841.12441>>.
- ALVES, L. A.; Almeida E Silva, J. B.; GIULIETTI, M. Solubility of D-glucose in water and ethanol/water mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, n. 6, p. 2166–2170, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je700177n>>.

- ANDERSON, R. B. Modifications of the brunauer, emmett and teller equation. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 68, n. 4, p. 686–691, 1946. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01208a049>>.
- ANDRADE, R.; PÉREZ, C. E. Models of sorption isotherms for food : Uses and limitations. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, v. 18, n. 3, p. 325–334, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10295-010-0812-8>>.
- AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E. Estimation of the freezing point of concentrated fruit juices for application in freeze concentration. *J. Food Eng.*, Elsevier Ltd, v. 105, n. 2, p. 289–294, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.035>>.
- BAGHBANBASHI, M.; PAZUKI, G. A new hydrogen bonding local composition based model in obtaining phase behavior of aqueous solutions of sugars. *J. Mol. Liq.*, v. 195, p. 47–53, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.028>>.
- BHANDARI, B.; BAREYRE, I. Estimation of crystalline phase present in the glucose crystal-solution mixture by water activity measurement. *LWT - Food Sci. Technol.*, v. 36, p. 729–733, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0023-6438\(03\)00086-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0023-6438(03)00086-0)>.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>>.
- BUI, A.; NGUYEN, H.; JOACHIM, M. Prediction of water activity of glucose and calcium chloride solutions. *J. Food Eng.*, v. 57, n. 7, p. 243–248, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00304-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00304-7)>.
- CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. *Fluid Phase Equilib.*, v. 105, n. 1, p. 1–25, 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02604-Y](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(94)02604-Y)>.
- CHEN, J. C. P.; CHOU, C. *Cane Sugar Handbook. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- COOKE, S. A.; JONSDOTTIR, S. O.; WESTH, P. A thermodynamic study of glucose and related oligomers in aqueous solution: Vapor pressures and enthalpies of mixing. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, n. 5, p. 1185–1192, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je025509j>>.
- COOKE, S. A.; JÓNSDÓTTIR, S. Ósk; WESTH, P. The vapour pressure of water as a function of solute concentration above aqueous solutions of fructose, sucrose, raffinose, erythritol, xylitol, and sorbitol. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 34, n. 10, p. 1545–1555, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00172-6)>.



- CRESTANI, C. E.; BERNARDO, A.; COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. Fructose Solubility in Mixed (Ethanol + Water) Solvent: Experimental Data and Comparison among Different Thermodynamic Models. *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, n. 11, p. 3039–3045, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je400471m>>.
- DERR, E. L.; DEAL, C. Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters. *Chem. E. Symp*, v. 1, n. 32, p. 3–40, 1969.
- DTU. *DTU Fooddata*. 2018. Disponível em: <<https://frida.fooddata.dk/?lang=en>>.
- 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.16194>>.
- FLOOD, A. E.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T. Mutarotation of D-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallisation. *Carbohydr. Res.*, v. 288, p. 45–56, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(96\)00099-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(96)00099-7)>.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690210607>>.
- 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie901947m>>.
- GRAY, M. C.; CONVERSE, A. O.; WYMAN, C. E. Sugar monomer and oligomer solubility: Data and predictions for application to biomass hydrolysis. *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, v. 105, n. 1-3, p. 179–194, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1385/ABAB:105:1-3:179>>.
- GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Estimation of equilibrium properties in formulation or processing of liquid foods. *Food Chem.*, v. 82, n. 1, p. 41–49, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00535-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00535-6)>.
- HURTTA, M.; PITKÄNEN, I.; KNUUTINEN, J. Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. *Carbohydr. Res.*, v. 339, n. 13, p. 2267–2273, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2004.06.022>>.
- JÓNSDÓTTIR, S. Ó.; RASMUSSEN, P. Phase equilibria of carbohydrates in polar solvents. *Fluid Phase Equilib.*, v. 158-160, p. 411–418, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00078-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00078-3)>.
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Sci. Technol.*, v. 37, n. 4, p. 429–438, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.10.012>>.
- KESLER, M. G.; LEE, B. I. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChE J.*, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.690210313>>.

- KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane , energy cane , and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, v. 38, n. 7, p. 803–807, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10295-010-0812-8>>.
- KIRANOUDIS, C.; MAROULIS, Z.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Equilibrium moisture-content and heat of desorption of some vegetables. *J. Food Eng.*, v. 20, n. 1, p. 55–74, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0260-8774\(93\)90019-G](https://doi.org/10.1016/0260-8774(93)90019-G)>.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j100007a062>>.
- KLAMT, A.; SCHÜRMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/P29930000799>>.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica Para Engenharia Química*. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. ISBN 9788521615309.
- KOUA, B. K.; KOFFI, P. M. E.; GBAHA, P.; TOURE, S. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (manihot esculenta). *J. Food Sci. Technol.*, v. 51, n. 9, p. 1711–1723, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13197-012-0687-y>>.
- KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; NAGAHAMA, K. Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model. *Fluid Phase Equilib.*, v. 130, n. 1-2, p. 117–132, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03209-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03209-8)>.
- LEE, J. W.; THOMAS, L. C.; SCHMIDT, S. J. Can the thermodynamic melting temperature of sucrose, glucose, and fructose be measured using rapid-scanning differential scanning calorimetry (DSC)? *J. Agric. Food Chem.*, v. 59, n. 7, p. 3306–3310, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jf104852u>>.
- LERICI, C. R.; PIVA, M.; ROSA, M. D. Water Activity and Freezing Point Depression of Aqueous Solutions and Liquid Foods. *J. Food Sci.*, v. 48, n. 6, p. 1667–1669, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb05056.x>>.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie001047w>>.
- MACEDO, E.; PERES, A. 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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie0102596>>.

- MAPLE, S. R.; ALLERHAND, A. Detailed Tautomeric Equilibrium of Aqueous D-Glucose. Observation of Six Tautomers by Ultrahigh Resolution Carbon-13 NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 109, n. 10, p. 3168–3169, 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00244a063>>.
- MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *J. Food Eng.*, v. 7, n. 1, p. 63–78, 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0260-8774\(88\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0260-8774(88)90069-6)>.
- 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. *Chem. Prod. Process Model.*, v. 6, n. 1, p. 1–20, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2202/1934-2659.1529>>.
- MAXIMO, G. J.; MEIRELLES, A. J.; BATISTA, E. a.C. Boiling point of aqueous d-glucose and d-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method. *Fluid Phase Equilib.*, Elsevier B.V., v. 299, n. 1, p. 32–41, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.018>>.
- MOHAN, M.; GOUD, V. V.; BANERJEE, T. Solubility of glucose, xylose, fructose and galactose in ionic liquids: Experimental and theoretical studies using a continuum solvation model. *Fluid Phase Equilib.*, Elsevier B.V., v. 395, p. 33–43, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.020>>.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M.; PRIETO, D. Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Ind. Crops Prod.*, v. 32, n. 3, p. 252–257, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.021>>.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *J. Food Eng.*, v. 88, n. 4, p. 514–521, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.03.011>>.
- MOURA, S. C. S. R. d. Estudo da atividade de água e da condutividade elétrica em sucos concentrados de frutas tropicais. Departamento de Engenharia de Alimentos, 1998.
- MULLINS, E.; LIU, Y. a.; GHADERI, A.; FAST, S. D. Sigma Profile Database for Predicting Solid Solubility in Pure and Mixed Solvent Mixtures for Organic Pharmacological Compounds with COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 5, p. 1707–1725, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie0711022>>.
- NOWAK, J.; POPLEWSKA, I.; ANTOS, D.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Adsorption behaviour of sugars versus their activity in single and multicomponent liquid solutions. *J. Chromatogr. A*, v. 1216, n. 50, p. 8697–8704, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.043>>.

- OSWIN, C. R. The kinetics of package life. iii. the isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, v. 65, p. 419 – 421, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jctb.5000651216>>.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/i160057a011>>.
- PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: Correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. *Fluid Phase Equilib.*, v. 123, n. 1-2, p. 71–95, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(96\)03046-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(96)03046-4)>.
- 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 Equilib.*, v. 139, n. 139, p. 47–74, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00196-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00196-9)>.
- PEROZIN, D.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A. Modeling of phase equilibria for aqueous solutions of sugars using a cubic equation of state. *J. Food Process Eng.*, v. 30, n. 5, p. 593–606, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2007.00132.x>>.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. d. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Upper Saddle River, New Jersey 07458: Prentice Hall PTR, 1999. ISBN 0139777458.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690140124>>.
- ROOS, Y. Melting and glass transitions weight carbohydrates of low molecular. *Carbohydr. Res.*, v. 238, p. 39–48, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)87004-C](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(93)87004-C)>.
- SALDAÑA, M. D.; ALVAREZ, V. H.; HALDAR, A. Solubility and physical properties of sugars in pressurized water. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 55, p. 115–123, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.06.016>>.
- SANCHEZ, C. E. V. *Estudo da atividade de água e da condutividade elétrica em sucos concentrados de frutas tropicais*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Alimentos, 1999.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1999. ISBN 978-0-471-661740-0.
- SHALLENBERGER, R. S. Intrinsic chemistry of fructose. *Pure Appl. Chem.*, v. 50, n. 11-12, p. 1409–1420, 1978. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1351/pac197850111409>>.

- SOARES, R. D. P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie102087p>>.
- SPILOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 173, n. 1, p. 39–55, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00387-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00387-3)>.
- SRISA-NGA, S.; FLOOD, A. E. Mutarotation Rates and Equilibrium of Simple Carbohydrates. *Asian Pacific Confed. Chem. Eng. Congr. Progr. Abstr.*, v. 113, n. 133, p. 1–10, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.11491/apcche.2004.0.110.0>>.
- STARZAK, M.; MATHLOUTHI, M. Temperature dependence of water activity in aqueous solutions of sucrose. *Food Chem.*, n. 3, p. 346–370, jun 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.052>>.
- STAUDT, P. B.; KECHINSKI, C. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; SOARES, R. d. P.; CARDOZO, N. S. M. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *J. Food Eng.*, Elsevier Ltd, v. 114, n. 1, p. 139–145, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.016>>.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV2: a cubic equation of state for accurate vapor - liquid equilibria calculations. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 64, n. October, p. 820–826, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.5450640516>>.
- TAYLOR, J. B.; ROWLINSON, J. S. The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. *Trans. Faraday Soc.*, v. 51, n. 0, p. 1183–1192, 1955. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9555101183>>.
- TSAVAS, P.; VOUSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Phase Equilibrium Calculations in Aqueous and Nonaqueous Mixtures of Sugars and Sugar Derivatives with a Group-Contribution Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, n. 26, p. 8391–8399, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie049353n>>.
- VAGENAS, G. K.; MARINOS-KOURIS, D. Use of the Wilson equation for the prediction of the sorptional equilibrium of sugar-based foodstuffs. *Fluid Phase Equilib.*, v. 78, p. 191–207, 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)87034-K](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(92)87034-K)>.
- VÁZQUEZ, G.; CHENLO, F.; MOREIRA, R. Modelling of desorption isotherms of chestnut: Influence of temperature and evaluation of isosteric heats. *Drying Technology*, v. 19, n. 6, p. 1189–1199, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1081/DRT-100104814>>.
- WALDENBERGER, G.; HUEMER, S.; UYGUN, P.; LANZERSTORFER, P.; HO, O.; WEGHUBER, J.; MU, U. Characteristics of commercial beetroot products and beetroot juice prepared from seven beetroot varieties grown in Upper Austria. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 42, n. 3, p. 46–55, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2015.03.005>>.

- WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01056a002>>.
- XIONG, R.; MILLER, J.; LEÓN, M.; NIKOLAKIS, V.; SANDLER, S. I. Evaluation of COSMO-SAC method for the prediction of the alcohol-water partition coefficients of the compounds encountered in aqueous phase fructose dehydration. *Chem. Eng. Sci.*, v. 126, p. 169–176, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.12.014>>.
- YOUNG, F. E.; JONES, F. T.; LEWI, H. J. D-fructose-water phase diagram. *J. Phys. Chem.*, v. 56, n. 9, p. 1093–1096, 1952. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j150501a015>>.

## **Apêndice A**

**Resultados detalhados para as curvas de ELV de soluções ternárias e quartenárias de açúcares.**

TABELA A.1. Resultados das predições de *ELV* a 1 bar de soluções aquosas ternárias e quartenárias de açúcar. Temperaturas de bolha experimentais retiradas de Abderafi e Bounahmidi (1994).

X1 (sacarose)	X2 (glicose)	X3 (frutose)	T (K) experimental	T (K) calculada	Erro
0,218	0,011	0	374,15	373,83	0,08%
0,315	0,016	0	375,15	374,50	0,17%
0,426	0,021	0	376,15	375,68	0,12%
0,525	0,026	0	377,15	377,32	0,05%
0,577	0,029	0	378,15	378,53	0,10%
0,606	0,03	0	378,65	379,32	0,18%
0,669	0,033	0	380,15	381,56	0,37%
0,753	0,038	0	381,65	386,32	1,22%
0,773	0,039	0	380,15	387,95	2,05%
0,105	0	0,006	374,15	373,35	0,21%
0,213	0	0,011	375,15	373,80	0,36%
0,325	0	0,016	376,15	374,56	0,42%
0,424	0	0,021	376,65	375,61	0,28%
0,529	0	0,027	377,15	377,33	0,05%
0,574	0	0,029	378,65	378,34	0,08%
0,67	0	0,033	380,65	381,40	0,20%
0,704	0	0,035	382,15	382,97	0,22%
0,773	0	0,039	387,15	387,58	0,11%
0	0,024	0,024	374,15	373,25	0,24%
0	0,033	0,033	374,65	373,32	0,36%
0	0,055	0,055	376,15	373,50	0,71%
0	0,109	0,109	376,65	374,11	0,68%
0	0,159	0,159	377,15	374,94	0,59%
0	0,219	0,219	378,15	376,43	0,45%
0	0,272	0,272	379,15	378,45	0,18%
0	0,322	0,327	381,15	381,55	0,11%
0	0,387	0,387	388,15	388,26	0,03%
0	0,419	0,419	393,15	394,59	0,37%
0,0511	0,0037	0,0026	375,15	373,21	0,52%
0,1011	0,0069	0,0051	375,35	373,37	0,53%
0,2462	0,0148	0,0093	375,85	374,09	0,47%
0,3029	0,0177	0,0105	376,25	374,52	0,46%
0,4044	0,0212	0,0131	376,65	375,60	0,28%
0,5004	0,0279	0,0154	377,65	377,21	0,12%
0,6029	0,0463	0,0283	380,55	380,76	0,06%
0,6884	0,0404	0,0204	384,15	383,81	0,09%