



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

## MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AÇÚCARES

**Denise Perozin**  
**Engenheira de Alimentos**

**Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral**  
**Orientador**

### PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Denise Perozin** aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de março de 2003.

Campinas, 31 de março de 2003.

  
Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral  
Presidente da Banca

Tese apresentada à  
Faculdade de Engenharia de Alimentos, da  
Universidade Estadual de Campinas, para  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
de Alimentos.

Campinas, SP, Brasil  
Março de 2003

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**  
**SEÇÃO CIRCULANTE**

200400694

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	T/Unicamp
	P425m
V	EX
TOMBO BC/	56867
PROC	16/07/04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	20/10/2004
Nº CPD	

CM0019402B-5

Bib id 309318

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

P425m Perozin, Denise  
Modelagem termodinâmica de soluções aquosas de açúcares /  
Denise Perozin. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Fernando Antonio Cabral  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

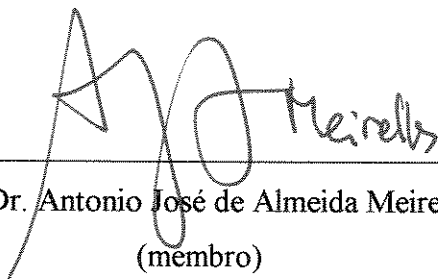
1.Termodinâmica. 2.Açúcar. 3.Equações de estado. 4.Suco  
de Frutas. I.Cabral, Fernando Antonio. II. Universidade  
Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.  
III.Título.

## BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral  
(orientador)



---

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles  
(membro)



---

Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira  
(membro)

---

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger  
(suplente)

**A todos que amo, em especial  
a meus pais e ao meu eterno amor.**

**Não importa onde eu esteja,  
estarei sempre por perto.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida e oportunidade de crescimento.

Ao prof. Dr. Fernando Antonio Cabral, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora, pelas sugestões à redação final desta tese.

Aos professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp e da Faculdade de Barretos, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas e amigos, pelo apoio e troca de experiência profissional.

Aos meus pais, que durante todos os momentos estiveram ao meu lado.

Ao meu eterno amor, o Lu, que soube me compreender e me ajudar em todos os momentos que precisei.

## ÍNDICE ANALÍTICO

ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
RESUMO.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xx
CAPÍTULO 1.....	01
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
1.1. Introdução.....	01
1.2. Objetivos.....	03
1.2.1. Objetivos Gerais.....	03
1.2.2. Objetivos Específicos.....	04
CAPÍTULO 2.....	05
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1. Estrutura dos Açúcares.....	05
2.2. Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica.....	07
2.2.1. Dados experimentais.....	07
2.2.2. Modelagem Termodinâmica.....	08
CAPÍTULO 3.....	11
METODOLOGIA.....	11
3.1. Equação de Estado e Ajuste dos Parâmetros de Interação Binária $K_{aj}$ .....	11
3.1.1. Equação de Estado de Peng-Robinson (1976).....	11

3.1.2. Parâmetro $\alpha(T)^{corr}$ da Equação de Estado de Peng-Robinson, corrigido empiricamente para prever corretamente a Pressão de Vapor da Água.....	12
3.1.3. Propriedades Críticas e Fator Acêntrico ( $\omega$ ).....	13
3.1.4. Equação de Estado para Mistura de Componentes.....	14
3.1.5. Ajuste dos Parâmetros de Interação Binária $K_{ij}$ .....	14
3.2. Determinação da Pressão de Sublimação (ou Fugacidade) dos Açúcares (no Estado Sólido) em Função da Temperatura.....	15
3.3. Aplicação em Sistemas Multicomponentes (Líquido-Vapor e Sólido-Líquido).....	16
 CAPÍTULO 4.....	 17
 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 17
4.1. Propriedades Críticas dos Açúcares e Parâmetros de Interação Binária $K_{ij}$ para os Sistemas Água-Açúcar.....	17
4.2. Predição do Equilíbrio de Fases.....	21
4.2.1. Predição do Equilíbrio de Fases Líquido-Vapor.....	21
4.2.2. Equilíbrio Sólido – Líquido.....	29
4.2.2.1. Fugacidade e Pressão de Sublimação dos Açúcares.....	29
4.2.2.2. Predição do Equilíbrio de Fases Sólido – Líquido para Sistemas Multicomponentes.....	35
4.2.2.3. Equilíbrio de Fases Sólido – Líquido em Função da Pressão.....	37
 CAPÍTULO 5.....	 38
5.1. Conclusões.....	38
5.2. Recomendação para Trabalhos Futuros.....	39

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
APÊNDICE I.....	46
Correção Empírica do Parâmetro “ $a$ ” da Equação de Estado de Peng Robinson para que a Equação Prediga Corretamente a Pressão de Vapor da Água.....	46
APÊNDICE II.....	48
Valores de Fugacidade dos Açúcares no Estado Sólido, Calculadas pela Modelagem Termodinâmica.....	48
APÊNDICE III.....	59
Solubilidade de Açúcares em Função da Pressão, Calculadas pela Modelagem Termodinâmica.....	59
ANEXO .....	61
Coletânea de Dados da Literatura.....	61



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades críticas e fator acêntrico.....	17
Tabela 2: Sistemas binários de interesse.....	18
Tabela3 : Sistemas Aquosos de Açúcares.....	22
Tabela 4: Dados correlacionados de fugacidade em função da temperatura ( $\ln f^s = A + B/T$ ).....	29
Tabela I.1: Correção empírica do parâmetro “a” da equação de Peng-Robinson para a água.....	46
Tabela II.1. Dados correlacionados de solubilidade (g açúcar / 100 g água) de Lammert <i>et al.</i> , 1998, usando a equação $y = B_0 + B_1.x + B_2.x^2$ .....	48
Tabela II.2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da sacarose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	49
Tabela II.3-1: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da glicose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	50
Tabela II.3-2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da glicose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	51
Tabela II.4: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da frutose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	52

Tabela II.5: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da maltose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	53
Tabela II.6: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da lactose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	54
Tabela II.7: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da trehalose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	55
Tabela II.8.1: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da xilose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	56
Tabela II.8.2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da xilose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	57
Tabela II.9: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da manose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica.....	58
Tabela III.1: Solubilidade da Sacarose em água a 70°C em função da pressão, predita pela modelagem termodinâmica.....	59
Tabela III.2: Solubilidade da Glicose em água a 70°C em função da pressão, predita pela modelagem termodinâmica.....	60
Tabela A.1: Atividade de água em soluções aquosas de Glicose.....	61
Tabela A.2: Atividade de água em soluções aquosas de Frutose.....	62
Tabela A.3: Atividade de água em soluções aquosas de Maltose.....	63

Tabela A.4: Atividade de água em soluções aquosas de Sacarose.....	64
Tabela A.5: Atividade de água em soluções aquosas de Lactose a 25°C.....	65
Tabela A.6: Atividade de água em soluções aquosas de Trehalose.....	65
Tabela A.7: Atividade de água em soluções aquosas de Xilose a 25°C.....	66
Tabela A.8: Ponto de ebulição para o sistema Água – Sacarose a 1,0132 bar.....	66
Tabela A.9: Ponto de ebulição para o sistema Água – Sacarose – Frutose – Glicose a 1,0132.....	67
Tabela A.10: Atividade de água em soluções aquosas de Mel Sintético a 25°C.....	67
Tabela A.11.1: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 25°C.....	68
Tabela A.11.2: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 30°C.....	68
Tabela A.11.3: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 35°C.....	69
Tabela A.12: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Abacaxi a 25°C.....	69
Tabela A.13: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Ameixa a 25°C.....	70
Tabela A.14: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Laranja a 25 °C.....	71

Tabela A.15: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Limão a 25 °C.....	72
Tabela A.16: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Uva a 25 °C.....	73
Tabela A.17: Dados experimentais de Pressão de Sublimação.....	74
Tabela A.18: Equilíbrio Sólido-Líquido. Solubilidade do Sistema Água-Sacarose-Glicose a 25 °C.....	75
Tabela A.19: Equilíbrio Sólido-Líquido. Solubilidade do Sistema Água-Xilose-Manose a 25°C.....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos Dissacarídeos e Monossacarídeos.....	06
Figura 2: Fluxograma do programa computacional para correção do parâmetro $\alpha$ .....	13
Figura 3: Atividade de água $a_w$ para alguns sistemas binários. Valores experimentais (○) de Lerici <i>et al.</i> (1983) (a) e Uedaira & Uedaira (1969) (b) comparados a valores correlacionados pelo ajuste (—).....	19
Figura 4: Atividade de água $a_w$ para alguns sistemas binários a 30°C. Valores experimentais de Velezmoro <i>et al.</i> , 2000 (○) comparados aos correlacionados pelo ajuste (—).....	20
Figura 5: Ponto de ebulição para o sistema água-sacarose a 1,0132 bar. Comparação entre dados experimentais (○) de Leschke (1987) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	23
Figura 6: Ponto de ebulição para o sistema água-glicose-frutose-sacarose a 1,0132 bar. Comparação entre dados experimentais (○) de Abderafi & Bounahmidi (1994) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	23
Figura 7: Atividade de água do sistema água-mel sintético a 25°C. Comparação entre os dados experimentais (○) de Rüegg & Blanc (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	24
Figura 8: Atividade de água do sistema água-suco de maçã. Comparação entre os dados experimentais (○) de Velezmoro <i>et al.</i> (2000) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	25

Figura 9: Atividade de água do sistema água-suco de abacaxi a 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán <i>et al.</i> (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	26
Figura 10: Atividade de água do sistema água-suco de abacaxi a 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán <i>et al.</i> (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	26
Figura 11: Atividade de água do sistema água-suco de laranja a 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán <i>et al.</i> (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	27
Figura 12: Atividade de água do sistema água-suco de limão a 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán <i>et al.</i> (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	27
Figura 13: Atividade de água do sistema água-suco de uva a 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán <i>et al.</i> (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.....	28
Figura 14: Pressão de sublimação (ou fugacidade) em função da temperatura para a (a) sacarose, (b) glicose, (c) frutose e (d) maltose calculadas pela modelagem termodinâmica.....	30
Figura 15: Pressão de sublimação da glicose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de OJA V., SUUBERG E. M. (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando $T_c = 813,2815\text{K}$ .....	31

Figura 16: Pressão de sublimação da glicose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de OJA V., SUUBERG E. M. (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando $T_c = 850,15\text{K}$ .....	32
Figura 17: Pressão de sublimação da xilose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de OJA V., SUUBERG E. M. (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando $T_c = 880,80\text{K}$ .....	33
Figura 18: Pressão de sublimação da xilose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de OJA V., SUUBERG E. M. (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando $T_c = 790\text{ K}$ .....	34
Figura 19: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ternário água-sacarose-glicose a $70^\circ\text{C}$ . Comparação entre os valores experimentais (o) de Abed <i>et al.</i> (1992) e calculados (---■---) pela modelagem termodinâmica .....	35
Figura 20: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ternário água-manose-xilose a $25^\circ\text{C}$ . Comparação entre os valores experimentais (o) de Gabas & Laguerre (1990) e calculados (---■---) pela modelagem termodinâmica .....	36
Figura 21: Solubilidade da Sacarose e da Glicose em água a $70^\circ\text{C}$ em função da Pressão obtida pela modelagem termodinâmica.....	37

## RESUMO

A modelagem termodinâmica que usa a EOS de Peng-Robinson foi empregada no equilíbrio de fases de sistemas aquosos de açúcares em condições atmosféricas de pressão (onde existem dados experimentais de equilíbrio), para posteriormente ser aplicada em condições de equilíbrio à altas pressões. Dados experimentais de atividade de água dos sistemas binários água-açúcares foram coletados da literatura e os parâmetros de interação binária água-açúcar foram obtidos pelo ajuste ao modelo. Foi avaliada a capacidade do modelo prever o equilíbrio multicomponente (comparando com valores experimentais disponíveis na literatura), utilizando-se dos parâmetros de interação binária açúcar-água ajustados e adotando como nulos os parâmetros de interação binária açúcar-açúcar. Teve também como objetivo, avaliar as características do equilíbrio quando se aplica pressão elevada.

Os parâmetros de interação binária foram obtidos pelo ajuste do modelo termodinâmico a dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor (dados de atividade de água em sistemas binários). As fugacidades, ou pressão de sublimação, dos açúcares no estado sólido foram obtidas a partir de dados de solubilidade, calculando a fugacidade do açúcar na solução aquosa saturada. Os resultados obtidos indicam que a modelagem termodinâmica à pressão atmosférica correlaciona bem os dados experimentais dos sistemas binários, apresentando um desvio médio de 5% na fração mássica do açúcar ou o equivalente a 0,17% de desvio médio em atividade de água. Um desvio um pouco maior, de 7% em média, foi observado para o equilíbrio líquido-vapor multicomponente. Valores de fugacidade do açúcar no estado sólido foram estimados e quando comparados a valores de pressão de sublimação, extrapolando os dados experimentais, para glicose e para a xilose, mostraram que os valores são coerentes em ordem de grandeza com os experimentais, principalmente para a xilose, no entanto a modelagem não reproduziu bem os dados experimentais do equilíbrio sólido-líquido.



A pressões elevadas, os cálculos usando a modelagem termodinâmica com parâmetros obtidos a baixa pressão indicam que a solubilidade da sacarose decresce com o aumento de pressão e a solubilidade da glicose tem um leve acréscimo com o aumento da pressão, sugerindo com isto que o uso de pressões elevadas pode vir a ser uma técnica para processos de separações.

## SUMARY

The thermodynamic model that use the Equation of State of Peng-Robinson was used in the phase equilibrium of sugars aqueous at atmospheric pressure (where there are experimental data of equilibrium), for to afterwards to employ it at high pressures systems. Water activity experimental data of the binary systems water-sugars were collected of the literature and the binary interaction parameters of water-sugar were obtained fitting the model to these experimental binary equilibrium data. It was evaluated the capacity of the model to predict the equilibrium of the multicomponent system (comparing with available experimental values in the literature), using the binary interaction parameters fittings to the sugar-water system and considering null the binary interaction parameters of the sugar-sugar system. It were evaluated also the characteristics of equilibrium of these binary systems at high pressure when it applies elevated pressure.

The binary interaction parameters were obtained by the fitting of the thermodynamic model to the experimental data of the vapour – liquid equilibrium (data of water activity in binary systems). The fugacity, or sublimation pressure, of the sugars in the solid state were obtained by the solubility data, calculating the fugacity of the sugar in the saturated aqueous solution. The results indicate that the thermodynamic modeling, shawed a good correlation to the experimental data of the binary systems (at atmospheric pressure), showing an average deviation of 5% in the sugar mass fraction, equivalent to 0,17% of average deviation in water activity. For the multicomponent vapour-liquid equilibrium was observed a deviation of 7% on average. Values of sugar fugacity in the solid state were estimate and when compared to the sublimation pressure values, extrapolated from the experimental data, for glucose and xylose, showed that the values are coherent, and in the same order with the experimental data, mostly for xylose. However the modeling did not showed a good reproduction the solid-liquid equilibrium of the experimental data.

The calculations using the thermodynamic modeling with at high pressure the parameters obtained at low pressure, indicate that the solubility of the saccharose decreases with the pressure and the solubility of the glucose increase with the pressure, showing that the use of the elevated pressures can become a technique for separations processes.

## NOMENCLATURA

$a$	Parâmetro $a(T)$ da equação de Peng – Robinson;
$a_{ii} = a_i$	Parâmetro $a(T)$ do componente (i);
$a_{ij}$	Parâmetro $a(T)$ cruzado entre componentes (i) e (j);
$a_{jj}$	Parâmetro $a(T)$ do componente (j);
$a_m$	Parâmetro $a(T)$ da mistura;
$a(T)$	Parâmetro $a$ em função da temperatura;
$a(T_c)$	Parâmetro $a(T)$ na temperatura crítica;
$a(T)^{corr}$	Parâmetro $a(T)$ modificado;
$a(T)^{PR}$	Parâmetro $a(T)$ original da equação de Peng – Robinson;
$a_w$	Atividade de água;
$b$	Parâmetro $b$ da equação de Peng – Robinson;
$b_{ii}$	Parâmetro $b$ do componente i;
$b_{ij}$	Parâmetro $b$ cruzado entre componentes (i) e (j);
$b_m$	Parâmetro $b$ da mistura;
$c(T)$	Fator de correção do parâmetro $a$ da equação de Peng – Robinson em função da temperatura;
$f_s^0$	Fugacidade do sólido puro;
$f^L$	Fugacidade na fase líquida;
$f_i^L$	Fugacidade do componente i na fase líquida;
$\bar{f}_2^L$	Fugacidade do componente 2 na mistura;
$f^{sol}$	Fugacidade do sólido;
$f_{sol}^{sat}$	Fugacidade do sólido saturado;
$f^V$	Fugacidade na fase vapor;
$K_{aij}$	Parâmetro de interação binária;
$K_m$	Equação 6;
$N$	Número de componentes;
$NPE$	Número de pontos experimentais;
$P$	Pressão;

$P_b$	Pressão atmosférica normal;
$P_c$	Pressão crítica;
$P^{sub}$	Pressão de sublimação;
$P^V$	Pressão de vapor
$P_w^V$	Pressão de vapor de água na temperatura T;
R	Constante dos gases;
T	Temperatura;
$T_b$	Temperatura normal de ebulição;
$T_c$	Temperatura crítica;
$T_R$	Temperatura reduzida;
V	Volume;
$\underline{V}$	Volume molar;
$\underline{V}^d$	Volume molar do gás ideal nas mesmas condições de pressão e temperatura;
$\underline{V}^S$	Volume molar do açúcar no estado sólido;
$\underline{V}^L$	Volume molar do líquido;
$\underline{V}^V$	Volume molar do vapor;
x	Fração molar;
$x_2$	Fração molar do açúcar;
$\bar{x}_2$	Fração mássica do açúcar;
$x_2^{calc}$	Fração molar do açúcar calculado;
$x_2^{exp}$	Fração molar do açúcar experimental;
$x_i$	Fração molar do componente (i) na fase líquida;
$x_j$	Fração molar do componente (j) na fase líquida;
$x_{(i)}^c$	Fração molar do componente (i) na fase líquida calculado;
$x_{(i)}^e$	Fração molar do componente (i) na fase líquida experimental.

## Abreviações

P&M	Peres e Macedo;
EOS	Equação de Estado (Equation of State).

## Subíndice

calc = c	Calculado;
exp = e	Experimental;
i	Componente i;
j	Componente j;
m	Mistura;
sat	Saturada;
sol	Sólido;
sub	Sublimação.

## Símbolos Gregos

$\alpha$	Equação 5;
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i;
$\phi_i^L$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase líquida;
$\phi_i^V$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor;
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente i;
$\rho$	Densidade;
$\omega$	Fator acêntrico;
$\Delta H_{\text{subl}}$	Calor de sublimação.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### 1.1. Introdução

Atualmente, muitos trabalhos divulgados na literatura científica enfatizam o interesse em se modelar o equilíbrio de fases de sistemas aquosos que contenham substâncias oriundas de materiais biológicos. Soluções aquosas de açúcares a pressão atmosférica são os sistemas mais utilizados para testar modelos termodinâmicos, em virtude de serem os sistemas onde dados experimentais são mais abundantes, principalmente dados de atividade de água, de solubilidade, de elevação da temperatura do ponto de ebulição e de abaixamento do ponto de congelamento. Recentemente, processos envolvendo sistemas aquosos a pressões elevadas também estão em evidência, como exemplificado nos trabalhos de Suzuki e Hagura (1997), que empregaram pressões de 50 a 200 MPa na etapa de resfriamento do processo de crioconcentração de alimentos líquidos por congelamento, para se obter grandes cristais de gelo e desta maneira reduzir a quantidade de solução concentrada aderida à superfície dos cristais formados, e como no de Palou *et al.* (1997), que processaram alimentos a alta pressão hidrostática (HHP) com o objetivo de ruptura das biomembranas e a conseqüente inativação de microorganismos.

No tratamento termodinâmico, dois métodos distintos são comumente empregados para calcular as propriedades termodinâmicas e o equilíbrio de fases: 1) Método  $\gamma$ - $\phi$  que faz um tratamento distinto entre a fase líquida e vapor e o 2) Método  $\phi$ - $\phi$  que faz um tratamento único para qualquer fase fluida. O Método  $\gamma$ - $\phi$  emprega modelos para cálculo do coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) na fase líquida e calcula de maneira diferente o coeficiente de fugacidade ( $\phi_i$ ) na fase vapor. Normalmente é aplicado a sistemas em condições de pressão ao redor da atmosférica. O método  $\phi$ - $\phi$  calcula coeficientes de fugacidade dos componentes de uma mistura, por intermédio de uma única equação de estado que pode representar as

propriedades PVT de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos). É muito empregado à pressões elevadas, nas quais o método  $\gamma$ - $\phi$  não é adequado. O método  $\phi$ - $\phi$ , a princípio, não tem restrições aos valores de pressão, podendo também ser aplicado em condições de baixa pressão.

O método  $\gamma$ - $\phi$ , usando UNIQUAC e os métodos de contribuição de grupos UNIFAC e ASOG, tem sido frequentemente empregado no cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas aquosos de interesse (açúcares, ácidos orgânicos, álcoois, etc). Menos comum tem sido o uso do método  $\phi$ - $\phi$ , pois normalmente este método é empregado a pressões elevadas. Abderafi e Bounahmidi (1994, 1999) empregaram a equação de estado de Peng-Robinson na modelagem de sistemas água-açúcar a pressão atmosférica para predição do equilíbrio líquido-vapor (elevação da temperatura do ponto de ebulição) de sucos sintéticos contendo sacarose, frutose, glicose e água, na faixa de temperatura entre 100 e 130°C. No entanto, Velezmoro *et al.* (2000) observaram que a modelagem termodinâmica que emprega a equação de estado de Peng-Robinson não calcula bem os valores de pressão de vapor da água e por isso não reproduz bem a elevação do ponto de ebulição ou não reproduzem bem os valores de atividade de água, quando a concentração de açúcar tende a zero, ou quando a atividade de água tende à unidade. Uma simples correção empírica do parâmetro “a” da equação de Peng-Robinson, para que a mesma prediga corretamente a pressão de vapor da água, mostrou ser suficiente para produzir excelentes resultados. Velezmoro *et al.* (2000) compararam valores experimentais de atividade de água de soluções aquosas de açúcares com valores calculados usando o método  $\gamma$ - $\phi$  (UNIFAC e ASOG) e o método  $\phi$ - $\phi$  (com uso da equação de Peng-Robinson corrigida empiricamente para a água). Verificaram, pelos desvios, que o uso da equação de estado de Peng-Robinson com esta correção empírica produziu resultados equiparáveis aos outros métodos empregados.

Como a modelagem termodinâmica com uso da equação de estado de Peng-Robinson mostrou ser eficiente para calcular o equilíbrio de fases de soluções aquosas de açúcares a baixa pressão, aliado ao fato do método  $\phi$ - $\phi$  ser o mais propício para ser usado a pressões elevadas, pretendeu-se neste trabalho: 1) ajustar parâmetros com os dados disponíveis a baixa



pressão, modelando o equilíbrio de fases, 2) comprovar a validade da modelagem, aplicando-a na predição do equilíbrio de sistemas multicomponentes, para os quais existiam dados experimentais e 3) aplicar a modelagem a pressões elevadas com o principal objetivo de verificar as possíveis implicações do uso de altas pressões em processos de separação. Desta forma pode-se também obter indicativos para estudos experimentais futuros.

Com base no exposto, é de grande interesse coletar as informações disponíveis na literatura: dados de solubilidade, de atividade de água, de elevação do ponto de ebulição e do abaixamento do ponto de congelamento para os sistemas água-açúcares, bem como de propriedades de componentes puros, tais como pressão de vapor, volume molar, calor de fusão, de sublimação, entre outros e transcrevê-las em parâmetros de uso na modelagem termodinâmica, tais como: parâmetros de interação binária e fugacidade de sólidos.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivos Gerais

Avaliar o desempenho da modelagem termodinâmica que emprega equação de estado de Peng-Robinson no equilíbrio de fases dos sistemas água – açúcar.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- \* Obter os parâmetros de interação binária  $K_{ij}$  para os sistemas binários água-açúcares pelo ajuste do modelo termodinâmico aos dados de atividade de água.
- \* Com os parâmetros de interação estimados e usando dados de solubilidade dos açúcares, poder estimar de maneira indireta a fugacidade de sólidos (açúcares) em função da temperatura e em condições de baixa pressão, ou a equivalente pressão de sublimação ( $f_{\text{sólido}} = P^{\text{subl}}$ ). Comparar por extrapolação com alguns dados experimentais da literatura, (dados de Oja e Suuberg (1999)).

- \* Com os parâmetros de interação ajustados e pressão de sublimação estimada para cada componente sólido, analisar o desempenho, aplicando a modelagem na predição de equilíbrio nos sistemas multicomponentes (líquido-vapor e sólido-líquido) presentes na literatura. Verificar a validade da metodologia a baixa pressão.
- \* Estender a metodologia para sistemas a altas pressões. Analisar de forma qualitativa as implicações que o aumento de pressão promove nas características do equilíbrio.
- \* Fornecer subsídios para trabalhos futuros de interesse.

## CAPÍTULO 2

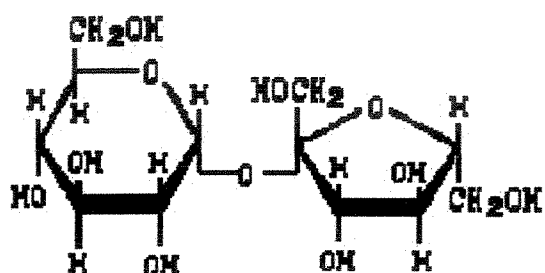
### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Estrutura dos Açúcares

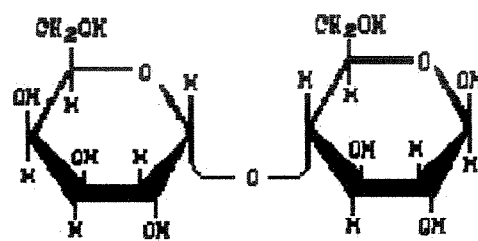
A Figura 1 mostra a estrutura dos açúcares utilizados no tratamento termodinâmico. A sacarose é um dissacarídeo não redutor, importante devido à grande quantidade com que é encontrada na natureza, principalmente na cana de açúcar ou na beterraba, é facilmente hidrolisada em soluções diluídas de ácidos minerais ou por enzimas (invertase) com formação de D-glucose e D-frutose. A maltose, um dissacarídeo redutor formado por duas unidades de glicose, também conhecida como açúcar do malte ou maltobiose, é o elemento básico da estrutura do amido, de onde pode ser facilmente obtida por hidrólise ácida ou enzimática e é bastante solúvel em água. A lactose é um dissacarídeo redutor, encontrada somente no leite e, quando hidrolisada, libera D-galactose e D-glicose. Trehalose é um dissacarídeo não redutor constituído por duas unidades de D-glicose, cujos carbonos anoméricos das suas duas metades de glicose estão envolvidos na ligação glicosídica. A trehalose é o principal constituinte da hemofilina, o fluido circulante dos insetos, na qual serve como composto de energia (Bobbio e Bobbio, 1992; Lehninger *et al*, 1995).

A glicose é um monossacarídeo redutor e é o mais encontrado na natureza. Os monossacarídeos são compostos sólidos, sem cor, cristalinos e solúveis na água, porém insolúveis em solventes não polares. A frutose é um monossacarídeo redutor, isômero da glicose, que existe de um modo geral nos frutos e no mel, é solúvel em água e no organismo vivo é facilmente convertida em glicose (Lehninger *et al*, 1995). A xilose é uma pentose, não encontrada livre na natureza, mas largamente distribuída em polissacarídeos existentes na madeira, palha, casca de cereais, sabugo de milho, de onde é obtida facilmente por hidólise ácida. A manose não é encontrada livre na natureza, mas é facilmente obtida

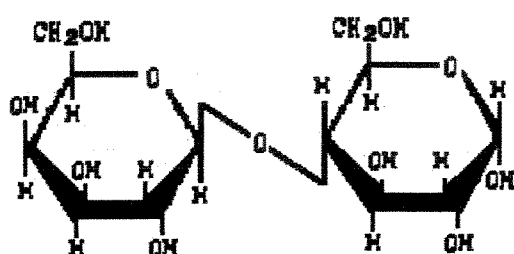
por hidrólise de mananas, polímeros constituídos por unidades de manose (Bobbio e Bobbio, 1992).



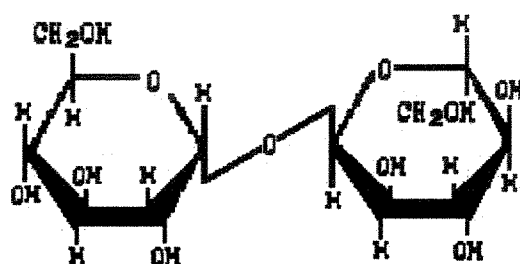
Sacarose



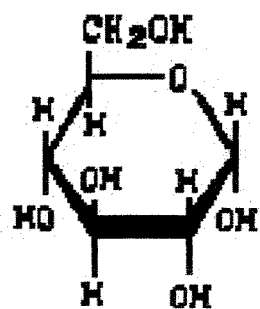
Maltose



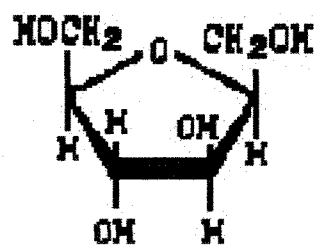
Lactose



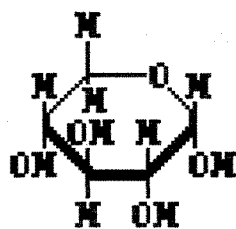
Trehalose



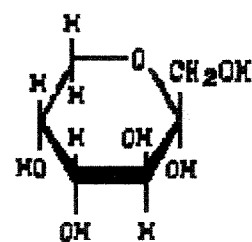
Glicose



Frutose



Xilose



Manose

Figura1: Estrutura dos Dissacarídeos e Monossacarídeos

## 2.2. Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica.

### 2.2.1. Dados experimentais

Apesar dos sistemas aquosos de açúcares serem os mais estudados dentre os sistemas oriundos de materiais biológicos, os dados de equilíbrio divulgados não são abundantes.

Lammert *et al.* (1998) correlacionaram dados de solubilidade em água de alguns açúcares (Trehalose, sacarose, glicose, frutose, lactose e maltose) a partir de dados disponíveis na literatura. Para solubilidade em sistemas multicomponentes de equilíbrio sólido-líquido, dados experimentais são raros, apenas dois sistemas ternários de equilíbrio sólido-líquido foram reportados até o momento, os sistemas água-sacarose-glicose a 70°C e água-xilose-manose a 25°C reportados respectivamente por Abed *et al.* (1992) e por Gabas & Laguerie (1990). Pressão de sublimação de glicose, xilose e celobiose foram reportados por Oja & Suuberg (1999).

Dados experimentais de atividade de água são mais comuns. Para sistemas binários foram encontradas dados nos trabalhos de Taylor & Rowlinson (1955) e de Chen (1989) para a glicose, Fontan *et al.* (1981b) para a frutose, Velezmoro *et al.* (2000) para sacarose, glicose, frutose e maltose, Lericci *et al.* (1983) para sacarose, frutose e lactose, Lammert *et al.* (1998) para trehalose e Uedaira & Uedaira (1969) para xilose, dentre outros. Atividade de água em sistemas modelo (misturas multicomponentes de açúcar) foram reportados por Rüegg & Blanc (1981) para o mel sintético, por Velezmoro *et al.* (2000) para o suco de maçã e valores correlacionados por Fontán *et al.* (1981) para suco de maçã, de abacaxi, de ameixa, de laranja, de limão e de uva.

Dados experimentais da temperatura do ponto de bolha de sistemas aquosos de açúcares foram reportados por Leschke (1987) para a sacarose e por Abderafi &

Bounahmidi (1994) para misturas aquosas binárias, ternárias e quaternárias de sacarose, glicose e frutose.

### 2.2.2. Modelagem Termodinâmica

O estudo das fases em equilíbrio dos sistemas envolvendo carboidratos é muito útil como suporte para o projeto e simulação de operações unitárias, como cristalização e separação seletiva de carboidratos que aparecem juntos na natureza, como por exemplo D-xilose e D-manose. Embora de interesse reconhecido, os dados de equilíbrio sólido-líquido são escassos. Estes sistemas estão presentes em muitos processos nas indústrias de alimentos, química e farmacêutica e a falta de dados da literatura aumenta a importância do desenvolvimento de correlações e previsões de propriedades termodinâmicas (Peres & Macedo, 1997b; Spiliotis & Tassios, 2000; Machado *et al.*, 2000).

Quanto aos modelos usados na descrição de sistemas multicomponentes de açúcares, a literatura mostrou que o UNIQUAC ou os modelos derivados, como o UNIFAC, foram os mais usados e com sucesso para a representação das solubilidades de um ou mais açúcares em água. Peres e Macedo (1997a) avaliaram três modelos UNIQUAC: um modelo UNIQUAC modificado, um modelo entrópico de volume livre e o modelo original de Flory-Huggins (1941) para os dados de solubilidade experimentais medidos por diferentes autores para sacarose e para os dados disponíveis na literatura para D-glicose em água-etanol, água-metanol, e etanol-metanol a 40 e 60°C. O primeiro modelo provou poder descrever bem tais tipos de sistemas. Le Maguer (1992) empregou o UNIQUAC para descrever o Excesso da Energia Livre de Gibbs e o excesso de entalpia para cinco sistemas aquosos binários de carboidratos. Catté *et al.* (1994) aplicaram um modelo UNIQUAC modificado para correlacionar oito diferentes propriedades termodinâmicas de três sistemas binários de água-açúcar e para prever o coeficiente osmótico e a atividade de água de dois açúcares em soluções aquosas a 25°C. Peres e Macedo (1996) propuseram um modelo UNIQUAC modificado que pudesse correlacionar e prever equilíbrios líquido-vapor e sólido-líquido das soluções aquosas que continham mais de um açúcar.

O método de contribuição de grupo UNIFAC tem demonstrado ser uma ferramenta rápida e confiável para a predição de coeficientes de atividade de fase líquida em misturas não eletrolíticas e não poliméricas a baixas e moderadas pressões e temperaturas entre 2°C e 152°C. Extensivas tabelas com parâmetros de interação revisados e atualizados foram publicadas. Posteriormente, este método provou ser útil para a descrição do equilíbrio de fases em outros tipos misturas: de polímeros, de eletrólito fraco, de alcanos cadeia longa de, entre outros. Quanto à predição de propriedades termodinâmicas para este tipo de sistema, vale a pena mencionar os trabalhos: (i) Achard *et al.* (1992), que usou o UNIFAC modificado, para prever atividade de água, como também temperaturas de ponto de bolha e pontos de congelamento de um ou mais açúcares na água: (ii) de Abed *et al.* (1992) e Gabas e Laguérie (1993), que usaram o modelo UNIFAC para estimar novos parâmetros de interação de grupo com base em dados de solubilidade binária e ternária, e prever os dados de equilíbrio de fase sólido-líquido em sistemas ternários de dois açúcares-água a uma temperatura fixa (25°C ou 70°C) e (iii) Catté *et al.* (1995), que utilizaram uma equação do UNIFAC modificado, permitindo distinguir isômeros de carboidrato, para descrever algumas importantes propriedades termodinâmicas de sete sistemas água-açúcares. Tais trabalhos contribuíram para o progresso da predição de várias propriedades termodinâmicas em sistemas binários, ternários e quaternários de água-açúcares (Peres e Macedo, 1997b).

Peres e Macedo (1997 b) sugeriram um modelo de contribuição de grupos baseado no UNIFAC modificado, que é chamado de P&M UNIFAC. Desenvolveram seu modelo baseado na consideração estrutural de anéis de sacarídeos e aplicaram-no aos sistemas aquosos envolvendo, além disso, dois álcoois, etanol e metanol. Os autores introduziram três novos grupos principais a fim de descrever monossacarídeos (o açúcar OH, o anel piranose, o anel furanose) e outros para dissacarídeos (-O- não livre). Devido ao número limitado de dados binários disponíveis para açúcares e álcoois, os autores tiveram que supor nulos alguns parâmetros de interação UNIFAC nulos (Spiliotis e Tassios, 2000).

Velezmoro *et al.* (2000) usaram o UNIFAC, ASOG e a equação de estado de Peng-Robinson para modelagem e predição de atividade de água em soluções aquosas de sacarose, glicose, frutose e maltose. Ajustaram os parâmetros de contribuição para os grupos do anel de glicose e de frutose. Os resultados indicaram um bom ajuste e predição para todos os modelos. Abderafi & Bounahmidi (1994) empregam a equação de Peng-Robinson para a modelagem e predição da temperatura do ponto de ebulição de soluções aquosas de açúcares.



## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

#### 3.1. Equação de Estado e Ajuste dos Parâmetros de Interação Binária $K_{a_{ij}}$

##### 3.1.1. Equação de Estado de Peng-Robinson (1976)

As propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir das propriedades  $PVT$  pela equação:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (01)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_R, \omega) \quad (02)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (03)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (04)$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left( 1 - T_R^{\frac{1}{2}} \right) \quad (05)$$

$$K_m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (06)$$

$$\text{obs: para água } a(T) = a(T)^{\text{corr}} = a(T)^{\text{PR}} \cdot c(T) \quad (07)$$

### 3.1.2. Parâmetro $a(T)^{corr}$ da Equação de Estado de Peng-Robinson, Corrigido Empiricamente para Predizer Corretamente a Pressão de Vapor da Água

Já que a EOS de Peng-Robinson não prediz corretamente a pressão de vapor da água pura, que é crítica, por exemplo no cálculo de atividade de água quando  $a_w \rightarrow 1$ , ou no cálculo da elevação do ponto de ebulição quando a fração molar da água  $x(i) \rightarrow 1$ , o parâmetro original “ $a(T)$ ” da EOS de Peng-Robinson foi corrigido empiricamente em função da temperatura, na forma:

$$a(T)^{corr} = a(T)^{PR} c(T) \quad (08)$$

onde:  $a(T)^{corr}$  = parâmetro  $a(T)$  modificado;

$a(T)^{PR}$  = parâmetro  $a(T)$  original da equação (eq. 02);

$c(T)$  = fator de correção em função da temperatura para que:  $f^V = f^L$  à  $(T, P^V)$ .

O fator de correção  $c(T)$  é facilmente calculado partindo dos valores conhecidos de pressão de vapor da água e calculando o valor de  $a(T)$ , no qual a equação de estado prediz a igualdade de fugacidade da água nos estados líquido e vapor e na temperatura  $T$  e pressão de vapor  $P^V(T)$ , ou seja, que minimize a seguinte função objetivo:

$$\left[ \ln \frac{f^V}{f^L} \right]^2 < 10^{-12} \quad \text{a } P^V, T \quad (09)$$

Calculada a partir do coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_i^V - \ln \phi_i^L = \ln \left( \frac{f_i^V / P^V}{f_i^L / P^V} \right) = \ln (f^V / f^L) = \frac{P^V}{RT} (\underline{V}^V - \underline{V}^L) + \ln \left[ \frac{\underline{V}^L - b}{\underline{V}^V - b} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2}RT} \ln \left\{ \frac{[\underline{V}^V + b(1 - \sqrt{2})][\underline{V}^L + b(1 + \sqrt{2})]}{[\underline{V}^V + b(1 + \sqrt{2})][\underline{V}^L + b(1 - \sqrt{2})]} \right\} \quad (10)$$

Onde:  $\underline{V}^L, \underline{V}^V$  = volumes molar do líquido e do vapor preditos pela equação;

A Figura 2 apresenta o fluxograma que descreve as etapas do programa computacional.

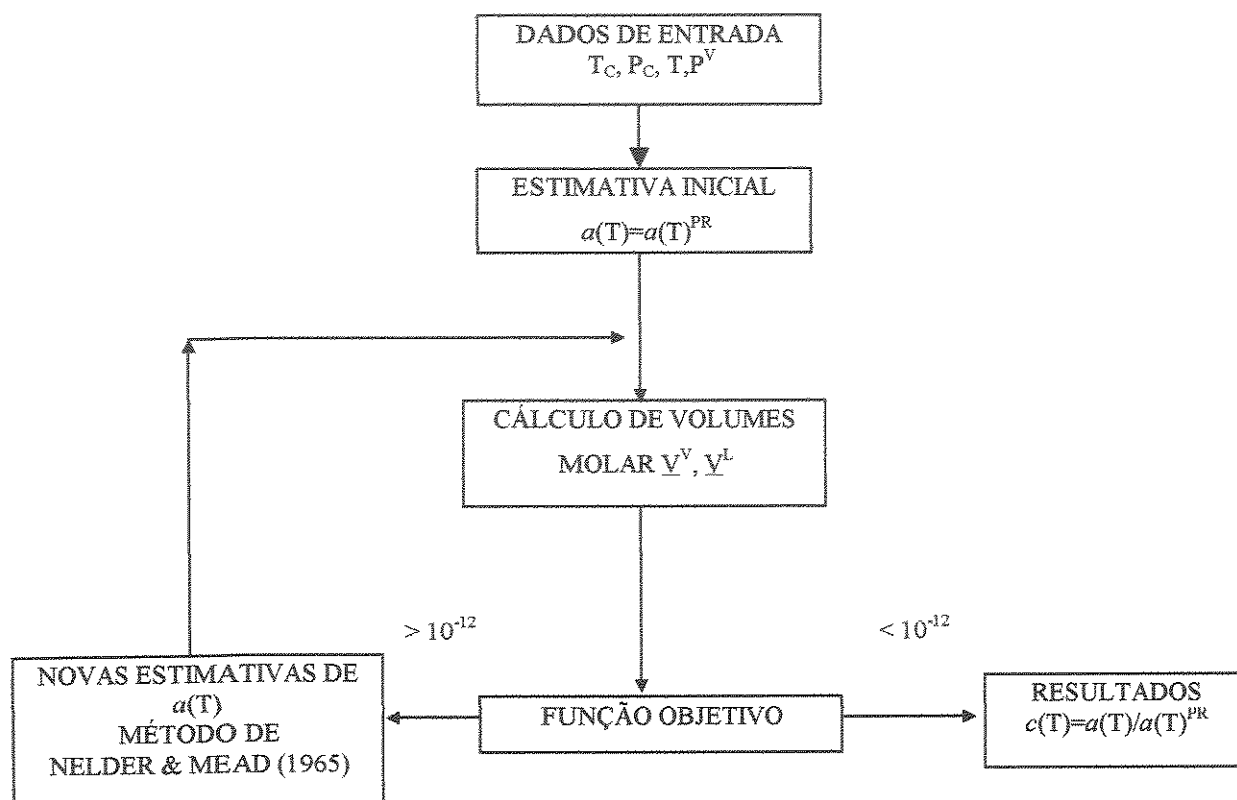


Figura 2: Fluxograma do programa computacional para correção do parâmetro  $a$ .

### 3.1.3. Propriedades Críticas e Fator Acêntrico ( $\omega$ )

As propriedades críticas dos açúcares (glicose, frutose, sacarose, maltose, lactose, trehalose, manose e xilose) foram estimadas pelo método de contribuição de grupos de Somayajulu (1989) e o fator acêntrico de acordo com a equação:

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log_{10} \left( \frac{P_b}{P_c} \right) - 1.000 \quad (11)$$

onde  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição, que também será estimada pelo método de contribuição de grupos de Tisibanogiannis *et al.* (1995), usando valores de densidade predita pelo método de Immirzi & Perini (1977), e  $P_b$  é a pressão atmosférica normal (1.0132 bar).

### 3.1.4. Equação de Estado para Mistura de Componentes

Para estender o uso da EOS de Peng-Robinson para misturas, as constantes “ $a_m$ ” e “ $b_m$ ” foram relacionadas às constantes  $a(T)$  e “ $b$ ” dos componentes puros usando a regra de mistura clássica de van der Waals, de 1890:

$$a_m = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (12)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \cdot (1 - K a_{ij}) \quad (13)$$

$$b_m = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \left( \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad (14)$$

onde:  $K a_{ij}$  = parâmetro de interação binária;

$a_{ii} = a_i$  = parâmetro  $a(T)$  do componente (i);

$N$  = número de componentes.

### 3.1.5. Ajuste dos Parâmetros de Interação Binária $K a_{ij}$

Um programa computacional desenvolvido por Cabral, 1993 foi empregado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor e na busca do parâmetro  $K a_{ij}$  que minimiza a função objetivo:

$$S(K a_{ij}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{x^e(i) - x^c(i)}{x^e(i)} \right)^2 \right] \quad (15)$$

onde  $NPE$  é o número de pontos experimentais,  $x(i)$  é a fração molar do componente (i) na fase líquida e do equilíbrio líquido-vapor, (e) valor experimental e (c) valor calculado pelo modelo.

O procedimento de cálculo, consiste em atribuir valores à  $K_{a_{ij}}$  e calcular a composição  $x(i)$ ,  $y(i)$  decorrente, buscando-se o valor de  $K_{a_{ij}}$  que minimize a função objetivo.

### 3.2. Determinação da Pressão de Sublimação (ou Fugacidade) dos Açúcares (no Estado Sólido) em Função da Temperatura

Considerando que no equilíbrio sólido-líquido, podem-se considerar a fase sólida constituída de cristais de açúcar puro e na fase líquida, uma mistura de água(1)-açúcar(2) de composição  $x(1)$ ,  $x(2)$  conhecida (solubilidade do açúcar em água), e que pelo critério de equilíbrio a fugacidade do soluto (2) nas fases líquida e sólida são iguais, a pressão de sublimação do sólido em função da temperatura poderá ser obtida como:

$$P^{\text{sub}}(\text{açúcar}) = f_s^{\circ}(\text{açúcar}) = \bar{f}_2^{\text{L}}(T, P, \text{composição})$$

sendo:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = \ln \left( \frac{\bar{f}_2^{\text{L}}}{x(2).P} \right) = \frac{PV}{RT} - 1 + \ln \left( \frac{V^{\text{d}}}{(V-b)} \right) + \left[ \frac{ab + 2b \sum x_j a_{ij} - 2a \sum x_j b_{ij}}{2\sqrt{2}b^2.RT} \right] \cdot \ln \left( \frac{V+b(1-\sqrt{2})}{V+b(1+\sqrt{2})} \right) + \\ + 2 \left( \sum x_j b_{ij} - b \right) \left[ \frac{1}{V-b} - \frac{aV}{bRT \left\{ [V+b(1-\sqrt{2})][V+b(1+\sqrt{2})] \right\}} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

$V$  = volume molar da solução saturada de água-açúcar

$V^{\text{d}}$  = volume molar do gás ideal nas mesmas condições de T e P.

a, b = parâmetros a e b de mistura (equações 12 e 14)

P = pressão do sistema água-açúcar (soma das pressões parciais na fase vapor)

$\cong$  pressão parcial do vapor d'água.

O cálculo da fugacidade do açúcar e da água foram obtidos utilizando o programa PR1 do Sandler (1999) para cálculo de propriedades termodinâmicas, introduzindo o valor de correção  $c(T)$ , no parâmetro  $a(T)$ , pela equação (8).

### 3.3. Aplicação em Sistemas Multicomponentes (Líquido-Vapor e Sólido-Líquido)

Um programa computacional desenvolvido por Cabral, 1993 para cálculo do equilíbrio de fases, foi modificado, para incorporar a correção do parâmetro  $a(T)^{corr}$  para a água e o cálculo de equilíbrio sólido-fluido, sendo que neste caso a fugacidade do sólido, para pressões elevadas, foi calculada a partir da pressão de sublimação do açúcar (estimado no item 3.2) e corrigida com a pressão pela relação:

Fugacidade na fase sólida

$$f_{sol} = f_s^0 \exp \left[ \frac{\underline{V}^s (P - P^{sub})}{RT} \right] \quad (17)$$

Onde:  $\underline{V}^s$  = volume molar do açúcar no estado sólido.

obs. Não se empregam equações de estado para o estado sólido. Normalmente os sólidos têm baixa pressão de sublimação ( $P^{sub}$ ), o vapor saturado correspondente é um gás ideal, partindo considerar que

$$f_s^0 \cong P^{sub}$$

Se a pressão não for elevada:  $f_s^0(T, P) \cong P^{sub}(T)$ .

## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades Críticas dos Açúcares e Parâmetros de Interação Binária ( $K_{a,ij}$ ) para os sistemas água-açúcar.

Na Tabela 1 relacionam-se as propriedades estimadas dos açúcares e na Tabela 2, os valores dos parâmetros de interação binária e os respectivos desvios médios obtidos no ajuste do modelo aos dados experimentais do equilíbrio binário líquido-vapor dos sistemas água-açúcar. Os dados experimentais empregados no ajuste são de atividade de água  $a_w$ , extraídos dos trabalhos de Velezmoro *et al.* (2000), de Lericci *et al.* (1983), de Lammert *et al.* (1997), de Miyajima *et al.* (1983) e de Uedaira & Uedaira (1969), os quais foram reescritos na forma  $P$ ,  $T$ ,  $x$ , onde  $P$  seria a pressão em que a solução entraria em ebulição na temperatura  $T$  e fração molar  $x$ , ou seja  $P=a_w.(P_w^v)$ , onde  $P_w^v$  = pressão de vapor d'água na temperatura  $T$ .

Tabela 1: Propriedades críticas e fator acêntrico.

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>A</sup>	$T_b$ (K) <sup>B</sup>	$T_c$ (K) <sup>C</sup>	$P_c$ (bar) <sup>C</sup>	$\omega$ <sup>D</sup>	Massa Molar
Sacarose	1,5	833,10	949,16	25,70	3,32	342,30
Glicose	1,49	670,40	813,28	47,09	2,36	180,16
Frutose	1,49	670,40	813,28	47,09	2,36	180,16
Maltose	1,5	833,10	949,48	26,34	3,34	342,30
Lactose	1,5	833,10	949,48	26,34	3,34	342,30
Trehalose	1,5	833,10	949,48	26,34	3,34	342,30
Manose	1,49	670,40	813,28	47,09	2,36	180,16
Xilose	1,49	626,39	780,80	51,35	1,96	150,13
Água (**)	-	373,15	647,11	220,76	0,35	18,01

<sup>A</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>B</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>C</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>D</sup> (Estimado pela equação 11) (\*\*) valores experimentais

Como a equação de Peng-Robinson não prediz corretamente a pressão de vapor da água, o parâmetro “a” desta equação foi corrigido para a água. A Tabela I.1 do apêndice I e as equações (18) a (20) a seguir, relacionam os valores da correção  $c(T)$ , em função da temperatura.

$$c(T) = 0,92667981 + 2,53529 \times 10^{-4} T - 2,1084036 \times 10^{-7} T^2 \quad (18)$$

(343,15 K < T < 448,15 K)  $R^2 = 1$

$$c(T) = 0,95386 + 0,0001 T \quad (19)$$

(343,15 K < T < 373,15 K)  $R^2 = 1$

$$c(T) = 0,95834 + 0,00009 T \quad (20)$$

(373,15 K < T < 403,15 K)  $R^2 = 1$

Tabela 2: Sistemas binários de interesse.

Sistemas	Parâmetros de interação binária $K_{a_{ij}}$	Número de pontos experimentais	Desvio médio relativo $\bar{x}_2$ (%)
Água-sacarose	-0,1400 <sup>E</sup>	13	6,5
Água-glicose	-0,05443 <sup>E</sup>	12	6,3
Água-frutose	-0,04840 <sup>E</sup>	15	4,4
Água-maltose	-0,1306 <sup>E</sup>	10	4,4
Água-lactose	-0,2024 <sup>F</sup>	4	22,8
Água-trehalose	-0,1224 <sup>G</sup>	2	2,6
Água-manose	-0,05443 <sup>H</sup>	-	-
Água-xilose	-0,04215 <sup>I</sup>	5**	0,45
Açúcar - açúcar	0 <sup>J</sup>	-	-

Dados experimentais: <sup>E</sup>(Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>F</sup>(Lerici *et al.*, 1983), <sup>G</sup>(Lammert, *et al.*, 1997), <sup>H</sup>(adotado para ser igual ao da glicose), <sup>I</sup>(Uedaira & Uedaira, 1969), <sup>J</sup>(adotado nulo), 5\*\* (obtido de dados

correlacionados). % desvio =  $\sum_i^{NPE} \frac{\left| \frac{x_2^{calc}}{x_2} - \frac{x_2^{exp}}{x_2} \right|}{N} \cdot 100\%$  onde  $\bar{x}_2$  = fração mássica do açúcar.



Os desvios médios relativos, apresentados na Tabela 2, indicam que a modelagem termodinâmica é capaz de correlacionar bem os valores experimentais dos sistemas binários, como também podem ser visualizadas nas Figuras 3 e 4. Deve-se ressaltar que se os desvios calculados em termos de atividade de água, seriam inferiores a 1%.

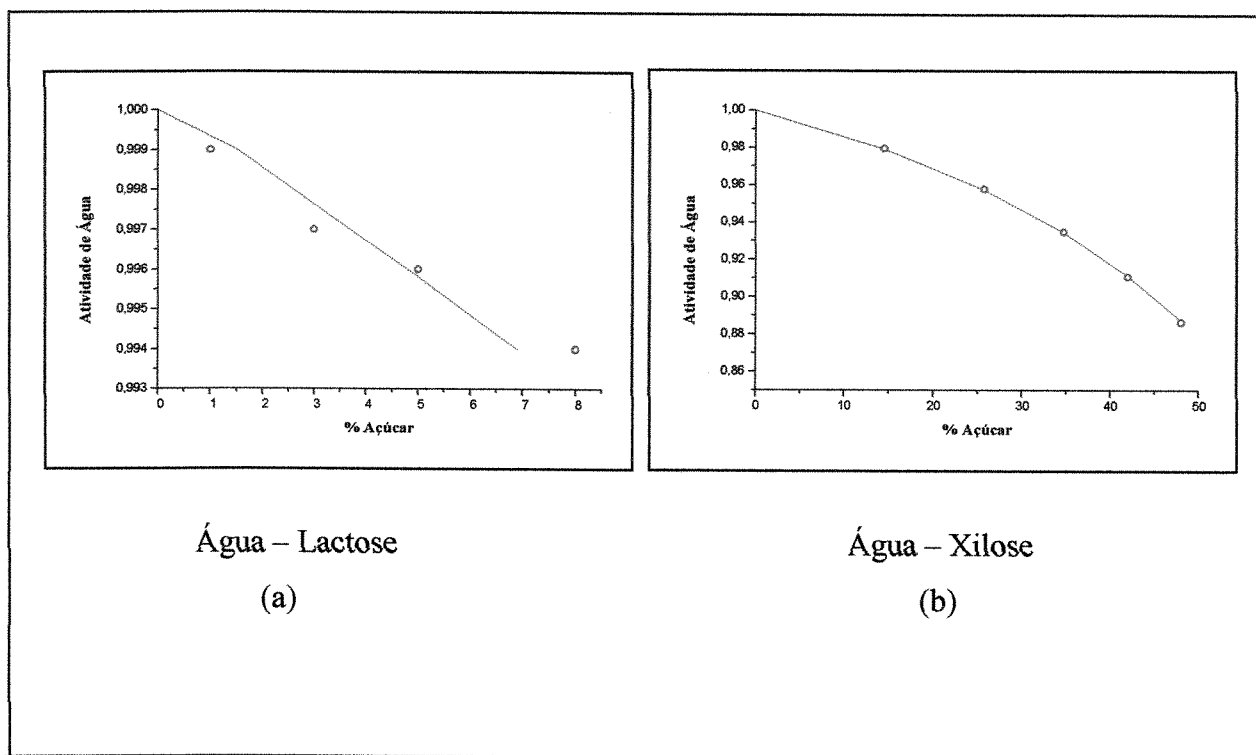


Figura 3: Atividade de água  $a_w$  para alguns sistemas binários. Valores experimentais (o) de Lerici *et al.*(1983) (a) e Uedaira & Uedaira (1969) (b) comparados a valores correlacionados pelo ajuste (—).

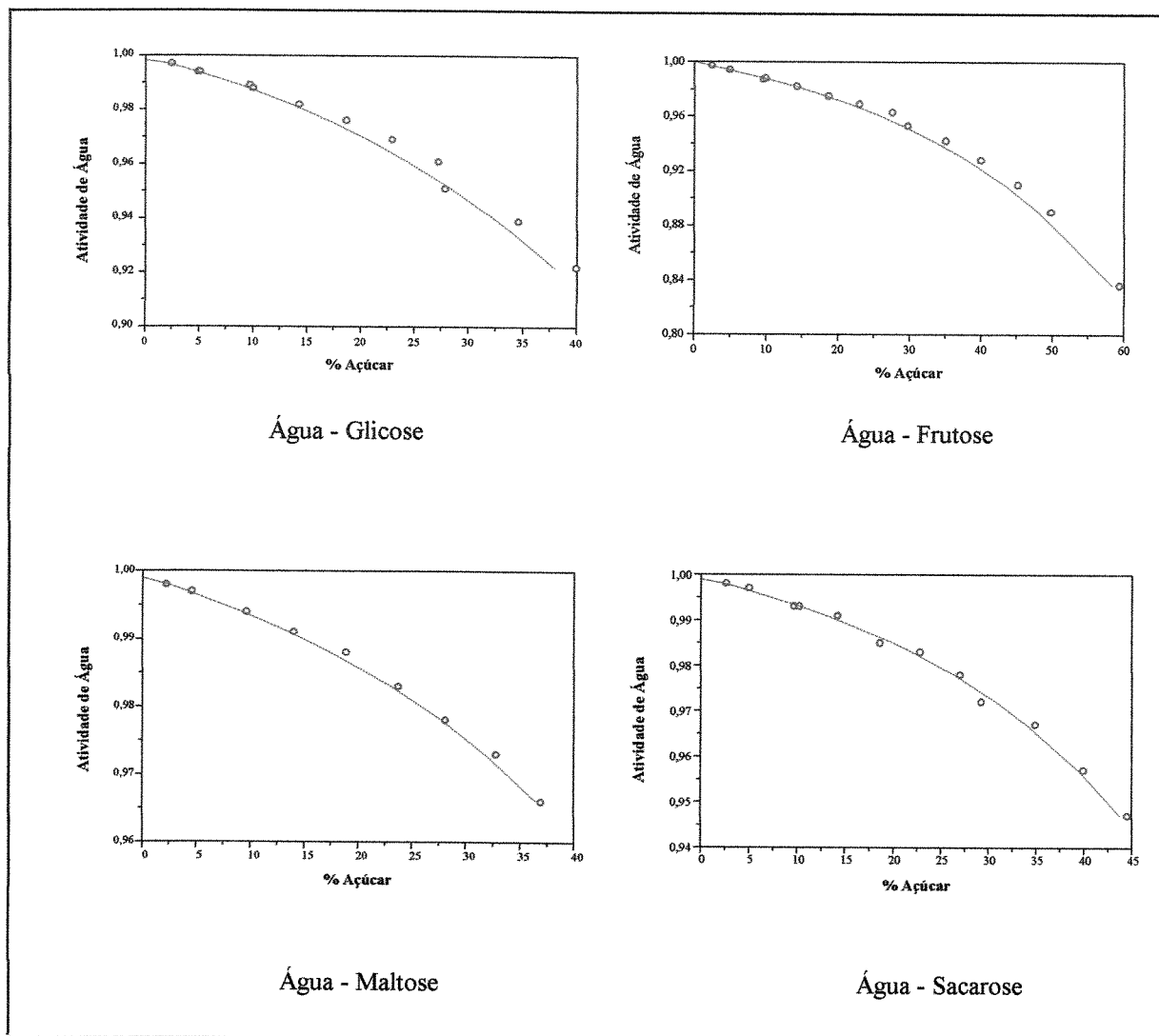


Figura 4: Atividade de água  $a_w$  para alguns sistemas binários a 30°C. Valores experimentais de Velezmoro *et al.*, 2000 (○) comparados aos correlacionados pelo ajuste (—).

## 4.2. Predição do Equilíbrio de Fases.

### 4.2.1. Predição do Equilíbrio de Fases líquido-vapor.

Com o objetivo de verificar a capacidade da modelagem termodinâmica prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários ou multicomponentes, alguns sistemas foram selecionados. Dados de equilíbrio foram calculados e comparados aos valores experimentais. Inicialmente foi verificada a capacidade de predição da temperatura do ponto de ebulição do sistema água-sacarose (Tabela 3 e Figura 5) e de uma mistura quaternária de açúcares (Tabela 3 e Figura 6), em seguida foi verificada a capacidade de predição de atividade de água de vários sucos sintéticos (Tabela 3 e Figuras 7 a 13).

O desvio médio na temperatura de ebulição do sistema água-sacarose foi 5% na faixa de temperatura entre 100 e 135°C mostrando que o parâmetro de interação binária ( $K_{a,ij}$ ) é pouco dependente da temperatura, haja visto que os parâmetros foram ajustados na faixa de 25 a 35°C. O desvio médio de 27% na temperatura de ebulição na mistura quaternária água-glicose-frutose-sacarose (Tabela 3 e Figura 6) foi muito elevado, no entanto, os valores experimentais da temperatura de ebulição são inconsistentes para baixa concentração de açúcar. Para demonstrar isto, foi acrescentada à Figura 6 em questão, a curva da temperatura de ebulição considerando solução ideal. Os valores experimentais, os calculados para solução ideal e os calculados pelo modelo deveriam convergir para os mesmos valores quando a concentração de açúcar tendesse a zero, ou quando a fração molar de água tendesse a unidade, isto pode ser observado, como exemplo, que 20% de massa de açúcares corresponderia a 98,6% em porcentagem molar de água.

A predição de atividade de água de misturas multicomponentes como mel e sucos de frutas sintéticos apresentou desvios médios de aproximadamente 7% um pouco superiores aos sistemas binários, indicando com isto que a modelagem pode ser preditiva do equilíbrio para mistura multicomponente de água e açúcares e que a interação binária entre os açúcares pode ser desconsiderada.

Tabela 3 : Sistemas Aquosos de Açúcares.

Sistemas aquosos de	% Mássica em Base Livre de Água				Massa Molar Média	K <sub>M</sub>	Desvio médio relativo de $\bar{X}_2$ (%)
	Glicose	Frutose	Sacarose	Maltose			
Sacarose <sup>a</sup>	-	-	100	-	342,30	-	5,5
Mistura Quaternária <sup>b</sup>	8	8	84	-	316,348	-	27,31
Mel Sintético <sup>c</sup>	40	48	2	10	190,958	-	2,1
Suco de Maçã <sup>d</sup>	14,8	62,4	22,8	-	201,903	-	11,2 (4,8*)
Suco de Abacaxi <sup>e</sup>	52,2	33,6	14,2	-	193,2	2,59	7,3
Suco de Ameixa <sup>e</sup>	75,1	24,8	0,1	-	180,0	2,25	7,5
Suco de Laranja <sup>e</sup>	23,9	21,2	54,8	-	243,6	3,90	4,7
Suco de Limão <sup>e</sup>	6,4	6,4	87,1	-	307,2	5,55	3,1
Suco de Uva <sup>e</sup>	64,2	35,8	0	-	180,0	2,25	7,1
Suco de Maçã <sup>e</sup>	14,8	62,4	22,8	-	202	2,81	-

<sup>a</sup> Leschke (1987), <sup>b</sup> Abderafi & Bounahmidi (1994), <sup>c</sup> Rüegg & Blanc (1981), <sup>d</sup> Velezmoro *et al.* (2000) (4,8\*) desconsiderando o primeiro ponto experimental, <sup>e</sup> dados correlacionados por Fontán *et al.* (1981) usando

$a_w = x_1 \cdot \exp(-K_M x_2^2)$  onde  $x$  = fração molar e  $K_M$  = constante

$$\% \text{ desvio} = \sum_i^N \frac{\left| \frac{-\text{calc}}{X_2} - \frac{-\text{exp}}{X_2} \right|}{N} \cdot 100\%$$

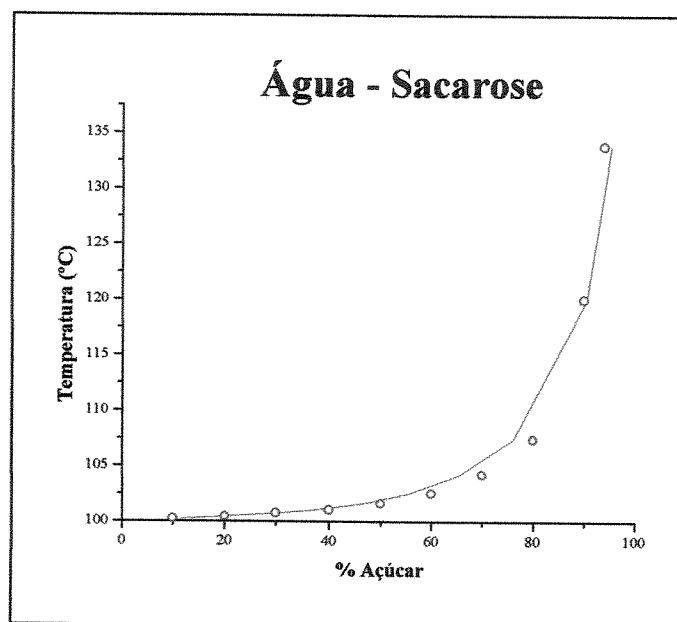


Figura 5: Ponto de ebulição para o sistema água-sacarose a 1,0132 bar. Comparação entre dados experimentais (o) de Leschke (1987) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

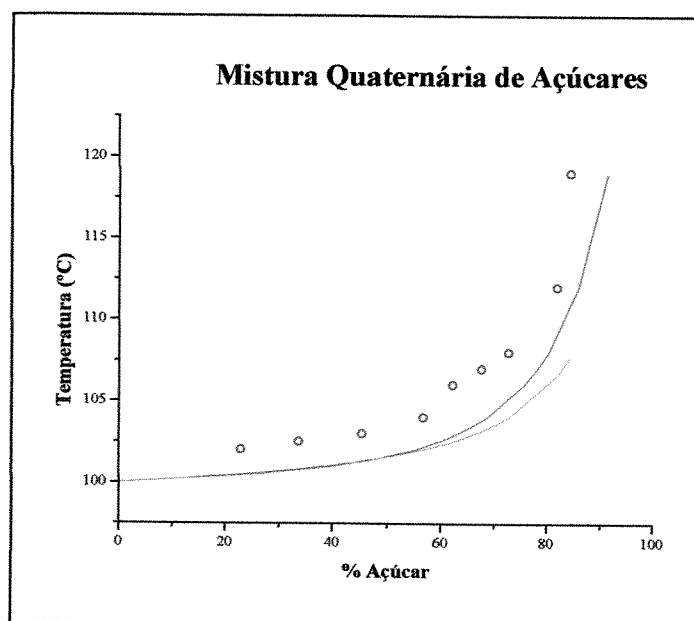


Figura 6: Ponto de ebulição para o sistema água-glicose-frutose-sacarose a 1,0132 bar. Comparação entre dados experimentais (o) de Abderafi & Bounahmidi (1994), preditos (—) pela modelagem termodinâmica e (---) solução ideal.

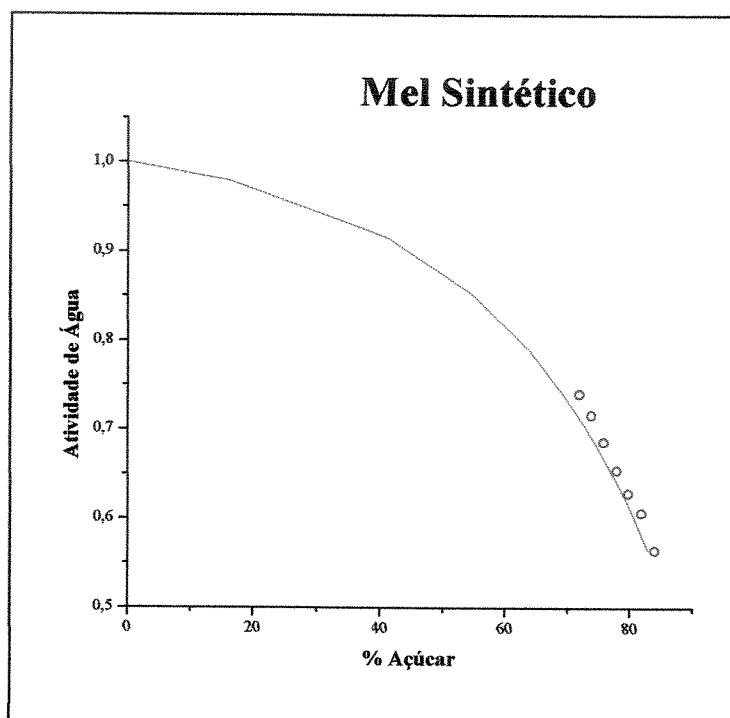
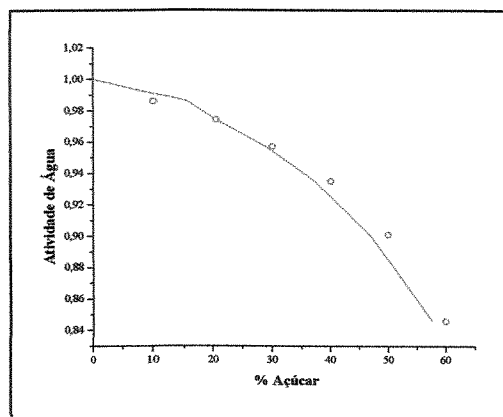
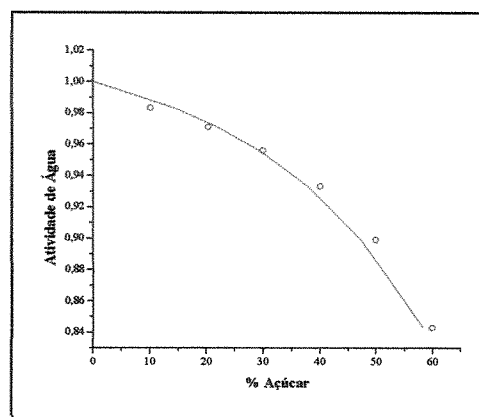


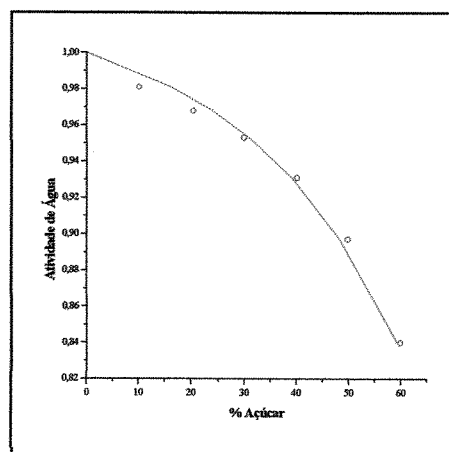
Figura 7: Atividade de água do sistema água-mel sintético à 25°C. Comparação entre os dados experimentais (o) de Rüegg & Blanc (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.



Suco de Maçã à 25°C



Suco de Maçã à 30°C



Suco de Maçã à 35°C

Figura 8: Atividade de água do sistema água-suco de maçã. Comparação entre os dados experimentais (o) de Velezmoro *et al.* (2000) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

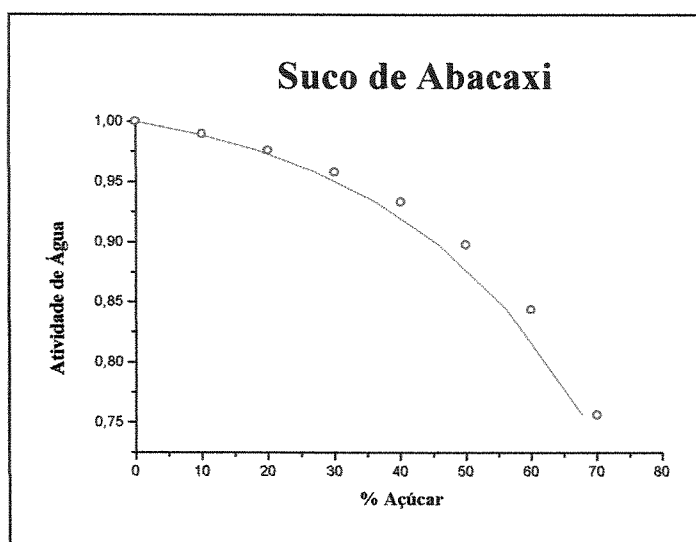


Figura 9: Atividade de água do sistema água-suco de abacaxi à 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán *et al.* (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

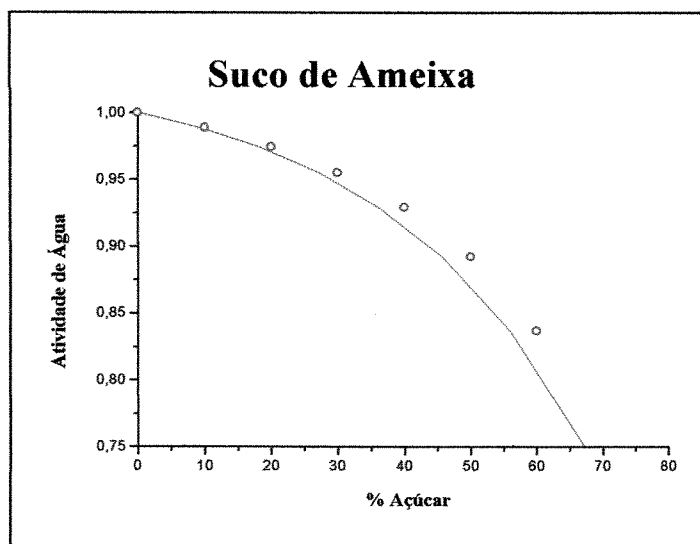


Figura 10: Atividade de água do sistema água-suco de abacaxi à 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán *et al.* (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.



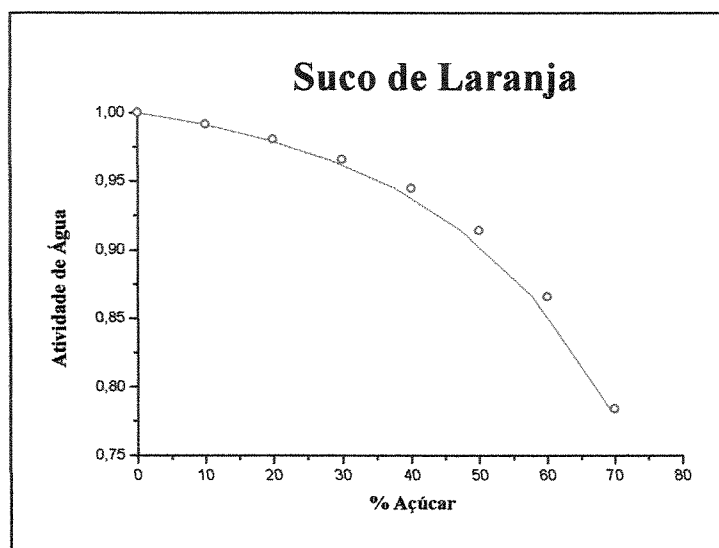


Figura 11: Atividade de água do sistema água-suco de laranja à 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán *et al.* (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

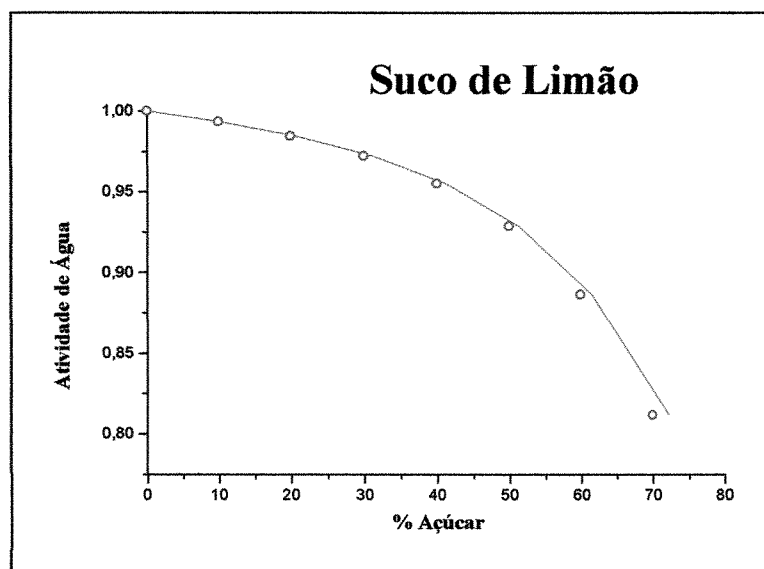


Figura 12: Atividade de água do sistema água-suco de limão à 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán *et al.* (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

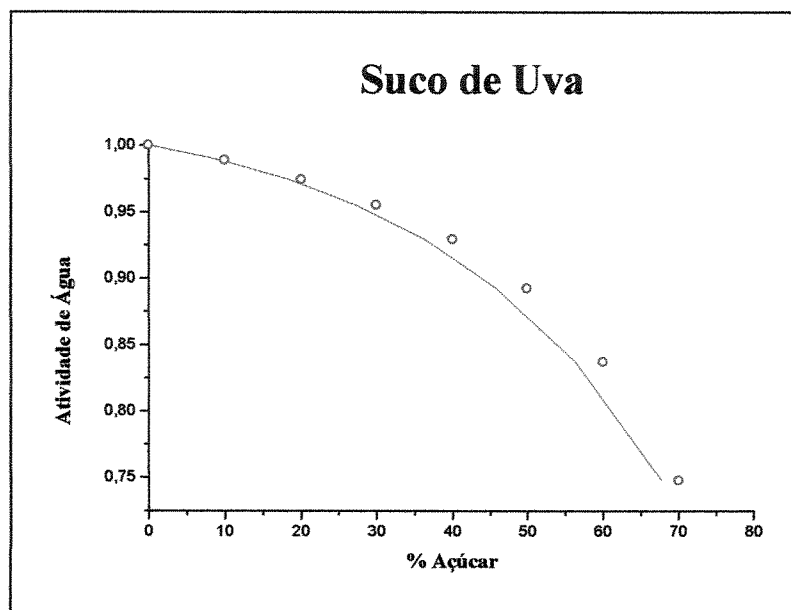


Figura 13: Atividade de água do sistema água-suco de uva à 25°C. Comparação entre os dados correlacionados (o) por Fontán *et al.* (1981) e preditos (—) pela modelagem termodinâmica.

## 4.2.2. Equilíbrio Sólido – Líquido

### 4.2.2.1. Fugacidade e Pressão de sublimação dos açúcares

Os valores de solubilidade de sacarose, glicose, Frutose, maltose, lactose e trehalose em água correlacionados por Lammert *et al.* (1998) e os valores da solução de xilose e manose de Gabas & Laguerie (1990) foram usados como dados da condição de saturação. Valores de fugacidade dos açúcares na fase líquida saturada foram calculados pela modelagem termodinâmica com parâmetros de interação binária ajustados aos dados experimentais de atividade de água e adotadas como sendo a fugacidade do açúcar sólido em equilíbrio, ou o mesmo que a pressão de sublimação dos açúcares. O apêndice II relaciona os valores obtidos, a Figura 14 ilustra a dependência da fugacidade com a temperatura, transcritas na Tabela 4 para alguns sistemas binários. Para verificar se a modelagem termodinâmica consegue prever a ordem de grandeza da pressão de sublimação dos açúcares, os dados de pressão de sublimação de glicose e de xilose preditas pelo modelo, foram comparados com valores experimentais extrapolados dos dados de Oja e Suuberg (1999) a temperaturas elevadas, extrapolando estas a baixa temperatura.

Tabela 4: Dados correlacionados de fugacidade em função da temperatura ( $\ln f^{\text{sol}} = A + B/T$ ).

Açúcar	A	B
Sacarose	43,30	-26899
Glicose	49,44	-24895
Frutose	41,27	-21897
Maltose	47,17	-28392
Lactose	76,70	-40755
Trehalose	65,22	-34426
Xilose	39,075	-20076
Manose	44,17	-22860

$f^{\text{sol}}$  (bar) e T (K)

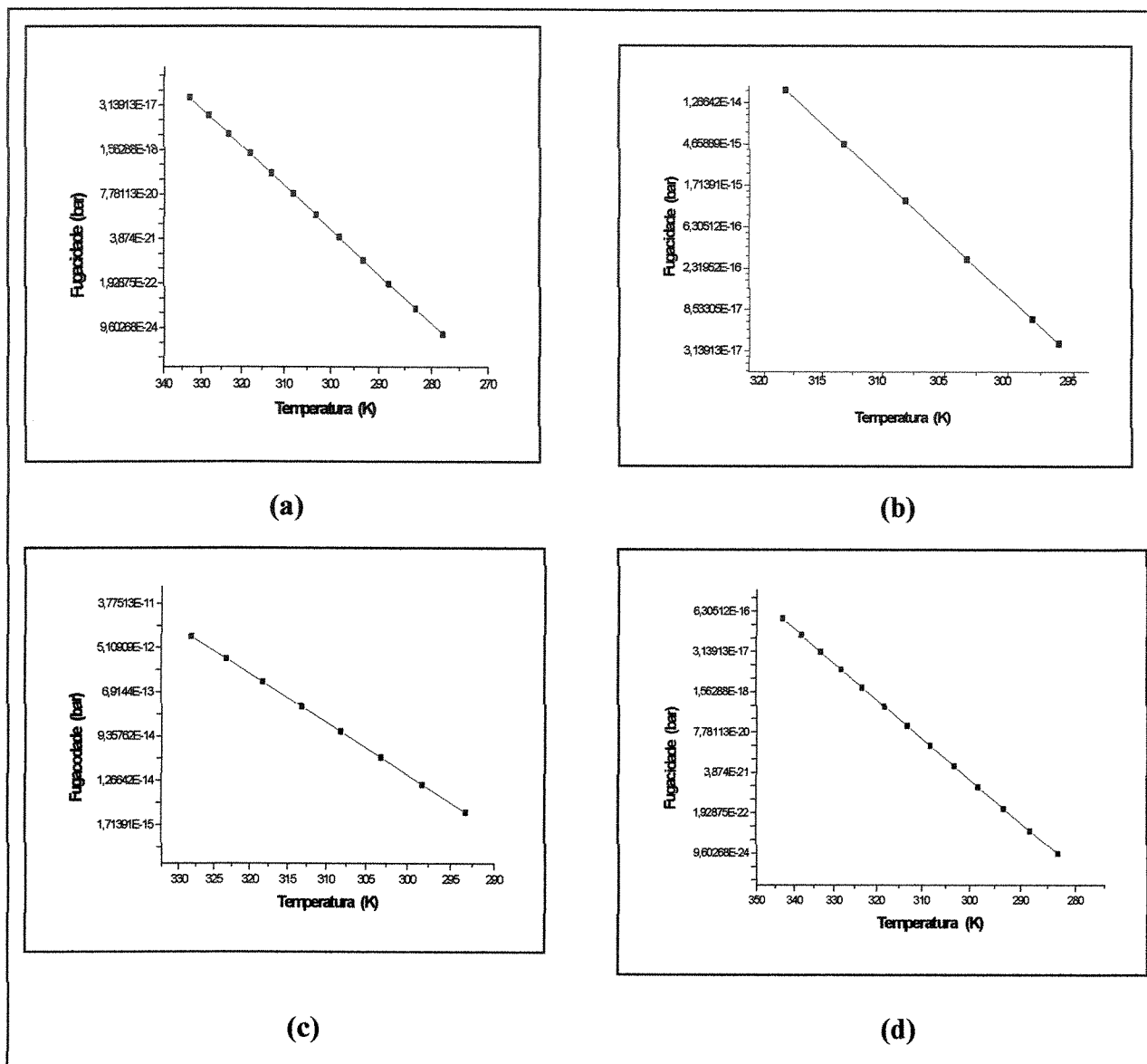


Figura 14: Pressão de sublimação (ou fugacidade) em função da temperatura da (a) sacarose, (b) glicose, (c) frutose e (d) maltose calculadas pela modelagem termodinâmica.

Na Figura 15, comparam-se os dados experimentais (e extrapolados) de pressão de sublimação de glicose com dados obtidos pela modelagem termodinâmica.

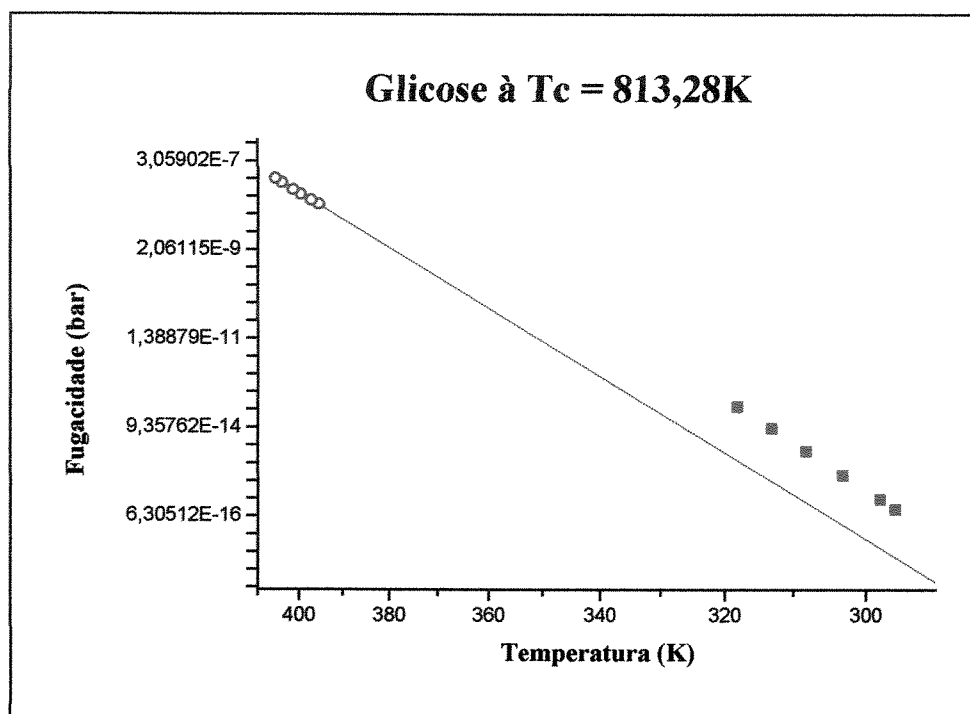


Figura 15: Pressão de sublimação da glicose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (○) de Oja & Suuberg (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando  $T_c = 813,2815K$ .

Observa-se na Figura 15 através dados correlacionados, que apesar dos valores extrapolados não coincidirem entre si, a inclinação da reta redonda em valores próximos (24895,12 da Tabela 4 contra 23382 do Anexo da Tabela A.17) para valores calculados a temperaturas menores e experimentais a temperaturas maiores, respectivamente, indicando que o cálculo do  $\Delta H_{sub}$  para ambos os casos resulta em valores semelhantes, sendo  $\Delta H_{sub}$  de 207 kJ/mol predito contra 194,4 kJ/mol experimental, diferenciando-se em 6,5%. No entanto, pode ser observado nos trabalhos de Abderafi & Bounahmidi (1994), que estimaram propriedades críticas por outro método de contribuição de grupo que os valores estimados de pressão crítica são praticamente os mesmos, mas a estimativa da temperatura

crítica para a glicose ( $T_c = 887,61\text{K}$ ) difere substancialmente da obtida neste trabalho que foi de  $813,28\text{K}$ .

Decorrente da maior incerteza nos valores da estimativa da temperatura crítica, adotou-se um valor intermediário para a temperatura crítica da glicose ( $T_c=850,15\text{K}$ ), para verificar as implicações na predição de pressão de sublimação, para isso foi novamente ajustado um novo parâmetro de interação binária ( $K_{a_{ij}}=-0,0456$ ). Os cálculos de pressão de sublimação geram valores em ordem de grandeza mais condizentes com os valores experimentais como pode ser visto na Figura 16.

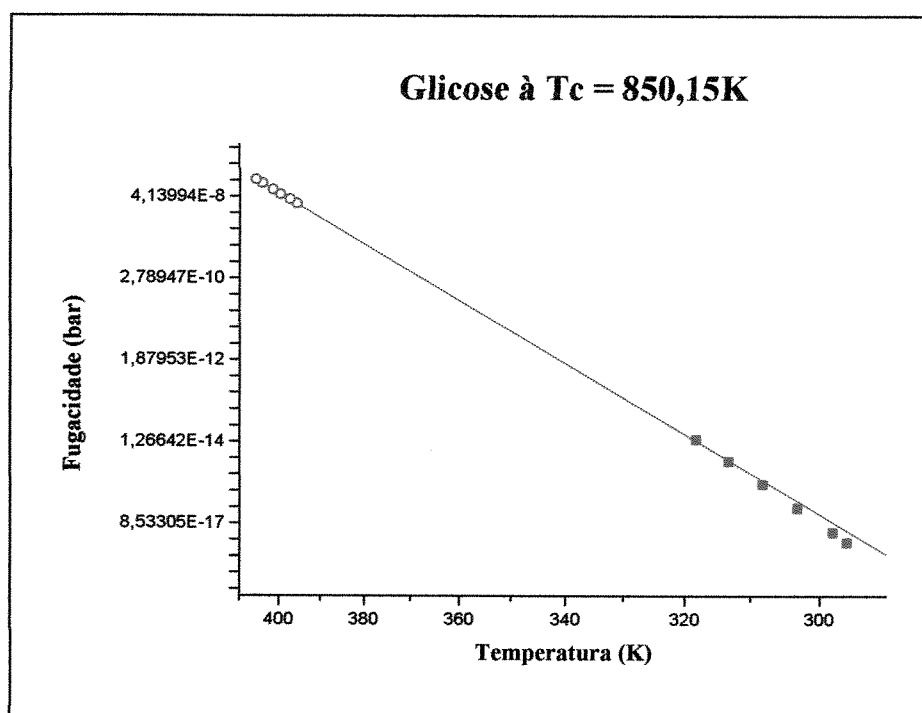


Figura 16: Pressão de sublimação da glicose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (○) de Oja & Suuberg (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando  $T_c = 850,15\text{K}$ .

De maneira análoga, nas Figuras 17 e 18 comparam-se os valores de pressão de sublimação para a xilose, neste caso os valores extrapolados a partir dos valores experimentais estão na ordem de grandeza dos valores calculados pela modelagem termodinâmica, sendo os valores calculados  $5,3 \cdot 10^{-3}$  e  $4,76 \cdot 10^{-2}$  bar a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $35^{\circ}\text{C}$  contra  $2,62 \cdot 10^{-13}$  e  $2,08 \cdot 10^{-12}$  bar. As inclinações das retas também são próximas, 20330 para a modelagem e 19006 para os valores experimentais, com  $\Delta H_{\text{sub}}$  de 169 kJ/mol contra 158 kJ/mol experimental a altas temperaturas, diferindo em aproximadamente 7%.

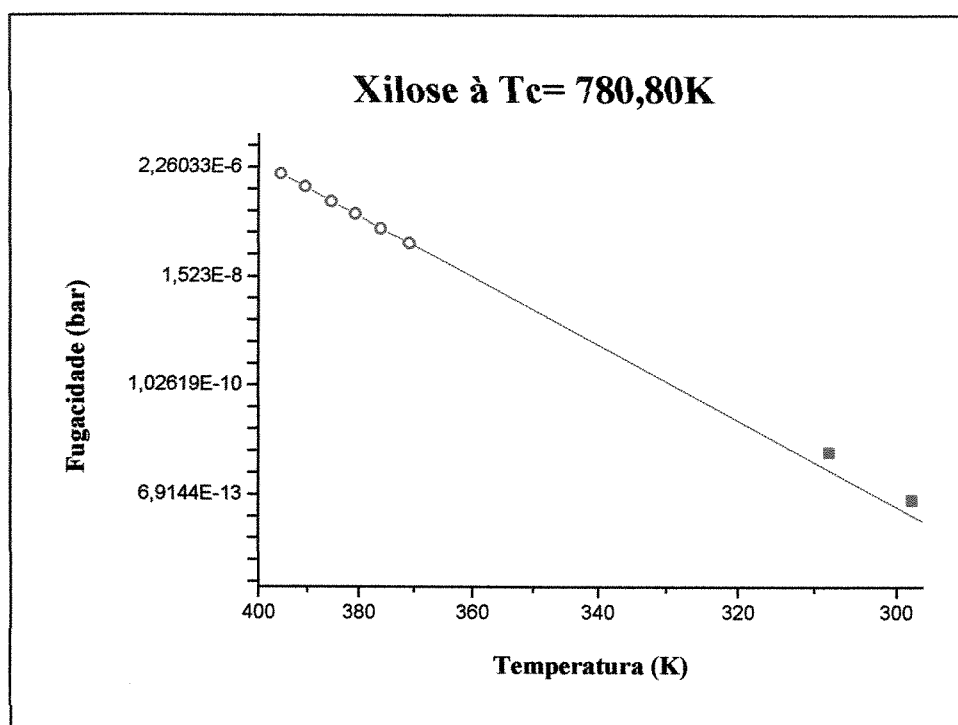


Figura 17: Pressão de sublimação da xilose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de Oja & Suuberg (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando  $T_c = 880,80\text{K}$ ).

Considerando também a maior incerteza nos valores de  $T_c$  e se adotando  $T_c = 790\text{K}$  para a xilose e ajustando-se um novo parâmetro de interação binária ( $K_{a_{ij}} = -0,04071$ ), a predição da pressão de sublimação praticamente coincide com os valores extrapolados,

mostrados na Figura 18. Os valores de fugacidade calculados foram  $2,68.10^{-13}$  bar e  $2,45.10^{-12}$  bar (Tabela II.8.2) a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $35^{\circ}\text{C}$  contra  $2,62.10^{-13}$  bar e  $2,08.10^{-12}$  bar (equação  $\ln P = A+B/T$  do Anexo, Tabela A.17) para valores extrapolados dos dados experimentais.

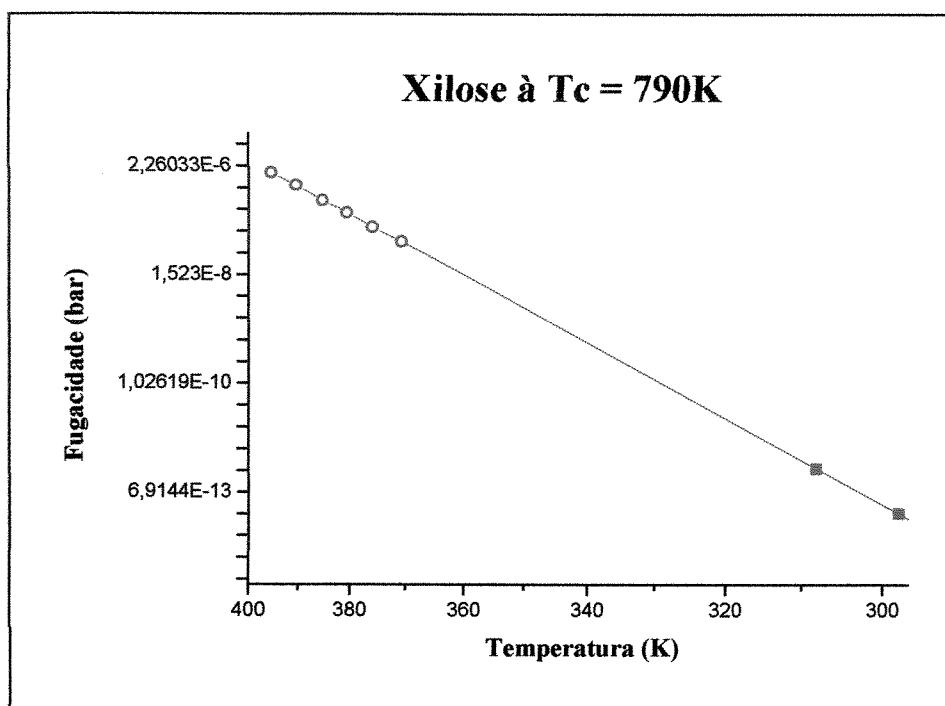


Figura 18: Pressão de sublimação da xilose (ou fugacidade) em função da temperatura. Valores experimentais (-o-) de Oja & Suurberg (1999) e calculados (■) a partir da modelagem termodinâmica, usando  $T_c = 790\text{ K}$ .



#### 4.2.2.2. Predição do Equilíbrio de Fases sólido – líquido para sistemas multicomponentes

A modelagem termodinâmica com os parâmetros de interação binária ajustados e com os valores de fugacidade dos sólidos obtida pela modelagem termodinâmica na condição de saturação do açúcar em água, foi empregada na predição do equilíbrio ternário sólido líquido dos sistemas água – sacarose – glicose e água – xilose – manose e foram comparados a dados experimentais. Nas Figuras 19 e 20 comparam-se valores experimentais com calculados pela modelagem termodinâmica. Os dados de equilíbrio contêm um ponto invariante (onde os dois açúcares se encontram nas duas fases) e os restantes são pontos onde apenas um dos açúcares que está saturado na solução apresenta-se nas duas fases.

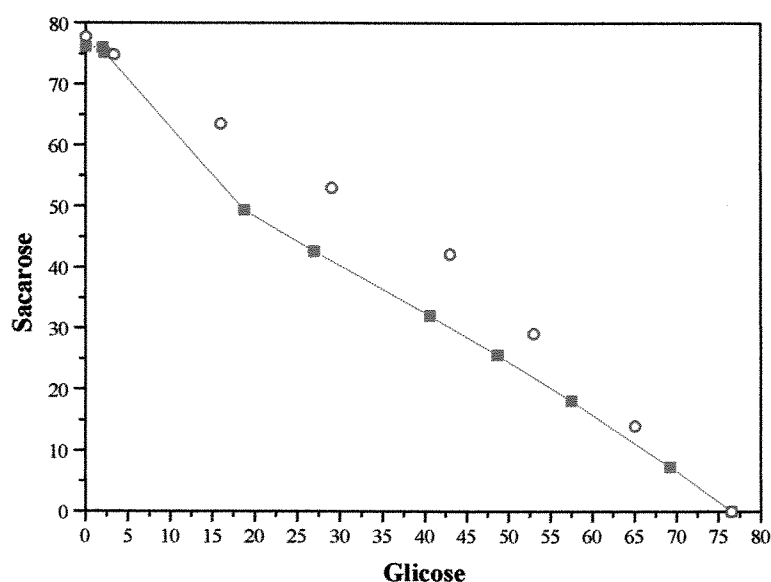


Figura 19: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ternário água-sacarose-glicose a 70°C. Comparação entre os valores experimentais (o) de Abed *et al.* (1992) e calculados (---■---) pela modelagem termodinâmica .

Nota-se, neste caso, que a modelagem não foi eficiente para reproduzir os dados experimentais, principalmente porque os valores de concentração de sacarose calculados

foram muito inferiores aos valores experimentais para o sistema água-sacarose-glicose. É provável que esta diferença se deva aos valores estimados de propriedades críticas. Quando se modificam as propriedades críticas estimadas dos açúcares e ajustam-se novos parâmetros de interação binária, verifica-se que para o equilíbrio líquido - vapor, a modelagem termodinâmica consegue reproduzir dados experimentais, mas para o caso do equilíbrio sólido-líquido, os valores tornam-se um pouco diferentes, então seria possível escolhas de novas propriedades críticas que possam reproduzir os dados experimentais do equilíbrio sólido-líquido.

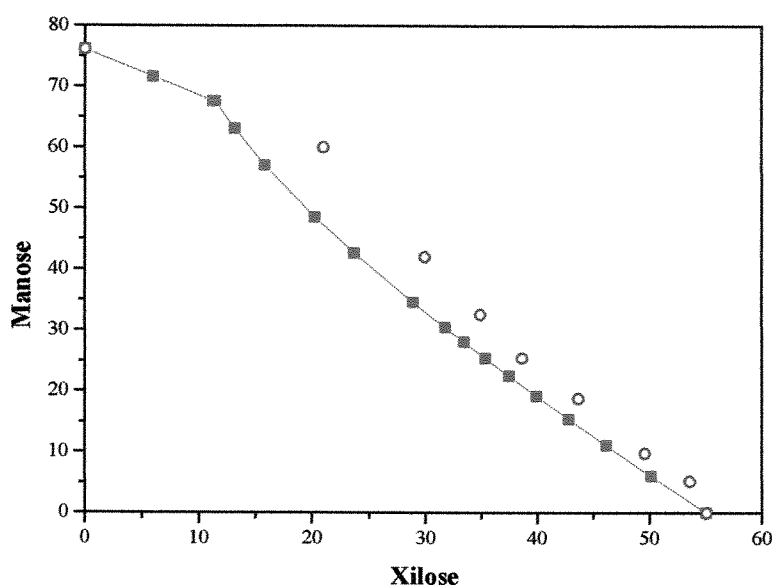


Figura 20: Equilíbrio sólido-líquido para o sistema ternário água-manose-xilose a 25°C. Comparação entre os valores experimentais (o) de Gabas & Laguerre (1990) e calculados (---■---) pela modelagem termodinâmica .

### 4.2.2.3. Equilíbrio de Fases sólido – líquido em função da pressão.

Para verificar como o aumento de pressão pode influenciar diferentemente nas fases em equilíbrio, calculou-se a solubilidade da sacarose e da glicose em água em função da pressão a 70°C. A equação (17),

$$f_{\text{sol}} = f_s^0 \exp \left[ \frac{\underline{V}^S (P - P^{\text{sub}})}{RT} \right] \quad (17)$$

foi empregada para calcular a fugacidade dos açúcares na fase sólida, sendo que para a sacarose empregou-se  $f_s^0 = 5,515 \cdot 10^{-16}$  bar e  $\underline{V}^S = 228 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol (equivalente a densidade de 1,5g/cm<sup>3</sup>) e para a glicose empregou-se  $f_s^0 = 5,922 \cdot 10^{-11}$  bar e  $\underline{V}^S = 120 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol (equivalente a 1,49 g/cm<sup>3</sup>).

A Figura 21 mostra que a baixa pressão a glicose e a sacarose possuem solubilidade praticamente iguais. No entanto, o comportamento da solubilidade em função da pressão são bem diferenciados, onde se observa um leve aumento de solubilidade de glicose com o aumento de pressão e uma redução para a sacarose, indicando que a elevação de pressão pode ser uma técnica viável para processos de separação.

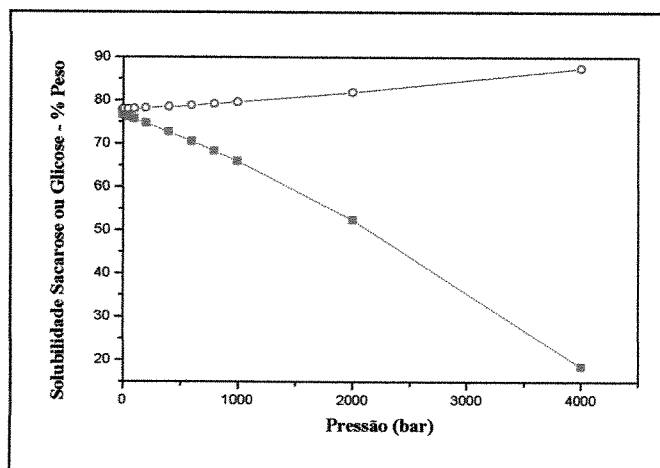


Figura 21: Solubilidade da Sacarose e da Glicose em água a 70°C em função da Pressão obtida pela modelagem termodinâmica.

## CAPÍTULO 5

### 5.1. Conclusões

A modelagem termodinâmica com uso da Equação de Estado de Peng – Robinson com a regra de mistura clássica:

- Correlacionou bem os dados experimentais do equilíbrio líquido – vapor (atividade de água) de sistemas binários água – açúcar e com isso se obteve os ajustes dos parâmetros de interação binária água–açúcar;
- Conseguiu prever o equilíbrio de fases líquido–vapor (elevação de temperatura do ponto de ebulição e atividade de água) de sistemas modelo binário e multicomponente, usando os parâmetros de interação binária água–açúcar e adotando nulos os parâmetros açúcar–açúcar;
- Pôde estimar a ordem de grandeza da fugacidade dos açúcares no estado sólido e da entalpia de sublimação dos açúcares;
- Não conseguiu prever bem o equilíbrio sólido–líquido dos sistemas analisados;
- Prevê um comportamento diferenciado da solubilidade dos solutos com aumento de pressão.

## 5.2. Recomendação para Trabalhos Futuros

- Obter dados experimentais em termos de atividade de água ou de elevação da temperatura do ponto de ebulição de sistemas binários quando os dados disponíveis são limitados;
- Obter dados experimentais de sistema modelo multicomponente do equilíbrio líquido – vapor;
- Obter dados experimentais do equilíbrio sólido – líquido quando dados experimentais são escassos;
- Dados de solubilidade a pressões elevadas;
- Analisar as possibilidades da modelagem termodinâmica com uso da equação de estado correlacionando os dados dos sistemas multicomponente sólido–líquido quando os resultados não foram satisfatórios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABED, Y.; GABAS, N.; DELIA, M. L.; BOUNAHMIDI, T. Measurement of liquid-solid phase equilibrium in ternary systems of water-sucrose-fructose, and predictions with UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 73, p.175-184, 1992.

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 **Fluid Phase Equilibria**, v. 93, p. 337-351, 1994.

ABDERAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and Estimation of Vapor-Liquid Equilibrium for Industrial Sugar Juice Using the Peng-Robinson Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, v. 162, p. 225-240, 1999.

ACHARD, C.; GROS, J. B.; DUSSAP, C. G. Prédiction de L'activité de L'eau, des Températures d'Ébullition et de Congélation de Solutions Aqueuses de Sucres par un Modèle UNIFAC. **Industries Alimentaires et Agricoles**, v. 109, p. 93-101, Fev. 1992.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1992. 223p.

CABRAL, F. A. **Uso de Equações Cúbicas para Estimativa de Solubilidade de Óleos Essenciais e de seus Componentes em Dióxido de Carbono Supercrítico**. Campinas, 1993. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; ACHARD, C.; GROS, J. B. Excess Properties and Solid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Sugars Using a UNIQUAC Model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, p. 33-50, 1994.

CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; ACHARD, C.; GROS, J. B. A Physical Chemical UNIFAC Model for Aqueous Solutions of Sugars. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, p. 1-25, 1995.

CHEN, C. S. Water Activity Concentration Models for Solutions of Sugars, Salts and Acids. **Journal of Food Science**, v. 54, p. 1318-1321, 1989.

CHEN, C. S.; NGUYEN, T. K.; BRADDOCK, R. J. Relationship Between Freezing Point Depression and Solute Composition of Fruit Juice Systems, **Journal of Food Science**, v. 55, p. 566-569, 1990.

CORREA, A.; COMESAÑA, J. F.; SERENO, A. Measurement of Water Activity in Water-urea-sugar and Water-urea-polyol Systems, and its Prediction by the ASOG Group Contribution Method. **Fluid Phase Equilibria**, 98, p. 189-199, 1994.

FONTAN, C. F.; CHIRIFE, J. The Evaluation of Water Activity in Aqueous Solutions from Freezing Point Depression. **Journal of Food Technology**, 16, p. 21-30, 1981 (a).

FONTAN, C. F.; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Water Activity in Multicomponent Non-Electrolyte Solutions. **Journal of Food Technology**, 18, p. 553-559, 1981 (b).

GABAS, C. F.; CARILLON, T.; HIQUILY, N. Solubilities of D-Xylose and D-Manose in Water – Etanol Mixtures at 25°C. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 33, p. 128-130, 1988.

GABAS, N.; LAGUERIE, C. Solubilité du Système Modélisation del Équilibre Liquide-Solide à L'aide de la Méthode UNIFAC. **Bulletim Society Chemical of France**, 127, p.391-395, 1990.

IMMIRZI, A.; PERINI, B. Prediction of Density in Organic Crystals. **Acta Crystallographica**, 27 Jun. 1977. A33, p. 216-218.

JÓNSDÓTTIR, S. O.; RASMUSSEN, P. Phase Equilibria of Carbohydrates in Polar Solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 411-418, 1999.

LAMMERT, A. M.; SCHMIDT, S.; DAY, G. A. Water activity and solubility of trehalose. **Food Chemistry**, v. 61, p. 139-144, 1998.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**. 2. ed. São Paulo, 1995. 839 p.

LERICI, C. R.; PIVA, M.; ROSA, M. D. Water Activity and Freezing Point Depression of Aqueous Solutions and Liquid Foods. **Journal of Food Science**, v. 48, p. 1667-1669, 1983.

LESCHKE, R. J. Techniques for Estimating the Vapour-Liquid Equilibrium of Sugar Solutions. **Biotechnology Process**, v. 3, p. 205-211, 1987.

MACHADO, J. J. B.; COUTINHO, J. A.; MACEDO, E. A. Solid-liquid equilibrium of  $\alpha$ -lactose in ethanol/water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 121-134, 2000.

LE MAGUER, M. **Physical Chemistry of Foods**, Marcel Dekker, New York, p. 1, 1992.

MIYAJIMA, K.; SAWADA, M.; NAKAGAKI, M. Studies on Aqueous Solutions of Saccharides. II. Viscosity B-Coefficients, Apparent Molar Volumes, and Activity Coefficients of D-Glucose, Maltose, and Maltotriose in Aqueous Solutions. **Bulletim Chemical Society of Japan**, v. 56, p. 1954-1957, 1983.

MIYAJIMA, K.; SAWADA, M.; NAKAGAKI, M. Studies on Aqueous Solutions of Saccharides. I. Activity Coefficients of Monosaccharides in Aqueous Solutions at 25°C. **Bulletim Chemical Society Japan**, v. 56, p. 1620-1623, 1983.



OJA, V.; SUUBERG, E. M. Vapor Pressure and Enthalpies of Sublimation of D-Glucose, D-Xylose, Cellobiose, and Levoglucosan. **Journal Chemical Engineering Data**, 1999. 44, p. 26-29, 1999.

PALOU, E.; MALO, A. L.; CÀNOVAS, G. V. B.; CHANES, J. W.; SWANSON, B. G. Kinetic Analysis of *Zygosaccharomyces bailli* Inactivation by High Hydrostatic Pressure. **Lebensm. Wiss.u.-Technol.**, v. 30, p. 703-708, 1997 (a).

PALOU, E.; MALO, A. L.; CÀNOVAS, G. V. B.; CHANES, J. W.; SWANSON, B. G. High Hydrostatic Pressure as a Hurdle for *Zygosaccharomyces bailli* Inactivation. **Journal of Food Science**, v. 62, 4, p. 855-857, 1997 (b).

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-constant Equation of State. **Industry Engineering Chemical Fundam**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Thermodynamic Properties of Sugars in Aqueous Solutions: Correlation and Prediction Using a Modified UNIQUAC Model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 123, p. 71-95, 1996.

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Phase equilibria of D-glucose and sucrose in mixed solvent mixtures: Comparison of UNIQUAC – based models. **Carbohydrate Research**, v. 303, p. 135-151, 1997 (a).

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. A modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugar. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, p. 47-74, 1997 (b).

PERES, A. M.; MACEDO, E. A. Predicition of Thermodynamic Properties Using a Modified UNIFAC Model: Aplication to Sugar Industrial Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 391-399, 1999.

RÜEGG, M.; BLANC, B. The Water Activity of Honey and Related Sugar Solutions. **Food Science Technology**, v. 14, p. 1-6, 1981.

SILVA, G. F.; CABRAL, F. A. Estimativa das Propriedades de Carotenóides por Métodos de Contribuição de Grupos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, p. 456-460, 1997.

SOMAYAJULU, G.R. Estimation Procedures for Critical Constants. **J. Chem. Eng. Data**, Texas, v. 34, p. 106-120, 1989.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3ª edição. Wiley Series in Chemical Engineering, 1999.

SPILIOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and non-aqueous sugar solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 39-55, 2000.

SUZUKI, K.; HAGURA, Y. A New Freeze-concentration Process for Food Solutions Employing Pressure During Freezing to Control the Growth Rate. **Engineering & Food at I CEF 7 1997. Size and Shape of Ice Crystals.**, R. Jowitt (Ed.), Part 2, Sheffield Academic Press. G25-G28.

TAYLOR, J. B.; ROWLINSON, J. S. H. The Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Glucose. **Trans. Farad. Society**, v. 51, p. 1183 – 1192, 1955.

TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Prediction of Normal Boiling Point Temperature of Medium/High Molecular Weight Compounds. **Industry Engineering Chemical Residue**, v. 34, p. 997-1002, 1995.

UEDAIRA, H.; UEDAIRA, H. Activity Coefficients of Aqueous Xylose and Maltose Solutions. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 42, p. 2137-2140, 1969.

VELEZMORO, C.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of Water Activity in Sugar Solutions Using Models of Group Contribution and Equation of State. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 33, p. 645-653, 2000.

## APÊNDICE I

### Correção empírica do parâmetro “ $a$ ” da equação de estado de Peng Robinson para que a equação prediga corretamente a pressão de vapor da água.

Tabela I.1: Correção empírica do parâmetro “ $a$ ” da equação de Peng-Robinson para a água

T (°C)	T (K)	P <sup>v</sup> (bar)	Correção de $a$
25	298,15	0,031670	0,98361600
35	308,15	0,056226	0,98484000
45	318,15	0,095821	0,98601400
55	328,15	0,157366	0,98720000
65	338,15	0,250020	0,98840000
75	348,15	0,385499	0,98938006
85	358,15	0,578004	0,99044293
95	368,15	0,845230	0,99143481
105	378,15	1,207983	0,99239482
115	388,15	1,690568	0,99331760
125	398,15	2,320840	0,99420285
135	408,15	3,130283	0,99505227
140	413,15	3,613750	0,99543476
145	418,15	4,155077	0,99582886
150	423,15	4,760147	0,99619948
155	428,15	5,432880	0,99658763
160	433,15	6,180150	0,99694806
165	438,15	7,007832	0,99728047
170	443,15	7,919850	0,99763119
175	448,15	8,925032	0,99794113

$$c(T) = 0,92667981 + 2,53529 \times 10^{-4} T - 2,1084036 \times 10^{-7} T^2$$

(343,15 K < T < 448,15 K)

$$c(T) = 0,95386 + 0,0001 T$$

(343,15 K < T < 373,15 K)

$$c(T) = 0,95834 + 0,00009 T$$

(373,15 K < T < 403,15 K)

## APÊNDICE II

### Valores de fugacidade dos açúcares no estado sólido, calculadas pela modelagem termodinâmica.

Tabela II.1. Dados correlacionados de solubilidade (g açúcar / 100 g água ) usando a equação  $y = B_0 + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2$  (Lammert *et al.*, 1998)

	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$r^2$	Faixa de T
Trehalose	71,008	-0,18195	0,050325	0,999	10-40°C
Sacarose	180,86	0,80879	0,015877	0,999	5-60°C
Glicose	87,034	-1,4009	0,082156	0,999	23-45°C
Frutose	331,12	-0,81836	0,15013	1,000	20-55°C
$\alpha$ -Lactose	17,517	-0,23438	0,015545	0,998	15-65°C
Maltose	68,493	-0,2299	0,034788	0,99806	10-70°C

onde y = solubilidade em g de açúcar/ 100 g de água

e x = temperatura em °C

Tabela II.2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da sacarose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>g</sup> (g açúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar (bar)
5	185.3009	64.95	0.08886	0.91114	0.9812	6.1736 10 <sup>-24</sup>
10	190.5356	65.58	0.09114	0.90886	0.9818	3.4762 10 <sup>-23</sup>
15	196.5642	66.28	0.09375	0.90625	0.9824	1.8369 10 <sup>-22</sup>
20	203.3866	67.04	0.09670	0.90330	0.9830	9.1405 10 <sup>-22</sup>
25	211.0029	67.85	0.09997	0.90003	0.9836	4.2939 10 <sup>-21</sup>
30	219.4130	68.69	0.10351	0.89649	0.9842	1.9078 10 <sup>-20</sup>
35	228.6170	69.75	0.10740	0.89260	0.9848	8.0501 10 <sup>-20</sup>
40	238.6148	70.47	0.11158	0.88842	0.9854	3.2300 10 <sup>-19</sup>
45	249.4065	71.38	0.11603	0.88397	0.9860	1.2349 10 <sup>-18</sup>
50	260.9920	72.30	0.12078	0.87922	0.9866	4.5100 10 <sup>-18</sup>
55	273.3714	73.22	0.12580	0.87420	0.9872	1.5761 10 <sup>-17</sup>
60	286.5446	74.13	0.13105	0.86895	0.9878	5.2770 10 <sup>-17</sup>

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997).

### Propriedades da Sacarose:

<sup>a</sup>  $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.5$

<sup>b</sup>  $T_b = 833.10 \text{ K}$

<sup>c</sup>  $T_c = 949.16 \text{ K}$

<sup>c</sup>  $P_c = 25.70 \text{ bar}$

<sup>d</sup>  $\omega = 3.32$

<sup>e</sup>  $K_{a,ij} = -0.1400$

### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$T_b = 373.15 \text{ K}$

$T_c = 647.11 \text{ K}$

$P_c = 220.76 \text{ bar}$

$\omega = 0.348$

Tabela II.3-1: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da glicose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>g</sup> (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar (bar)
23	98.2738	49.56	0.08946	0.91054	0.9834	9.1758 10 <sup>-16</sup>
25	103.3590	50.83	0.09369	0.90631	0.9836	1.6031 10 <sup>-15</sup>
30	118.9474	54.33	0.10631	0.89369	0.9842	6.3478 10 <sup>-15</sup>
35	138.6436	58.10	0.12177	0.87823	0.9848	2.4235 10 <sup>-14</sup>
40	162.4476	61.90	0.13976	0.86024	0.9854	8.8266 10 <sup>-14</sup>
45	190.3594	65.56	0.15991	0.84009	0.9860	3.0472 10 <sup>-13</sup>

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997).

### Propriedades da Glicose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.4889$$

$$^b T_b = 670.40 \text{ K}$$

$$^c T_c = 813.28 \text{ K}$$

$$^c P_c = 47.09 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 2.353$$

$$^e K_{a_{ij}} = -0,05443$$

### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$



Tabela II.3-2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da glicose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>g</sup> (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar (bar)
23	98.2738	49.56	0.08946	0.91054	0.9834	4,507 10 <sup>-17</sup>
25	103.3590	50.83	0.09369	0.90631	0.9836	8,047 10 <sup>-17</sup>
30	118.9474	54.33	0.10631	0.89369	0.9842	3,359 10 <sup>-16</sup>
35	138.6436	58.10	0.12177	0.87823	0.9848	3,489 10 <sup>-16</sup>
40	162.4476	61.90	0.13976	0.86024	0.9854	5,163 10 <sup>-15</sup>
45	190.3594	65.56	0.15991	0.84009	0.9860	1,873 10 <sup>-14</sup>

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997).

#### Propriedades da Glicose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.4889$$

$$^b T_b = 700,79 \text{ K}$$

$$^c T_c = 850,15 \text{ K}$$

$$^c P_c = 47.09 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 2.352$$

$$^e K_{a_{ij}} = -0,0456$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.4: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da frutose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>g</sup> (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar (bar)
20	374.8048	78.94	0.27263	0.72737	0.9830	2.9979 10 <sup>-15</sup>
25	404.4922	80.18	0.28802	0.71198	0.9836	1.0590 10 <sup>-14</sup>
30	441.6862	81.54	0.30645	0.69355	0.9842	3.5948 10 <sup>-14</sup>
35	486.3866	82.95	0.32728	0.67272	0.9848	1.1699 10 <sup>-13</sup>
40	538.5936	84.34	0.35004	0.64996	0.9854	3.6474 10 <sup>-13</sup>
45	598.3071	85.68	0.37434	0.62566	0.9860	1.0897 10 <sup>-12</sup>
50	665.5270	86.94	0.39964	0.60036	0.9866	3.1209 10 <sup>-12</sup>
55	740.2535	88.10	0.42539	0.57461	0.9872	8.5736 10 <sup>-12</sup>

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al*, 1997).

#### Propriedades da Frutose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.4889$$

$$^b T_b = 670.40 \text{ K}$$

$$^c T_c = 813.28 \text{ K}$$

$$^c P_c = 47.09 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 2.352$$

$$^e K_{a_{ij}} = -0.0484$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.5: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da maltose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>b</sup> (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar (bar)
10	69.6728	41.06	0.03537	0.96463	0.9818	9.3407 10 <sup>-24</sup>
15	72.8718	42.15	0.03693	0.96307	0.9824	5.0193 10 <sup>-23</sup>
20	77.8102	43.76	0.03934	0.96066	0.9830	2.6006 10 <sup>-22</sup>
25	84.4480	45.80	0.04258	0.95742	0.9836	1.2970 10 <sup>-21</sup>
30	92.9052	48.16	0.04661	0.95339	0.9842	6.2108 10 <sup>-21</sup>
35	103.0618	50.75	0.05144	0.94856	0.9848	2.8542 10 <sup>-20</sup>
40	114.9578	53.48	0.05705	0.94295	0.9854	1.2571 10 <sup>-19</sup>
45	128.5932	56.25	0.06338	0.93662	0.9860	5.2967 10 <sup>-19</sup>
50	143.9680	59.01	0.07043	0.92957	0.9866	2.1354 10 <sup>-18</sup>
55	161.0822	61.70	0.07816	0.92184	0.9872	8.2331 10 <sup>-18</sup>
60	179.9358	64.28	0.08652	0.91348	0.9878	3.0351 10 <sup>-17</sup>
65	200.5288	66.72	0.09544	0.90456	0.9884	1.0696 10 <sup>-16</sup>
70	222.8612	69.03	0.10499	0.89501	0.9890	3.6124 10 <sup>-16</sup>

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997).

### Propriedades da Maltose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.5$$

$$^b T_b = 833.09 \text{ K}$$

$$^c T_c = 949.48 \text{ K}$$

$$^e P_c = 26.34 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 3.340$$

$$^e K_{a_{ij}} = -0,1306$$

### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.6: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da lactose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade <sup>e</sup> (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade encontrada do açúcar
15	17.4989	14.89	0.00912	0.99088	0.9824	$1,0388 \cdot 10^{-28}$
20	19.0474	16.00	0.00993	0.99007	0.9830	$8,9740 \cdot 10^{-28}$
25	21.3731	17.61	0.01112	0.98888	0.9836	$7,9466 \cdot 10^{-27}$
30	24.4761	19.66	0.01272	0.98728	0.9842	$7,1349 \cdot 10^{-26}$
35	28.3563	22.09	0.01470	0.98520	0.9848	$6,3108 \cdot 10^{-25}$
40	33.0138	24.82	0.01708	0.98292	0.9854	$5,4282 \cdot 10^{-24}$
45	38.4485	27.77	0.01983	0.98017	0.9860	$4,4487 \cdot 10^{-23}$
50	44.6605	30.87	0.02296	0.97704	0.9866	$3,4442 \cdot 10^{-22}$
55	51.6497	34.06	0.02647	0.97354	0.9872	$2,4983 \cdot 10^{-21}$
60	59.4162	37.27	0.03032	0.96968	0.9878	$1,6780 \cdot 10^{-20}$
65	67.9599	40.46	0.03453	0.96547	0.9884	$1,0445 \cdot 10^{-19}$

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997), <sup>h</sup> (Ajuste aos dados experimentais de LERICI, *et al.*, 1983).

#### Propriedades da Lactose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.5$$

$$^b T_b = 833.09 \text{ K}$$

$$^c T_c = 949.47 \text{ K}$$

$$^c P_c = 26.34 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 3.341$$

$$^h K_{a_{ij}} = -0.2024$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.7: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da trehalose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	Solubilidade (gaçúcar/100g de água)	% peso	Fração Molar do açúcar	Fração Molar da água	Fator de correção da água	Fugacidade de encontrada do açúcar
10	74.2210	42.60	0.03759	0.96241	0.9818	$3.6381 \cdot 10^{-25}$
15	79.6019	44.32	0.04021	0.95979	0.9824	$2.6742 \cdot 10^{-24}$
20	87.4990	46.67	0.04403	0.95597	0.9830	$1.9799 \cdot 10^{-23}$
25	97.9124	49.47	0.04900	0.95100	0.9836	$1.4359 \cdot 10^{-22}$
30	110.8420	52.57	0.05512	0.94488	0.9842	$9.9950 \cdot 10^{-22}$
35	126.2879	55.81	0.06233	0.93767	0.9848	$6.5502 \cdot 10^{-21}$
40	144.2540	59.06	0.07057	0.92943	0.9854	$3.9887 \cdot 10^{-20}$

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al.*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (ajuste aos dados experimentais de Velezmoro, *et al.*, 2000), <sup>f</sup> (Valores experimentais), <sup>g</sup> (Obtida de dados correlacionados por Lammert *et al.*, 1997), <sup>h</sup> (Ajuste aos dados experimentais de LAMMERT, *et al.*, 1998).

### Propriedades da Trehalose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.5$$

$$^b T_b = 833.09 \text{ K}$$

$$^c T_c = 949.48 \text{ K}$$

$$^e P_c = 26.34 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 3.341$$

$$^h K_{a_{ij}} = -0.1224$$

### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.8.1: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da xilose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	% peso	Fator de correção da água	Fugacidade de encontrada do açúcar
25	55,04	0,9836	$5,3298 \cdot 10^{-13}$
35	60,00	0,9848	$4,7583 \cdot 10^{-12}$

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (Valores experimentais), <sup>f</sup> (Dados experimentais de Gabas & Laguerie., 1990), <sup>h</sup> (Ajuste aos dados experimentais de Uedaira & Uedaira, 1969).

#### Propriedades da Xilose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1,49$$

$$^b T_b = 626,39\text{K}$$

$$^c T_c = 780,80\text{K}$$

$$^c P_c = 51,35 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 1,96$$

$$^h K_{a_{ij}} = -0.04215$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.8.2: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da xilose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	% peso	Fator de correção da água	Fugacidade de encontrada do açúcar
25	55,04	0,9836	$2,68 \cdot 10^{-13}$
35	60,00	0,9848	$2,45 \cdot 10^{-12}$

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (Valores experimentais), <sup>f</sup> (Dados experimentais de Gabas & Laguerie, 1990), <sup>h</sup> (Ajuste aos dados experimentais de Uedaira & Uedaira, 1969).

#### Propriedades da Xilose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1,49$$

$$^b T_b = 626,39\text{K}$$

$$^c T_c = 790 \text{ K}$$

$$^c P_c = 51,35 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 1,96$$

$$^h K_{a_{ij}} = -0.04071$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$

Tabela II.9: Pressão de sublimação (ou fugacidade) da manose em função da temperatura, calculada pela modelagem termodinâmica

Temperatura (°C)	% peso	Fator de correção da água	Fugacidade de encontrada do açúcar
25	76,13	0,9836	$7,666 \cdot 10^{-15}$
35	80,00	0,9848	$9,229 \cdot 10^{-14}$

<sup>a</sup> (Estimado pelo método de Immirzi & Perini, 1976), <sup>b</sup> (Estimado pelo método de Tsibanogiannis, *et al*, 1995), <sup>c</sup> (Estimado pelo método de Somayajulu, 1989), <sup>d</sup> (Estimado pela equação 10), <sup>e</sup> (Valores experimentais), <sup>f</sup> (Dados experimentais de Gabas & Laguerie, 1990), <sup>h</sup> (Adotado como da glicose).

#### Propriedades da Manose:

$$^a \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.4889$$

$$^b T_b = 670.40 \text{ K}$$

$$^c T_c = 813.2815 \text{ K}$$

$$^c P_c = 47.0877 \text{ bar}$$

$$^d \omega = 2.3525$$

$$^h K_{a_{ij}} = -0,054434$$

#### Propriedades da Água: <sup>f</sup>

$$T_b = 373.15 \text{ K}$$

$$T_c = 647.11 \text{ K}$$

$$P_c = 220.76 \text{ bar}$$

$$\omega = 0.348$$



## APÊNDICE III

### **Solubilidade de açúcares em função da pressão, calculadas pela modelagem termodinâmica.**

Tabela III.1: Solubilidade da Sacarose em água a 70°C em função da pressão, predita pela modelagem termodinâmica

Pressão (bar)	Fração molar da sacarose	% Sacarose (massa)
0,1	0,1470	76,60
1	0,1469	76,59
2	0,1469	76,58
5	0,1466	76,56
10	0,1463	76,51
50	0,1436	76,12
100	0,1404	75,63
200	0,1341	74,64
400	0,1224	72,60
600	0,1116	70,47
800	0,1016	68,24
1000	0,0923	65,90
2000	0,05444	52,25
4000	0,01168	18,33

Tabela III.2: Solubilidade da Glicose em água a 70°C em função da pressão, predita pela modelagem termodinâmica

Pressão (bar)	Fração molar da sacarose	% Glicose (massa)
0,1	0,2597	77,82
1	0,2598	77,83
2	0,2598	77,83
5	0,2598	77,83
10	0,2599	77,84
50	0,2605	77,90
100	0,2613	77,97
200	0,2630	78,12
400	0,2667	78,44
600	0,2708	78,779
800	0,2752	79,16
1000	0,2801	79,56
2000	0,3107	81,85
4000	0,4107	87,43

## ANEXO

### Coletânea de Dados da Literatura

Tabela A.1: Atividade de água em soluções aquosas de Glicose

Fração mássica de açúcar $\bar{x}_2$	Atividade de água $a_w$				Desvio relativo
	25°C	30°C	35°C	30°C $\bar{x}_2$ calculado	
0,0252	0,996	0,997	0,996	0,0219	12,9
0,0493	0,995	0,994	0,993	0,0484	1,9
0,0505	0,994	0,994	0,994	0,0484	4,2
0,0966	0,990	0,989	0,983	0,0875	9,4
0,0995	0,988	0,988	-	0,0948	4,7
0,1422	0,983	0,982	0,977	0,1348	5,2
0,1865	0,977	0,976	0,972	0,1712	8,8
0,2291	0,970	0,969	0,965	0,2066	9,8
0,2726	0,962	0,961	0,958	0,2436	10,6
0,2789	0,952	0,951	0,949	0,2844	2,0
0,3458	0,941	0,939	0,937	0,3310	4,2
0,3993	0,924	0,9156	0,921	0,3823	4,25
Desvio médio					6,5

Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).

Tabela A.2: Atividade de água em soluções aquosas de Frutose

Fração mássica de açúcar $\bar{x}_2$	Atividade de água $a_w$			30°C $\bar{x}_2$ calculado	Desvio relativo
	25°C	30°C	35°C		
0,025	0,998	0,997	0,996	0,0221	11,6
0,049	0,995	0,994	0,992	0,0491	0,116
0,0497	0,994	0,994	0,994	0,0491	1,29
0,096	0,989	0,987	0,981	0,105	8,92
0,0992	0,989	0,988	-	0,0972	2,04
0,1422	0,985	0,982	0,976	0,1392	2,10
0,1863	0,978	0,975	0,971	0,1824	2,12
0,2291	0,971	0,969	0,964	0,2153	6,01
0,2749	0,965	0,963	0,958	0,2453	10,8
0,2966	0,954	0,953	0,952	0,2899	2,20
0,3501	0,942	0,942	0,941	0,3327	4,97
0,3997	0,930	0,928	0,926	0,3801	4,91
0,4519	0,912	0,91	0,909	0,4321	4,38
0,4985	0,891	0,89	0,899	0,4812	3,48
0,5936	0,837	0,836	0,836	0,5835	1,70
Desvio médio					4,4

Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).

Tabela A.3: Atividade de água em soluções aquosas de Maltose

Fração mássica de açúcar $\bar{x}_2$	Atividade de água $a_w$			30°C $\bar{x}_2$ calculado	Desvio relativo
	25°C	30°C	35°C		
0,0226	0,999	0,998	0,997	0,02389	5,8
0,0460	0,998	0,997	0,996	0,04175	9,2
0,0965	0,995	0,994	0,993	0,0914	5,2
0,1403	0,992	0,991	0,990	0,1356	3,3
0,1892	0,988	0,988	0,987	0,1749	7,6
0,2376	0,984	0,983	0,982	0,2311	2,7
0,2814	0,980	0,978	0,978	0,2781	1,2
0,3281	0,974	0,973	0,972	0,318	3,1
0,3695	0,967	0,966	0,965	0,365	1,2
Desvio Médio					4,4

Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).

Tabela A.4: Atividade de água em soluções aquosas de Sacarose

Fração mássica de açúcar $\bar{x}_2$	Atividade de água $a_w$				Desvio relativo
	25°C	30°C	35°C	30°C $\bar{x}_2$ calculado	
0,0261	0,998	0,998	0,997	0,02371	9,2
0,0492	0,998	0,997	0,994	0,0412	16,3
0,0502	0,997	0,997	0,996	0,0412	17,9
0,0965	0,995	0,993	0,990	0,1036	7,3
0,1023	0,994	0,993	-	0,1036	1,2
0,1422	0,991	0,991	0,988	0,1308	8,0
0,1863	0,989	0,985	0,984	0,2002	7,4
0,2287	0,985	0,983	0,981	0,2199	3,8
0,2700	0,980	0,978	0,976	0,2639	2,3
0,2927	0,974	0,972	0,969	0,3083	5,3
0,3494	0,967	0,967	0,962	0,3401	2,6
0,3998	0,958	0,957	0,955	0,3945	1,3
0,4455	0,948	0,947	0,945	0,4371	1,9
Desvio médio					6,5

Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).

Tabela A.5: Atividade de água em soluções aquosas de Lactose a 25°C

% Açúcar Experimental	Atividade de Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo (%)
1	0,999	1,5	50
3	0,997	3,7	23
5	0,996	4,8	4
8	0,994	6,9	14
Desvio Médio			22,8

\* Dados de Lerici *et al.* (1983).

Tabela A.6: Atividade de água em soluções aquosas de Trehalose

% Açúcar Experimental	T (°C)	Atividade de Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo (%)
46,60	20	0,96	45,45	2,5
49,47	25	0,95	50,80	2,7
Desvio Médio				2,6

\* Dados de Lammert *et al.* (1998).

Tabela A.7: Atividade de água em soluções aquosas de Xilose a 25°C

% Açúcar Experimental	Atividade de Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo (%)
14,54	0,9794	14,42	0,825
25,80	0,9576	25,63	0,660
34,73	0,9346	34,69	0,115
42,02	0,9107	42,12	0,238
48,08	0,8863	48,28	0,416
Desvio Médio			0,45

\*Dados correlacionados de Uedaira & Uedaira (1969), na forma:

$$\ln \gamma_w = \ln \left( \frac{a_w}{x_w} \right) = -1,281.x_2^2 - 9,093.x_2^3 + 65,61.x_2^4 \quad \text{onde } x_2 = \text{fração molar de xilose}.$$

Tabela A.8: Ponto de ebulição para o sistema Água – Sacarose a 1,0132 bar

% Açúcar Experimental *	Temperatura (°C) *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
10	100,2	11,63	16,3
20	100,4	20,52	2,6
30	100,7	29,95	0,17
40	101	36,93	7,7
50	101,6	46,24	7,5
60	102,5	55,38	7,7
70	104,2	65,63	6,2
80	107,4	76,05	4,9
90	120	90,58	0,64
94	133,8	95,34	1,43
Desvio Médio			5,5

\* Dados de LESCHKE, R. J. (1987).



Tabela A.9: Ponto de ebulição para o sistema Água – Sacarose – Frutose – Glicose a 1,0132bar

% Açúcar Experimental *	Temperatura (°C) *	Temperatura Ideal (°C)	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
23,0	102,0	100,48	49,0	113,0
33,8	102,5	100,80	53,6	58,6
45,6	103,0	101,31	57,4	25,9
56,8	104,0	102,04	63,4	11,6
62,2	106,0	102,53	71,2	14,5
67,7	107,0	103,19	74,1	9,45
72,8	108,0	104,02	76,5	5,08
82,0	112,0	106,59	83,2	1,46
84,4	119,0	107,71	89,6	6,16
Desvio Médio				27,31

\* Dados de ABDERAFFI, S.; BOUNAHMIDI, T. (1994).

Tabela A.10: Atividade de água em soluções aquosas de Mel Sintético a 25°C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
72,0	0,740	69,4	3,6
73,9	0,716	71,7	3,0
75,9	0,686	74,4	2,0
78,0	0,654	76,9	1,4
79,8	0,628	78,8	1,3
81,9	0,606	80,3	2,0
84,0	0,564	82,84	1,4
Desvio Médio			2,1

\* Dados de RÜEGG, M.; BLANC, B. (1981).

Tabela A.11.1: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 25 °C

% Açúcar Experimental*	Atividade De Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
10,07	0,986	12,54	24,5
20,35	0,974	20,33	0,1
29,86	0,957	28,78	3,6
39,94	0,935	37,10	7,11
49,85	0,901	46,66	6,4
59,89	0,846	57,53	3,94
Desvio Médio			7,6 (4,2 <sup>**</sup> )

\* Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).<sup>\*\*</sup> Desconsiderando o primeiro ponto experimental.

Tabela A.11.2: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 30 °C

% Açúcar Experimental*	Atividade De Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
10,07	0,983	14,33	42,3
20,35	0,971	21,80	7,1
29,86	0,956	29,15	2,4
39,94	0,933	37,83	5,3
49,85	0,899	47,31	5,1
59,89	0,843	58,26	2,7
Desvio Médio			10,8 (4,5 <sup>**</sup> )

\* Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).<sup>\*\*</sup> Desconsiderando o primeiro ponto experimental.

Tabela A.11.3: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Maçã a 35 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade De Água *	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
10,07	0,981	16,38	62,7
20,35	0,968	24,02	18,0
29,86	0,953	30,99	3,8
39,94	0,931	39,00	2,35
49,85	0,897	48,26	3,19
59,89	0,840	59,18	1,19
Desvio Médio			15,2 (2,7 <sup>**</sup> )

\* Dados de VELEZMORO *et al.* (2000).<sup>\*\*</sup> Desconsiderando o primeiro ponto experimental.

Tabela A.12: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Abacaxi a 25 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água **	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
0	1,0	0	
10	0,9895	9,39	6,1
20	0,9759	18,36	8,2
30	0,9579	27,19	9,4
40	0,9332	36,24	9,4
50	0,8977	45,82	8,4
60	0,8438	56,24	6,3
70	0,7562	67,79	3,2
Desvio Médio			7,3

\* Dados de FONTÁN *et al.* (1981).<sup>\*\*</sup> Dados obtidos a partir de FONTÁN, *et al.* (1981).

Tabela A.13: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Ameixa a 25 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água **	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
0	1,0	0	
10	0,9887	9,42	5,8
20	0,9743	18,30	8,5
30	0,9552	27,11	9,6
40	0,9292	36,12	9,7
50	0,8923	45,63	8,7
60	0,8368	55,99	6,7
70	0,7479	67,45	3,6
Desvio Médio			7,5

\* Dados de FONTÁN *et al.* (1981).

\*\* Dados obtidos a partir de FONTÁN, *et al.* (1981).

Tabela A.14: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Laranja a 25 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água **	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
0	1,0	0	
10	0,9916	9,57	4,3
20	0,9806	18,88	5,6
30	0,9657	28,12	6,3
40	0,9449	37,47	6,3
50	0,9141	47,29	5,4
60	0,8659	57,80	3,7
70	0,7838	69,33	0,96
Desvio Médio			4,7

\* Dados de FONTÁN *et al.* (1981).

\*\* Dados obtidos a partir de FONTÁN, *et al.* (1981).

Tabela A.15: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Limão a 25 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água **	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
0	1,0	0	
10	0,9933	10,18	1,8
20	0,9844	20,82	4,1
30	0,9722	31,25	4,2
40	0,9549	41,32	3,3
50	0,9287	51,32	2,6
60	0,8864	61,53	2,6
70	0,8117	72,30	3,3
Desvio Médio			3,1

\* Dados de FONTÁN *et al.* (1981).

\*\* Dados obtidos a partir de FONTÁN, *et al.* (1981).

Tabela A.16: Atividade de água em soluções aquosas de Suco de Uva a 25 °C

% Açúcar Experimental *	Atividade de Água **	% Açúcar Calculado	Desvio Relativo
0	1,0	0	
10	0,9887	9,45	5,5
20	0,9743	18,39	8,1
30	0,9552	27,27	9,1
40	0,9292	36,35	9,1
50	0,8923	45,91	8,2
60	0,8368	56,30	6,2
70	0,7479	67,77	3,2
Desvio Médio			7,1

\* Dados de FONTÁN *et al.* (1981).\*\* Dados obtidos a partir de FONTÁN, *et al.* (1981).

Tabela A.17: Dados experimentais de Pressão de Sublimação

T (K)	T (°C)	P (Pa)
D-Xilose		
370,73		0,007
375,88		0,0136
380,65		0,0267
385,28		0,0472
390,43		0,0939
395,41		0,168
D-Glicose		
395,55		0,0026
397,29		0,00337
399,67		0,00471
401,47		0,00606
404,12		0,00912
405,78		0,0116

Dados de OJA & SUUBERG (1999).

$$\text{Correlação: } \ln P(\text{Pa}) = A - \frac{B}{T(\text{K})}$$

Sendo para xilose:  $A = 46,29$  e  $B = 19006$   
e para glicose:  $A = 53,16$  e  $B = 23382$ .



Tabela A.18: Equilíbrio Sólido-Líquido. Solubilidade do Sistema Água-Sacarose-Glicose a 25 °C

% Açúcar Experimental*		% Açúcar Calculado	
Sacarose	Glicose	Sacarose	Glicose
76,50	0	76,50	0
65,12	14,01	69,24	7,29
53,01	29,10	57,48	18,15
43,01**	42,12**	48,67	25,62
28,98	52,99	40,60	32,06
16,01	63,50	26,98	42,60
3,31	74,81	18,75	49,36
0	77,76	2,19	75,08
		2,00**	76,00**
		0	76,13

\*Dados de Abed *et al.* (1992).

\*\*Ponto invariante.

Tabela A.19: Equilíbrio Sólido-Líquido. Solubilidade do Sistema Água-Xilose-Manose a 25 °C

% Açúcar Experimental*		% Açúcar Calculado	
Xilose	Manose	Xilose	Manose
55,06	0	55,04	0
53,58	5,23	50,17	6,01
49,62	9,75	46,17	11,08
43,65	18,78	42,79	15,41
38,63	25,41	39,93	19,17
34,88	32,56	37,45	22,47
29,88	42,07	35,29	25,41
21,00**	60,00**	33,38	28,05
0	76,13	31,70	30,43
		28,84	34,60
		23,68	42,63
		20,22	48,53
		15,83	57,00
		13,14	63,07
		11,43**	67,55**
		11,26	67,57
		5,97	71,62
		0	76,13

\*Dados de Gabas & Laguerie (1990).

\*\*Ponto invariante.